

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

EXAMENES PROFESIONALES
CARR. DE QUIMICA

CARACTERIZACION DE CATALIZADORES DE
HIDROTRATAMIENTO POR LA TECNICA
DE QUIMISORCION
(ADSORCION DE MOLECULAS SONDA)

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERA QUIMICA

P R E S E N T A :

MARIA TRINIDAD BUENO CARMONA



MEXICO, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



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 esta 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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: DR. TOMAS VIVEROS GARCIA
VOCAL: M. en C. LUIS CEDEÑO CAERO
SECRETARIO: M. en C. ROGELIO CUEVAS GARCIA
1er SUPLENTE: DR. RAFAEL HERRERA NAJERA
2o SUPLENTE: ING. CELESTINO MALDONADO MONTIEL

SITIO EN DONDE SE DESARROLLO EL TEMA:

**LABORATORIO DE CATALISIS Y FLUIDIZACION,
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA,
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO,
FACULTAD DE QUIMICA,
U. N . A . M.**

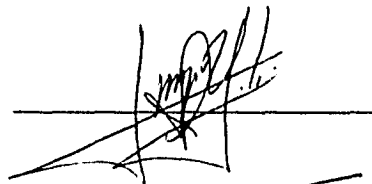
ASESOR DEL TEMA:

M. en C. ROGELIO CUEVAS GARCIA



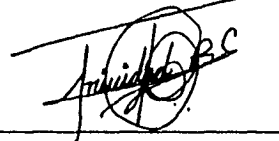
SUPERVISOR TECNICO:

Dr. JORGE FERNANDO RAMIREZ SOLIS



SUSTENTANTE:

MARIA TRINIDAD BUENO CARMONA



DEDICATORIAS

A Dios

Por haberme brindado la oportunidad de vivir, por sembrar en mí su amor y el empeño para vencer los obstáculos que se me presentan en esta vida .

A mis Padres Catalina y Gabino

Por que solo la superación de mis ideales me han permitido comprender cada día más la difícil posición de ser padres. Mis conceptos, mis valores morales y mi superación se los debo a ustedes. Gracias por haberme engendrado, por sus sabios consejos, apoyo y hacer de mí una persona de provecho.

¡Los quiero mucho!

A mi hermano Francisco

Por el cariño que me demuestra a su manera. Me alegro de tenerte como hermano porque eres una personita muy especial para mí.

A José Angel

Por que eres una persona única, que compartes conmigo todos y cada uno de los momentos de mi vida y por ayudarme a cumplir una de mis más preciadas metas.

Quien con la luz de tu amor iluminas mi sendero

A mis amigos y compañeros

Lourdes E., Apolo A., Sandra P., Alejandra S., Vicente L., Jorge A., Mario R., Luis S., Raúl Q., Carlos R., Nicolás, Martha A., Lilia A., Juan (el Químico), Ricardo G. (el Gato), Andrés (el Metalero), Marcelino L., Marco A., Mauricio N. (el Compañero).

Por aceptarme como soy sin pretender cambiarme.

AGRADECIMIENTOS

A mi asesor M. en C. Rogelio Cuevas García

Por compartir sus conocimientos y experiencias para guiarme en el desarrollo de este trabajo

Al Dr. Jorge Ramírez Solís y a Luis Cedeño Caero

Por su apoyo y consejos

Al H. Jurado

Por las ideas propuestas que ayudaron a enriquecer este trabajo

A mis compañeros: Perla, Alma, Horacio, Rufino, Marcela, Alejandro, Marco, Cornelio, Alfredo, Angel, Guillermo, Martha y Guillermo Costilla por brindarme su amistad y hacer agradable mi estancia en el Laboratorio

A Oscar Arenas y Josefina Viades

Por permitirme usar su equipo para la elaboración de este trabajo.

A la U.N.A.M.

Por ser uno de los pilares más importantes en la educación en México, de la cual estamos muy orgullosos.

A la Facultad de Química

Con inmenso agradecimiento

A mis Profesores

Por mi formación como profesionista

A Subprograma 127 "Iniciación en la Investigación" y a DGAPA "Proyecto IN-301393 Desarrollo de Catalizadores para la reducción de contaminantes en los combustibles de Transporte"

Por el apoyo brindado para la realización del presente trabajo

Y en especial a **José Angel Hernández Ortiz** por su muy valiosa y desinteresada ayuda durante todo el tiempo en que realicé éste trabajo.

Triny 1995

I N D I C E

INDICE	i
INTRODUCCION	1
CAPITULO I. GENERALIDADES	3
1.1 Hidrotratamiento (HDT)	4
1.2 Catalizadores de Hidrotratamiento	6
1.3 Técnicas de Caracterización	8
1.3.1. Caracterización Textural	9
1.3.1.1. Método BET	9
1.3.1.2. Método de Porosimetría de Mercurio	9
1.3.2. Caracterización Física	9
1.3.2.1. Microscopía Electrónica	10
1.3.2.2. Difracción de Rayos X	10
1.3.3. Caracterización Química	11
1.3.3.1. Quimisorción de Moléculas Sonda	13
1.3.3.1.1. Quimisorción de Oxígeno	16
1.3.3.1.2. Quimisorción de Oxido de Nitrógeno	16
1.3.3.1.3. Quimisorción de Moléculas Sonda en Catalizadores de HDT	17
1.3.3.1.4. Usos de la Quimisorción de Moléculas Sonda	18
1.3.3.2. Técnicas termoanalíticas	19
1.3.3.2.1. TPR	19
1.3.3.2.2. TPD	20
OBJETIVOS	22
CAPITULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL	23
2.1 Preparación de los Catalizadores	24
2.2 Activación del Catalizador	27
2.3 Caracterización de los Catalizadores	28
2.3.1. Calibración del equipo	28
2.3.2. Preparación del equipo	31
2.3.3. Prueba de Quimisorción de Moléculas Sonda	32

CAPITULO III. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN	34
3.1 Elección de la Temperatura de trabajo	35
3.2 Efecto de la masa del catalizador sobre la QMS	36
3.3 Efecto de la carga del metal base sobre la QMS	37
3.4. Catalizadores Comerciales: Estudio del Agente sulfhidrante	42
3.4.1 Catalizador IMP-DSD-3(+)	42
3.4.2 Catalizador IMP-DSD-5E(+)	45
3.4.3 IMP-DSD- 3(+) vs IMP-DSD-5E(+)	48
3.5. Catalizadores CoMo/γ-Al₂O₃ y CoMo/TiO₂ modificados con F	49
3.5.1. Reacción de HDS de Tiofeno	49
3.5.1.1 Quimisorción de Oxígeno	49
3.5.1.2 Quimisorción de NO	51
3.5.2. Reacción de HYD de Ciclohexeno	53
3.5.2.1 Quimisorción de Oxígeno	54
3.5.2.2 Quimisorción de NO	55
3.5.3 Estudio del efecto del Flúor en el soporte	56
3.6 Modelo geométrico de Kasztelan y los resultados de quimisorción de NO para los catalizadores CoMo/TiO₂ modificados con F	61
3.7 Comparación Microscopía HREM - Quimisorción de NO	64
CONCLUSIONES	66
ANEXOS	67
I. Cálculos realizados para la preparación de los catalizadores	AI-1
II. Cálculos de Quimisorción	AII-1
III. Determinación de la Longitud del cristal de MoS ₂ por quimisorción de NO	AIII-1
IV. Determinación del Error experimental	AIV-1
BIBLIOGRAFIA	

INTRODUCCION

La industria del petróleo se enfrenta a exigencias mucho más severas que se empiezan a imponer a los carburantes: disminución del 10% o más del contenido de azufre y una disminución importante del contenido de aromáticos. Por otra parte, se observa una deterioración en la calidad de los petróleos crudos que alimentan dicha industria por eso, los procesos de hidrotratamiento (HDS, HDN, HYD, Hidrodemetalización, Hidrocraqueo, etc) tendrán una importancia mayor en los procesos de refinación.

Para lograr lo anterior se necesitan condiciones de proceso más críticas y un costo mayor del proceso, por lo tanto se deben buscar otras alternativas para disminuir éstos.

Una de las alternativas para disminuir costos es el empleo de catalizadores con mayor selectividad, actividad catalítica, rendimiento y conversión; los cuales deben de ser resistentes a las condiciones de proceso, de bajo costo y recuperables. Para obtener mejores catalizadores recurrimos a técnicas de caracterización las cuales se llevan a cabo para determinar las características propias de un catalizador que lo distinguen de otro.

En el presente trabajo hablaremos de la importancia de las técnicas de caracterización para los catalizadores de Hidrotratamiento, en especial de la técnica de quimisorción dinámica (por pulsos) de Moléculas Sonda; para lo cual hemos estructurado el trabajo de la siguiente forma.

En el capítulo I (Generalidades), mostramos algunas de las diferentes técnicas empleadas en los diferentes tipos de caracterización de catalizadores de hidrotratamiento soportados; nos enfocamos más a la técnica de quimisorción, el principio de la técnica, tipos de quimisorción, trabajos anteriores y el uso de la quimisorción en catalizadores en general y en especial los de hidrotratamiento. Así como los objetivos que se pretenden con éste trabajo.

En el capítulo II (Desarrollo Experimental), se presenta una breve descripción de la parte experimental para la preparación de catalizadores y activación de los mismos, la

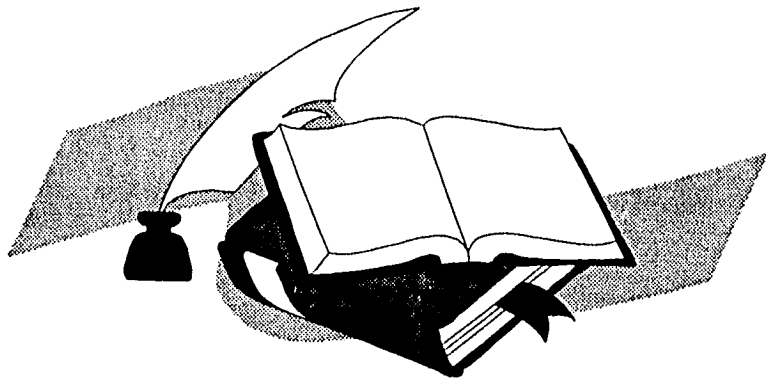
implementación de la técnica de quimisorción: calibración y condiciones del equipo y la caracterización de los catalizadores: preparación del equipo y la prueba misma.

En el capítulo III (Resultados y su Discusión), se presentan los resultados obtenidos por quimisorción y su discusión. Presentamos los resultados obtenidos para:

- a) Efecto de la masa del catalizador en la quimisorción de moléculas sonda
- b) Efecto de la carga del metal base (Mo) en la quimisorción de moléculas sonda
- c) Catalizadores que se prepararon y probaron anteriormente en las reacciones de HDS de tiofeno e HYD de ciclohexeno
- d) Efecto del agente sulfhidrante empleado en la activación de catalizadores comerciales y las conclusiones.

Se presentan además 4 anexos donde se detallan secuencias de cálculo para:

- a) Preparar las series de catalizadores
- b) Obtener la cantidad de molécula sonda quimisorbida por un catalizador
- c) Calcular la longitud del cristal de MoS_2 empleando la quimisorción de moléculas sonda
- d) Determinación del error experimental.



GENERALIDADES

GENERALIDADES

En el presente capítulo se presenta una breve descripción del hidrotratamiento (HDT) así como los catalizadores empleados en el mismo, también se describen algunas técnicas empleadas en la caracterización de catalizadores metálicos soportados, primordialmente la técnica de quimisorción dinámica (por pulsos) de moléculas sonda.

1.1 HIDROTRATAMIENTO (HDT)

Actualmente los temas que acaparan la atención del público en general son principalmente de dos tipos, los temas ecológicos y el correcto aprovechamiento de los recursos naturales.

De los temas ecológicos destaca la contaminación ambiental. Una gran parte del problema en México, se debe al uso extensivo de combustibles. Así una forma de abatir la contaminación es mejorando los combustibles que utilizamos, lo cual se logra al eliminar el azufre, nitrógeno y aromáticos presentes en los mismos. Respecto al tema del aprovechamiento de los recursos naturales, tenemos que México posee grandes reservas de hidrocarburos, sin embargo gran parte de ellas son de petróleo pesado¹ (crudo tipo maya) que contiene un alto contenido de contaminantes tales como azufre, nitrógeno, vanadio y cromo; por lo que requiere un mayor grado de refinación antes de ser aprovechado.

En la siguiente tabla se muestra la composición que posee el crudo maya

Composición del crudo maya en S, N y metales

Azufre	4.70 % en peso
Nitrógeno	0.54 % en peso
Cromo + Vanadio	480 ppm
Insolubles en C ₇	14.5 % en peso

La tendencia decreciente en las reservas de combustibles provenientes de fuentes naturales no-renovables, como los crudos pesados, así como la constante incertidumbre en el abastecimiento y precio del mismo, ha llevado a la búsqueda de nuevas alternativas que involucren el procesamiento de crudos pesados y crudos sintéticos derivados del carbón para la producción de combustibles líquidos.

¹Del Río R., "Situación actual y potencial de la aplicación de los catalizadores en México", Bol. Ac. Cat., (1992)

Entre las alternativas consideradas en el mejoramiento de crudos (reducción de S, N₂, O₂ y metales) por tratamientos reductivos se encuentran²: la pirólisis, la extracción por solventes y el hidrot ratamiento catalítico, las que han sido de principal importancia desde que el petróleo comenzó a ser usado como una fuente de energía.

El Hidrot ratamiento (HDT) se encuentra clasificado dentro de los procesos llamados genéricamente como hidrot ratamiento (hydrofining, hydroprocessing)³ y su objetivo es incrementar la calidad de los productos de la refinación del crudo, esto es, mejorar el olor y color, la facilidad de manejo y la estabilidad.

Una parte importante del hidrot ratamiento la constituyen una serie de procesos cuya finalidad es eliminar los heteroátomos (átomos diferentes del hidrógeno y carbono) en los compuestos orgánicos presentes en los cortes de petróleo.

En realidad el hidrot ratamiento (HDT) está formado por una serie de reacciones que requieren de la presencia de hidrógeno para la eliminación del heteroátomo presente en la molécula. Es decir si eliminamos azufre tenemos la hidrot ratamiento (HDS), si se trata de nitrógeno la hidrot ratamiento (HDN), para metales la hidrot ratamiento (HDM) y si disminuimos el contenido de aromáticos por medio de la hidrot ratamiento tendremos entonces la hidrot ratamiento (HDA), mientras que si se presenta rompimiento en las moléculas tenemos hidrot ratamiento (HYC).

Como las necesidades del procesamiento del petróleo son de diversa índole se requieren catalizadores más selectivos. Así se tienen los siguientes ejemplos^{4,5}: el alto nivel de compuestos metálicos (vanadio y cromo) presentes en el crudo maya y una buena refinación del mismo impone el requerimiento para su limpieza de HDM, para reducir la contaminación atmosférica se requiere de gasolinas con menor volatilidad, con reducción en benceno y otros aromáticos (HDA) e incremento en el contenido de oxígeno. Por otra parte el proceso de HDS en México es usado para la eliminación de azufre en los destilados intermedios, así como también es empleado en el tratamiento de naftas. También se emplea inclusive en el tratamiento de diesel y aceites lubricantes (para abatir las emisiones contaminantes), pues si estos presentan algunas cantidades de azufre, su combustión puede causar problemas de corrosión debido a la formación de ácido sulfúrico, ésto a causa de la presencia de SO₂. La HDN se emplea para la eliminación de nitrógeno, la presencia de éste aumenta los problemas de envenenamiento de los catalizadores; otro problema derivado de

²L. Mosqueira Mondragón, et. al., ACTAS XIII Simposio Iberoamericano de Catalisis., Segovia España, (1992)

³John J. Mc. Ketta., Encyclopedia of Chemical Processing and Design., 27, 97 (1982)

⁴Cuevas García R., "Catalizadores de Hidrot ratamiento" TESIS Lic., FES-C, U.N.A.M. (1988)

⁵Cuevas García R., "La modificación del soporte en catalizadores de hidrot ratamiento" Protocolo de Investigación para ingreso al doctorado, F. Q., U.N.A.M., (1995)

la presencia de nitrógeno es el alto índice de contaminantes que presentan sus óxidos NO, NO₂, N₂O₃, etc. todos ellos producto de la combustión de compuestos nitrogenados (que contribuyen junto con el azufre a la lluvia ácida).

El hidrotratamiento catalítico resulta entonces un proceso atractivo debido a la calidad de combustibles líquidos obtenidos e indispensable para:

- i) Proteger los catalizadores de procesos posteriores
- ii) Reducir la contaminación por azufre y nitrógeno
- iii) Reducir la corrosión de los equipos
- iv) Reducir malos olores de los productos
- v) Eliminar heteroátomos presentes en los cortes de petróleo

En los párrafos anteriores nos hemos referido a los problemas que resuelven los procesos de hidrotratamiento, los cuales están relacionados esencialmente con la reducción drástica del contenido de azufre, nitrógeno y aromáticos en los carburantes.

1.2 CATALIZADORES DE HIDROTRATAMIENTO (HDT)

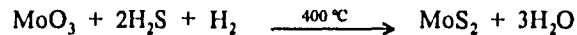
El origen de los catalizadores de hidrotratamiento (HDT) se remonta hasta 1920 cuando en Alemania los investigadores desarrollaban catalizadores para licuar la hulla. Hace 24 años, los procesos de hidrotratamiento (HDS, HDN, HYC) aparecían como procesos poco sofisticados empleando catalizadores poco elaborados, en una palabra, procesos a los cuales no valía la pena que los científicos se interesaran. En ésta época el aumento en las necesidades de energía a nivel mundial provocó un aumento en el interés por los procesos del petróleo. En los últimos cinco años a quedado claro que estos procesos de HDT son claves para producir los combustibles que necesitamos para los autobuses, camiones y automóviles en el futuro próximo⁶.

A partir de entonces los catalizadores más empleados en la industria son los catalizadores de HDT. De manera general tenemos que los catalizadores de HDT se preparan con un metal base de la familia VI B, Molibdeno o Tungsteno, y un metal promotor de la familia VIII, Níquel o Cobalto. De esta manera las parejas metal promotor - metal base utilizadas son: CoMo, NiMo y NiW siendo el soporte tradicional la γ -alúmina; otros soportes que han encontrado uso en catalizadores de hidrotratamiento aparte de la γ -alúmina son: SiO₂, Carbono, TiO₂, TiO₂ - MeOx (donde Me=Zr, Ce, Mn, Mg, Zn), ZrO₂ - Y₂O₃, TiO₂ - ZrO₂.V₂O₅, arcillas, bauxitas, zeolitas y sílice - alúmina.

⁶Bernard Delmon. ACTAS XIII Simposio Iberoamericano de Catálisis. Segovia España, (1992)

Pero para las condiciones catalíticas los catalizadores son alterados por medio de un proceso de activación.

Los metales están inicialmente en forma oxidada (óxido precursor) éstos posteriormente son activados. La activación consiste en el paso de los óxidos precursores a la fase activa (sulfurada) y presenta reacciones simultáneas que implican la reducción del estado de oxidación del molibdeno (pasa del estado de oxidación de VI a IV) y el paso de óxidos a sulfuros de acuerdo con la siguiente reacción:



Así la fase activa en estos catalizadores se asocia al sulfuro de molibdeno (MoS_2) o tungsteno (WS_2) promovidos por Co o Ni (también en forma sulfurada).

Un aspecto de la reacción que nos llevó al estudio del agente sulfhidrante es que para una industria que emplea catalizadores que tiene que activar le es difícil hacerlo con el H_2S , ya que es muy caro y además difícil de conseguir con la pureza adecuada, por lo que tienen que tomar una alternativa. Dentro de las mismas se considera activar el catalizador con compuestos orgánicos los cuales contengan azufre, pero para la elección del agente se consideran varias características que tiene que cubrir el agente (sulfhidrante) las cuales son: su relación S/\$ debe ser pequeña, sus condiciones de almacenamiento sean las apropiadas respecto a las condiciones industriales y por último se toma en cuenta la toxicidad del mismo.

Por las razones anteriores se hará un estudio del agente sulfhidrante tomando en cuenta los factores mencionados y la quimisorción de moléculas sonda.

Los catalizadores de cobalto-molibdeno (CoMo), níquel-molibdeno (NiMo) y níquel-cobalto-molibdeno (NiCoMo) son ampliamente usados en toda la industria del hidrotratamiento de nafta debido a: su alta dispersión, alta actividad por unidad de volumen, bajo costo, baja tolerancia al envenenamiento con azufre y alta actividad específica para remover O, N, S⁷. En casos extremos donde los niveles de heteroátomos en el crudo son muy altos, los catalizadores de níquel-tungsteno (NiW) son empleados. Estos últimos no han tenido una amplia aplicación en HDT debido a su alto costo⁸.

⁷Yeong-Jen Kuo, et. al., *J. Catalysis*, 112, 229 (1988)

⁸Jonh J. Mc. Ketta., *Encyclopedia of Chemical Processing and Design.*, 15, 216 (1982)

1.3. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

Uno de los principales problemas en la investigación de reacciones catalíticas heterogéneas involucra el entendimiento de la naturaleza de las especies moleculares y procesos que son formados o se llevan a cabo respectivamente sobre los sitios activos de una superficie catalítica.

Tal vez el impulso más grande en el campo de la catálisis heterogénea en años recientes ha sido el desarrollo de técnicas para medir con gran confiabilidad propiedades de catalizadores soportados. Esto se realiza empleando técnicas de caracterización que son un conjunto de procedimientos que se emplean para determinar las cualidades o características propias de un catalizador que lo distinguen de otro. El uso de técnicas de caracterización confiables es de gran importancia en el desarrollo y optimización de catalizadores para obtener mayor selectividad, actividad catalítica, rendimiento y conversión⁹.

Actualmente existen múltiples y variadas técnicas para lograr el objetivo anterior. Dentro de éstas técnicas de caracterización tenemos: medición de área superficial, volumen de poros, determinación de acidez superficial, caracterización por difracción de rayos-X, microscopía electrónica, adsorción de moléculas sonda, espectroscopías en general, etc. Las técnicas mencionadas anteriormente se han dividido en tres categorías diferentes denominadas: caracterización textural, caracterización física y caracterización química. Dentro de cada tipo de caracterización cada método tiene sus ventajas y limitaciones.

En la tabla 1.3 se muestran los métodos empleados en la catálisis dentro de cada categoría en la que se encuentran divididas las diferentes técnicas de caracterización¹⁰.

Tipo de Caracterización	Métodos
A: Textural	BET, Porosimetría
B: Física	XPS, SAXS, HREM, STEM, etc.
C: Química (sitios de superficie)	TP(R,D,O), Q_{H_2} , NO , CO_2 , O_2 , etc.

Tabla 1.3

⁹Brodero Travis A., et. al., J. Catalysis, 78, 253 (1982)

¹⁰Marín Schmal, Actas XIII Simposio Iberoamericano de Catálisis., Segovia España, (1992)

1.3.1. CARACTERIZACIÓN TEXTURAL

Estas técnicas se emplean para conocer la estructura y distribución del tamaño de partículas en un catalizador; dos métodos comúnmente empleados en la caracterización textural de catalizadores son: los métodos BET y Porosimetría de mercurio para la determinación de área superficial y la distribución de radio de poros respectivamente.

1.3.1.1 MÉTODO BET

El método clásico para la medición de áreas superficiales y distribución de tamaño de poro es el método BET (Brunauer-Emmett-Teller)¹¹, el cual está basado en la adsorción de un gas a la temperatura de condensación de éste sobre una muestra de material sólido. Los datos obtenidos son volúmenes de gas a una serie de presiones en la cámara de adsorción. Los volúmenes observados se corrigen a centímetros cúbicos a 0 °C y 1 atm (temperatura y presión normales) y se grafican en función de la presión en mm Hg, o en forma de la relación entre la presión y la presión de vapor (P/P_0) a la temperatura de operación. Conociendo el volumen de la monocapa y refiriéndonos a un gramo de muestra, podemos determinar el área superficial de la muestra por gramo de la misma. Este método es también conocido como método multipunto.

1.3.1.2 MÉTODO DE POROSIMETRÍA DE MERCURIO

El Método de porosimetría de mercurio, es empleado para medir la distribución de radio de poros¹², se basa en el hecho que el mercurio tiene una tensión superficial considerable y no moja a la mayoría de las superficies catalíticas. Este método sirve para evaluar una distribución de radio de poro en un intervalo mayor de 200 Å, mientras que el método BET lo empleamos para un intervalo menor a 100 Å.

1.3.2. CARACTERIZACIÓN FÍSICA

Dentro de este tipo de caracterización se hacen uso de técnicas para determinar las estructuras de superficies cristalinas y de especies adsorbidas sobre las mismas, su composición, sus propiedades electrónicas y vibracionales; dentro de éstas tenemos: Microscopia Electrónica (STEM, HREM), Difracción de Rayos-X, Difracción de electrones de baja energía (LEED), etc.

¹¹Smith J. M., "Ingeniería de la Cinética Química" Compañía Editorial Continental, México D. F. (1991)

¹²Anderson J. R., Boundari M., "Catalysis: Science and Technology". Scr. Catal. Sci Technol (1981)

1.3.2.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

La óptica electrónica difiere muy poco en sus principios físicos de la óptica geométrica, en ésta estudiamos el curso de los rayos luminosos a través de los medios dispersivos. Un microscopio óptico emplea un haz de luz para formar una imagen, un microscopio electrónico utiliza un haz de electrones con el mismo objetivo. En un microscopio de transmisión electrónica (TEM), el haz de electrones atraviesa una muestra delgada del material. Normalmente, se emplea un haz de electrones de 10^5 eV. El haz transmitido a través de la muestra se enfoca y amplía por medio de campos eléctricos y magnéticos para dar una imagen con un aumento del orden de 500,000 veces. Para conseguir una elevada resolución, la muestra debe ser muy delgada (de 10 a 100 Å). En un microscopio de barrido de transmisión electrónica (STEM), el haz electrónico incidente se enfoca sobre una región muy pequeña y se desplaza a lo largo de la muestra. Con las diferentes técnicas de la microscopía de transmisión electrónica se pueden alcanzar resoluciones de 2.5 Å. En un microscopio electrónico de barrido, un haz electrónico perfectamente enfocado se desplaza a través de la superficie de la muestra, los electrones dispersados por la superficie y los electrones secundarios emitidos por la misma se emplean para formar una imagen de la superficie. La resolución es de 100 Å.^{13,14}

1.3.2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS-X

Los rayos-X son radiaciones electromagnéticas similares a la luz, de longitud de onda (λ) corta, por lo que son difractados por los átomos o iones de una red cristalina. Cuando un rayo monocromático de rayos-X incide contra una sustancia cristalina, interactúa con los electrones de los átomos (en el cristal), la radiación es fuertemente difractada cuando el cristal se gira a ciertos ángulos con respecto al rayo incidente. Experimentalmente lo que se hace es que una muestra pequeña de sólido pulverizada se gira lentamente y se irradia con rayos-X. Los rayos se reflejan a ciertos ángulos y producen un patrón o modelo de líneas en una tira de película fotográfica. El esquema de una sustancia pulverizada puede consistir de 10 y hasta 100 pares de líneas con diferentes intensidades y separaciones. Con ésto se puede obtener información acerca de la distancia entre planos de los iones constituyentes del sólido.

Existen otros métodos espectroscópicos que ayudan a determinar la estructura de las moléculas de un sólido pero son inaplicables a moléculas grandes. Por ello, la difracción de rayos-X es una técnica invaluable en este campo.^{15,16}

¹³Sieghard E. Wanke, Peter C. Flynn, Catal. Rev.-Sci. Eng., 12 (1), 93 (1975)

¹⁴Levine I. N., "Físico-Química" Edit. Mc. Graw-Hill México D. F. (1986)

¹⁵A. D. O. Cinneide, J. K. A. Clarke, Catal. Rev.-Sci. Eng. 7 (2), 213 (1972)

1.3.3 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

Estas técnicas son empleadas para obtener información de la naturaleza, actividad, número y tipo de sitios activos en catalizadores metálicos y bimetálicos soportados. Entre las técnicas más empleadas tenemos Quimisorción de moléculas sonda, Técnicas termoanalíticas (TPR, TPD, TPO), Espectroscopia de Infrarrojo (IR), etc.

Antes de mencionar algunas técnicas de caracterización química definiremos el concepto de sitios activos y el de adsorción.

Sitios activos son sitios que se encuentran sobre la superficie de la red cristalina de un catalizador activo, los cuales tienen valencias libres y son capaces de formar un compuesto intermedio superficial y activo para la realización de un proceso catalítico dado¹⁷. En forma resumida son los sitios de un catalizador donde se lleva a cabo una reacción química, también son llamados centros activos o puntos catalíticos. La existencia y naturaleza química de tales sitios han sido examinados extensamente en las últimas seis décadas empleando técnicas de caracterización química.

El conocer la naturaleza y tipo de sitios activos es importante en catálisis pero también debemos tomar en cuenta que la adsorción está íntimamente relacionada con la misma, porque para que una reacción se lleve a cabo es necesario que por lo menos uno de los reactivos se adsorba en la superficie del catalizador¹⁸.

La *adsorción* se produce en la superficie interfacial sólido-gas, el sólido en cuya superficie se produce ésta se denomina adsorbente y el gas adsorbible se denomina adsorbato. La adsorción sobre los sólidos se clasifica en adsorción física (o fisisorción) y adsorción química (o quimisorción).

En la adsorción física, las moléculas del gas se mantienen unidas a la superficie del sólido por medio de fuerzas intermoleculares del tipo Van der Waals relativamente débiles. Este tipo de adsorción no es específico, el calor desprendido durante este proceso es del mismo orden de magnitud que el calor de condensación. El equilibrio entre la superficie sólida y las moléculas del gas se alcanza con rapidez, siendo fácilmente reversible, debido a que los requerimientos de energía son muy pequeños. La energía de activación es por lo general menor a 1 Kcal/mol (esto es debido a que las fuerzas involucradas son débiles). La cantidad de adsorción no se limita a una capa monomolecular en la superficie del sólido, a medida que las capas de moléculas se depositan en la superficie sólida, el proceso se va pareciendo cada vez más a una condensación.

¹⁶Chamizo J. A., Garriz A. "Estructura Atómica" Edit. SITESA, México D.F. (1986)

¹⁷Guerasimov Ya., Dreving V., Erionin E. "Curso de Química-Física" Tomo II Edit. Mir Moscú (1971)

¹⁸M. Brotas de Carvalho. ACTAS XIII Simposio Iberoamericano de Catálisis. Segovia España (1992)

En la adsorción química se produce una reacción en la superficie del sólido y el gas donde las moléculas adsorbidas se retienen en la superficie por medio de fuerzas de valencia del mismo tipo que las que se presentan entre átomos en las moléculas. Taylor sugirió el nombre quimisorción para describir y distinguir este segundo tipo de adsorción en el cual ocurre una combinación de moléculas gaseosas con superficies sólidas, este tipo de adsorción es específico. Los altos calores de adsorción representan una evidencia adicional en apoyo de la teoría de que dicho tipo de adsorción se basa en enlaces de valencia.

Debido al alto calor de adsorción, la energía de las moléculas que se encuentran adsorbidas mediante un proceso de quimisorción, puede ser muy diferente de la correspondiente a las propias moléculas. Por consiguiente, la energía de activación para reacciones con moléculas quimisorbidas puede ser apreciablemente inferior a la de un proceso homogéneo. Bajo estas condiciones, la quimisorción explica el efecto catalítico de las superficies sólidas.

Una característica importante de la quimisorción es que su magnitud no excederá de manera apreciable a la que corresponde a una capa monomolecular.¹⁹ Esta limitación se debe al hecho de que las fuerzas de valencia que retienen a las moléculas en la superficie disminuyen rápidamente con la distancia. Estas fuerzas son demasiado pequeñas para formar un compuesto de adsorción, cuando las distancias a la superficie son mucho mayores que las distancias usuales de enlace.

En la tabla 1.3.3 se resumen las diferencias entre los dos tipos de adsorción²⁰

En los párrafos anteriores hemos descrito dos conceptos importantes; sitios activos y el de adsorción, así como las diferencias que existen entre los dos tipos de adsorción, ahora nos enfocaremos a mencionar algunas técnicas de caracterización química. Comenzaremos por la técnica de quimisorción de moléculas sonda, la cual es una de las principales técnicas empleadas dentro de la caracterización química.

¹⁹Karol J. Mysels, "Advances in Catalysis" Academic Press New York 26. 353 (1977)

²⁰Tomado de Smith J. M. op cit

GENERALIDADES

Parámetro	Adsorción Física	Adsorción Química
Adsorbente	Todos son sólidos	Algunos son sólidos
Adsorbato	Todos son gases por debajo de la temperatura crítica	Algunos son gases químicamente reactivos
Intervalo de temperatura	Temperaturas bajas	Generalmente temperaturas altas
Calor de adsorción	Bajo ($\approx \Delta H_{\text{cond}}$)	Alto (del orden de los calores de reacción)
Velocidad (energía de activación)	Muy rápida, baja E	No activada, baja E; Activada, alta E
Rango de acción	Con capas múltiples	Capa monomolecular
Reversibilidad	Altamente reversible	Generalmente irreversible
Importancia	Para la determinación del área superficial y el tamaño de los poros	Para la determinación del área de centros activos y la evaluación de la cinética de las reacciones superficiales

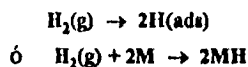
Tabla 1.3.3

1.3.3.1. QUIMISORCIÓN DE MOLÉCULAS SONDA

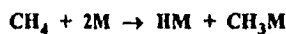
La quimisorción de moléculas sonda es una técnica experimental generalmente concedida a ocurrir en los átomos metálicos de catalizadores heterogéneos, sitios activos sobre la superficie. La cual consiste en poner en contacto un catalizador en su fase activa (adsorbente) hasta que se cubra la monocapa del mismo con un gas activo (adsorbato) (Ejemplo: NO, O₂, CO, etc), ya sea de una forma volumétrica ó estática. Esta técnica nos permite saber el área de sitios activos de un catalizador; conociendo la cantidad de gas quimisorbido por el catalizador podemos convertir esta cantidad al área metálica (dispersión) conociendo la estequiometría de adsorción. La estequiometría de adsorción está definida como el número promedio de átomos metálicos en la superficie de un catalizador que se asocian con cada una de las moléculas del adsorbato.

Para entender el significado de estequiometría de adsorción debemos de conocer de que manera se quimisorbe el gas sobre el catalizador. El gas puede quimisorberse de dos maneras, esto es, en forma disociativa o no-disociativa.

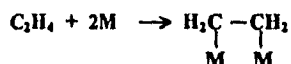
Si una molécula es adsorbida con disociación en dos o más átomos ó radicales, los cuales se enlazan a la superficie de el adsorbente, el proceso es disociativo. El ejemplo más simple es la quimisorción con hidrógeno sobre una superficie metálica, donde la molécula de hidrógeno puede disociarse en átomos de hidrógeno, los cuales forman enlaces con los átomos metálicos. Lo anterior es representado a continuación:



donde M representa un átomo de superficie metálica. Lo mismo es válido para hidrocarburos saturados, por ejemplo la única forma en que el metano puede quimisorberse inicialmente es:

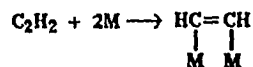


Si una molécula es adsorbida sin disociación en átomos, el proceso es no-disociativo. Las moléculas que poseen electrones π o un par de electrones no compartidos o enlaces múltiples pueden ser quimisorbidos sin disociación. Especies como el CO, NH_3 , C_2H_4 y C_2H_2 tienden a quimisorberse sin ocurrir una disociación. Así por ejemplo el eteno puede quimisorberse de la siguiente manera:



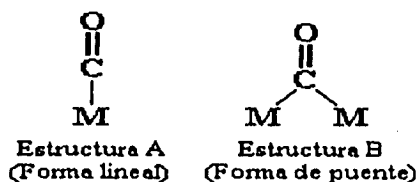
donde los átomos de carbono han cambiado su hibridación de sp^2 a sp^3 .

Similarmenete el etileno puede quimisorberse de la siguiente forma: donde la hibridación de los átomos de carbono cambian de sp a sp^2 :



El caso del monóxido de carbono (CO) es interesante e importante. Este puede quimisorberse en una forma lineal a través de una interacción de sus electrones- π con las valencias libres de superficie (estructura A), o puede rehibridizarse y después adicionarse a las valencias libres de dos átomos de metal para dar la estructura de puente (estructura B). Finalmente una temperatura suficientemente alta sobre muchos metales el CO puede disociarse en átomos de carbono y oxígeno.

La comparación de los espectros de infrarrojo del CO quimisorbido sobre metales (donde las frecuencias de las vibraciones C-O son muy diferentes) con los espectros de compuestos carbonilos metálicos sugiere que se forman una u otra estructura (A ó B), dependiendo con que metal se utilice. En la siguiente figura se muestran las diferentes formas en que el CO puede quimisorberse.



Gases como el oxígeno y nitrógeno presentan tanto quimisorción disociativa como no-disociativa dependiendo del adsorbente utilizado.

Conociendo la forma en que un gas se quimisorbe podemos conocer la estequiometría de adsorción. Por ejemplo, con el hidrógeno ocurre una adsorción disociativa y si cada átomo de hidrógeno adsorbido se asocia con un átomo metálico de la superficie, así la estequiometría de adsorción es igual a dos.

Los gases más comúnmente empleados para la quimisorción son: hidrógeno, oxígeno, monóxido de carbono y óxido de nitrógeno. Se han empleado los gases anteriores llevando a cabo la quimisorción de dos maneras diferentes: una denominada estática, también conocida como volumétrica, en la que el catalizador activo se coloca en una cámara y se le pasa una corriente de gas activo ocasionando su saturación total rápidamente y la otra manera es por el método denominado dinámico²¹ (por pulsos), el cual consiste en adicionar pequeños pulsos de gas activo a una corriente de gas acarreador (inerte), el cual rápidamente atraviesa la cama del catalizador. Tomando en cuenta los breves e intermitentes contactos adsorbato-catalizador nos da resultados que indican que la superficie del catalizador ha sido saturada con el gas activo.

²¹S. J. Tauster., et. al., J. Catalysis, 63, 515 (1980)

1.3.3.1.1 QUIMISORCIÓN DE OXÍGENO

La quimisorción de oxígeno en un rango de temperatura de -78 a 60 °C ha sido recientemente aplicada para la titulación selectiva de los sitios CUS (-Coordinative Unsaturation Sites- sitios que poseen un número de coordinación menor al de la fase segregada) de catalizadores de Mo en su forma sulfurada o reducida; para determinar una correlación entre la cantidad de oxígeno quimisorbido y las actividades catalíticas de HYD o HDS de catalizadores de Mo. Se ha observado que a temperaturas mayores de 10 °C la quimisorción con oxígeno no solo titula los sitios CUS sino que también ataca a la fase segregada del cristal de MoS₂. Lo anterior se obtuvo haciendo quimisorciones variando la temperatura y se observó que a temperaturas mayores a los 10 °C la cantidad de oxígeno quimisorbido aumentaba conforme la temperatura aumentaba, esto es a lo que se conoce como *quimisorción corrosiva*, por que no únicamente está titulando los sitios CUS sino que ataca a la fase segregada del cristal. La principal desventaja de emplear oxígeno como molécula sonda es el hecho de que ésta no es generalmente accesible a espectroscopía molecular y por lo tanto, el modo de interacción con los sitios de coordinación pueden permanecer desconocidos²².

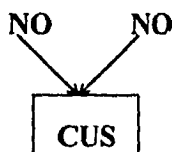
1.3.3.1.2 QUIMISORCIÓN DE NO

La quimisorción de óxido de nitrógeno por otra parte ha sido estudiada frecuentemente por medio de espectroscopía de IR. Los espectros de IR muestran que el NO es quimisorbido en la forma de dinitrosilos o especies diméricas (en pares) sobre los sitios CUS de catalizadores de Mo en su forma sulfurada o reducida¹⁷. La molécula sonda NO es quimisorbida más fuertemente que el CO pero igual que el oxígeno; ya que ambas (NO y Oxígeno) interactúan fuertemente con los iones de metales de transición pero débilmente con los materiales soportes típicos. El empleo de esta molécula sonda (NO) es muy útil ya que a diferencia del oxígeno ésta sí se puede observar por espectroscopía molecular.

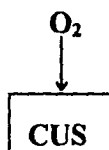
Se ha encontrado que el NO se quimisorbe selectivamente sobre los mismos sitios en que el oxígeno se quimisorbe, pero el NO se quimisorbe en pares (especie dimérica - dinitrosilo-) y el oxígeno se quimisorbe en forma de átomos sobre los mismos sitios. La quimisorción de oxígeno es rápida e irreversible mientras que la quimisorción con NO después de un proceso inicial rápido incrementa lentamente con el tiempo; finalmente la cantidad de NO quimisorbido es más grande que la de oxígeno, esto debido a la diferente forma de estequiometría de adsorción en que se quimisorben las dos moléculas^{23,24}, lo cual se muestra en la siguiente figura.

²²E. Delgado, et. al., Bull. Soc. Chim. Belg., 93(8-9), 735 (1984)

²³József Valyon, et. al., J. Catalysis, 84, 216 (1983)

Estequiometría de adsorción del NO y Oxígeno sobre los sitios CUS

*Quimisorción de NO
sobre los sitios CUS*



*Quimisorción de Oxígeno
sobre los sitios CUS*

1.3.3.1.3 QUIMISORCIÓN DE MOLÉCULAS SONDA EN CATALIZADORES DE HIDROTRATAMIENTO

La pre-clasificación de un catalizador heterogéneo para un uso en particular y la selección de catalizadores potencialmente útiles entre varias posibilidades es realmente trabajo para la quimisorción.

En años recientes la quimisorción de oxígeno ha sido empleada para la caracterización de catalizadores empleados en hidrotratamiento:

a) Parek y Weller²⁵, por ejemplo, estudiaron catalizadores reducidos de Mo/ γ -Al₂O₃ y CoMo/ γ -Al₂O₃ y emplearon la técnica de quimisorción dinámica de pulsos de oxígeno (DOC) a -78 °C para medir el área de la superficie de molibdeno equivalente; observando una correlación directa de la actividad catalítica de HYD de propileno sobre los mismos catalizadores con la cantidad de oxígeno quimisorbido.

b) Tauster, et.al.²⁶ emplearon la técnica DOC a 25 °C para medir la quimisorción de oxígeno sobre un número de catalizadores de MoS₂, no soportados, encontrando una correlación entre la cantidad de oxígeno adsorbido y la actividad de HDS de dibenzotiofeno. También emplearon catalizadores bimetalícos (CoMo) soportados y encontraron una correlación directa entre la actividad catalítica de HDS de dibenzotiofeno y el oxígeno quimisorbido.

c) Millman y Hall²⁷ observaron una correlación lineal entre la actividad de HYD de etileno y la adsorción de oxígeno a 195 °K sobre MoO₃.

²⁴József Valyon, et. al., J. Catalysis, 85, 277 (1984)

²⁵Parek, B. S., Weller S. W., J. Catalysis, 47, 100 (1977)

²⁶S. J. Tauster, et. al., J. Catalysis, 67, 250 (1981)

²⁷William S. Millman, W. Keith Hall., J. Catalysis, 59, 311 (1979)

d) Brodero et. al.²⁸ observaron una correlación sobre catalizadores sulfurados de NiMo y la actividad para HDS de tiofeno.

La quimisorción de NO también ha sido empleada para la caracterización de catalizadores de hidrotreatmento:

a) Segawa y Hall²⁹ emplearon NO como molécula sonda, obteniendo que correlacionaba con la actividad catalítica de HYD de catalizadores de Mo reducidos.

b) Topsøe, et. al. estudiaron la actividad de catalizadores bimetalicos tal como CoMo/ γ -Al₂O₃ en relación a la conversión de las reacciones de tiofeno. La técnica de quimisorción fué empleada usando NO.

c) Otros investigadores tal como Yunes han mostrado que hay una muy buena correlación entre la quimisorción de NO y O₂ y las medidas de ESCA³⁰.

d) Topsøe Nan-Yu et. al.³¹ estudiaron catalizadores sulfurados de CoMo/ γ -Al₂O₃ y NiMo/ γ -Al₂O₃, variando la carga de Co y las relaciones Co/Mo y Ni/Mo, los caracterizaron empleando la técnica estática de adsorción de NO; encontrando que la actividad de HDS correlacionaba muy bien con la cantidad de NO quimisorbido; pero la cantidad de NO adsorbida por los catalizadores con diferentes relaciones de Co/Mo y Ni/Mo eran diferentes lo cual implica un papel muy importante el del metal promotor en este tipo de catalizadores.

1.3.3.1.4 USOS DE LA QUIMISORCIÓN DE MOLÉCULAS SONDA

Como se mencionó anteriormente la quimisorción es concedida generalmente a ocurrir en los sitios activos sobre la superficie de catalizadores heterogéneos. Por lo tanto, se puede saber mucho acerca de la naturaleza de un catalizador heterogéneo por medidas de quimisorción. Un ejemplo²⁶ obvio es la densidad de sitios activos, denominada dispersión, sobre la superficie del catalizador. La dispersión en catalizadores heterogéneos es especialmente importante en la economía de cualquier proceso catalítico. La mayor dispersión posible del metal activo sobre el sustrato inactivo es obviamente deseable. Otros usos de la quimisorción es relacionar la actividad relativa entre varios catalizadores para un promotor en particular en reacciones químicas tal como HDS, HYD, Oxidación, etc.

²⁸Travis A. Brodero, et. al., J. Catalysis, 78, 253 (1982)

²⁹Segawa K., Hall W. K., J. Catalysis, 76, 133 (1982)

³⁰Instruction Manual Pulse Chemisorb 2700, Micromeritics

³¹Nan-Yu Topsøe, Henrik Topsøe, J. Catalysis 84, 386 (1983)

El envenenamiento de catalizadores por deposición de impurezas y la degradación con el tiempo del uso de un catalizador se puede determinar empleando la quimisorción.

La quimisorción ha sido usada en gran parte para ayudar en la identificación de los parámetros Mössbauer que podrían ser asignados a sitios de superficie y ayudar a definir la estructura de una superficie compleja.

Conociendo la cantidad de gas quimisorbido por un catalizador y teniendo conocimiento de la estequiometría de la reacción de quimisorción metal-gas, obtenemos un valor para el número de átomos de metal expuestos, los cuales pueden ser fácilmente convertidos a el área de la superficie. El área de la superficie así obtenida puede además ser usada para estimar el tamaño promedio del cristal del metal, si se supone que los cristales son de una forma geométrica regular, por ejemplo esférica o cúbica. Debemos señalar que ésta técnica no da información sobre la distribución del tamaño de los cristales.

1.3.3.2. TÉCNICAS TERMOANALÍTICAS

Otras de las técnicas empleadas en la caracterización química son las técnicas termoanalíticas.

La idea básica de estas técnicas termoanalíticas es monitorear la superficie de reacción del catalizador o del seno del fluido en un medio heterogéneo gas-sólido o sólido-gas, por medio de un análisis continuo de la fase gaseosa através de un detector de termoconductividad, dentro de un perfil de temperaturas lineal, controlado y constante.

Generalmente estas técnicas son aplicadas a la catálisis heterogénea, en donde es imprescindible controlar factores³² como: cantidad de muestra, tratamientos de limpieza, grado de oxidación de la misma, concentración y flujo del gas efluente, además de velocidad de calentamiento y por último problemas debidos a la transferencia de masa y de calor en el catalizador o en el seno del fluido.

Dentro de las técnicas termoanalíticas, las más empleadas son: desorción de amoniaco a temperatura programada (TPD) y reducción a temperatura programada (TPR).

1.3.3.2.1 TPR (REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA)

La técnica de TPR sólo necesita una muestra de catalizador lo suficientemente limpia y oxidada, para su consiguiente reducción se le hace pasar una corriente de gas H₂/Ar sobre su superficie. Paralelamente se incrementa de manera controlada, gradual y constantemente la temperatura del medio. Por último se obtiene el consumo de hidrógeno en función del aumento de temperatura.

³²B. Sheffer, et. al., *J. Catalysis*, **121**, 31(1990)

1.3.3.2.2 TPD (DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA)

La desorción térmica (TPD)³³ en los sólidos puede emplearse como una técnica simple, capaz de describir el comportamiento de los enlaces de interacción del sólido y el gas adsorbido, así como la cantidad de especies adsorbidas y el grado de dispersión de la superficie de adsorción y para determinar el valor de energías de enlace por calentamiento de una superficie después de haberla expuesto a un gas y observando el rango de temperatura sobre el cual el gas es desorbido.

En la siguiente tabla se presenta el desarrollo y empleo de las diferentes técnicas de caracterización empleadas en catalizadores soportados. En la tabla podemos observar que el desarrollo de las técnicas de caracterización química ha sido mayor con respecto a las otras dos; así como también su utilización. Esto es porque la caracterización química da información acerca de los sitios activos (son técnicas cuantitativas) los cuales son de mucha importancia dentro de la catálisis, mientras que las otras técnicas nos dan una información menos detallada acerca de los mismos.

	1980			1990		
	A	B	C	A	B	C
Desarrollo	*	0	0	0	0	*
Utilización	**	0	*	*	*	**

0 Muy poco * Poco ** Muy usada

A: Caracterización Textural; B: Caracterización Física; C: Caracterización Química

³³ J. A Schwarz, et. al., J. Catalysis, 54, 303(1978)

Como mencionamos el HDT es empleado en el mejoramiento de crudos y para lograrlo empleamos catalizadores constituidos por un metal base (metal activo) y un metal promotor con características peculiares, es decir, proporciona mayor selectividad, actividad catalítica, rendimiento y conversión.

Otra característica muy importante y deseable es la dispersión (del metal activo) ya que es especialmente importante en la economía de un proceso catalítico. Una manera de poder determinar algunas cualidades que posee un catalizador es empleando técnicas de caracterización, que como describimos anteriormente tenemos 3 categorías dentro de la misma (Textural, Física y Química).

De las categorías anteriores elegimos trabajar con una Caracterización Química ya que podemos obtener información (cuantitativa) de la naturaleza, actividad, número y tipo de sitios activos. Dentro de esta categoría elegimos la técnica de *Quimisorción dinámica (por pulsos) de Moléculas Sonda* con la cual caracterizaremos algunas series de catalizadores.

La importancia de este trabajo es caracterizar por medio de la técnica de quimisorción de moléculas sonda catalizadores de HDT que se han estudiado anteriormente y ver que información obtenemos con esta técnica. Así como la relación e interpretación de trabajos anteriores y esta técnica de caracterización.

OBJETIVOS

El objetivo fundamental de este trabajo es:

Implementar la técnica de Quimisorción dinámica (por pulsos) de Moléculas Sonda.

Los objetivos experimentales son:

- * Preparar un catalizador de NiMo/ γ -Al₂O₃

- * Preparar dos series de catalizadores de Mo variando la carga del mismo (0.7, 1.4, 2.8, 4.2, 5.6 y 8.4 átomos Mo/nm²), una de ellas soportada en TiO₂ y la otra en γ -Al₂O₃

- * Caracterizar por la técnica de Quimisorción de Moléculas Sonda:

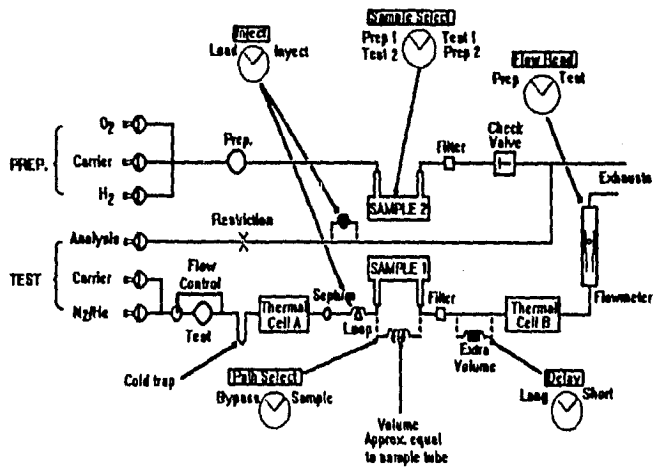
El catalizador NiMo/ γ -Al₂O₃ variando la masa del mismo con el objeto de encontrar la zona de comportamiento lineal del equipo para cada molécula sonda y encontrar la cantidad idónea de catalizador.

Catalizadores de Mo con el objeto de encontrar la cantidad de metal activo idónea para cubrir la monocapa para ambos soportes y compararla con resultados de trabajos anteriores.

Catalizadores comerciales y ver el efecto cualitativo de diferentes agentes sulfhidrantes empleados en la activación de los mismos.

Catalizadores CoMo/TiO₂ y CoMo/ γ -Al₂O₃ modificados con flúor los cuales fueron preparados anteriormente y probados en las reacciones de HDS de tiofeno e HYD de ciclohexeno, con el objeto de ver la relación entre la actividad catalítica y la cantidad de molécula sonda quimisorbida.

DESARROLLO EXPERIMENTAL



DESARROLLO EXPERIMENTAL

El trabajo experimental consistió fundamentalmente de dos partes: PREPARACION DE LOS CATALIZADORES y CARACTERIZACION DE LOS MISMOS. En este capítulo se describen detalladamente ambas secuencias experimentales y como se llevaron a cabo en el laboratorio.

2.1 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Se prepararon dos series de catalizadores, cada serie consiste de 6 catalizadores con diferentes contenidos de Mo: 0.7, 1.4, 2.8, 4.2, 5.6 y 8.4 átomos de molibdeno por nanómetro cuadrado soportados en γ -alúmina y en titania. Adicionalmente se preparó otro catalizador empleando como soporte la γ -alúmina en el cual la carga del metal base es de 2.8 átomos de Mo/nm² y una relación de metal base-metal promotor de 0.3.

Los catalizadores se prepararon siguiendo la secuencia que se muestra en la figura 2.1.1. Los soportes fueron calcinados a 400 °C durante 18 horas para su limpieza. Después se impregnaron utilizando una solución acuosa de HMA (heptamolibdato de amonio) por el método de volumen de poros y con la cantidad de sal adecuada*. Después de la impregnación los catalizadores se almacenaron durante 2 horas (maduración), posteriormente se secaron a 110 °C durante 18 horas y finalmente se calcinaron a 400 °C durante 4 horas. Para el caso de el catalizador NiMo la secuencia es similar, ésta se muestra en la misma figura.

Los soportes empleados fueron:

γ -alúmina Girlder T-126

área superficial 188 m²/g_{soporte}

volumen de poros 0.39 ml/g_{soporte}

Titania Degussa P.25

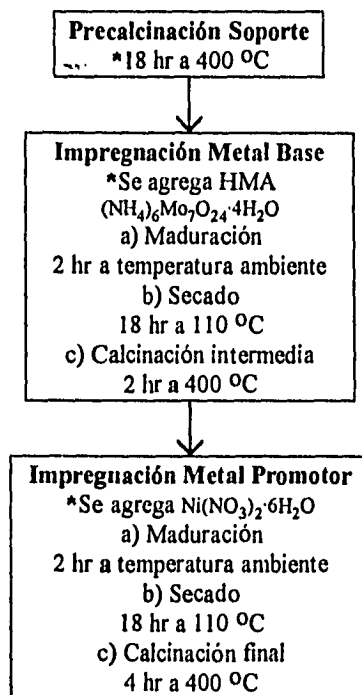
área superficial 50 m²/g_{soporte}

volumen de poros 0.60 ml/g_{soporte}

ambos soportes son comerciales por tanto los datos de área superficial y volumen de poros son perfectamente conocidos.

* Los cálculos y las cantidades necesarias de reactivos para las diferentes series de catalizadores se presentan en el anexo I

Secuencia de Preparación de los catalizadores
Catalizador NiMo/ γ -Al₂O₃



Catalizadores Mo/ γ -Al₂O₃ y Mo/TiO₂

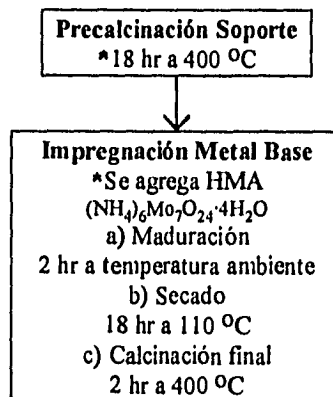


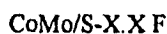
Figura 2.1.1.

Los catalizadores preparados se muestran en la tabla 2.1.1.1 El catalizador preparado con promotor lo emplearemos para ver el efecto de la masa en la QMS**, las series de catalizadores con diferentes contenidos de Mo fueron preparados para ver el efecto de la carga del metal base sobre la QMS.

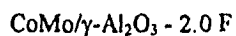
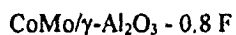
Clave del catalizador	Cantidad de Mo át Mo/nm ²	Cantidad Promotor $r = M_p / (M_p + M_b)$
Mo(0.7)/ γ -Al ₂ O ₃	0.7	0.0
Mo(1.4)/ γ -Al ₂ O ₃	1.4	0.0
Mo(2.8)/ γ -Al ₂ O ₃	2.8	0.0
Mo(4.2)/ γ -Al ₂ O ₃	4.2	0.0
Mo(5.6)/ γ -Al ₂ O ₃	5.6	0.0
Mo(8.4)/ γ -Al ₂ O ₃	8.4	0.0
Mo(0.7)/TiO ₂	0.7	0.0
Mo(1.4)/TiO ₂	1.4	0.0
Mo(2.8)/TiO ₂	2.8	0.0
Mo(4.2)/TiO ₂	4.2	0.0
Mo(5.6)/TiO ₂	5.6	0.0
Mo(8.4)/TiO ₂	8.4	0.0
Ni(0.3)Mo(2.8)/ γ -Al ₂ O ₃	2.8	0.3

Tabla 2.1.1.1 Catalizadores Preparados

Adicionalmente se nos proporcionaron algunos catalizadores que fueron preparados con anterioridad, los cuales fueron denominados con la siguiente nomenclatura:



donde S indica el soporte y X.X el contenido de flúor en % en peso, así se tienen los siguientes catalizadores.



** QMS: Quimisorción de Moléculas Sonda

Estos catalizadores ya se habían probado con anterioridad en las reacciones de HDS de tiofeno e HYD de ciclohexeno, por lo cual se tienen los datos de actividad catalítica. El objeto de caracterizarlos por QMS es ver si existe relación entre la cantidad de flúor, actividad catalítica y cantidad de molécula sonda quimisorbida.

Para el estudio del agente sulfhidrante se emplearon 2 catalizadores comerciales del Instituto Mexicano del Petróleo denominados IMP-DSD- 3(+) e IMP-DSD- 5E(+), donde las variables escogidas fueron: la temperatura de sulfhidración entre 260 °C y 350 °C y el LHSV de la activación que fué de 6 y 8 hr⁻¹.

2.2 ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR

Antes de iniciar las pruebas de caracterización los catalizadores son activados para dar lugar a las especies catalíticas del sulfuro metálico. Como se mencionó en el capítulo anterior la activación consiste en el paso de los óxidos precursores a la fase activa (reducción del estado de oxidación del metal y el paso de óxidos a sulfuros).

El sistema empleado en la activación del catalizador se muestra en la figura 2.2.1

El proceso de activación para todos los catalizadores fué el siguiente:

- * Se pesó el catalizador y se colocó en el reactor
- * Se colocó el reactor en el equipo, se le colocaron el termopar y la mantilla de calentamiento.
- * Se le hizo pasar una corriente de He al catalizador y se calentó con la mantilla hasta 100 °C, la velocidad de calentamiento fué de 10 °C/min.
- * Se le hizo pasar una corriente de H₂S/H₂ (15% en volumen) con un flujo de 20 ml/min y se le subió la temperatura hasta 400 °C (temperatura a la cual se lleva acabo la activación del catalizador) y se mantuvo en estas condiciones durante 4 horas.
- * Una vez terminada la activación el reactor se enfría hasta temperatura ambiente con la corriente de H₂S/H₂.

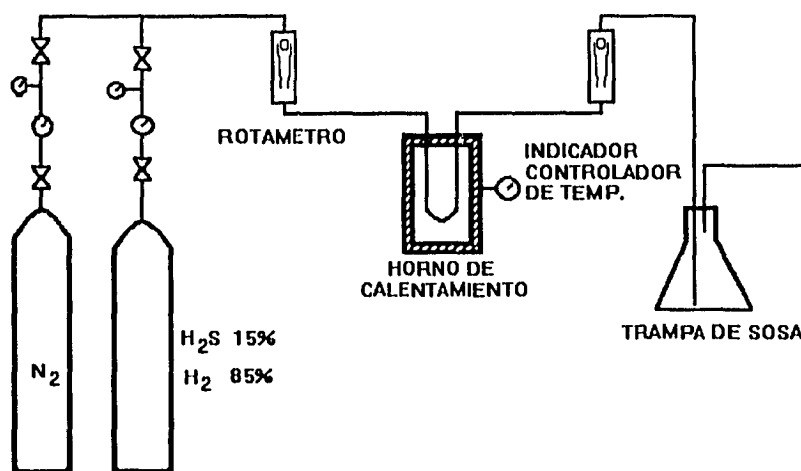


Figura 2.2.1 Diagrama de Flujo del sistema de activación

2.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

La técnica de caracterización utilizada es la quimisorción dinámica de moléculas sonda (por pulsos), en esta técnica (dinámica) pulsos intermitentes de la molécula sonda (O_2 , NO) es adicionada al gas portador (He) el cual pasa a través de el catalizador activo.

Previo a la caracterización de los catalizadores se debe de calibrar el equipo.

El equipo empleado para llevar a cabo la Quimisorción de Moléculas Sonda fué: Equipo Pulse Chemisorb 2700 de Micromeritics el cual tiene un registrador GOW-MAC Instrument Co. Modelo 70-750.

2.3.1 CALIBRACIÓN DEL EQUIPO

Los "loops" de inyección adquiridos de Micromeritics están etiquetados con un volumen definido. Estos fueron calibrados en un inyector de sus instrumentos a unas condiciones determinadas (temperatura y con cierta velocidad de flujo). Nuestra condiciones pueden ser ligeramente diferentes, para resultados precisos estos deben ser prudentemente recalibrados en nuestro laboratorio.

Por otra parte siempre que un "loop" es removido y re-instalado se tiene que asegurar que éste es el que se va a emplear durante toda la experimentación. La razón de esto es porque la posición de los ferrules en los conectores no es exactamente la misma, por lo que las distancias a las que está colocado son ligeramente distintas de las salidas de los tubing, causado por las diferencias de troquelado de las piezas. Por tanto cuando el "loop" se remueve y reinstala el volumen del mismo cambia. Entonces se tiene que calibrar para asegurar que el volumen del "loop" sea el correcto.

En la figura 2.3.1.1 se muestra el diagrama de flujo esquemático del equipo Pulse Chemisorb 2700 de Micromeritics.

- FLOW READ conecta los circuitos entre el medidor de flujo y PREP & TEST.
- DELAY adiciona extra volumen entre la muestra bajo prueba y la otra celda.
- INJECT mueve el loop entre los circuitos LOAD & INJ.
- PATH SELECT reemplaza el volumen de una celda con muestra aproximadamente igual al de una celda vacía.
- SAMPLE SELECT intercambia los circuitos de las muestras entre PREP & TEST

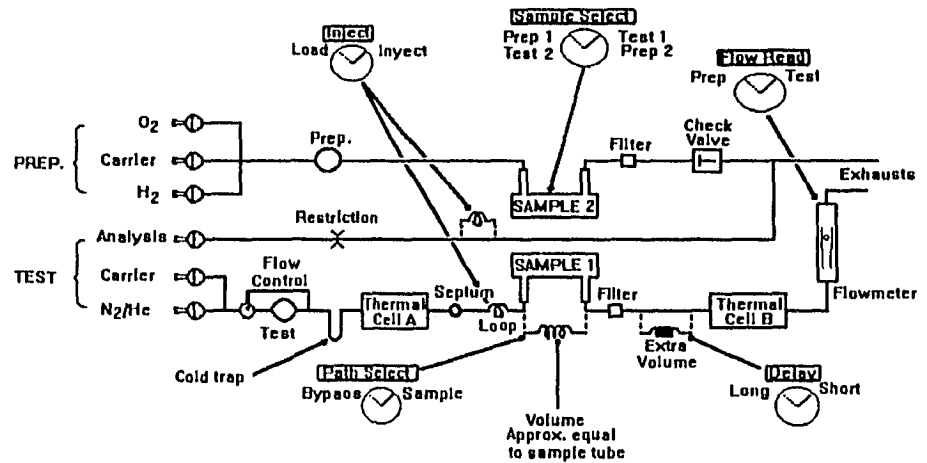


Figura 2.3.1.1 Diagrama de flujo del equipo

Procedimiento de calibración, etapas para establecer el volumen del loop

- 1) El equipo siempre debe tener una trampa fría (Nitrógeno líquido) durante la calibración y durante la prueba.
- 2) Asegurándose que el "loop" a ser calibrado está correctamente instalado, la palanca INJECT debe estar en la posición LOAD.
- 3) Usar helio como gas portador y establecer el flujo de 1/4 a 1/2 de la escala total del medidor de flujo.
- 4) Usar nitrógeno como gas activo; abrir su válvula para que fluya dicho gas a través del "loop" mientras los pasos 5 a 12 se realizan.
- 5) Llenar una jeringa con 1 cm³ de nitrógeno.
- 6) Presionar el botón DET. y ajustar el display a cero con las perillas COARSE y FINE ZERO.
- 7) Presionar el botón PEAK AREA y limpiar el display presionando el botón CLEAR DISPLAY.
- 8) Ajustar la jeringa exactamente a 1 cm³.
- 9) Presionar el botón DET. e inyectar el gas contenido en la jeringa en el SEPTUM; localizado justo arriba del "loop".
- 10) En unos minutos, aparecerá un pico. Esperar a que el display regrese a cero.
- 11) Presionar el botón PEAK AREA y ajustar la lectura del display a 1.00 usando la perilla CALIBRATE.
- 12) Limpiar el display presionando el botón CLEAR DISPLAY.
- 13) Presionar el botón DET. e inyectar el nitrógeno del "loop" cambiando de posición la palanca INJECT de LOAD a INJ. durante 50 segundos y regresarla a la posición inicial (LOAD).
- 14) En unos minutos aparecerá nuevamente un pico. Esperar que el display regrese a cero.
- 15) Presionar el botón PEAK AREA. El número que aparece en el display es el volumen del "loop" en centímetros cúbicos.
- 16) Hacer las repeticiones necesarias, hasta que el número que aparece en el display no varíe.

2.3.2 PREPARACION DEL EQUIPO

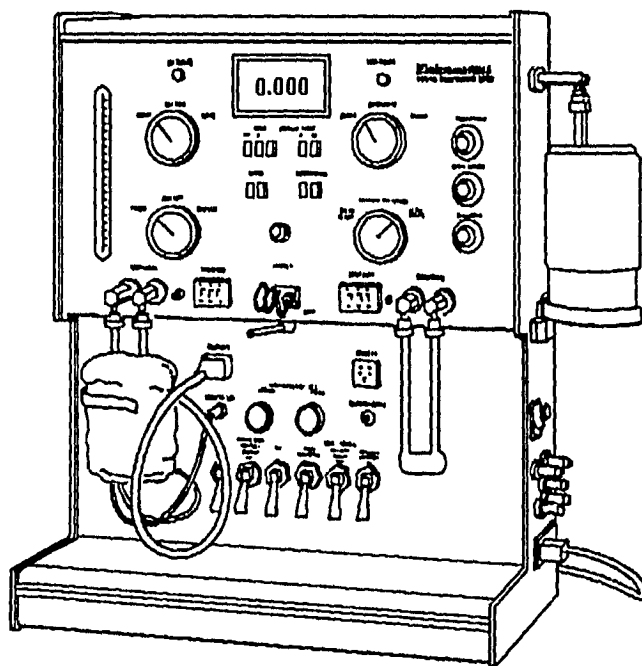
El gas portador es Helio marca Linde UAP (99 999) el cual antes de pasar sobre el catalizador pasa a través de una trampa de oxígeno (OXISORB CARTRIDGE) para evitar la presencia de oxígeno en el Helio (hay que recordar que el oxígeno también es un agente titulante)

La válvula DELAY debe siempre estar en SHORT durante la quimisorción, cambiar la válvula FLOW READ de PREP a TEST, abrir la válvula del gas portador y ajustar el flujo del mismo a la velocidad deseada usando FLOW SET, con la válvula de TEST. Fijarse que la velocidad de flujo del gas portador sea constante, ya que es muy importante mantener el mismo valor a lo largo de la experimentación. Una vez que la velocidad de flujo del gas portador es constante; no cambiar el FLOW SET, la perilla TEST debe permanecer así durante la prueba de la muestra. Presionar el botón DET y poner el DISPLAY en cero usando las perillas COARSE y FINE ZERO. La válvula FLOW READ debe dejarse en TEST durante la preparación de la muestra.

La temperatura de trabajo debe ser constante, lo cual se logra colocando un vaso Dewar con hielo a la celda donde se encuentra la muestra.

Abrir la válvula de gas ANALYSIS antes de iniciar la quimisorción. Con el objeto de que se llene el loop con el gas de análisis (O_2 ó NO), estar seguro que la palanca INYECT esté en la posición de LOAD. La salida del gas de análisis pasa a través del medidor de flujo cuando la perilla FLOW READ está en PREP. El gas de análisis se deja abierto durante toda la experimentación para que el loop sea cargado constantemente.

Después de tener el equipo calibrado y preparado se puede proceder a caracterizar catalizadores, los cuales están previamente activados. La caracterización se lleva a cabo *in situ* al igual que la activación, esto para evitar la contaminación de la muestra con aire y otros gases que pueden ocasionar su desactivación total o parcial.



Equipo Pulse Chemisorb 2700 de Micromeritics

2.3.3 PRUEBA DE CARACTERIZACIÓN

Estar seguro que el loop esté cargado con el gas de análisis. El flujo del gas portador debe permanecer constante y la perilla SAMPLE SELECT es puesta en TEST para la muestra necesaria (1 ó 2). Presionar los botones marcados con: PEAK AREA, X10 y REL. COND- (menos). Poner en cero el display presionando CLEAR DISPLAY. Mover la perilla CALIBRATE totalmente en el sentido de las manecillas de reloj para tener la máxima sensibilidad del equipo.

Hacer la primera inyección a la muestra de catalizador; moviendo la palanca INYECT de LOAD a INJ, manteniéndola en esa posición durante 50 segundos, después de los cuales se regresa la palanca INYECT de INJ a LOAD. Si la muestra quimisorbe la cantidad total de gas inyectado, no habrá cambio en la indicación del display y no se registrará ningún pico en el registrador GOW-MAC (Instrument Co. modelo 70-750). Aparecerá una indicación en el

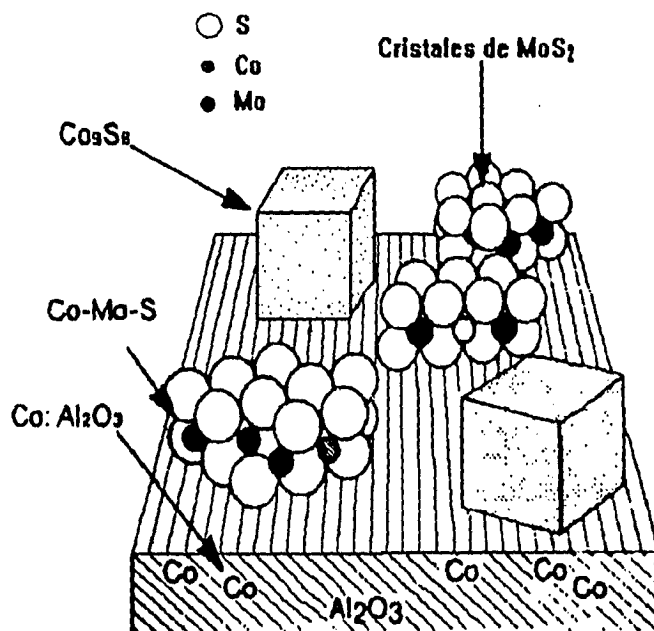
display y un pico evidente en el registrador, si sólo una parte del gas activo inyectado es quimisorbido, es decir, algo del mismo sale de la muestra. El display indicará el volumen total de la inyección del loop si es que nada del gas activo es quimisorbido por la muestra. La situación deseada, por supuesto, es la adsorción de todo el gas de análisis por el catalizador por lo menos en las primeras inyecciones.

Dejar pasar por lo menos 5 minutos antes de concluir que nada de la cantidad inyectada a salido de la reacción con el catalizador.

En este punto tomar nota del dato. Una inyección a sido realizada y se ha determinado el volumen de gas igual al del loop inyectado ha sido quimisorbido por la muestra. Se limpia el display presionando el botón CLEAR DISPLAY.

Hacer una segunda inyección del gas de análisis y tratar los resultados como antes, otra vez tomar nota del número de inyección, de la cantidad de gas inyectada y del valor del display. Limpiar el display nuevamente con el botón CLEAR DISPLAY. La lectura registrada en el display representa la cantidad de gas activo inyectado no quimisorbido por la muestra. Continuar haciendo inyecciones y registrarlas hasta que la indicación del display sea la misma (ó casi la misma) durante tres ó cuatro inyecciones (y los picos registrados sean idénticos o casi idénticos), en este punto los sitios activos son considerados saturados.

La secuencia de caracterización de los catalizadores es la misma para ambas moléculas sonda (O_2 y NO).



**RESULTADOS Y
SU DISCUSION**

RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

Las tablas y gráficas presentadas en el presente capítulo corresponden a los resultados obtenidos por medio de los cálculos efectuados con los datos correspondientes.

En el anexo II se presenta detalladamente la memoria de cálculo de como se determina la cantidad de molécula sonda quimisorbida por un catalizador.

3.1 ELECCIÓN DE LA TEMPERATURA DE TRABAJO

La elección de la temperatura a la cual se obtendría información muy útil acerca de la estructura de la superficie de los catalizadores fué empleando la información obtenida en trabajos anteriores. En trabajos anteriores se han realizado estudios de quimisorción de oxígeno en un rango de temperaturas¹ de -196 °C a 75 °C encontrando que entre el rango de -196 °C a 10 °C la cantidad de oxígeno quimisorbido sobre catalizadores sulfurados no cambia y a temperaturas mayores de 10 °C se observó que la cantidad de oxígeno quimisorbido era mayor, porque no solo titula los sitios CUS sino también ataca a la fase segregada del cristal de MoS₂ (ocurre una quimisorción corrosiva). De lo anterior los investigadores llegaron a la conclusión que el segundo rango de temperaturas (-196 °C a 10 °C) es el idóneo al realizar la quimisorción de oxígeno en la caracterización de catalizadores de hidroprocesamiento sulfurados. Debido a lo anterior todas nuestras quimisorciones de oxígeno fueron llevadas a cabo a la temperatura de un baño de una mezcla hielo-agua.

La temperatura a la que se eligió hacer las quimisorciones de óxido de nitrógeno fué la misma temperatura en que se llevaron a cabo las quimisorciones de oxígeno ya que en el rango de temperaturas de 0 a 25 °C aseguramos que el NO titula solamente los sitios CUS, es decir, no ocurre una quimisorción corrosiva.

¹ Benjarm Mahipal Reddy, et. al., J. Chem. Soc. Faraday Trans., 81, 1655 (1985)

3.2. EFECTO DE LA MASA DEL CATALIZADOR SOBRE LA QUIMISORCIÓN DE MOLÉCULAS SONDA

Los objetivos de éste experimento son:

- a) encontrar la zona de comportamiento lineal del equipo, para cada molécula sonda
- b) encontrar la cantidad idónea de catalizador para llevar a cabo la caracterización de los catalizadores

Los resultados obtenidos de la quimisorción para las moléculas sonda: NO y O₂ y las cantidades probadas del catalizador Ni(0.3)Mo(2.8)/γ-Al₂O₃ se muestran en la tabla 3.2.1. En la figura 3.2.1.1 se presenta una gráfica donde tenemos la cantidad de molécula sonda quimisorbida vs. la cantidad de catalizador.

Gramos Catalizador	Micromoles O ₂	Gramos Catalizador	Micromoles NO
0.1017	1.8646	0.1262	11.6056
0.1520	4.0487	0.2499	22.5254
0.2512	7.5812	0.3510	33.2970
0.4024	14.9679	0.4106	46.6375
0.5058	22.6699	0.5181	62.3314

Tabla 3.2.1 Resultados de Quimisorción de O₂ y NO en el catalizador Ni(0.3)Mo(2.8)/γ-Al₂O₃

Se observa en la figura 3.2.1 que existe una relación directa para cantidades mayores a 0.1 gramos de catalizador y la cantidad correspondiente de molécula sonda quimisorbida, existe ésta proporción directa porque al aumentar la cantidad de catalizador la cantidad de sitios aumenta. Para cantidades menores a 0.1 gramos no se tiene una relación directa, por que el equipo no muestra comportamiento lineal.

La proporción directa se observa en ambas moléculas sonda teniendo que la cantidad quimisorbida de óxido de nitrógeno es mayor que la quimisorbida por oxígeno, esto es, como se mencionó anteriormente la estequiometría de adsorción de las moléculas sonda es diferente (el NO se quimisorbe en forma de dinitrosilos o especie dimérica mientras que el oxígeno se quimisorbe en átomos).

Analizando la misma figura se concluye que la cantidad mínima necesaria para catalizadores soportados en alúmina es de 0.15 gramos, mientras que para catalizadores soportados en titania se recomienda emplear una cantidad de 0.35 gramos de muestra, esto debido a que el área superficial de la alúmina es 2.5 veces el área superficial de la titania y que la carga de metal base (molibdeno) en el catalizador es de 2.8 átomos Mo/nm²;

considerando éstas razones necesitamos una cantidad mayor de catalizador soportado en titanía.

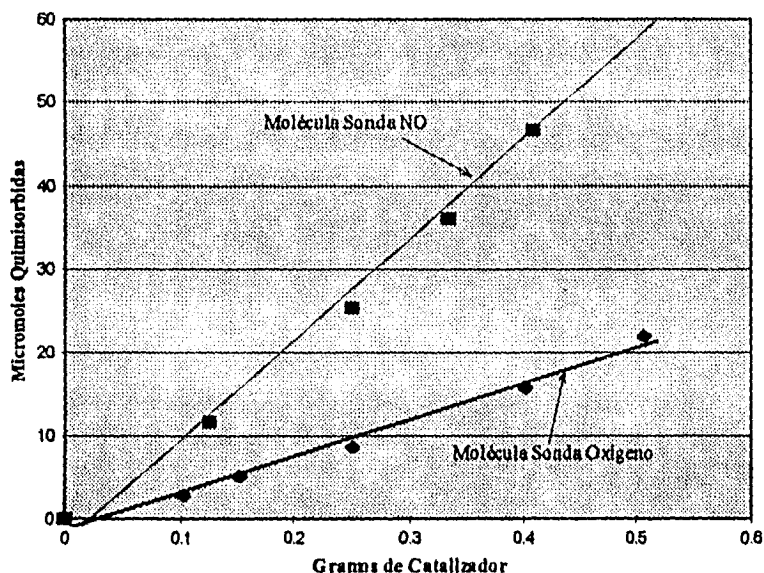


Figura 3.2.1 Masa de catalizador vs. Cantidad quimisorbida de Molécula sonda

3.3. EFECTO DE LA CARGA DEL METAL BASE SOBRE LA QUIMISORCIÓN DE MOLÉCULAS SONDA

La mayor dispersión posible de un metal activo sobre el sustrato inactivo en catalizadores heterogéneos es especialmente importante en la economía de un proceso catalítico. Teniendo en cuenta lo anterior se han realizado estudios para encontrar la cantidad óptima de metal activo preparando series de catalizadores soportados en los cuales la cantidad de metal activo se varía.

El objeto de éste experimento es encontrar la cantidad óptima de metal activo soportado en TiO_2 y $\gamma-Al_2O_3$ para obtener la monocapa del mismo y compararlo con resultados obtenidos en trabajos anteriores. Las cantidades empleadas de metal activo son: 0.7, 1.4, 2.8, 4.2, 5.6 y 8.4 átomos Mo/nm²

En la tabla 3.3.1 se encuentran los resultados obtenidos en la quimisorción de NO para la variación de la cantidad de carga del metal base (Mo) para las series de catalizadores: Mo(X)/ $\gamma-Al_2O_3$ y Mo(X)/ TiO_2 (donde x = cantidad empleada de metal activo). En la figura

3.3.1. presentamos una gráfica donde tenemos la cantidad de carga del metal base de los catalizadores vs. la cantidad de NO quimisorbido para ambas series de catalizadores.

Cantidad de Mo (átomos Mo / nm ²)	NO quimisorbido γ -Al ₂ O ₃ (μ mol NO / g cat)	NO quimisorbido TiO ₂ (μ mol NO / g cat)
0.7	45.2995	31.1911
1.4	100.3459	85.9591
2.8	86.4806	76.3576
4.2	81.1400	71.5271
5.6	69.3293	56.3829
8.4	52.7329	40.0580

Tabla 3.3.1 Resultados de Quimisorción de NO en los catalizadores Mo(x)/ γ -Al₂O₃ y Mo(x)/TiO₂

Se observa en la figura 3.3.1. que existe una variación de la cantidad de NO con la carga del metal base en los catalizadores soportados en alúmina al igual que los que están soportados en titania. Observando la figura tenemos que al ir aumentando la carga del metal base en el soporte existe un incremento en la cantidad de NO quimisorbido hasta una carga de 1.4 átomos de Mo/nm² donde se encuentra un máximo en la cantidad de molécula sonda quimisorbida para ambos soportes, después de dicha carga se observa que la cantidad de gas quimisorbido disminuye al ir aumentando la carga del metal base. Esto es debido a que al ir aumentando la carga de metal base provoca un apilamiento del metal activo sobre el soporte (varias capas en fase activa) dejando una cantidad menor de sitios que titular, existe una dispersión pobre del metal base sobre el soporte, motivo por el cual la cantidad de gas activo que se quimisorbe disminuye. Para el caso de cargas menores a 1.4 átomos Mo/nm² la cantidad de NO quimisorbida es menor pero esto no es debido a la existencia de apilamiento del metal activo sino a que la cantidad de Mo presente es poca aunque exista una buena dispersión del mismo sobre el soporte.

En la tabla 3.3.1 notamos que la cantidad quimisorbida por los catalizadores soportados en alúmina es mayor que la de los catalizadores soportados en titania lo cual como se mencionó anteriormente es debido a la diferencia de área específica que poseen los soportes y por tanto la cantidad de metal base en el soporte es distinta.

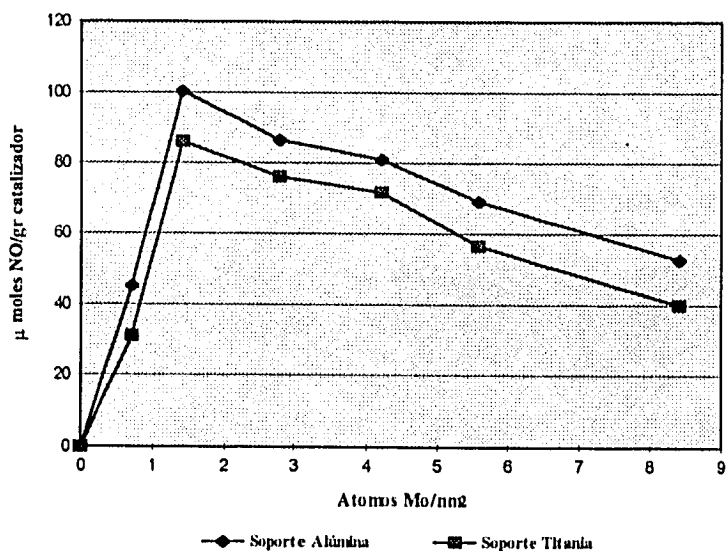


Figura 3.3.1. Carga del metal base vs. Cantidad de NO quimisorbido

Comparando nuestros resultados obtenidos por quimisorción de moléculas sonda con trabajos anteriores tenemos lo siguiente:

Bachelier et. al.² prepararon una serie de catalizadores soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ variando la carga del metal activo (molibdeno), emplearon esta serie de catalizadores para las reacciones de HDS de tiofeno e HYD de propeno. Obtuvieron que al aumentar la cantidad de metal activo (átomos de molibdeno/nm²) la actividad por átomo de molibdeno (para ambas reacciones) también aumentaba hasta llegar a un máximo en la actividad para una carga de 1.6 át Mo/nm² y después conforme aumentaba la cantidad de metal activo la actividad disminuía. Con lo anterior Bachelier et. al. proponen que la cantidad óptima de metal activo soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es la de 1.6 át Mo/nm² para obtener una monocapa del mismo. Lo anterior se presenta en la figura 3.3.1.1

² Bachelier J., Tilliette M. J., J. Catalysis, 76, 300 (1982)

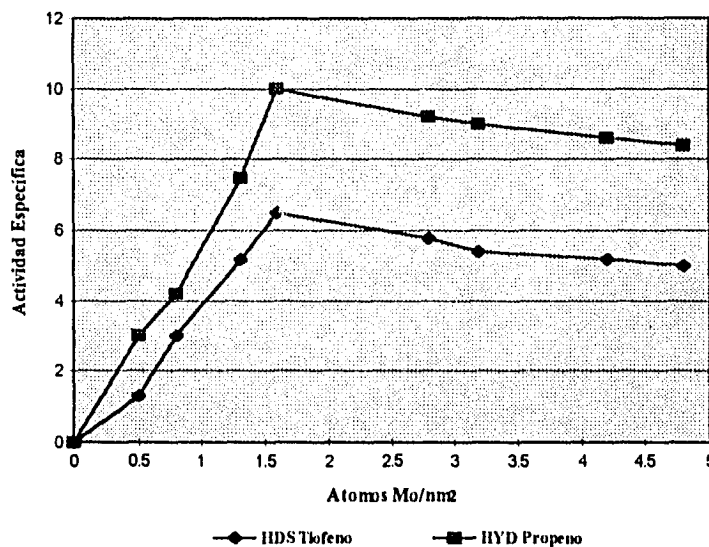


Figura 3.3.1.1 Actividad específica vs. la carga del metal base para las reacciones: HDS de tiofeno e HYD de propeno (tomado de la referencia 2)

Resultados previos de XPS realizados por Grimblot³ et. al. para muestras soportadas en alúmina han mostrado que para tal soporte la cantidad necesaria para cubrir una monocapa es de 4 át. Mo/nm². M. Vrinat et. al.⁴ empleando la técnica de caracterización de XPS caracterizaron una serie de catalizadores soportados en titania obteniendo lo que se muestra en la 3.3.1.2 que es una gráfica de la proporción de intensidades Mo/Ti en función de la carga de molibdeno; se observa una línea recta para valores mayores de la carga de 2.8 át Mo/nm² lo cual sugiere que probablemente con ésta carga se cubre una monocapa.

³ Jean Grimblot, et. al., Bull. Soc. Chim. Belg., 90(12), 1261 (1981)

⁴ Vrinat M., M. Breysse, S. Fuentes, M. Lacroix, J. Ramirez, ACTAS Simposio Iberoamericano de Catálisis., Guanajuato México (1988)

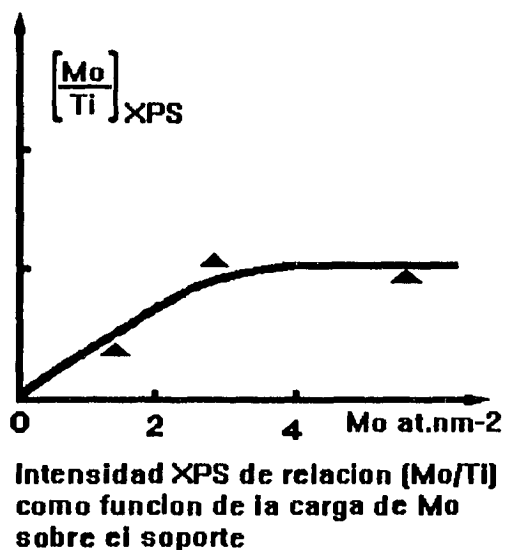


Figura 3.3.1.2

En este trabajo caracterizamos dos series de catalizadores con diferentes cargas de metal activo soportados en titania y en γ -alúmina, obtuvimos que al ir aumentando la carga del metal activo aumenta la cantidad de gas quimisorbido hasta llegar a un máximo para la carga de 1.4 át Mo/nm², después del cual viene un decremento al ir aumentando la carga de metal activo ésto se observa para ambos soportes. Comparando con los resultados reportados por Bachelier et. al. los valores que obtuvimos para ambos soportes están muy cercanos.

	Bachelier	Quimisorción
Alúmina	1.6 átomos Mo/nm ²	1.4 átomos Mo/nm ²
Titania	-----	1.4 átomos Mo/nm ²

Comparando nuestros resultados con los obtenidos por Grimblot et. al. y los obtenidos por M. Vrinat et. al. (quienes emplearon la técnica de XPS) existe una diferencia grande ya que para ambos soportes el valor que obtienen para la monocapa es diferente.

	M. Vrinat	Grimblot	Quimisorción
Alúmina	-----	4.0 átomos Mo/nm ²	1.4 átomos Mo/nm ²
Titania	2.8 átomos Mo/nm ²	-----	1.4 átomos Mo/nm ²

3.4. CATALIZADORES COMERCIALES: ESTUDIO DEL AGENTE SULFHIDRANTE

El objeto de éste experimento es ver el comportamiento cualitativo del agente sulfhidrante empleado en la activación del catalizador. Para éste experimento se probaron 2 catalizadores comerciales (IMP-DSD-3(+)) e IMP-DSD-5E(+)), los cuales se activaron empleando los siguientes agentes sulfhidrantes: CS₂, n-Butilmercaptano y Dimetildisulfuro (DMDS). Las variables para la activación de los catalizadores fueron:

LHSV de sulfhidración: 6 y 8 hr⁻¹

Temperatura de sulfhidración: entre 240 °C y 350 °C

manteniendo constantes: la cantidad de catalizador (≈ 0.5 gramos) y la presión (21 Kg/cm²)

3.4.1. CATALIZADOR COMERCIAL IMP-DSD-3(+)

En las tablas 3.4.1.1, 3.4.1.2 y 3.4.1.3 se encuentran los resultados de conversión obtenidos (a la Temperatura de reacción de 250 °C) para los agentes sulfhidrantes: CS₂, n-Butilmercaptano y DMDS, respectivamente, así como las cantidades de O₂ quimisorbido por el catalizador después de reacción en las condiciones de LHSV y temperatura de sulfhidración que se mencionaron anteriormente. En la figura 3.4.1 se presenta una gráfica donde se tiene la conversión del catalizador a diferentes condiciones de activación y para cada agente sulfhidrante vs. la cantidad de O₂ quimisorbido. Analizando la figura 3.4.1 se observa que con el CS₂ se obtuvo una conversión menor y una cantidad de O₂ quimisorbida mayor con respecto a los otros agentes sulfhidrantes, lo cual indica que el catalizador al activarse con CS₂ produce más sitios pero que éstos no son tan activos. Comparando el CS₂ con el n-Butilmercaptano y DMDS observamos que las líneas que representan éstos dos últimos tienen una pendiente mayor, indicativo de que al activar el catalizador con estos agentes obtenemos un catalizador que nos proporciona pocos sitios pero que son muy activos.

RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

<i>Agente Sulfhidrante:</i>		<i>Disulfuro de Carbono</i>	<i>Temperatura de reacción 250 °C</i>	
<i>Temp. Sulfuración (C)</i>	<i>LHSV (hr-1)</i>	<i>X prod (%)</i>	<i>O₂ Quimisorbido (μmol O₂ / g cat)</i>	
350	8	4.95	35.3784	
350	6	4.48	13.5006	
325	7	5.54	16.6341	
300	8	2.92	24.0440	
300	6	2.77	25.6192	
260	8	1.42	16.9315	

*Tabla 3.4.1.1 Resultados de Quimisorción de O₂ en el catalizador comercial IMP-DSD-3(+)
Agente sulfhidrante: Disulfuro de Carbono*

<i>Agente Sulfhidrante:</i>		<i>n - Butilmercaptano</i>	<i>Temperatura de reacción 250 °C</i>	
<i>Temp. Sulfuración (C)</i>	<i>LHSV (hr-1)</i>	<i>X prod (%)</i>	<i>O₂ Quimisorbido (μmol O₂ / g cat)</i>	
300	8	4.32	15.4399	
300	6	4.45	9.1448	
280	7	4.40	6.6040	
260	8	5.21	15.9134	
260	6	4.39	13.4937	
240	8	3.84	17.3042	
240	6	3.70	11.9103	

*Tabla 3.4.1.2 Resultados de Quimisorción de O₂ en el catalizador comercial IMP-DSD-3(+)
Agente sulfhidrante: n-Butilmercaptano*

Agente Sulfhidrante:		Dimetil Disulfuro		Temperatura de reacción 250 °C
Temp. Sulfuración (C)	LHSV (hr-1)	X prod (%)	O ₂ Quimisorbido (μmol O ₂ / g cat)	
300	6	3.88	12.1286	
280	6	4.40	3.3931	
260	6	2.41	16.3793	
240	6	3.29	8.2543	

Tabla 3.4.1.3 Resultados de Quimisorción de O₂ en el catalizador comercial IMP-DSD-3(+)

Agente sulfhidrante: DMDS

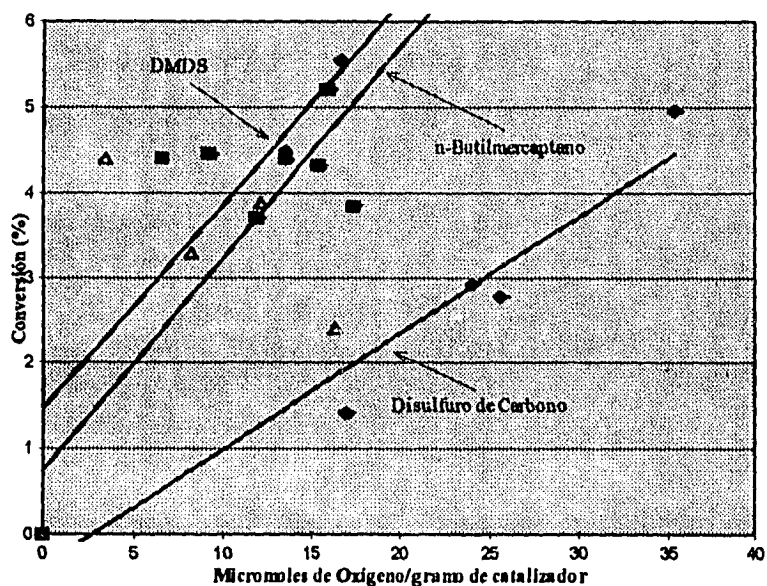


Figura 3.4.1 Catalizador IMP-DSD-3(+):

Conversión para cada agente sulfhidrante vs. cantidad de O₂ quimisorbido

3.4.2. CATALIZADOR COMERCIAL IMP-DSD-5E(+)

En las tablas 3.4.2.1, 3.4.2.2 y 3.4.2.3 se encuentran los resultados de conversión obtenidos (a la Temperatura de reacción de 250 °C) para los agentes sulfhidrantes: CS₂, n-Butilmercaptano y DMDS, respectivamente, así como las cantidades de O₂ quimisorbido por el catalizador después de reacción en las condiciones de LHSV y temperatura de sulfhidración que se mencionaron anteriormente. En la figura 3.4.2 se presenta una gráfica donde se tiene la conversión del catalizador a diferentes condiciones de activación y para cada agente sulfhidrante vs. la cantidad de O₂ quimisorbido. Analizando la figura 3.4.2 se observa que para éste catalizador existe una mejor correlación entre los catalizadores sulfhidrados con DMDS y con n-butilmercaptano y una correlación menor entre los sulfurados con CS₂. Comparando las líneas de los tres agentes sulfhidrantes para éste catalizador comercial tenemos que los tres agentes sulfhidrantes dan una misma tendencia en cuanto a la relación de oxígeno quimisorbido y la conversión.

<i>Agente Sulfhidrante:</i>		<i>Disulfuro de Carbono</i>	<i>Temperatura de reacción 250 °C</i>	
<i>Temp. Sulfuración (C)</i>	<i>LHSV (hr-1)</i>	<i>X prod (%)</i>	<i>O₂ Quimisorbido (µmol O₂ / g cat)</i>	
350	8	9.51	19.3667	
350	6	8.23	28.2677	
300	8	4.25	18.0032	
300	6	7.82	19.1239	
260	8	7.25	10.5240	
260	6	5.17	8.5833	

Tabla 3.4.2.1 Resultados de Quimisorción de O₂ en el catalizador comercial IMP-DSD-5E(+)
 Agente sulfhidrante: Disulfuro de Carbono

<i>Agente</i> <i>n - Butilmercaptano</i>		<i>Temperatura de</i>	
<i>Sulfhidrante:</i>		<i>reacción 250 °C</i>	
<i>Temp. Sulfuración</i> <i>(C)</i>	<i>LHSV</i> <i>(hr-1)</i>	<i>X prod</i> <i>(%)</i>	<i>O₂ Quimisorbido</i> <i>(μmol O₂ / g cat)</i>
300	8	8.16	14.7539
300	6	7.13	3.6284
280	7	6.44	13.8136
260	8	6.32	22.4568
260	6	6.30	9.7576

Tabla 3.4.2.2 Resultados de Quimisorción de O₂ en el catalizador comercial IMP-DSD-5E(+)
Agente sulfhidrante: n-Butilmercaptano

<i>Agente</i> <i>Dimetil Disulfuro</i>		<i>Temperatura de</i>	
<i>Sulfhidrante:</i>		<i>reacción 250 °C</i>	
<i>Temp. Sulfuración</i> <i>(C)</i>	<i>LHSV</i> <i>(hr-1)</i>	<i>X prod</i> <i>(%)</i>	<i>O₂ Quimisorbido</i> <i>(μmol O₂ / g cat)</i>
300	6	5.80	12.4674
260	6	5.29	10.4533
240	6	3.29	20.0851

Tabla 3.4.2.3 Resultados de Quimisorción de O₂ en el catalizador comercial IMP-DSD-5E(+)
Agente sulfhidrante: DMDS

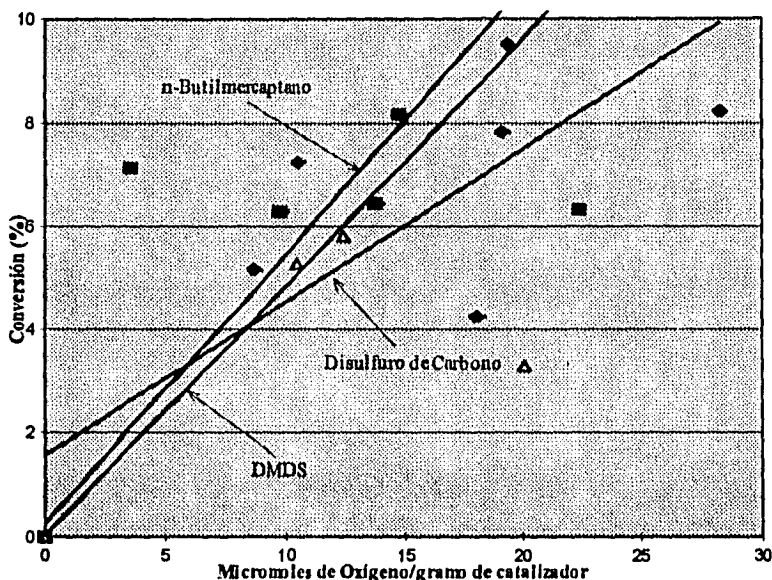


Figura 3.4.2 Catalizador IMP-DSD-5E(+):

Conversión para cada agente sulfhidrante vs. cantidad de O_2 quimisorbido

En las figuras 3.4.1 y 3.4.2 podemos observar el comportamiento cualitativo del agente sulfhidrante empleados en la activación de los catalizadores, analizando ambas figuras se concluye que los mejores agentes sulfhidrantes para ambos catalizadores son: DMDS y n-Butilmercaptano. Ambos agentes sulfhidrantes nos proporcionan sitios activos de buena calidad, es decir, nos dan mayor conversión a pesar de tener poca dispersión (como sabemos la quimisorción de O_2 está relacionada con la dispersión de la fase activa del catalizador).

En función de la conversión y la dispersión que proporciona un determinado agente sulfhidrante al catalizador elegimos al n-Butilmercaptano como el mejor. Pero si tomamos en cuenta otros factores como: relación S/\$, toxicidad y condiciones de seguridad del manejo del agente sulfhidrante entonces el mejor agente sulfhidrante resulta ser el DMDS.

3.4.3. CATALIZADOR IMP-DSD-3(+) VS CATALIZADOR IMP-DSD-5E(+)

En la figura 3.4.3 presentamos una gráfica de la conversión de ambos catalizadores comerciales vs. la cantidad de oxígeno quimisorbido para el agente sulfhidrante elegido en función de la conversión y la dispersión que proporciona a los catalizadores (n-Butilmercaptano), en esta figura podemos apreciar que el catalizador comercial IMP-DSD-5E(+) nos da una conversión mayor que el catalizador IMP-DSD-3(+) a pesar de tener una dispersión similar (del metal activo sobre el sustrato) pero la calidad de los sitios no son de tan buena calidad como los del catalizador IMP-DSD-5E(+) que aunque tienen una menor dispersión sus sitios son muy activos. Con ésta última gráfica pudimos ver cual de los dos catalizadores activados con el mismo agente sulfhidrante es el mejor.

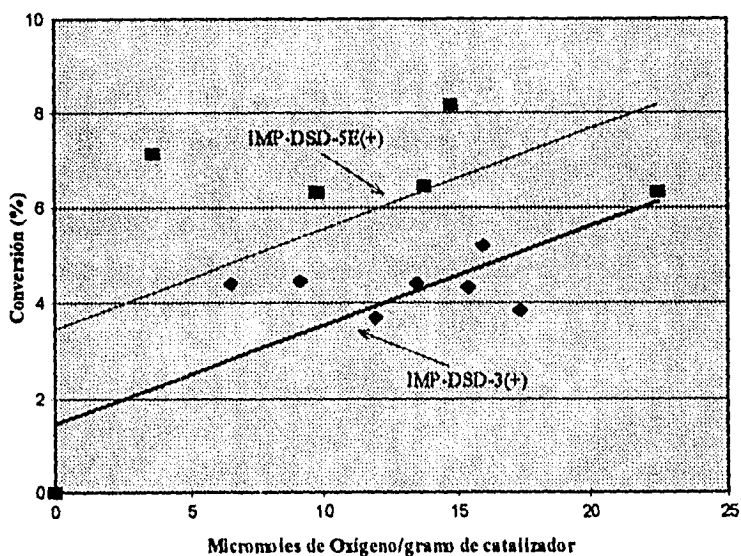


Figura 3.4.3 Conversión de catalizadores comerciales vs. Cantidad de O_2 quimisorbida
Agente sulfhidrante: n-Butilmercaptano

NOTA: Podemos observar en los resultados obtenidos que existe una gran dispersión en las mediciones para los catalizadores comerciales, la razón de esto es que los catalizadores se caracterizaban después de reacción, reacción que se llevaba a cabo a condiciones industriales (temperatura de 250°C y presión de 21 Kg/cm²). Teniendo en cuenta que el traslado del catalizador incluye el paso de un sistema de reacción con alta presión al sistema de caracterización, cuya presión de operación es atmosférica. A pesar del cuidado tenido no fue posible evitar el contacto del aire con el catalizador lo que nos lleva a una titulación de algunos de los sitios por el oxígeno presente en el aire. A diferencia de los catalizadores caracterizados "in situ" que muestran una dispersión menor (en cuanto a los resultados) donde se garantiza la ausencia de oxígeno empleando un gas portador de alta pureza y trampas adecuadas.

3.5 CATALIZADORES: $CoMo/\gamma-Al_2O_3$ Y $CoMo/TiO_2$ MODIFICADOS CON FLÚOR

Los resultados que se presentan fueron obtenidos al caracterizar catalizadores que se prepararon y probaron anteriormente en las reacciones de HDS de tiofeno e HYD de ciclohexeno.

3.5.1. REACCIÓN DE HDS DE TIOFENO

3.5.1.1. QUIMISORCIÓN DE OXÍGENO

En las tablas 3.5.1.1.a y 3.5.1.1.b se muestran los resultados de actividad catalítica para la reacción de HDS de tiofeno y la cantidad de oxígeno quimisorbido por los catalizadores $CoMo/\gamma-Al_2O_3$ y $CoMo/TiO_2$ respectivamente. En la figura 3.5.1.1 se muestra una gráfica de actividad de la reacción de HDS de tiofeno vs. la cantidad de gas quimisorbido para ambas series de catalizadores.

%F (en peso)	$Ra \cdot 10E6$ (mol Tio / s g cat)	O_2 Quimisorbido (μ mol O_2 / g cat)
0.0	2.75	25.5373
0.2	2.5	40.8387
0.8	4.75	52.4251
2.0	2.25	47.5569

Tabla 3.5.1.1.a Resultados de Quimisorción de O_2 en la serie: $CoMo/\gamma-Al_2O_3$ modificados con flúor

%F (en peso)	$Ra \cdot 10E6$ (mol Tio / s g cat)	O_2 Quimisorbido (μ mol O_2 / g cat)
0.0	2.62	9.3994
0.2	5.48	23.8101
0.8	7.66	29.0732
2.0	6.59	16.2224

Tabla 3.5.1.1.b Resultados de Quimisorción O_2 en la serie: $CoMo/TiO_2$ modificados con flúor

En la figura 3.5.1.1 observamos que para esta reacción existe una buena correlación entre los catalizadores soportados en γ -alúmina, similarmente los catalizadores soportados en titanía muestran una correlación pero menor entre ellos mismos. Se nota en la gráfica que la línea que representa los catalizadores soportados en alúmina tienen una pendiente menor que la línea de los catalizadores soportados en titanía, lo cual implica que la actividad por micromol de gas activo quimisorbido en los catalizadores soportados en titanía es mayor que los soportados en alúmina, debemos recordar que aunque la titanía posee una superficie específica aproximadamente 2.5 veces menor que la de la alúmina, los sitios que posee son muy activos, por lo tanto la titanía posee pocos sitios pero que éstos son muy activos, es decir, existe una diferencia de naturaleza de fase activa.

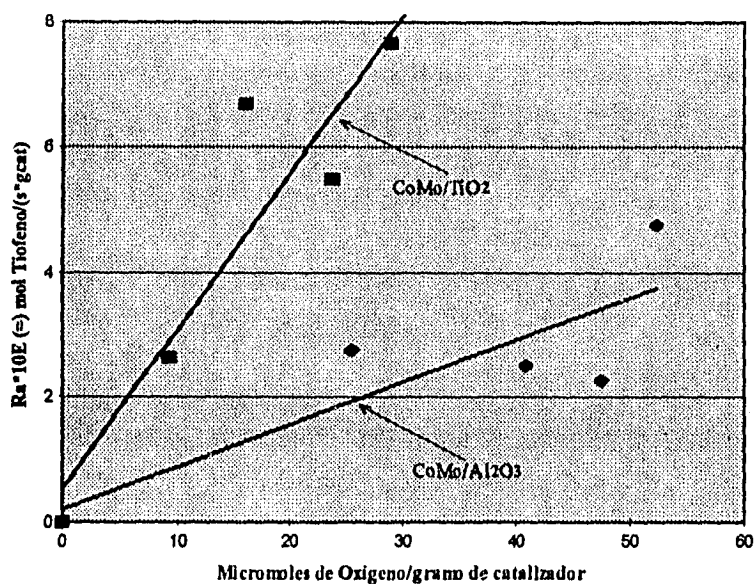


Figura 3.5.1.1 Serie de Catalizadores CoMo/ γ -Al₂O₃ y CoMo/TiO₂ modificados con flúor: Actividad de reacción de HDS de tiofeno vs. la Cantidad de O₂ quimisorbido

3.5.1.2. QUIMISORCIÓN DE NO

En las tablas 3.5.1.2.a y 3.5.1.2.b se muestran los resultados de actividad catalítica para la reacción de HDS de tiofeno y la cantidad de NO quimisorbido por los catalizadores CoMo/ γ -Al₂O₃ y CoMo/TiO₂ respectivamente. En la figura 3.5.1.2 se muestra una gráfica de actividad de la reacción de HDS de tiofeno vs. la cantidad de gas quimisorbido para ambas series de catalizadores.

%F (en peso)	Ra*10E6 (mol Tio / s g cat)	NO Quimisorbido (μ mol NO / g cat)
0.0	2.75	41.2737
0.2	2.5	72.9478
0.8	4.75	112.4428
2.0	2.25	67.8997

Tabla 3.5.1.2.a Resultados de Quimisorción de NO en la serie: CoMo/ γ -Al₂O₃ modificados con flúor

%F (en peso)	Ra*10E6 (mol Tio / s g cat)	NO Quimisorbido (μ mol NO / g cat)
0.0	2.62	21.7164
0.2	5.48	49.0503
0.8	7.66	66.4881
2.0	6.59	31.5241

Tabla 3.5.1.2.b Resultados de Quimisorción NO en la serie: CoMo/TiO₂ modificados con flúor

En la figura 3.5.1.2 observamos que al igual que para los catalizadores quimisorbidos con oxígeno para esta reacción existe una buena correlación entre los catalizadores soportados en alúmina, similarmente los catalizadores soportados en titania muestran una correlación pero menor entre ellos mismos. Se nota en la gráficas que la línea que representa los catalizadores soportados en alúmina tienen una pendiente menor que la línea de los catalizadores soportados en titania, lo cual implica que la actividad por micromol de gas activo quimisorbido en los catalizadores soportados en titania es mayor que los soportados en alúmina.

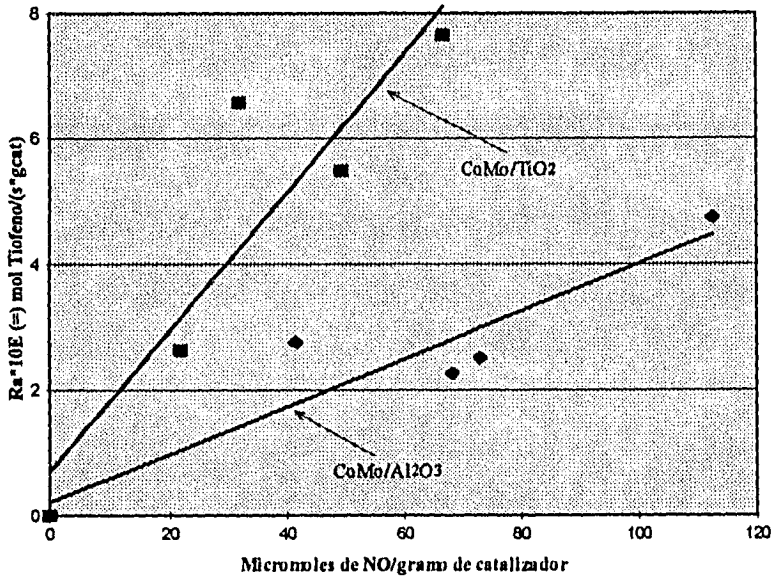


Figura 3.5.1.2 Serie de Catalizadores $CoMo/\gamma-Al_2O_3$ y $CoMo/TiO_2$ modificados con flúor:
 Actividad de reacción de HDS de tiofeno vs. Cantidad de NO quimisorbido

3.5.2. REACCIÓN DE HYD DE CICLOHEXENO

3.5.2.1. QUIMISORCIÓN DE OXÍGENO

En las tablas 3.5.2.1.a y 3.5.2.1.b se muestran los resultados de actividad catalítica para la reacción de HYD de ciclohexeno y la cantidad de oxígeno quimisorbido por los catalizadores CoMo/ γ -Al₂O₃ y CoMo/TiO₂ respectivamente. En la figura 3.5.2.1 se muestra una gráfica de actividad de la reacción de HYD de ciclohexeno vs. la cantidad de gas quimisorbido para ambas series de catalizadores.

%F (en peso)	Ra*10E6 (mol CE / s g cat)	O ₂ Quimisorbido (μ mol O ₂ / g cat)
0.0	1.48	25.5373
0.2	1.22	40.8387
0.8	1.12	52.4251
2.0	1.05	47.5569

Tabla 3.5.2.1.a Resultados de Quimisorción de O₂ en la serie: CoMo/ γ -Al₂O₃ modificados con flúor

%F (en peso)	Ra*10E6 (mol CE / s g cat)	O ₂ Quimisorbido (μ mol O ₂ / g cat)
0.0	2.0	9.3994
0.2	3.75	23.8101
0.8	4.8	29.0732
2.0	2.2	16.2224

Tabla 3.5.2.1.b Resultados de Quimisorción de O₂ en la serie: CoMo/TiO₂ modificados con flúor

Observamos en la figura 3.5.2.1 que existe una buena correlación para los catalizadores soportados en titania al igual que los catalizadores soportados en alúmina. La línea que representa los catalizadores soportados en alúmina muestra una pendiente distinta a la línea que representa los catalizadores soportados en titania, volvemos a notar que la actividad por micromol de gas activo quimisorbido es mayor en los catalizadores soportados en titania que los soportados en alúmina, la línea con menor pendiente indica que los catalizadores tienen una cantidad de sitios mayor pero que éstos son muy poco activos.

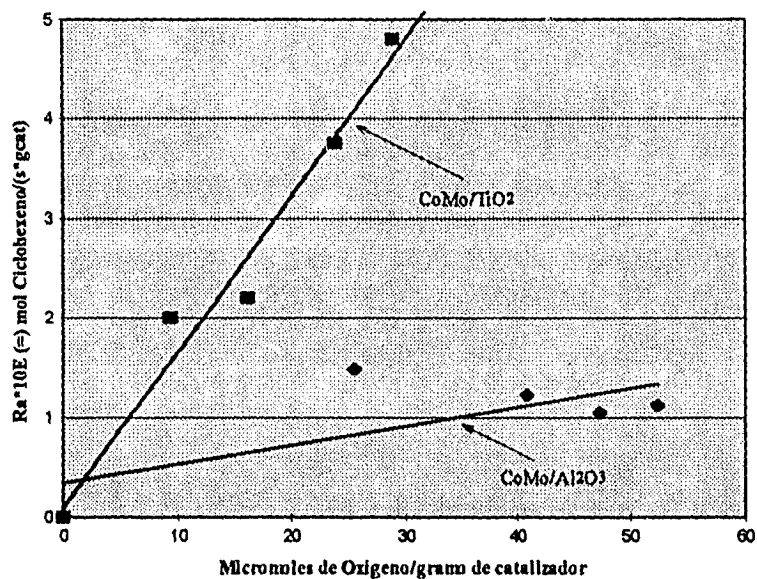


Figura 3.5.2.1 Serie de Catalizadores CoMo/ γ -Al₂O₃ y CoMo/TiO₂ modificados con flúor: Actividad de reacción de HYD vs, la Cantidad de O₂ quimisorbido

3.5.2.2. QUIMISORCIÓN DE NO

En las tablas 3.5.2.2.a y 3.5.2.2.b se muestran los resultados de actividad catalítica para la reacción de HYD de ciclohexeno y la cantidad de NO quimisorbido por los catalizadores CoMo/ γ -Al₂O₃ y CoMo/TiO₂ respectivamente. En la figura 3.5.2.2 se muestra una gráfica de actividad de la reacción de HYD de ciclohexeno vs. la cantidad de gas quimisorbido para ambas series de catalizadores. Al igual que los catalizadores quimisorbidos con oxígeno observamos que existe una buena correlación para los catalizadores soportados en titanía al igual que los catalizadores soportados en alúmina y su análisis de resultados es el mismo.

%F (en peso)	Ra*10E6 (mol CE / s g cat)	NO Quimisorbido (μ mol NO / g cat)
0.0	1.48	41.2737
0.2	1.22	72.9478
0.8	1.12	112.4428
2.0	1.05	67.8997

Tabla 3.5.2.2.a Resultados de Quimisorción de NO en la serie: CoMo/ γ -Al₂O₃ modificados con flúor

%F (en peso)	Ra*10E6 (mol CE / s g cat)	NO Quimisorbido (μ mol NO / g cat)
0.0	2.0	21.7164
0.2	3.75	49.0503
0.8	4.8	66.4881
2.0	2.2	31.5241

Tabla 3.5.2.2.b Resultados de Quimisorción de NO en la serie: CoMo/TiO₂ modificados con flúor

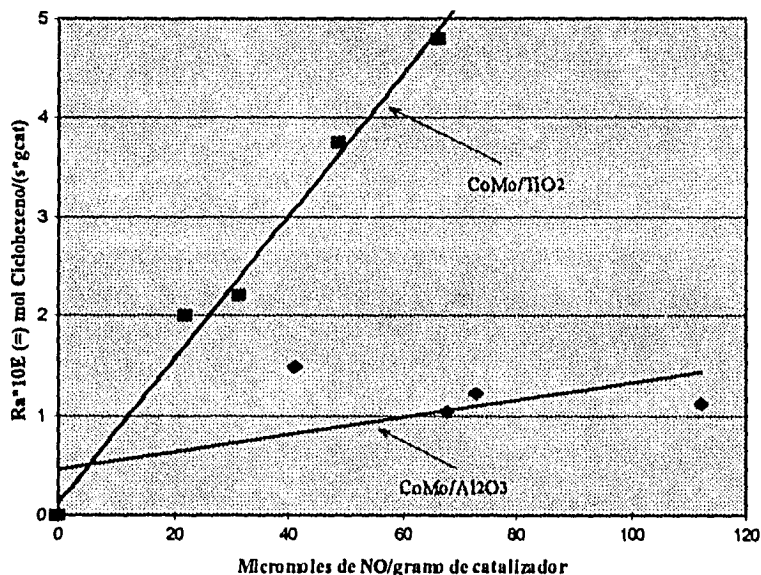


Figura 3.5.2.2 Serie de Catalizadores CoMo/ γ -Al₂O₃ y CoMo/TiO₂ modificados con flúor: Actividad de reacción de HYD vs. la Cantidad de NO quimisorbido

3.5.3. ESTUDIO DEL EFECTO DEL FLÚOR EN EL SOPORTE

Tomando en cuenta lo anterior vamos a ver el efecto del aditivo tomando en cuenta la quimisorción de moléculas sonda. Los resultados de quimisorción de oxígeno y NO se encuentran graficadas vs. la cantidad de flúor contenida en los catalizadores en las figuras 3.5.3.1.a y 3.5.3.1.b para los catalizadores CoMo modificados con flúor soportados en titania y en alúmina para la reacción de HDS y 3.5.3.2.a y 3.5.3.2.b para los catalizadores CoMo modificados con flúor soportados en titania y en alúmina para la reacción de HYD.

Sabemos que la quimisorción está relacionada con la dispersión de la fase activa de un catalizador⁵, por lo tanto la presencia de un máximo en la cantidad de gas activo quimisorbido en los catalizadores CoMo soportados en γ -alúmina y CoMo soportado en titania ambos con 0.8 %F indica una mejor dispersión para estos catalizadores con dicho contenido de flúor. Los resultados obtenidos señalan las diferencias existentes entre las dos reacciones de hidrotratamiento estudiadas (HYD, HDS). Observamos en las figuras 3.5.3.1.a

⁵ R. Prins R., V. H. J. de Beer, G. A. Somorjai, Catal. Rev.-Sci. Eng., 31(1&2), 1(1989)

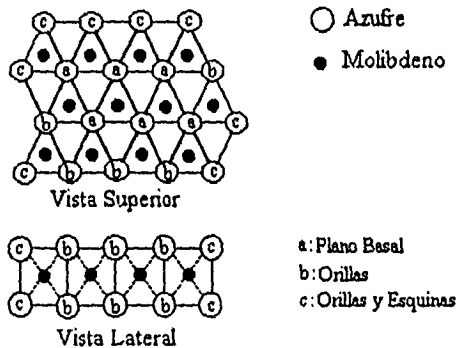
y 3.5.3.1.b que para la reacción de HDS tenemos un máximo de actividad catalítica para los catalizadores que tienen una dispersión mayor, es decir, los que contienen 0.8 %F. Mientras que para la reacción de HYD, que se presenta en las figuras 3.5.3.2.a y 3.5.3.2.b se tiene una máxima actividad con los catalizadores que poseen una menor dispersión (catalizadores con un contenido de 0.0 %F) para ambos catalizadores.

Lo anterior puede explicarse considerando que los sitios en donde ocurren ambas reacciones son diferentes: particularmente para la reacción de HDS los sitios en los cuales se lleva a cabo la reacción son los sitios de las esquinas del cristal de MoS₂ y para la reacción de HYD los sitios de las orillas^{6,7}. Entonces una buena dispersión del cristal de MoS₂ tiene como consecuencia cristales más pequeños, donde tenemos una mayor cantidad de sitios para la reacción de HDS. Desde luego otra posibilidad es el apilamiento de los cristales de MoS₂ que puede ser un factor importante en las diferencia de actividades en ambas reacciones.

Como sabemos la quimisorción se lleva a cabo en los sitios de las orillas del cristal de MoS₂ por lo que no se debe de suponer que los catalizadores con una mayor dispersión nos den resultados de actividad mayor; sino que tenemos que tomar en cuenta de la reacción con la que se está trabajando.

En la siguiente figura tenemos un esquema del cristal de MoS₂ en el que podemos observar los diferentes sitios que posee el mismo⁸.

Cristal de Sulfuro de Molibdeno



⁶ Kasztelan S., H. Toulhoat, J. Grimblot, P. Bonnelle, *Applied Cat.*, 13, 127 (1984)

⁷ R. Cuevas, J. Ramírez, T. Bueno, L. Cedeño, P. Castillo, *Simposio Iberoamericano de Catálisis*, Santiago de Chile (1994)

⁸ P. Ratnasamy, S. Sivasanker, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 22(3), 401(1980)

Analizando las figuras 3.5.3.1.a, 3.5.3.1.b, 3.5.3.2.a y 3.5.3.2.b tenemos que existe una diferencia en cuanto a las cantidades de quimisorbidas por cada molécula sonda, esto es porque como se mencionó anteriormente el O₂ y NO se quimisorben con una estequiometría de adsorción distinta, el NO lo hace en forma no disociativa y el O₂ en forma disociativa.

NOTA: Los valores de Ra (velocidad de reacción de HYD y HDS) fueron tomados de CoMo/ γ Al₂O₃ y CoMo/TiO₂ modificados con Flúor.

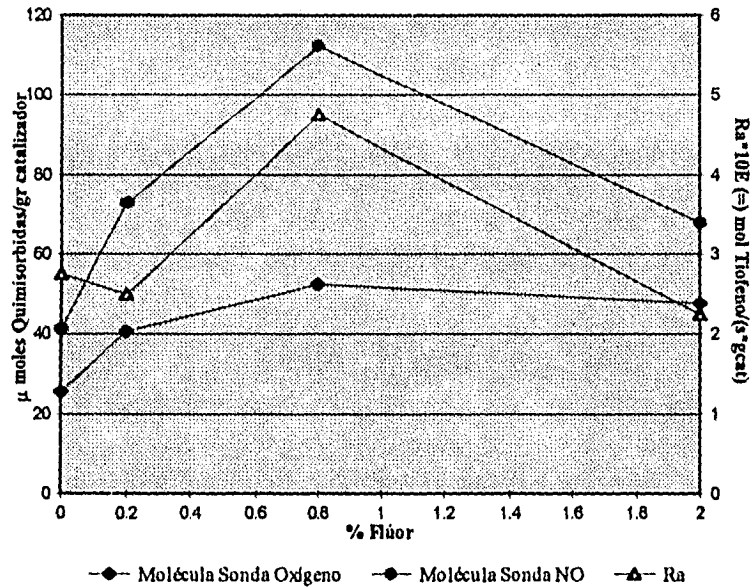


Figura 3.5.3.1.a Catalizador CoMo/Al₂O₃ modificados con flúor:
Cantidad de gas quimisorbido vs.cantidad de flúor (Reacción HDS de tiofeno)

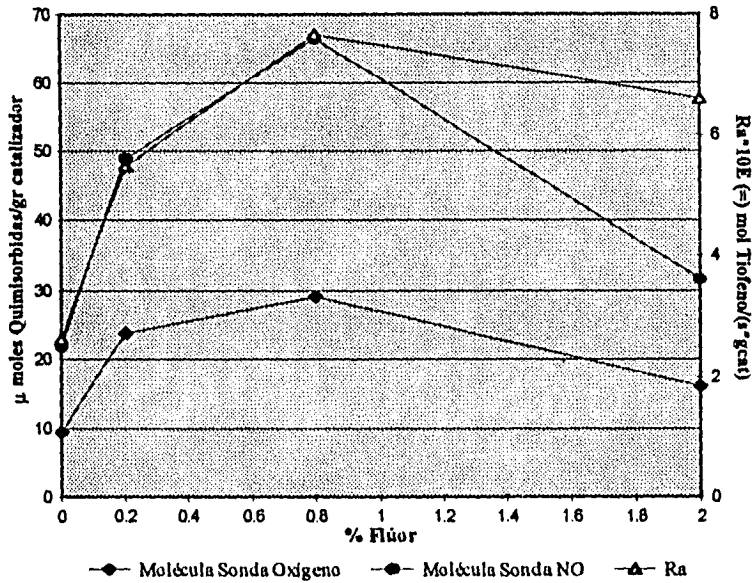


Figura 3.5.3.1.b Catalizador CoMo/TiO₂ modificado con flúor:
Cantidad de gas quimisorbido vs.cantidad de flúor (Reacción HDS de tiofeno)

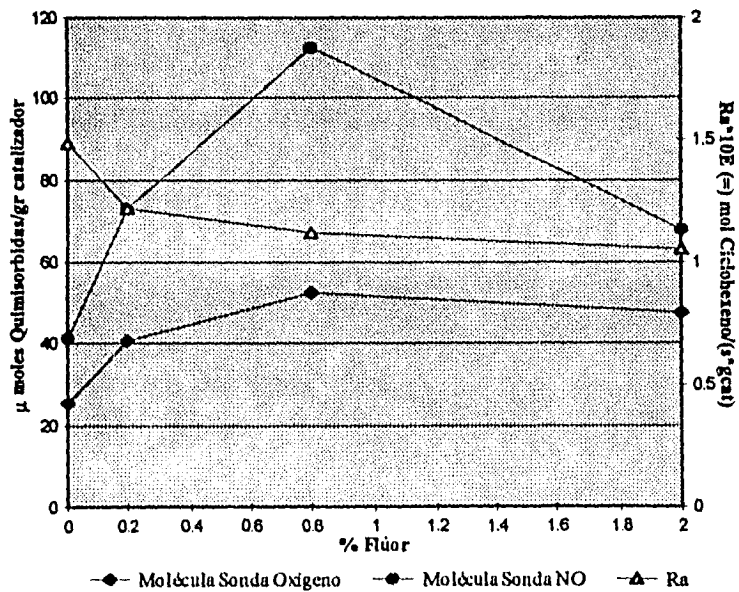


Figura 3.5.3.2.a Catalizador CoMo/Al₂O₃ modificado con flúor:
Cantidad de gas quimisorbido vs.cantidad de flúor (Reacción HYD de ciclohexeno)

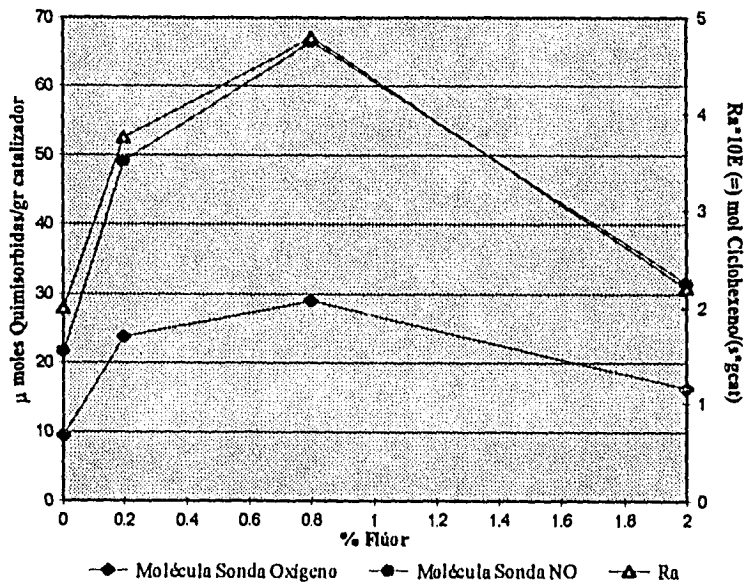


Figura 3.5.3.2.b Catalizador CoMo/TiO₂ modificado con flúor:
Cantidad de gas quimisorbido vs.cantidad de flúor (Reacción HYD de ciclohexeno)

3.6 MODELO GEOMÉTRICO DE KASZTELAN Y LOS RESULTADOS DE QUIMISORCIÓN DE NO PARA LOS CATALIZADORES COMO/TIO₂-%F

Considerando que un catalizador de MoS₂ soportado está compuesto de N slabs solo de MoS₂ de tamaño promedio por gramo de soporte. Un solo slab se supone tiene Mx sitios activos para una reacción dada y cada sitio Mx tiene una actividad ax (actividad por sitio):

La actividad de un solo slab es entonces:

$$A_x = a_x \cdot M_x$$

y la actividad total del catalizador es:

$$A_x = N \cdot a_x \cdot M_x \quad (\text{actividad por gramo de soporte})$$

La carga del metal es: N*Mt (número de átomos de Mo por gramo de soporte) o N*Mt*PM_{Mo} (peso de Mo por gramo de soporte).

La actividad específica es entonces:

$$A_x^s = (a_x / PM_{Mo}) \cdot (M_x / Mt) \quad \dots \text{Ec. 1}$$

donde:

A_x^s = actividad específica de molibdeno (moles convertidas/átomo Mo*seg)

Mt = Molibdeno total en el cristal

a_x = actividad por sitio

PM_{Mo} = peso molecular del molibdeno (95.94 g / mol)

Mx = número de átomos de molibdeno en la posición respectiva

x = o para átomos de Mo en las orillas (HYD)

x = e para átomos de Mo en las esquinas (HDS)

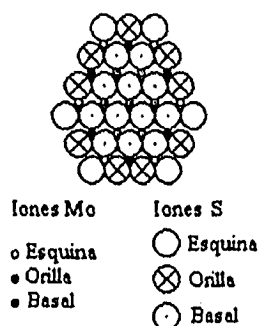
x = b para átomos de Mo basales

x = edge para átomos de Mo en las orillas más los de las esquinas

Considerando que todos los catalizadores fueron sulfurados a las mismas condiciones, podemos suponer que a_x es la misma para todos. Entonces el cociente de a_x / PM_{Mo} es una constante, obteniendo que:

$$A_x^s \propto (M_x / Mt) \quad \dots \text{Ec. 2}$$

El modelo empleado para la descripción de los catalizadores es el propuesto por Kasztelan. De las formas propuestas que pueden adoptar los cristales de sulfuro de molibdeno (MoS_2) se elige la de hexágonos regulares (que es la que se encuentra comunmente en los microcristales de MoS_2)⁴



Cristal de Sulfuro de Molibdeno forma: Hexágono Regular

De éste modelo tenemos:

Tipo de Mo	Fórmula
Mt	$3n^2 - 3n + 1$
Me	6
Mo	$6n - 12$
Mb	$3n^2 - 9n + 7$

donde n = número de átomos de molibdeno en las orillas.

De la ecuación 2 obtenemos la siguiente ecuación:

$$Ax^3 = K (Mx / Mt)$$

donde la constante K es:

$$K = ax / PM_{\text{Mo}}$$

y Mx/Mt se obtienen experimentalmente por quimisorción de NO , la cual puede ser empleada para obtener el tamaño de los cristales de MoS_2 .

Sabemos que el NO se quimisorbe selectivamente en forma de dinitrosilos (especie dimérica) sobre los sitios de las orillas y esquinas de los cristales del catalizador en forma sulfurada y reducida⁹, es decir, se adsorben en promedio 2 NO por átomo de Mo .

⁹József Valyon, W. Keith Hall, J. Catalysis, 85, 277 (1984)

Empleando el modelo de Kasztelan tenemos que todos los molibdenos susceptibles de titulación están dados por la fórmula:

$$\text{Medge} / \text{Mt} = (6n-6) / (3n^2 - 3n + 1)$$

donde:

Medge son los sitios titulados por NO (orillas más esquinas)

$$\text{Medge} = \text{Me} + \text{Mo} = 6n - 12 + 6 = 6n - 6$$

Mt es el molibdeno total que se soportó en el catalizador

Lo cual equivale a suponer que todos los microcristales de MoS_2 son del mismo tamaño.

En la tabla 3.6 se muestran los resultados obtenidos mediante el modelo de Kasztelan y los obtenidos por la técnica de quimisorción de moléculas sonda para los catalizadores CoMo/TiO_2 -%F con los siguientes contenidos de flúor: 0.0, 0.8 y 2.0

% F	Modelo Kasztelan Medge / Mt	Quimisorción de NO Medge / Mt
0.0	0.36	0.00900
0.8	0.45	0.01815
2.0	0.41	0.00825

Tabla 3.6

Para los valores de Medge/Mt obtenidos por quimisorción calculamos los valores de n, con los valores de n calculamos los valores de Me/Mt (sitios donde ocurre la reacción de HDS) y Mo/Mt (sitios donde se lleva a cabo la reacción de HYD) los resultados obtenidos se presentan en la siguiente tabla. En el anexo III se detalla el cálculo de n, Me/Mt y Mo/Mt.

% F	n	Medge/Mt	Me / Mt*10E5	Mo / Mt*10E3
0.0	222	0.00900	4.076	8.968
0.8	110	0.01815	16.801	18.01
2.0	242	0.00825	3.429	8.230

donde n = número de átomos de molibdeno en las orillas

3.7 COMPARACIÓN MICROSCOPIA HREM - QUIMISORCIÓN DE NO

Empleando la técnica de Microscopía HREM podemos obtener información acerca de la dispersión que se tiene en un catalizador al igual que la quimisorción, ambas son los límites inferior y superior, respectivamente, en cuanto a dispersión pero son técnicas complementarias en la caracterización de catalizadores.

Comparando los resultados obtenidos por Microscopía electrónica (HREM)¹⁰ y los obtenidos por quimisorción de NO de los mismos catalizadores:

% F	L (Å) Microscopía	L (Å) Quimisorción NO
0.0	3.2	350.00
0.8	2.5	173.55
2.0	2.8	381.81

Como se esperaba el tamaño de los cristales obtenido por quimisorción de NO es mayor que el obtenido por microscopía electrónica; entre las causas que pueden ser tenemos:

* los cálculos empleados en microscopía¹¹ representan mediciones más directas del cristal de MoS₂

* el número de capas de los microcristales de MoS₂ no es la misma, los cuales si bien son bidimensionales presentan un cierto número de capas, los cuales no son titulados como si únicamente se tuviera uno solo.

Salvo estas dos consideraciones se podría tratar de evaluar α_x y ver si la presencia del flúor tiene influencia sobre ella.

$$\alpha_x = Ax^s (Mx / Mi) PM_{Mo}$$

¹⁰ Cuevas García R., "Catalizadores de CoMo/TiO₂ y CoMo/Al₂O₃ modificados con Fluor", TESIS Maestría Facultad de Química, U.N.A.M. (1993)

¹¹ R. Cuevas, J. Ramírez, T. Bueno, L. Cedeño, P. Castillo, 3rd. International Workshop on Heterogeneous Catalysis (1994)

En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos para a_x para las reacciones de HYD y HDS (en el anexo III se detalla la secuencia de cálculo para obtener: Longitud del cristal de MoS_2 y a_x).

<i>HDS de Tiofeno</i>			
% F	Me/Mt*10E5	Ra*10E6 mol tiofeno/(s*gcat)	a_x *10E29
0.0	4.076E-5	2.62E-6	7.31E-29
0.8	16.80E-5	7.66E-6	88.2E-29
2.0	3.429E-5	6.59E-6	15.5E-29

<i>HYD de Ciclohexeno</i>			
% F	Mo/Mt*10E3	Ra*10E6 mol ciclohexeno/(s*gcat)	a_x *10E26
0.0	8.968E-3	2.0E-6	1.22E-26
0.8	18.01E-3	4.8E-6	5.92E-26
2.0	8.23E-3	2.2E-6	1.24E-26

De las tablas anteriores observamos que a_x cambia, lo cual indica que la calidad de los sitios está cambiando, esto debido a la presencia del promotor ya que como se indica en la referencia 3 el promotor está más cerca de la superficie de los microcristales de molibdeno; lo cual mejora la calidad de los sitios activos.

CONCLUSIONES

* El objetivo fundamental de este trabajo se llevó a cabo: se implementó la técnica de quimisorción dinámica (por pulsos) de Moléculas Sonda.

* La quimisorción dinámica por pulsos es una técnica empleada constantemente debido a la utilidad demostrada para la caracterización química de catalizadores en general y en especial los catalizadores de hidrotreatmento sulfurados. Una ventaja de emplear la técnica de quimisorción es el bajo precio del equipo y el bajo costo por análisis. Una ventaja primordial es que la quimisorción involucra únicamente la capa superficial (monocapa), lugar donde se llevan a cabo las reacciones.

* Se encontró la zona de comportamiento lineal del equipo para ambas moléculas sonda, se concluye que la cantidad mínima necesaria para catalizadores soportados en γ - Al_2O_3 es de 0.15 gramos, mientras que para catalizadores soportados en TiO_2 se recomienda usar una cantidad de 0.35 gramos de muestra.

* Para los catalizadores de Mo encontramos que la monocapa de metal activo sobre los soportes de TiO_2 y de Al_2O_3 se obtiene al impregnar una cantidad equivalente a 1.4 átomos Mo/nm^2 , valor que se aproxima al reportado por Bachelier et. al. cuyo valor es 1.6 átomos Mo/nm^2 .

* Catalizadores comerciales:

- Comportamiento cualitativo de los agentes sulfhidrantes: elegimos en función de la conversión y la dispersión que proporciona a el catalizador como mejor agente sulfhidrante al n-Butilmercaptano. Y como mejor catalizador al IMP-DSD-5E(+) por que nos proporciona una conversión mayor a diferencia del IMP-DSD-3(+)

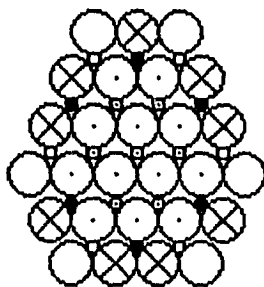
* Catalizadores CoMo soportados modificados con flúor: se encontró una dependencia lineal entre la actividad catalítica de las reacciones de HDS e HYD con la cantidad quimisorbida de molécula sonda por los catalizadores.

* Determinamos la longitud del microcristal de MoS_2 empleando los resultados obtenidos por quimisorción dinámica por pulsos. Como se esperaba el tamaño de los microcristales obtenidos por quimisorción de NO es mayor que los obtenidos por HREM debido a que los cálculos empleados en HREM representan mediciones directas del cristal

TESIS SIN PAGINACION

COMPLETA LA INFORMACION

ANEXOS



Iones Mo

○ Esquina

● Orilla

○ Basal

Iones S

○ Esquina

⊗ Orilla

○ Basal



ANEXO I

CÁLCULOS REALIZADOS EN LA PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Se prepararon dos series de catalizadores de Mo, con diferentes cargas del mismo, (0.7, 1.4, 2.8, 4.2, 5.6 y 8.4 átomos Mo/nm²), una de ellas soportada en γ -alúmina y la otra soportada en titanía.

Es conveniente para los cálculos encontrar un factor común que exprese: g HMA * (nm²/átomo Mo).

Para obtener dicho factor realizamos los siguientes cálculos, para preparar 1 gramo de cada catalizador, con los datos que se nos proporcionan:

SOPORTE: Alúmina

γ -Alúmina Girdler T-126

*área superficial 188 m²/g_{soporte}

*volumen de poros 0.39 ml/g_{soporte}

METAL BASE: Molibdeno

Heptamolibdato de amonio (HMA): (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O

(marca MERK grado RA)

*Peso Molecular = 1235.86 g/g mol

$$\left| \frac{1235.86 \text{ g HMA}}{1 \text{ mol HMA}} \right| \cdot \left| \frac{1 \text{ mol HMA}}{6.023 \text{ E}23 \text{ moléculas HMA}} \right| \cdot \left| \frac{1 \text{ molécula HMA}}{7 \text{ átomos Mo}} \right| \cdot \left| \frac{188 \text{ m}^2}{\text{g} \dots \dots} \right| \cdot \left| \frac{1 \text{ nm}^2}{1 \text{ E}-18 \text{ m}^2} \right| \cdot \left| \text{g} \dots \dots \right| = 0.0551 \frac{\text{g}_{\text{HMA}} \text{ nm}^2}{\text{átomos Mo}}$$

La cantidad de sal impregnante requerida para cada carga de Mo para preparar el catalizador sobre 1 gr de soporte se obtiene de la siguiente manera:

$$\left| X \frac{\text{átomos Mo}}{\text{nm}^2} \right| \cdot \left| 0.0551 \frac{\text{g}_{\text{HMA}} \text{ nm}^2}{\text{átomos Mo}} \right| = \text{g}_{\text{HMA}}$$

donde: X = 0.7, 1.4, 2.8, 4.2, 5.6 y 8.4

Volumen de impregnación = (0.39 ml/g_{soporte}) (1 g_{soporte}) = 0.39 ml

Para obtenerlos se requiere entonces una concentración en la solución de:

$$\left| \frac{g_{HMA}}{0.39 \text{ ml}} \right| * \left| \frac{1000 \text{ ml}}{l} \right| * \left| \frac{1 \text{ mol}}{1235.86 g_{HMA}} \right| = \frac{\text{mol}}{l}$$

En la tabla AI.1 se muestra la cantidad de HMA y la concentración requerida de la misma para preparar la serie de catalizadores Mo(X)/ γ -Al₂O₃ (donde x = carga de Mo).

Serie Mo(X)/ γ -Al₂O₃

Carga de Mo (átomos Mo/nm ²)	Cantidad de sal de HMA (micromoles de HMA)	Concentración de la solución (mol de HMA/litro)
0.7	31.209	0.08002
1.4	62.418	0.16004
2.8	124.83	0.32007
4.2	187.25	0.48012
5.6	249.67	0.64017
8.4	374.50	0.96025

Tabla AI.1

Para la serie soportada en titania se hicieron los mismos cálculos para obtener el factor común:

SOPORTE: Titania

Titania Degussa P.25

*área superficial 50 m²/g_{soporte}

*volumen de poros 0.60 ml/g_{soporte}

METAL BASE: Molibdeno

Heptamolibdato de amonio (HMA): (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O

(marca MERK grado RA)

*Peso Molecular = 1235.86 g/g mol

$$\left| \frac{1235.86 \text{ g HMA}}{1 \text{ mol HMA}} \right| * \left| \frac{1 \text{ mol HMA}}{6.023 \text{ E}23 \text{ moléculas HMA}} \right| * \left| \frac{1 \text{ molécula HMA}}{7 \text{ átomos Mo}} \right| * \left| \frac{50 \text{ m}^2}{\text{g}_{\text{soporte}}} \right| * \left| \frac{1 \text{ nm}^2}{1 \text{ E}-18 \text{ m}^2} \right| * \left| \text{g}_{\text{soporte}} \right| = 0.01465 \frac{g_{HMA} \text{ nm}^2}{\text{átomos Mo}}$$

La cantidad de sal requerida para cada carga de Mo es:

$$\left| X \frac{\text{átomos Mo}}{\text{nm}^2} \right| * \left| 0.01465 \frac{\text{g}_{\text{HMA}} \text{ nm}^2}{\text{átomos Mo}} \right| = \text{g}_{\text{HMA}}$$

donde: X= 0.7, 1.4, 2.8, 4.2, 5.6 y 8.4

Volumen de impregnación = (0.60 ml/g_{soporte}) (1 g_{soporte}) = 0.60 ml

La concentración de la solución para cada X se obtiene de la siguiente manera:

$$\left| \frac{\text{g}_{\text{HMA}}}{0.60 \text{ ml}} \right| * \left| \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ l}} \right| * \left| \frac{1 \text{ mol}}{1235.86 \text{ g}_{\text{HMA}}} \right| = \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

En la tabla AI.2 se muestra la cantidad de HMA y la concentración requerida de la misma para preparar la serie de catalizadores Mo(X)/TiO₂ (donde x = carga de Mo).

Serie Mo(X)/TiO₂

Carga de Mo (átomos Mo/nm ²)	Cantidad de sal de HMA (micromoles de HMA)	Concentración de la solución (mol/litro de HMA)
0.7	8.2978	0.01383
1.4	16.5950	0.02765
2.8	33.1910	0.05531
4.2	49.7870	0.08297
5.6	66.3830	0.11063
8.4	99.5740	0.16595

Tabla AI.2

Para el catalizador adicional: Ni(0.3)Mo(2.8)/ γ -Al₂O₃ se necesitaron preparar las siguientes soluciones para preparar 20 gramos del mismo.

SOPORTE: Alúmina

γ -Alúmina Girdler T-126

*área superficial 188 m²/g_{sopORTE}

*volumen de poros 0.39 ml/g_{sopORTE}

METAL BASE: Molibdeno

Heptamolibdato de amonio (HMA): (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O

(marca MERK grado RA)

*Peso Molecular = 1235.86 g/g mol

*Concentración=2.8 átomos Mo/nm²

METAL PROMOTOR: Níquel

Nitrato de Níquel Ni(NO₃)₂·6H₂O

(marca Aldrich grado RA)

*Peso Molecular = 290.82 g/g mol

*Relación Atómica Ni/(Ni + Mo) = 0.3

$$\left| \frac{1235.86 \text{ g HMA}}{1 \text{ mol HMA}} \right| * \left| \frac{1 \text{ mol HMA}}{6.023\text{E}23 \text{ moléculas HMA}} \right| * \left| \frac{1 \text{ molécula HMA}}{7 \text{ átomos Mo}} \right| * \left| \frac{188 \text{ m}^2}{\text{g}_{\text{sopORTE}}} \right| * \left| \frac{1 \text{ nm}^2}{1\text{E}-18 \text{ m}^2} \right| * \left| \frac{2.8 \text{ átomos Mo}}{\text{nm}^2} \right| * |20 \text{ g}_{\text{sopORTE}}| = 3.0860 \text{ g}_{\text{HMA}}$$

$$\text{Volumen de impregnación} = (0.39 \text{ ml/g}_{\text{sopORTE}}) (20 \text{ g}_{\text{sopORTE}}) = 7.80 \text{ ml}$$

Concentración de la solución:

$$\left| \frac{3.0860 \text{ g}_{\text{HMA}}}{7.8 \text{ ml}} \right| * \left| \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ l}} \right| * \left| \frac{1 \text{ mol HMA}}{1235.86 \text{ g}_{\text{HMA}}} \right| = 0.3201 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Si en la solución impregnante tenemos:

$$\left| 3.0860 \text{ g}_{\text{HMA}} \right| * \left| \frac{1 \text{ mol HMA}}{1235.86 \text{ g}_{\text{HMA}}} \right| * \left| \frac{7 \text{ mol Mo}}{1 \text{ mol HMA}} \right| = 1.7479 \text{ E-2 mol Mo}$$

Y sabemos que para el promotor se requiere una relación atómica de:

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

$$\text{Ni} = 0.3 (\text{Ni} + \text{Mo}) = 0.3 \text{ Ni} + 0.3 \text{ Mo}$$

$$\text{Ni} - 0.3 \text{ Ni} = 0.3 \text{ Mo}$$

$$0.7 \text{ Ni} = 0.3 \text{ Mo}$$

$$\text{Ni} = (0.3 / 0.7) * \text{Mo} = 0.4286 \text{ Mo}$$

entonces:

$$\text{Ni} = (0.4286) * (1.7479 \text{ E-2 mol Mo}) = 7.4916 \text{ E-3 mol Ni}$$

La cantidad de sal del metal promotor requerida para preparar 20 gramos de soporte se obtiene de la siguiente manera:

$$(7.4916 \text{ E-3 mol Ni}) * (1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2 / 1 \text{ mol Ni}) * (290.82 \text{ g Ni(NO}_3)_2 / 1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2) =$$

$$= 2.1787 \text{ g Ni(NO}_3)_2$$

Con el mismo volumen de impregnación (7.8 ml) obtenemos la concentración de la solución de nitrato de níquel.

$$\left| \frac{2.1787 \text{ g}_{\text{Ni(NO}_3)_2}}{7.8 \text{ ml}} \right| * \left| \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ l}} \right| * \left| \frac{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2}{290.82 \text{ g}_{\text{Ni(NO}_3)_2}} \right| = 0.9604 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

ANEXO II

*CÁLCULOS REALIZADOS PARA OBTENERE LA CANTIDAD DE GAS (MOLECULA SONDA)
QUIMISORBIDO POR UN CATALIZADOR*

El registro completo de resultados debe ser como el que se da en la figura AII.1. y la tabla AII.1.1 (los cuales corresponden al catalizador CoMo/TiO₂- 0.8 F)

Los siguientes resultados pertenecen a la quimisorción de oxígeno sobre el catalizador CoMo/TiO₂ - 0.8 F; éstos fueron obtenidos empleando un loop con 53 µl (0.053 ml) de volumen de gas activo.

El peso de la muestra del catalizador fué: 0.3153 gramos

Dicho catalizador fué primero activado con una corriente de mezcla H₂/H₂S con un flujo de 20 cm³/min. a 400°C durante 4 horas. Después fué enfriado a una temperatura de un baño de una mezcla de hielo-agua con una corriente de Helio. Los pulsos de oxígeno fueron hechos en intervalos de aproximadamente 5 minutos. Las pruebas se llevaron a cabo con los botones REL. COND. , X10, - presionados.

La temperatura ambiente fué: 25.0 °C

La presión barométrica fué: 588 mm Hg

Después de la inyección número 24 todas las lecturas continuaron siendo las mismas (lo cual indica que el oxígeno ya no se quimisorbió sobre el catalizador); dicha lectura dada por el display (0.279) indica que el área del pico corresponde al volumen del loop y así definimos un factor de calibración "K", éste factor indica la máxima cantidad que adsorbió el catalizador; el factor K es diferente para cada catalizador debido a que la última lectura varía de catalizador a catalizador. Con este factor podemos saber para cada pulso el volumen real de gas activo quimisorbido.

$$K = \text{Volumen loop (ml)}/\text{Ultima lectura}$$

El valor de K para esta prueba es:

$$K = 0.053 \text{ ml} / 0.279 = 0.18996416$$

El volumen de oxígeno quimisorbido para cada pulso es calculado a partir de las lecturas individuales obtenidas durante la prueba de quimisorción y el factor K. El valor del producto Lectura*K varía de cero a el volumen del loop (en este caso 0.053 ml) dependiendo de la lectura.

$$\text{Vol. quimisorbido} = \text{Vol. loop (ml)} - (\text{Lectura} * K)$$

El volumen total de oxígeno quimisorbido por el catalizador se obtiene sumando el volumen quimisorbido en cada pulso:

$$\text{Vol. Total} = \sum_{i=1}^n \text{Vol. quimisorbido.}$$

donde: i, n= número de pulso.

$$\text{Vol. Total} = 0.2898853 \text{ cc Oxígeno}$$

El volumen total de oxígeno quimisorbido a condiciones ambiente lo tenemos que convertir a condiciones normales de presión y temperatura (760 mm Hg y 273.15 °K):

$$T P N = \text{Vol. Total} * (273.15 \text{ °K} / T_{\text{ambiente}} \text{ °K}) * (P_{\text{barométrica}} \text{ mm Hg} / 760 \text{ mm Hg})$$

$$T P N = 0.2898853 \text{ cc } O_2 * (273.15 \text{ K} / 298.15 \text{ K}) * (588 \text{ mm Hg} / 760 \text{ mm Hg})$$

$$T P N = 0.20547374 \text{ cc } O_2$$

Sabemos que 1 mol de gas ideal a condiciones normales (760 mm Hg y 273.15 °K) ocupa un volumen de 22.414 litros (22,414 cc). Teniendo este dato convertimos el volumen de oxígeno quimisorbido que se encuentra a condiciones normales a moles de oxígeno.

$$\text{Moles Oxígeno} = T P N / (22414 \text{ cc/mol})$$

$$\text{Moles Oxígeno} = 0.20547374 \text{ cc } O_2 / (22414 \text{ cc/mol}) = 9.1672 \text{ E-06 moles } O_2$$

Lo que nosotros requerimos saber es la cantidad de oxígeno que se quimisorbe por gramo de catalizador para lo cual realizamos el siguiente cálculo:

$$\text{Moles Oxígeno/Peso catalizador} = \text{O}_2 \text{ quimisorbido}$$

$$\text{Gas quimisorbido} = 9.1672 \text{ E-06 mol O}_2 / 0.3153 \text{ g} = 2.9075 \text{ E-05 mol O}_2/\text{gcat}$$

Estos son los cálculos que se necesitan hacer para conocer la cantidad de gas quimisorbido (O₂, NO) por gramo de catalizador empleado.

Se realizan los mismos cálculos para cualquier molécula sonda empleada en la quimisorción.

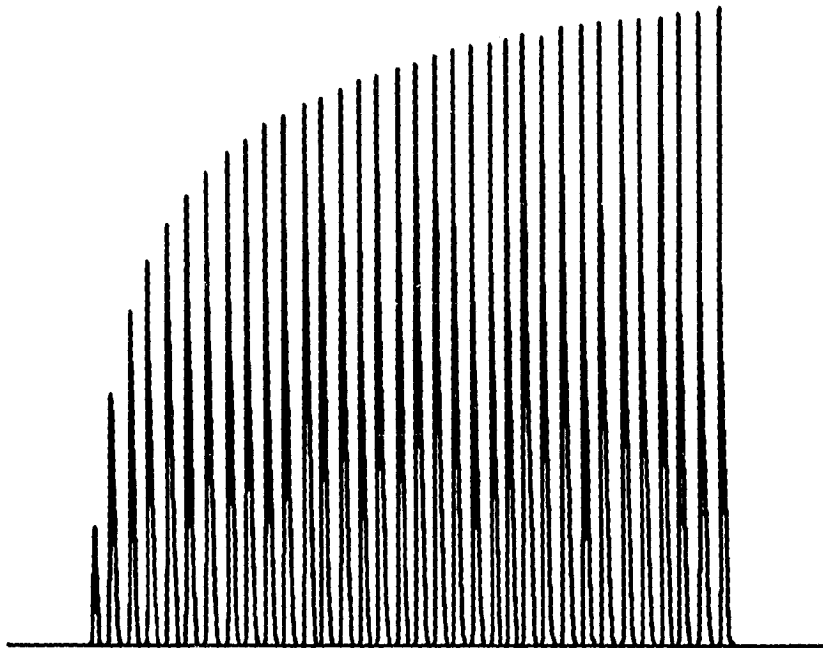


Figura AII.1. Quimisorción típica sobre un catalizador

ANEXO II

Catalizador:	CoMo/TiO ₂ 0.8 F	
Agente Sulhidrante:	H ₂ /H ₂ S	
Gramos de Catalizador=	0.3153 g	
Presión Atmosférica=	588 mm Hg	K= 0.18996416
Temperatura Ambiente=	25 °C	
Flujo de Acarreador=	14	
Ultima Lectura=	0.279	
Loop=	0.053 ml (53 microlitros)	

Inyección	Lectura	Lectura*K	Vol. Quim.	Total CC Oxígeno
1	0	0	0.0530	0.0530
2	0.010	0.0019	0.0511	0.1041
3	0.041	0.0078	0.0452	0.1493
4	0.115	0.0218	0.0312	0.1805
5	0.159	0.0302	0.0228	0.2033
6	0.182	0.0346	0.0184	0.2217
7	0.200	0.0380	0.0150	0.2367
8	0.213	0.0405	0.0125	0.2492
9	0.221	0.0420	0.0110	0.2603
10	0.242	0.0460	0.0070	0.2673
11	0.255	0.0484	0.0046	0.2718
12	0.260	0.0494	0.0036	0.2754
13	0.263	0.0500	0.0030	0.2785
14	0.266	0.0505	0.0025	0.2810
15	0.267	0.0507	0.0023	0.2832
16	0.269	0.0511	0.0019	0.2851
17	0.273	0.0519	0.0011	0.2863
18	0.274	0.0521	0.0009	0.2872
19	0.274	0.0521	0.0009	0.2882
20	0.275	0.0522	0.0008	0.2889
21	0.276	0.0524	0.0006	0.2895
22	0.277	0.0526	0.0004	0.2899
23	0.279	0.0530	0	0.2899
24	0.279	0.0530	0	0.2899
25	0.279	0.0530	0	0.2899
26	0.279	0.0530	0	0.2899
27	0.279	0.0530	0	0.2899
28	0.279	0.0530	0	0.2899
29	0.279	0.0530	0	0.2899
30	0.279	0.0530	0	0.2899

Vol. Total Oxígeno=	0.2898853 cc Oxígeno
T P N =	0.2054737 cc Oxígeno
Moles Oxígeno=	9.167E-06 moles Oxígeno
Oxígeno Quimisorbido=	2.907E-05 mol Oxígeno/g Cat

Tabla AII.1.1 Hoja de cálculo para quimisorción

ANEXO III

DETERMINACIÓN DE LA LONGITUD DEL CRISTAL DE MoS_2 POR QUIMISORCIÓN DE NO

El modelo empleado para la descripción de los catalizadores es el propuesto por Kasztelan. De las formas propuestas que pueden adoptar los cristales de MoS_2 se elige la de hexágonos regulares, que es la que se encuentra comunmente en los microcristales de MoS_2 . De éste modelo tenemos:

Tipo de Mo	Fórmula
Mt	$3n^2 - 3n + 1$
Me	6
Mo	$6n - 12$
Mb	$3n^2 - 9n + 7$

donde:

t= totales

e= átomos de Mo en las esquinas

o= átomos de Mo en las orillas

b= átomos de Mo basales

n = número de átomos de molibdeno en las orillas.

Empleando el modelo de Kasztelan tenemos que todos los molibdenos susceptibles de titulación están dados por la fórmula:

$$\text{Medge} / \text{Mt} = (6n-6) / (3n^2 - 3n + 1) \quad \text{Ecuación 1}$$

donde:

Medge son los sitios titulados por NO (orillas más esquinas)

$$\text{Medge} = \text{Me} + \text{Mo} = 6n - 12 + 6 = 6n - 6$$

Mt es el molibdeno total que se soportó en el catalizador

Medge/Mt se obtiene experimentalmente por quimisorción de NO, la cual puede emplearse para obtener el tamaño de los cristales de MoS_2 .

Sabemos que el NO se quimisorbe selectivamente en forma de dinitrosilos (especie dimérica) sobre los sitios de las orillas y esquinas de los cristales del catalizador en forma sulfurada y reducida¹ es decir, se adsorben en promedio 2 NO por átomo de Mo.

Lo cual equivale a suponer que todos los microcristales de MoS₂ son del mismo tamaño.

Se obtuvieron los siguientes resultados para los catalizadores CoMo/TiO₂ -%F con los siguientes contenidos de flúor: 0.0, 0.8 y 2.0

% F	Quimisorción de NO Medge / Mt
0.0	0.00900
0.8	0.01815
2.0	0.00825

Empleando la ecuación 1 tenemos:

Para: %F= 0.0
Medge/Mt = 0.0090

$$0.0090 = (6n-6) / (3n^2 - 3n + 1)$$

resolviendo la ecuación obtenemos el valor de n = 224

Con el valor de n obtenido y por geometría calculamos la longitud del cristal (longitud S-S = 3.15 Å). En la siguiente tabla se presentan los resultados obtenidos de n y la longitud del cristal.

% F	n	L (Å) Quimisorción NO
0.0	222	350.00
0.8	110	173.55
2.0	242	381.81

¹ József Valyon, W. Keith Hall, J. Catalysis, 85, 277 (1984)

Para los valores de Medge/Mt obtenidos por quimisorción obtuvimos los valores de n , con los cuales calculamos los valores de Me/Mt (sitios donde ocurre la reacción de HDS= $6/(3n^2 - 3n + 1)$) y Mo/Mt (sitios donde se lleva a cabo la reacción de HYD= $6n-12/(3n^2 - 3n + 1)$) los resultados obtenidos se presentan en la siguiente tabla

% F	n	Medge/Mt	Me / Mt *10E5	Mo / Mt *10E3
0.0	222	0.00900	4.076	8.968
0.8	110	0.01815	16.801	18.01
2.0	242	0.00825	3.429	8.230

EVALUACIÓN DE A_x

En el capítulo III (Resultados y su Discusión) se menciona la deducción de la siguiente ecuación:

$$a_x = A_x^s (M_x / M_t) PM_{Mo}$$

recordando que:

A_x^s es la actividad específica de Mo (moles convertidas/átomo Mo*seg)

PM_{Mo} peso molecular del molibdeno (95.94 g/mol)

Nosotros tenemos la actividad de nuestro experimento en las siguientes unidades: moles convertidas/gcat*seg el cual lo tenemos que convertir a las unidades de A_x^s para poder calcular el valor de a_x .

$$A_x^s = Ra * (nm^2 / 2.8 \text{ át. Mo}) * (1 \text{ m}^2 / 1E18 \text{ nm}^2) * (gcat / 50 \text{ m}^2) = (7.1428E-21 \text{ gcat} / \text{át. Mo}) * Ra$$

donde los valores obtenidos se presentan en las tablas correspondientes en el capítulo III.

Los cálculos son los mismos para las reacciones HDS de tiofeno e HYD de ciclohexeno.

ANEXO IV

DETERMINACIÓN DEL ERROR EXPERIMENTAL

Catalizadores Comerciales: IMP-DSD-3(+) e IMP-DSD-5E(+)
 Diseño del Experimento: Factorial 2ⁿ

donde: n = número de factores que se trabajan
 2 = niveles para cada factor

para este experimento n = 2

Factores	Niveles
A= Temperatura de sulfhidración	300 °C , 350 °C
B= LHSV de sulfhidración	6 hr ⁻¹ , 8 hr ⁻¹

La presión y la cantidad del catalizador se mantuvieron constantes.

Desarrollo matemático para el cálculo del error, el desarrollo se hizo para el siguiente catalizador:

Catalizador: IMP-DSD-3(+)
 Agente sulfhidrante: CS₂

En la tabla IV.1. presentamos los resultados de conversión del experimento obtenidos con el diseño factorial 2².

		Temperatura	Temperatura	Total
		300 °C	350 °C	
LHSV	6 hr ⁻¹	2.77 (1)	4.48 a	7.25
LHSV	8 hr ⁻¹	2.92 b	4.95 ab	7.87
Total		5.69	9.43	15.12

Tabla IV.1.

Para el cálculo del error estándar elaboramos una tabla de análisis de varianza. La tabla IV.1.1 es la tabla de análisis de varianza para el catalizador IMP-DSD-3(+) sulfhidrado con CS₂ para el diseño factorial 2².

Fuente de variación	Grados libres	Suma de Cuadrados	Cuadrado Medio
A	1	3.4969	3.4969
B	1	0.0961	0.0961
AB	1	0.0256	0.0256
Total	3	3.6186	

Tabla IV.1.1

Los valores de SC_i (suma de cuadrados de *i*) y CM_i (cuadrado medio de *i*) se obtuvieron de la siguiente manera:

$$SC_A = (2A \cdot 2A) / 4 \quad \text{donde: } 2A = -(1) + a - b + ab$$

$$SC_B = (2B \cdot 2B) / 4 \quad 2B = -(1) - a + b + ab$$

$$SC_{AB} = (2AB \cdot 2AB) / 4 \quad 2AB = (1) - a - b + ab$$

$$CM_A = SC_A / 1$$

$$CM_B = SC_B / 1$$

$$CM_{AB} = SC_{AB} / 1$$

Arreglando los datos experimentales en una sola tabla tenemos:

Temperatura °C	LHSV hr ⁻¹	Conversión %X	Factor 2 ²
300	6	2.77	(1)
350	6	4.48	a
300	8	2.92	b
350	8	4.95	ab

El modelo de regresión para éstos resultados está dado por:

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2$$

donde:

y = conversión

X_1 = A (Temperatura de sulfhidración)

X_2 = B (LHSV de sulfhidración)

Las unidades del diseño están dadas por:

$$X_1 = (\text{Temperatura} - 325) / 25 \quad X_2 = (\text{LHSV} - 7) / 1$$

y la matriz X es

$$X = \begin{array}{c|ccc|} & & X_1 & X_2 & \\ & 1 & -1 & -1 & \\ & 1 & 1 & -1 & \\ & 1 & -1 & 1 & \\ & 1 & 1 & 1 & \end{array}$$

con los coeficientes de regresión:

$$\begin{array}{l} \beta_0 \\ \beta_1 \\ \beta_2 \end{array} = \begin{array}{l} ((1) + a + b + ab) / 4 \\ (-(-1) + a - b + ab) / 4 \\ (-(-1) - a + b + ab) / 4 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \beta_0 \\ \beta_1 \\ \beta_2 \end{array} = \begin{array}{l} 3.78 \\ 0.935 \\ 0.155 \end{array}$$

Entonces la ecuación de regresión de mínimos cuadrados está dada por:

$$y = 3.78 + 0.935 X_1 + 0.155 X_2$$

Se emplearon las cuatro pruebas experimentales en el diseño 2^2 para calcular la ecuación de regresión. El valor $\beta_1 = 0.935$ representa el incremento estimado en la respuesta

(conversión) por cambio de unidad de diseño (7 hr⁻¹) en la temperatura de sulfhidración. El valor $\beta_2 = 0.155$ representa una tasa de cambio similar para el LHSV de sulfhidración.

Pero tenemos que poner la interacción en el modelo de regresión, la cual se contabiliza en modelo de regresión por términos de producto, entonces el modelo con interacción está dado por:

$$y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{12} X_1 X_2$$

con $\beta_0, \beta_1, \beta_2$ igual que antes y:

$$\beta_{12} = ((1) - a - b + ab) / 4 = 0.08$$

Entonces la ecuación de regresión que expresa 2 efectos lineales principales y la interacción es:

$$y = 3.78 + 0.935 X_1 + 0.155 X_2 + 0.08 X_1 X_2$$

CÁLCULO DE LA SIGNIFICANCIA DE LOS EFECTOS:

Consiste en calcular el error estándar de los efectos y se compara con la magnitud de éstos últimos con la de sus errores estándares.

El error estándar de un efecto se calcula con la siguiente ecuación:

$$SE_{\text{efecto}} = (CMAB / 2^{n-2})^{1/2}$$

Para el caso que estamos trabajando:

$$SE_{\text{efecto}} = (0.0256 / 2^{2-2})^{1/2} = 0.16$$

Así los límites de error estándar para las estimaciones del efecto son entonces

$$A : 0.935 \pm 0.16$$

$$B : 0.155 \pm 0.16$$

$$AB : 0.08 \pm 0.16$$

Este análisis indica que A es factor importante, ya que para los intervalos no incluyen el cero.

ANEXO IV

A continuación se presentan los resultados de la ecuación de regresión y los límites del error estándar (SE) para las estimaciones del efecto para cada catalizador y los agentes sulfhidrantes empleados. La secuencia de cálculo seguida es la misma que se realizó para el caso anterior.

Catalizador IMP-DSD-3(+)

Agente sulfhidrante	Ecuación de Regresión	SEefecto
CS ₂	$y = 3.78 + 0.935X_1 + 0.155X_2 + 0.08 X_1X_2$	0.16
n-Butilmercaptano	$y = 4.077 + 0.3075X_1 + 0.0025X_2 - 0.0675X_1X_2$	0.135
DMDS	$y = -0.01586 + 1.88E-4 X_1$	0.085

Catalizador IMP-DSD-5E(+)

Agente sulfhidrante	Ecuación de Regresión	SEefecto
CS ₂	$y = 7.54 + 1.33X_1 + 0.84X_2 - 0.2X_1X_2$	0.4
n-Butilmercaptano	$y = 6.97 + 0.6675X_1 + 0.2625X_2 + 0.2525X_1X_2$	0.505
DMDS	$y = -0.0525 + 3.767E-4 X_1$	0.13

Catalizador: CoMo/TiO₂ - X.XF

$$SE_{efecto} = 0.12$$

Catalizador: CoMo/ γ -Al₂O₃ - X.XF

$$SE_{efecto} = 0.12$$

BIBLIOGRAFIA

- 1) Del Río R., "*Situación actual y potencial de la aplicación de los catalizadores en México*", Bol. Ac. Cat., 10 (1992)
- 2) L. Mosqueira Mondragón, Motoo Yumura, "*Hidrotratamiento catalítico en el mejoramiento de crudos pesados*", ACTAS Simposio Iberoamericano de Catálisis. Segovia, España Vol. 1, 79 (1992)
- 3) Jonh J. Mc. Ketta, "*Hydrotreating*", Encyclopedia of Chemical Processing and Design Vol. 27, 97 (1982)
- 4) Cuevas García R., "*Catalizadores de Hidrotratamiento*" TESIS Lic., FES-C, U.N.A.M. México D. F., (1988)
- 5) Cuevas García R., "*La modificación del soporte en catalizadores de Hidrotratamiento*", Protocolo de Investigación para ingreso al Doctorado, F. Q., U.N.A.M., México D. F. (1995)
- 6) Bernard Delmon, "*Nuevos desafíos técnicos y recientes avances en la catálisis de hidrotratamiento*", ACTAS Simposio Iberoamericano de Catálisis. Segovia, España Vol. 1, I-1 (1992)
- 7) Yeong-Jen Kuo, Bruce J. Tatarchuk, "*Hydrogenation and Hydrodesulfurization over Sulfided Catalysts*", J. Catalysis, 112, 229 (1988)
- 8) Jonh J. Mc. Ketta, "*Desulfurization, Liquids, Petroleum Fractions*", Encyclopedia of Chemical Processing and Design Vol. 15, 216 (1982)
- 9) Martín Schmal, "*Caracterización de Catalizadores*", ACTAS Simposio Iberoamericano de Catálisis. Segovia, España Vol. 1, XI-1 (1992)
- 10) Smith J. M., "*Ingeniería de la Cinética Química*" Compañía Editorial Continental, México D. F. (1991)
- 11) Anderson J. R., Boundart M., "*Catalysis: Science and Technology*", Ser. Catal. Sci. Technol. (1981)
- 12) Sieghard E. Wanke, Peter C. Flynn, "*The Sintering of Supported Metal Catalysts*", Catal. Rev.-Sci. Eng., 12(1), 93 (1975)
- 13) Levine I. N., "*Físico-Química*" Edit. McGraw-Hill, México D. F. (1986)
- 14) A. D. O. Cinneide, J. K. A. Clarke, "*Catalysis on Supported Metal*", Catal. Rev.-Sci. Eng., 7(2), 213 (1972)

-
- 15) Chamizo J. A., Garritz A., "Estructura Atómica" Edit. SITESA, México D. F. (1986)
- 16) Guerasimov Ya, Dreving V., Eriomin E., "Curso de Química-Física" Tomo II Edit. Mir. Moscú (1971)
- 17) M. Brotas de Carvalho, "Adsorción y Cinética", ACTAS Simposio Iberoamericano de Catálisis. Segovia, España Vol. 1, XII-1 (1992)
- 18) Karol J. Mysels, "Advances in Catalysis" Vol. 6 Edit. Academic Press New York (1977)
- 19) S. J. Tauster, T. A. Pecoraro, R. R. Chianelli, "Structure and Properties of Molybdenum Sulfide: Correlation of O_2 Chemisorption with Hydrodesulfurization Activity", J. Catalysis, **63**, 515 (1980)
- 20) E. Delgado, G. A. Fuentes, C. Hermann, G. Kunzmann, H. Knözinger, "Site Characterization on Reduced and on Sulfided Mo/Al_2O_3 Catalysis Adsorption of Probe Molecules", Bull. Soc. Chim. Belg., Vol. **93**(8 & 9), 735 (1984)
- 21) József Valyon, W. Keith Hall, "The Chemisorption of O_2 and NO on Reduced and Sulfided Molybdena-Alumina Catalysts", J. Catalysis, **84**, 216 (1983)
- 22) József Valyon, Roger L. Schneider, W. Keith Hall, "Site Selective Chemisorption on Sulfided Molybdena-Alumina Catalysts", J. Catalysis, **85**, 277 (1984)
- 23) S. J. Tauster, K. L. Riley, "Use of Dynamic Oxygen Chemisorption for the Characterization of Sulfided Cobalt-Molybdena-Alumina Catalysts", J. Catalysis, **67**, 250 (1981)
- 24) William S. Millman, W. Keith Hall, NOTE "Assay of Molybdena-Alumina Catalysts by Oxygen Chemisorption", J. Catalysis, **59**, 311 (1979)
- 25) Travis A. Brodero, Calvin H. Bartholomew, "Characterization of Unsupported Ni-Mo Hydrodesulfurization Catalysts by Oxygen Chemisorption", J. Catalysis, **78**, 253 (1982)
- 26) Instruction Manual Pulse Chemisorb 2700, Micromeritics
- 27) Nan-Yu Topsøe, Henrik Topsøe, "Characterization of the Structures and Active Sites in Sulfided Co-Mo/ Al_2O_3 and Ni-Mo/ Al_2O_3 Catalysts by NO Chemisorption", J. Catalysis, **84**, 386 (1983)
- 28) B. Scheffer, N. J. J. Dekker, P. J. Mangus, J. A. Moulijn, "A Temperature Programmed Reduction Study of Sulfided Co-Mo/ Al_2O_3 Hydrodesulfurization Catalysts", J. Catalysis, **121**, 31 (1990)
-

-
- 29) J. A. Schwarz, B. G. Russell, H. F. Harnsberger, "A Study of Pyridine Adsorbed on Silica-Alumina Catalysts by Combined Infrared Spectroscopy and Temperature Programmed Desorption", *J. Catalysis*, **54**, 303 (1978)
- 30) Benjarm Mahipal Reddy, Komandur V. R. Chary, Varanasi Surya Subrahmanyam, Nabin K. Nag, "Characterization of Sulphided Molybdenum-containing Hydroprocessing Catalysts by Oxygen and Hydrogen Chemisorption", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **81**, 1655 (1985)
- 31) Vrinat M., M. Breysse, S. Fuentes, M. Lacroix, J. Ramirez, "Support Effect and Sulfiding Temperature Influence on Hydrodesulfurization and Hydrogenation Activities of Mo based Catalysts", ACTAS Simposio Iberoamericano de Catálisis. Gto, México 1029 (1988)
- 32) R. Prins, V. H. J. de Beer, G. A. Somorjai, "Structure and Function of the Catalysts and the Promoter in Co-Mo Hydrodesulfurization Catalysts", *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **31(1&2)**, 1 (1989)
- 33) Kasztelan S., H. Toulhoat, J. Grimblot, P. Bonnelle, "A Geometrical Model of Active Phase on Hydrotreating Catalysts", *Applied Cat.*, **13**, 127 (1984)
- 34) P. Ratnasamy, S. Sivasanker, "Structural Chemistry of Co-Mo-Alumina Catalysts", *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **22(3)**, 401 (1980)
- 35) R. Cuevas, J. Ramírez, T. Bueno, L. Cedeño, P. Castillo, "Efecto de la adición de flúor en catalizadores CoMo/ γ -Al₂O₃ sobre las reacciones de HYD e HDS" Simposio Iberoamericano de Catálisis, Santiago de Chile (1994)
- 36) Cuevas García R., "Catalizadores CoMo/ γ -Al₂O₃ y CoMo/TiO₂ modificados con Flúor" TESIS Maestría, Fac. Química, U.N.A.M. México D. F. (1993)
- 37) R. Cuevas, T. Bueno, J. Ramírez, L. Cedeño, P. Castillo, "Effect of fluorine on the activity and selectivity in HDS and HYD reactions over CoMo/TiO₂ Catalysts", 3er. International Workshop on Heterogeneous Catalysis (1993)
- 38) Jean Grimblot, Pierre Dufresne, Leon Gengembre, Jean-Pierre Bonnelle, "The Sulphided state of Hydrodesulphurisation Catalysts Characterized by XPS", *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **90 (12)**, 1261 (1981)
- 39) Gregg S. J., Sing K. S. W., "Adsorption, Surface Area and Porosity" Editorial Academic Press, London (1967)
- 40) Koh-Ichi Segawa, W. Keith Hall, "Site Selective Chemisorptions on Molybdena-Alumina Catalysts", *J. Catalysis*, **77**, 221 (1982)
-

BIBLIOGRAFÍA

- 41) H. C. Liu, L. Yuan, S. W. Weller, "*Specific Surface Area of Reduced Molybdena: O₂ Chemisorption at -78 °C*", *J. Catalysis*, **61**, 282 (1980)
- 42) Douglas C. Montgomery, "Diseño y Análisis de Experimentos", Grupo Editorial Iberoamérica, México D. F., (1993)
- 43) Ronald E. Walpole, Raymond H. Myers, "Probabilidad y Estadística", Editorial McGraw- Hill, México D. F. (1995)
- 44) Richard J. Lewis, "Sax Dangerous Properties of Industrial Materials" Vol II & III: Toxicity, Editorial Van Nostrand Reinhold, New York (1992)