



150
2
hej
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD DE HDS E HYD DE
LOS CATALIZADOCRES DE NiMo SOPORTADOS EN
ALUMINA MODIFICADA CON MAGNESIA,
PREPARADOS POR IMPREGNACION NO ACUOSA

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

JAIME VILCHIZ VALDEZ



MEXICO, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Biblioteca Central

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM



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:

	Profesor
Presidente	Martin Guillermo Hernández Luna
Vocal	Felipe Alberto Keller Torres
Secretario	Rogelio Cuevas Garcia
1er. Suplente	Maria Cristina Torres Lomeli
2do. Suplente	Rodolfo Ruiz Trejo

Sitio donde se desarrollo el tema:

Unidad de Investigación en Catálisis
Departamento de Ingeniería Química
Facultad de Química
Universidad Nacional Autónoma de México.

Asesor del tema:


M. en C. Rogelio Cuevas Garcia

Sustentante:


Jaime Vilchiz Valdez

DEDICATORIAS

A Él. por existir en mi corazón

A mis padres:

Paula Valdez P.

Juan Vilchiz G.

Con cariño y agradecimiento.

A mis hermanos:

Eugenio y Joel

con su apoyo el camino fue más corto

Javier, Estela, Socorro,

Guadalupe, Leticia, Israel

por su comprensión siempre

Lidia y Gilberto A.

para que sea un motivo de superación

Por su confianza, mil gracias.

A mi cuñada Gemma

por ser como es con nosotros

A mi sobrino Diego J.

alegría y alentador futuro

A mis abuelos:

Tomasa P.

José V.

por nunca olvidarnos

A mis tíos:

Feliza, Tomas y Jesús

por sus consejos

Mario ...in memoriam

por los momentos e ideales que alguna vez
compartimos

A mis amigos y compañeros:

4 Rommel S.
Marco O.
Aaron G.

por el buen grupo de trabajo que formamos, punto de
unión de estímulo y confianza.

Jorge Z. porque el poco tiempo que convivimos fue suficiente
para reconocerte como una gran persona

Adriana S., Adrián P., Claudia P., Gloria V., Isidro F., los famosos, Norman R.,
Tomas G., . . .

A todos con los que compartí buenos y algunos malos momentos
—pero que nos dejan una lección— durante todo este tiempo.

AGRADECIMIENTOS

Al M. en C. Rogelio Cuevas G.
por su atinada dirección y paciencia.

A la Unidad de Investigación en Catálisis
por permitirme desarrollar el presente trabajo

en especial al:

Sr. Guillermo Costilla
por su disposición y colaboración

I. Q. Horacio González
M. en C. Rufino Nava

por sus valiosos comentarios

A la Facultad de Química
por haberme brindado mi formación profesional

A la UNAM y a todos (académicos, administrativos, bibliotecarios,
laboratoristas, etc.) los que con su trabajo mantienen a esta institución como
la máxima casa de estudios de México.

Así sea por siempre.

INDICE

I. INTRODUCCION.	1-7
II ANTECEDENTES.	8-12
OBJETIVOS.	12
III DESARROLLO EXPERIMENTAL.	13-37
3.1 Actividad catalítica.	17
3.1.1 Hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno.	17
3.1.1.1 Equipo utilizado.	18
3.1.1.2 Descripción de una corrida típica.	21
Activación del catalizador.	21
Evaluación de actividad.	21
Método de análisis.	23
3.1.2 Hidrogenación (HYD) de naftaleno.	24
3.1.2.1 Equipo utilizado.	24
3.1.2.2 Descripción de una corrida típica.	26
Activación del catalizador.	26
Evaluación de actividad.	27
Método de análisis.	28
3.2 Caracterización.	30
3.2.1 Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS).	30
3.2.2 Area BET y distribución de volumen de poros.	33

IV RESULTADOS Y SU DISCUSION.	38-74
4.1 Actividad catalítica.	39
4.1.1 Hidrodesulfuración de tiofeno.	39
Conversión.	40
Energías de activación.	43
Actividad de HDS.	44
4.1.2 Hidrogenación de naftaleno.	45
Distribución de productos.	45
Conversión total.	48
Coeficientes cinéticos y actividad de HYD.	49
Selectividades.	53
4.2 Caracterización.	
4.2.1 DRS.	60
Especies presentes.	61
Intensidad de absorbancias.	66
4.2.2 Area BET y distribución de volumen de poros	69
4.2.3 Densidad de sitios ácidos (DSA)	71
CONCLUSIONES.	75-77
APENDICES.	78-98
A. I. Cinética de la HDS del tiofeno y calculo de la velocidad de reacción.	79
A. II Curvas de calibración para la HYD de naftaleno.	84
A. III. Cinética de la HYD de naftaleno y ajuste de los datos experimentales de concentración.	87
BIBLIOGRAFIA.	99

I INTRODUCCION

I INTRODUCCION

HIDROTRATAMIENTO

A nivel mundial se ha incrementado la demanda de petróleo y la escasez de los crudos convencionales. Mientras que la preocupación por los problemas ecológicos y el correcto aprovechamiento de los recursos naturales es cada vez mayor. Por lo que es necesario desarrollar tecnologías capaces de producir y aprovechar mejor los crudos pesados existentes en el mundo, con el fin de cubrir la demanda energética y ayudar a tener un ambiente cada vez más limpio.

En el caso de México donde la mayor parte de las reservas de crudo son de tipo pesado —densidad API igual o inferior a 22 °—, tal es el caso del crudo maya (densidad de 22 ° API y 3.3 % de azufre en peso [0]), es aún más importante el desarrollar nuevas tecnologías de proceso y catalizadores para el procesamiento y mejor aprovechamiento de dichos crudos.

En el procesamiento de los crudos se utiliza, después de la destilación primaria, el proceso de hidrot ratamiento (HDT), el cual consiste en la eliminación de compuestos o moléculas indeseables contenidas en las fracciones del petróleo utilizando hidrógeno y catalizadores apropiados. El propósito del hidrot ratamiento es incrementar la calidad de los productos obtenidos de las diferentes fracciones del petróleo, mejorando su olor, estabilidad y manejo, de ahí la gran importancia que reviste este proceso.

En nuestros días la necesidad del proceso de hidrot ratamiento se ve incrementada por el aumento de crudos con una alta concentración de compuestos con contenidos de azufre, nitrógeno, oxígeno, aromáticos y metales (níquel, vanadio, cromo, etc.).

En las figuras 1.1 y 1.2 se observan algunos de los contaminantes presentes en los cortes del petróleo.

El proceso de hidrot ratamiento esta conformado por una serie de reacciones, las cuales consisten en: la hidrogenación (HYD) de los enlaces carbono-carbono no saturados, fragmentación de moléculas grandes a pequeñas utilizando hidrógeno -hidrocracking (HYC)-, eliminación de nitrógeno -hidrodenitrógenación (HDN)-, eliminación de azufre -hidrodesulfuración (HDS)-, eliminación de aromáticos -hidrodearomatización (HDA)- y eliminación de metales -hidrodemetalización (HDM).

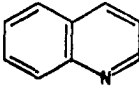
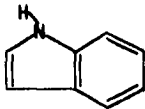
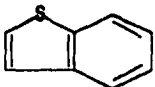
$R-S-H$	MERCAPTANOS		PIRIDINA
$R-S-R'$	SULFUROS (TIOESTERES)		ANILINA
$R-S-S-R'$	DISULFUROS		QUINOLEINA
$R-\overset{O}{\underset{ }{S}}-R'$	SULFOXIDOS		PIRROL
	TIOFENOS		INDOL
	BENZOTIOFENOS		

Figura 1.1. Compuestos con azufre y nitrógeno comúnmente encontrados en las fracciones de petróleo.

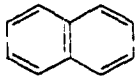
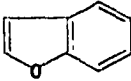
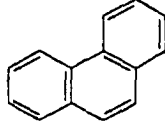
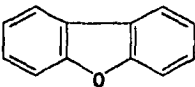
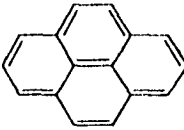
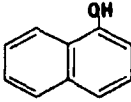
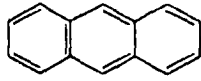
	FURANO		NAFTALENO
	BENZOFURANO		FENANTRENO
	DIBENZOFURANO		PIRENO
	1-NAFTOL		ANTRACENO

Figura 1.2. Compuestos oxigenados y aromáticos presentes en las fracciones del petróleo.

Un ejemplo de lo relevante del proceso de hidrotratamiento es el de las fracciones de petróleo con una alta concentración en compuestos que contienen azufre, las cuales una vez sometidas a HDS disminuyen durante su procesamiento posterior problemas de corrosión y envenenamiento de catalizadores (p.e los utilizados en reformación). Así mismo los productos, obtenidos de las fracciones de petróleo sometidas a HDS, producen una menor contaminación por azufre.

Para México el proceso de hidrotratamiento resulta cada vez más importante debido a los problemas ambientales que enfrenta por la presencia de compuestos como el azufre y aromáticos en las gasolinas y diesel, además las restricciones ecológicas internacionales son cada vez más exigentes en cuanto al contenido de estos compuestos en los combustibles.

En la tabla 1.1 se muestra la composición de azufre y aromáticos que poseen la gasolina amarga y el gasóleo ligero producidos en dos importantes refineries del país.

	Gasóleo ligero		Gasolina amarga ^b
Azufre (ppm)	9600 ^a	13400 ^b	2600
Aromáticos (% vol.)	24.3 ^a	28.5 ^b	32.12

Tabla 1.1. Composición de azufre y aromáticos en el gasóleo ligero y gasolina amarga. Refinerías de ^a Salamanca Gto. y ^b Tula Hgo. Fuente: "Memorias de la primera semana internacional de reformación catalítica de naftas e hidrotratamiento", abril de 1994; PEMEX-refinación.

Del gasóleo ligero se obtiene el diesel, el cual por norma debe contener menos de 500 ppm de azufre y menos de 20 % en volumen de aromáticos. De la gasolina amarga se obtiene la gasolina, la cual debe contener la menor cantidad posible de azufre, actualmente se ha logrado reducir aproximadamente a 1000 ppm.

Dentro del mercado de catalizadores, los catalizadores de HDT siguen en importancia después de los catalizadores de reformación y se considera que su consumo mundial es de 10 a 15% del mercado [1].

Si se desea un mayor aprovechamiento de los recursos naturales y una disminución en la contaminación provocada por el uso de combustibles derivados del petróleo, se requieren catalizadores de HDT más eficientes en actividad y selectividad, así como una mayor resistencia al envenenamiento.

Para una mejor comprensión de las mejoras que se quieren en los catalizadores de hidrotratamiento es importante conocer su composición y la forma en que actúan.

CATALIZADORES DE HIDROTRATAMIENTO.

En cuanto a su preparación los catalizadores se pueden clasificar en másicos y soportados. Los catalizadores másicos son aquellos en los que todo el material constituye el catalizador, mientras que en los catalizadores soportados la fase activa esta dispersa en un material de soporte o portador. Los soportes catalíticos proporcionan un medio para obtener una gran área superficial con una pequeña cantidad de material activo; esto reviste gran importancia cuando se trata de sustancias costosas como platino, níquel y plata.

La gran mayoría de los catalizadores de HDT son catalizadores soportados.

Los catalizadores de hidrotratamiento se preparan utilizando metales de transición de la familia VI B, molibdeno o tungsteno como metal base. Estos metales en su forma sulfurada constituyen la fase activa del catalizador, lo cual se atribuye al hecho de que se encuentran coordinados incompletamente, es decir, presentan orbitales "d" disponibles; la reacción catalítica ocurre cuando se adsorben los reactivos en la fase activa [2].

Además del metal base los catalizadores de hidrotratamiento pueden incluir otro metal, el cual es llamado promotor.

Un promotor es una sustancia que se añade en cantidades muy pequeñas durante la preparación de un catalizador y que por si mismo presenta muy poca actividad. El objeto de agregar un promotor es el mejorar la actividad, y/o selectividad o la estabilidad de la fase activa para prolongar su vida. Existen varios tipos de promotores dependiendo de la forma en que actúan para mejorar el catalizador.

Los promotores más utilizados en las reacciones de HDT son el cobalto y el níquel, los cuales aumentan la actividad y dan una mayor estabilidad a la fase activa del catalizador.

Así las parejas, metal promotor-metal base, utilizadas en las reacciones de HDT son: CoMo, NiMo y NiW. Tanto el metal base como el promotor son impregnados en soportes con una alta área superficial, entre estos soportes destaca la alúmina como el más utilizado.

Debido a las condiciones de preparación, los catalizadores son obtenidos en forma de óxidos (MoO_3 , WO_3 , Co_2O_3 y NiO) soportados sobre alúmina y en algunos casos sobre titanía. Estas formas oxidadas son llamadas precursores del catalizador, las cuales deben ser sometidas a una activación antes de ser utilizadas en alguna de las reacciones de HDT. Durante la activación se presentan reacciones simultáneas que implican, la reducción del estado de oxidación del molibdeno o tungsteno y el paso de óxidos a sulfuros; por lo tanto, la fase activa de los catalizadores son: el sulfuro de molibdeno (MoS_2) o tungsteno (WS_2), promovido por níquel o cobalto.

Tomando en consideración la composición de los catalizadores (soporte, metal base —fase activa—, y promotor) las direcciones que pueden tomar las investigaciones tendientes a desarrollar mejores catalizadores de HDT se reducen a cuatro, las cuales son:

- Cambio de la fase activa, buscando fases diferentes a las tradicionales.
- El uso de promotores diferentes al níquel y cobalto.
- El uso de soportes diferentes.
- La modificación de los soportes, impregnándoles otros compuestos antes del metal base y promotor.

Se han obtenido datos interesantes en el uso de fases activas distintas —un ejemplo es el reemplazo del MoS_2 o WS_2 por el RuS_2 — y en el uso de promotores diferentes de los tradicionales (Co y Ni); sin embargo éstos catalizadores resultan en general económicamente incosteables para uso industrial —como es el caso del rutenio—, por tal motivo, las direcciones de investigación viables en cuanto a la cuestión económica son: cambio del soporte y modificación del mismo.

Algunas de las investigaciones recientes encaminadas al cambio del soporte y modificación de este, así como la interacción del mismo (modificado o no) con la fase activa en los catalizadores de HDT se mencionan a continuación:

- Massoth et. al. [3] y Muralidhar et. al. [4], estudiaron la actividad catalítica del MoS_2 soportado, para reacciones de HDS, HYD e HYC demostrando que el soporte catalítico juega un papel importante en la dispersión del Mo, la cual ésta relacionada con la actividad de HDS e HYD.

- Sharon et. al. estudiaron la interacción del molibdeno con los soportes titania, alúmina y magnesia [5].

- Shimada et. al. [6], encontraron que la actividad catalítica para la HYD del 1-metilnaftaleno para diferentes soportes presenta el orden:

alúmina > titania > magnesia > zirconia > sílica.

Y para el HYC del difenilmetano e HDS del dibenzotiofeno:

titania > sílica > zirconia > alúmina > magnesia.

- Dentro de la Unidad de Investigación en Catálisis (UNICAT) —anteriormente Laboratorio de Catálisis—, perteneciente al Departamento de Ingeniería Química de la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, se han realizado varios estudios; entre los que podemos mencionar:

- * El efecto del soporte sobre la actividad en la HDS del tiofeno, para los catalizadores de Mo y CoMo sobre alúmina, titania y sílica-alúmina [7].

- * El efecto de la incorporación de flúor sobre el soporte, en los catalizadores de Mo, NiMo y CoMo soportados en alúmina, en la hidrogenación de ciclohexeno [8].

- * El efecto que produce en los catalizadores de CoMo soportados en titania, la adición sobre ésta de flúor, en la reacción de HDS del tiofeno [9].

- Castillo V. encontró que los catalizadores de NiW soportados en alúmina modificada con flúor en cantidades altas, presentan una mayor actividad en la HDS [10].

- Gutiérrez L. realizó estudios de la incorporación de boro en el soporte de los catalizadores de Mo y CoMo soportados en alúmina [11].

- Tenorio L. estudio los catalizadores de Mo y CoMo soportados en los óxidos mixtos y puros de aluminio y titanio preparados por el método sol-gel [12].

- Llorente et. al. estudiaron el efecto del método de preparación en las propiedades de superficie para los catalizadores de Mo soportados en magnesia [13].

- Estrada G. realizó la HDS del tiofeno utilizando catalizadores de Mo y NiMo soportados en alúmina-titania, ésta última preparada por mezcla mecánica y por el método sol-gel [14].

- Vargas R. estudio la actividad catalítica de hidrogenación con catalizadores de Mo y NiMo soportados en alúmina y titania [15].

- Martínez M. estudio la HYD de naftaleno con catalizadores de NiMo soportados sobre alúmina modificada con flúor [16].

- Arias T. estudio el efecto del fósforo sobre los catalizadores —preparados utilizando diferentes métodos de impregnación— NiMo y NiW, soportados en alúmina, en la reacción de HYD de naftaleno [17].

por último,

- Hillerová, Vit y Zdržil recientemente estudiaron la posibilidad de usar la magnesia como nuevo soporte en los catalizadores NiMo [18].

Ellos reportaron que el mejor de varios catalizadores preparados por impregnación no acuosa presenta una baja desactivación, en la reacción de HDS, en comparación con el catalizador de referencia (NiMo soportado en alúmina). Además, cuando realizaron las reacciones de HDN e HDS al mismo tiempo, el mismo catalizador presentó una mayor selectividad hacia la HDS.

De las direcciones viables económicamente, en cuanto a la mejora de los catalizadores de HDT, la modificación del soporte es susceptible a emplearse (una vez cumplidas las etapas de investigación) en un plazo de tiempo corto comparado con las otras direcciones, las cuales requieren de una investigación más exhaustiva y por consiguiente un tiempo de aplicación mayor. Además, en el caso de México, la necesidad de reducir el nivel de contaminación provocado por el uso extensivo de combustibles derivados de las fracciones del petróleo, obliga a realizar las operaciones de HDT con una mayor eficiencia y en cuanto más pronto se logre esto, mejor.

El presente trabajo, realizado dentro de la UNICAT, trata el tema de la modificación del soporte en los catalizadores de hidrotratamiento. La modificación consiste en la adición de magnesia al soporte, en los catalizadores de NiMo soportados en alúmina.

II ANTECEDENTES

II ANTECEDENTES

Como lo muestra el capítulo precedente, existe una continua investigación para el desarrollo de nuevos soportes en los catalizadores de hidrotratamiento [6, 7, 9, 18], siendo la titania, silica, magnesita y zirconia algunos de los estudiados.

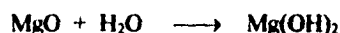
La magnesita ha sido estudiada como soporte en los catalizadores de HDT [5, 6, 9, 13, 18]. Hillerová, Vit y Zdrážil encontraron que la magnesita puede generar catalizadores de HDT con una alta selectividad hacia la desulfuración respecto a la hidrogenación. Se debe señalar que los resultados se basan en la realización de la prueba de HDS de tiofeno e HDN de quinoleína, de donde se obtiene una selectividad alta HDS/HDN. Por otra parte, se sabe que la HDN se lleva a cabo en dos pasos: primeramente ocurre una hidrogenación y luego la desnitrógenación. Por lo tanto, de acuerdo a los resultados obtenidos, se tiene que el cambio obtenido en la selectividad se debe a la inhibición de la reacción de HYD.

La preparación de los catalizadores normalmente se realiza por vía acuosa, sin embargo la magnesita presenta inestabilidad textural y química en medios acuosos.

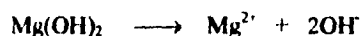
Por lo anterior, en el trabajo de Hillerová, se muestra la posibilidad de realizar la preparación de catalizadores soportados en magnesita utilizando solventes no acuosos. En su trabajo reportan haber obtenido los mejores resultados, con los catalizadores preparados, utilizando dimetilsulfóxido (DMSO) para la disolución del heptamolibdato de amonio (HMA) y metanol para disolver el nitrato de níquel.

En los catalizadores NiMo, el HMA y el nitrato de níquel son las sales utilizadas comúnmente para la impregnación del metal base y promotor respectivamente.

Se sugiere que la inestabilidad química y textural de la magnesita se debe a que, cuando es utilizada agua durante la preparación del catalizador, ocurre la siguiente reacción:



Y bajo condiciones adecuadas de pH se puede dar la solubilización del hidróxido:



el cual precipita durante el secado disminuyendo así el área superficial, lo que no es conveniente; ya que en este tipo de catalizadores (soportados) lo que se quiere es tener una gran área superficial.

En cuanto a los modificadores de soportes, los cuales son aditivos que se agregan al soporte durante la etapa de preparación provocando un cambio en sus propiedades, los utilizados comúnmente han sido flúor, titania, fósforo y boro.

El propósito de modificar el soporte de un catalizador es buscar incrementar su actividad o selectividad —de una reacción de hidrotratamiento con respecto a otra, o de un producto sobre otro dentro de una misma reacción de hidrotratamiento.

De los estudios mencionados anteriormente se observa que la magnesia ha sido utilizada, en las investigaciones por mejorar los catalizadores de hidrotratamiento, como un nuevo soporte; sin embargo hasta hace poco no se había estudiado la posibilidad de utilizarla como modificador de los soportes existentes. Esta idea surge a partir del hecho de que los modificadores mencionados anteriormente, como los más utilizados, son modificadores ácidos; mientras que la magnesia es un compuesto básico, por lo que resulta de interés el saber que efectos produce en los catalizadores de hidrotratamiento al utilizarla como modificador de la alúmina.

Además de lo anterior, la idea de utilizar a la magnesia como modificador, resulta original, ya que con el propósito de evitar la inestabilidad química y textural de la magnesia, la técnica de preparación de los catalizadores tiene que ser modificada para no utilizar agua durante la impregnación, lo cual constituye una alternativa poco estudiada dentro de las técnicas de preparación de catalizadores.

Teóricamente el uso de la magnesia como modificador de la alúmina, en los catalizadores de hidrotratamiento, debe producir cambios notorios tanto por sus propiedades propias como por las que provoque en la alúmina, la cual presenta sitios ácidos que se verán disminuidos por la presencia de la magnesia. Entre los cambios que se espera se produzcan, se encuentran:

- Disminución de la desactivación del catalizador por formación de coque, debido a la pérdida de sitios ácidos.
- Aumento en la actividad de hidrodesulfuración.
- Disminución en la actividad de HYD.
- Alta selectividad hacia la desulfuración con respecto a la hidrogenación cuando ambas reacciones se presenten en forma simultánea.
- Disminución de la acidez de los catalizadores.

Debido a que la preparación de los catalizadores deberá realizarse en medio no acuoso, se espera que el área superficial no disminuya considerablemente una vez impregnada la magnesia.

Arias Heredia [19] estudio el efecto de la magnesia, al agregar diferentes cantidades sobre el soporte en catalizadores de NiMo soportados en γ -alúmina, para la reacción de ciclohexeno. La preparación de los catalizadores se realizó por vía no acuosa utilizando DMSO y metanol para impregnar el molibdeno y níquel respectivamente. Las cantidades que ella impregno de magnesia fueron: 0, 0.5, 1, 2 y 3 veces la monocapa teórica (MC). Siendo una MC la cantidad de magnesia requerida para cubrir la superficie de un gramo de alúmina. Los resultados que obtuvo fueron los siguientes:

- La máxima fuerza de acidez, en los soportes, la presenta el soporte sin modificar; sin embargo este valor disminuye hasta el soporte con 1 MC y se mantiene prácticamente constante para el soporte con 2 MC para después subir ligeramente en el soporte con 3 MC.
 - La máxima fuerza de acidez, en los catalizadores, disminuye a medida que se incrementa el contenido de magnesia.
 - Comparando la máxima fuerza de acidez de los soportes con los catalizadores, se observa que los catalizadores tienen una máxima fuerza de acidez mayor a la presentada por los soportes.
 - Los catalizadores presentan una mayor cantidad de sitios ácidos que los soportes.
 - La dispersión de la fase activa en los catalizadores —obtenida como resultado de la quimisorción de NO— se ve alterada por el contenido de magnesia. Así, la máxima dispersión la presenta el catalizador con 0.5 MC seguida, de los catalizadores con 1, 2 y 3 MC, mientras que la menor dispersión la presenta el catalizador de referencia (0 MC).
 - Al hacer reaccionar el ciclohexeno con hidrógeno en presencia de un catalizador de HDT, normalmente, se presentan 3 reacciones, la formación de benceno (deshidrogenación), ciclohexano (hidrogenación) y alquenos —isómeros del penteno.
- Los catalizadores modificados con magnesia inhiben la formación de isómeros. El catalizador con 0.5 MC presenta la mayor actividad global en la reacción del ciclohexeno con hidrógeno. El mismo catalizador presenta la más alta selectividad hacia la hidrogenación y la menor hacia la deshidrogenación.
-

Continuando con el estudio de los catalizadores de NiMo soportados en alúmina modificada con magnesia, en el presente trabajo se investigará el comportamiento de estos catalizadores en las reacciones de HDS de tiofeno e HYD del naftaleno. En base a lo anterior, a continuación, se definen los **objetivos a cumplir en este trabajo**:

- Evaluar la actividad, en las reacciones de hidrodesulfuración de tiofeno e hidrogenación de naftaleno, para los catalizadores níquel-molibdeno soportados en alúmina modificada con diferentes cantidades de magnesia, preparados por impregnación no acuosa.
- Caracterizar la serie de catalizadores antes mencionada, por la técnica de espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) y relacionar los resultados obtenidos con la actividad catalítica.
- Determinar el área superficial de la serie de catalizadores, complementar los resultados obtenidos con los obtenidos previamente sobre número total de sitios ácidos [19], para encontrar una relación entre la acidez de los catalizadores y su actividad.

La serie de catalizadores utilizados en este trabajo fue preparada por Arias Heredia y es la misma con la que obtuvo los resultados antes mencionados.

III DESARROLLO
EXPERIMENTAL

III DESARROLLO EXPERIMENTAL

De acuerdo a Arias Heredia, la preparación de los catalizadores consistió en la limpieza y modificación del soporte; seguida de la impregnación de la fase activa y el promotor. La impregnación a diferencia de las técnicas comúnmente utilizadas se realizó empleando soluciones no acuosas.

En las figuras 3.1 y 3.2 se muestran las secuencias experimentales con las que se prepararon los soportes y catalizadores [19].

Fueron cinco los catalizadores preparados, utilizando como fase activa al molibdeno (con una carga de 2.8 átomos/nm² de soporte sin modificar), al níquel (Ni/[Ni + Mo] = 0.3) como promotor y alúmina modificada —con diferente concentración de magnesia— como soporte.

La concentración de magnesia fue expresada como monocapas teóricas (MC). Una MC es la cantidad de magnesia requerida para cubrir la superficie de un gramo de alúmina.

A partir de aquí, los catalizadores serán nombrados como NiMo/Al₂O₃(XMC) o para su identificación simplemente se hará alusión a la cantidad de magnesia que contienen (XMC o X monocapas de magnesia).

En la tabla 3.1 se muestran las cantidades de magnesia impregnadas por gramo de soporte para los diferentes catalizadores.

Cantidad de magnesia g MgO/ g alúmina	Cantidad de magnesia en monocapas	% PESO DE MgO	Clave del catalizador
0	0	0	NiMo/Al ₂ O ₃ (0 MC)MgO
0.0315	0.5	3.058	NiMo/Al ₂ O ₃ (0.5 MC)MgO
0.0629	1	5.928	NiMo/Al ₂ O ₃ (1 MC)MgO
0.1258	2	11.178	NiMo/Al ₂ O ₃ (2 MC)MgO
0.1887	3	15.878	NiMo/Al ₂ O ₃ (3 MC)MgO

Tabla 3.1. Cantidades de magnesia impregnadas por gramo de soporte para los diferentes catalizadores.

III DESARROLLO EXPERIMENTAL

De acuerdo a Arias Heredia, la preparación de los catalizadores consistió en la limpieza y modificación del soporte; seguida de la impregnación de la fase activa y el promotor. La impregnación a diferencia de las técnicas comúnmente utilizadas se realizó empleando soluciones no acuosas.

En las figuras 3.1 y 3.2 se muestran las secuencias experimentales con las que se prepararon los soportes y catalizadores [19].

Fueron cinco los catalizadores preparados, utilizando como fase activa al molibdeno (con una carga de 2.8 átomos/nm² de soporte sin modificar), al níquel ($\text{Ni}/[\text{Ni} + \text{Mo}] = 0.3$) como promotor y alúmina modificada —con diferente concentración de magnesio— como soporte.

La concentración de magnesio fue expresada como monocapas teóricas (MC). Una MC es la cantidad de magnesio requerida para cubrir la superficie de un gramo de alúmina.

A partir de aquí, los catalizadores serán nombrados como $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{XMC})$ o para su identificación simplemente se hará alusión a la cantidad de magnesio que contienen (XMC o X monocapas de magnesio).

En la tabla 3.1 se muestran las cantidades de magnesio impregnadas por gramo de soporte para los diferentes catalizadores.

Cantidad de magnesio g MgO/ g alúmina	Cantidad de magnesio en monocapas	% PESO DE MgO	Clave del catalizador
0	0	0	$\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(0 \text{ MC})\text{MgO}$
0.0315	0.5	3.058	$\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(0.5 \text{ MC})\text{MgO}$
0.0629	1	5.928	$\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(1 \text{ MC})\text{MgO}$
0.1258	2	11.178	$\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(2 \text{ MC})\text{MgO}$
0.1887	3	15.878	$\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(3 \text{ MC})\text{MgO}$

Tabla 3.1. Cantidades de magnesio impregnadas por gramo de soporte para los diferentes catalizadores.

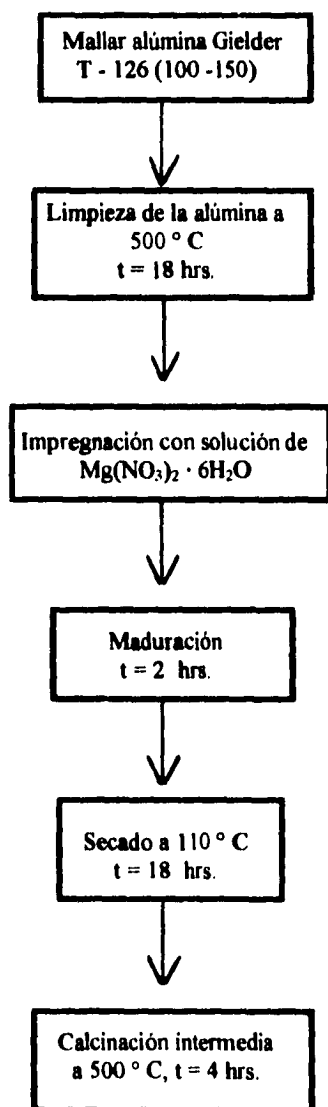


Figura 3.1. Secuencia experimental para la preparación de los soportes catalíticos.

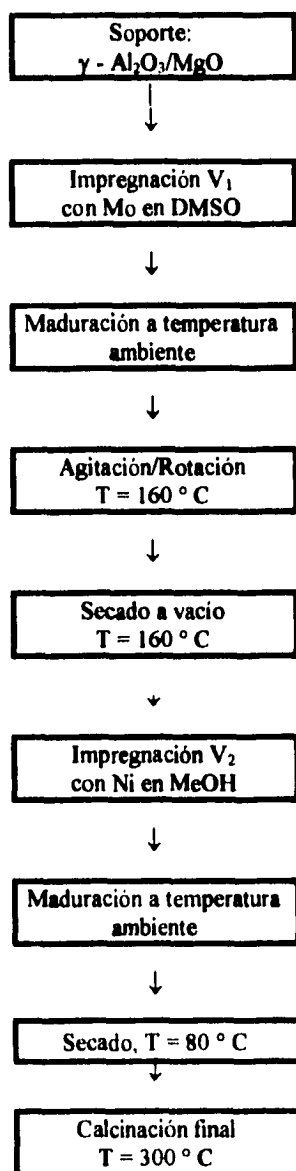


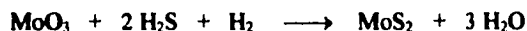
Figura 3. 2. Secuencia experimental para la preparación de los catalizadores $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{XMC})\text{MgO}$ por impregnación no acuosa.

3.1 Actividad catalítica.

Anteriormente se vio que los diferentes cortes de petróleo contienen compuestos indeseables, heteroátomos (azufre, nitrógeno y oxígeno) y aromáticos son algunos de ellos; para evaluar la actividad catalítica se toma a uno de esos compuestos como el más representativo.

En la evaluación de actividad de HDS se utiliza al tiofeno como molécula representativa, debido a la dificultad que presenta el tiofeno para la eliminación del azufre. Mientras que para la evaluación de actividad de HYD se utiliza naftaleno como el compuesto que mejor representa a los compuestos aromáticos a nivel industrial; además, debido a que presenta dos hidrogenaciones —una se realiza más fácilmente que la otra— permite evaluar la actividad de HYD en dos situaciones diferentes en cuanto a complejidad de reacción se refiere.

Los catalizadores, antes de ser sometidos a la reacción prueba, requieren ser activados para pasar de los óxidos precursores a la especie catalítica —el sulfuro del metal base—, la cual en este caso es el MoS_2 . Por lo tanto a la reacción de activación del catalizador comúnmente se le llama sulfuración y los cambios que ocurren cuando se lleva a cabo se pueden representar de acuerdo a la siguiente ecuación [20]:



3.1.1 HDS del tiofeno a presión atmosférica.

Como regla general, los compuestos que contienen azufre son corrosivos; además algunos de los catalizadores utilizados en el procesamiento del crudo son sensibles a la presencia del azufre, entre ellos se encuentran los catalizadores de reformación. En forma adicional en México el proceso de HDS se utiliza para: reducir el contenido de azufre en destilados intermedios, tratamiento de naftas de reformación, e incluso en el tratamiento de aceites

lubricantes y diesel. Si en este último se encuentra azufre, como resultado de la combustión se genera SO_2 , que causa problemas de corrosión y ecológicos.

Existen básicamente cuatro clases de compuestos de azufre en los cortes de petróleo, estos son: mercaptanos, sulfuros, disulfuros y compuestos tiofénicos.

El tiofeno es una de las moléculas prueba más utilizadas en la evaluación de actividad catalítica de HDS, debido en gran parte a la dificultad con que sobre esta molécula se lleva a cabo la eliminación del azufre. La reacción global de tiofeno con hidrógeno, se puede representar en la forma siguiente [21]:



De donde se desprende que la reacción de HDS de tiofeno consiste en la hidrogenación de los enlaces C-C no saturados y en el rompimiento del enlace C-S para formar H_2S

3.1.1.1 Equipo utilizado.

El sistema empleado para la HDS del tiofeno se muestra en la figura 3.3, éste consta de varios equipos e instrumentos.

Observando el sistema, se encuentra primeramente un controlador de flujo másico, marca Linde, con el cual se mantiene el flujo de hidrógeno constante durante el tiempo que dura la reacción de HDS. Para los otros gases, nitrógeno y sulfhídrico, no es indispensable un controlador de flujo ya que éstos no se utilizan durante la reacción. El N_2 se utiliza para mantener al reactor en atmósfera inerte y en enfriar el sistema; mientras que el H_2S es utilizado para la sulfuración del catalizador, donde un parámetro importante es la temperatura a la que se lleva a cabo.

La entrada de los gases al sistema se realiza a través de las válvulas de tipo aguja V1, V2 y V3; su flujo volumétrico se mide en los rotámetros que se encuentran después de las válvulas.

Después de los rotámetros, se encuentra un arreglo de dos saturadores en serie, mismos que están sumergidos en un baño de hielo durante la reacción con el propósito de que se realice la saturación del H_2 a una temperatura de 2°C —para que las presiones parciales de los gases se mantengan constantes. Durante la sulfuración no es necesario que el gas pase por los saturadores, esto es posible abriendo la válvula V6 además de cerrar la V4 y V5.

En seguida de los saturadores se encuentra el reactor, de vidrio y en forma de "U", que contiene un plato poroso donde se deposita el catalizador y además cuenta con un termopozo donde se coloca el termopar que va conectado al indicador-controlador de temperatura (marca ICP modelo TC 21) del horno.

El horno es un cilindro hueco de cerámica que puede subirse y bajarse por medio de un elevador mecánico.

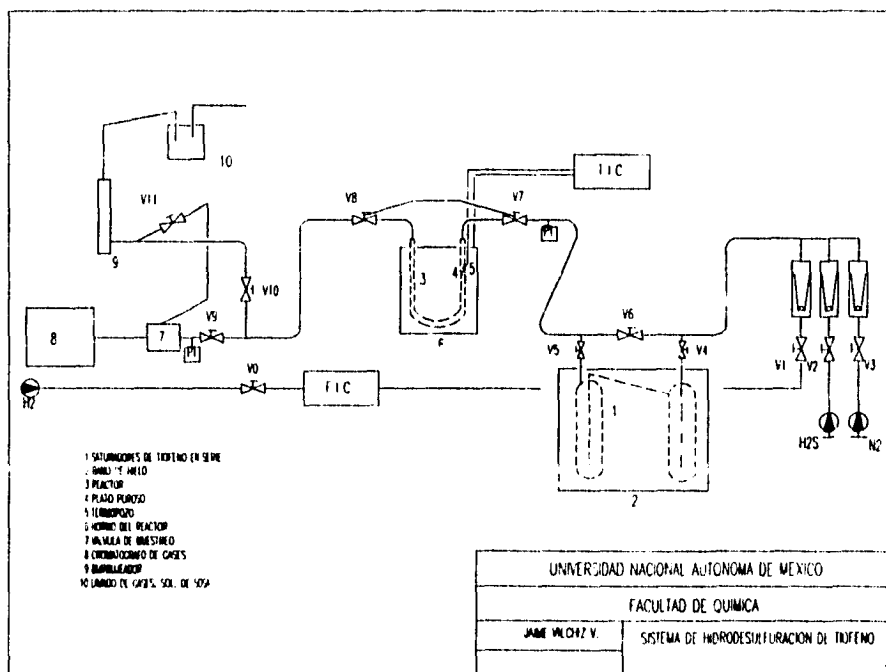


Figura 3.3. Sistema utilizado para la hidrodesulfuración del tiofeno a presión atmosférica.

Las válvulas V7 y V8 permiten el paso del gas por el reactor o su aislamiento según la posición en que se encuentren; mientras que las válvulas V9, V10 y V11 permiten que pase por la válvula de muestreo o pase directamente al burbujeador y de ahí a la trampa de sosa donde se elimina el H_2S de la corriente de salida antes de salir a la atmósfera.

La válvula de muestreo es una válvula de 6 vías, en una de sus posiciones permite al gas éyuyente (gas acarreador) del analizador llevarse la muestra para su análisis en el cromatógrafo [22], en la figura 3.4 se muestra un esquema de esta válvula.

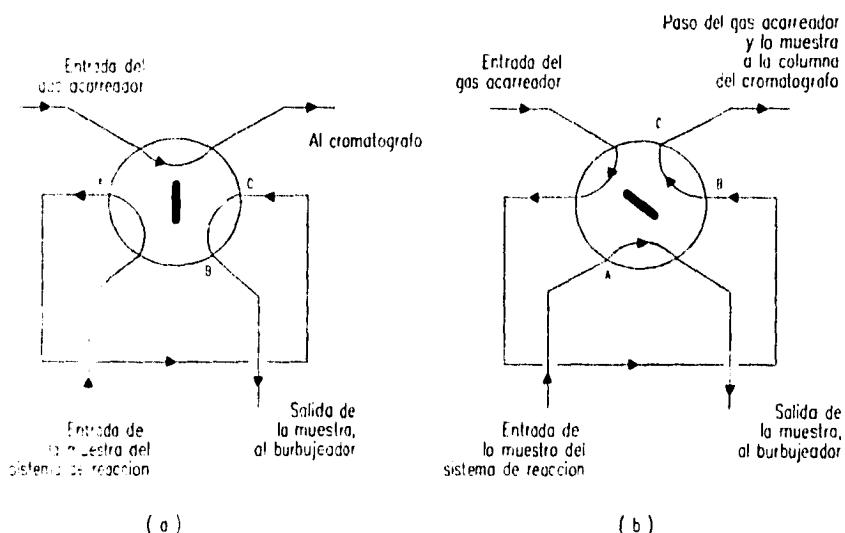


Figura 3.4. Válvula de muestreo. a) Posición de la válvula para el llenado del "loop" de muestreo. b) Posición que permite introducir la muestra en la columna del cromatógrafo para su análisis.

Antes de la válvula de muestreo se localiza un medidor diferencial de presión tipo "U", cuyo líquido es agua, el cual se utiliza para medir la presión del sistema de muestreo. Existe otro de forma similar, después de los saturadores y antes del reactor, para medir la presión de la corriente que sale de los saturadores.

El análisis de la corriente de salida del reactor se hace en un cromatógrafo de gases Perkin Elmer Sigma 3B, utilizando una columna OV17. La señal eléctrica producida es interpretada por un integrador Perkin Elmer modelo LC-100, dando el área bajo la curva del cromatograma en forma de conteos.

La línea por la que circula el gas hacia el cromatógrafo, después de los saturadores, presenta calentamiento eléctrico para evitar la condensación del tiofeno al encontrar puntos fríos.

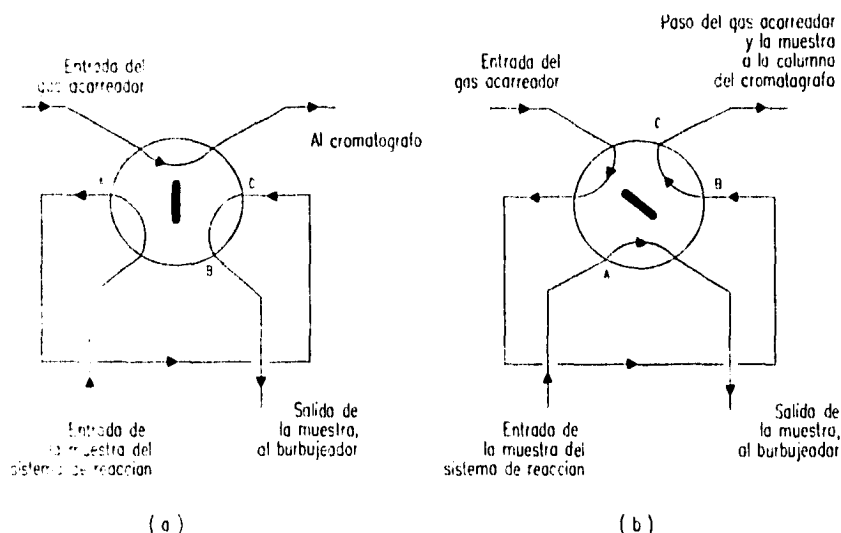


Figura 3.4. Válvula de muestreo. a) Posición de la válvula para el llenado del "loop" de muestreo. b) Posición que permite introducir la muestra en la columna del cromatógrafo para su análisis.

Antes de la válvula de muestreo se localiza un medidor diferencial de presión tipo "U", cuyo líquido es agua, el cual se utiliza para medir la presión del sistema de muestreo. Existe otro de forma similar, después de los saturadores y antes del reactor, para medir la presión de la corriente que sale de los saturadores.

El análisis de la corriente de salida del reactor se hace en un cromatógrafo de gases Perkin Elmer Sigma 3B, utilizando una columna OV17. La señal eléctrica producida es interpretada por un integrador Perkin Elmer modelo LC-100, dando el área bajo la curva del cromatograma en forma de conteos.

La línea por la que circula el gas hacia el cromatógrafo, después de los saturadores, presenta calentamiento eléctrico para evitar la condensación del tiofeno al encontrar puntos fríos.

3.1.1.2 Descripción de una corrida típica.

Experimentalmente la evaluación de actividad catalítica en la HDS del tiofeno la podemos dividir en dos partes, la activación de los óxidos precursores a las fases activas sulfuradas y la reacción de hidrodesulfuración acompañada del análisis cuantitativo de los productos de reacción.

La reacción del tiofeno se realizó a 240, 260, 280, 300 y 320 ° C con el propósito de obtener las energías de activación para los catalizadores en estudio, además de evaluar la actividad a diferentes temperaturas. Así mismo, cuidando obtener siempre conversiones menores al 25% para utilizar el modelo de reactor diferencial [23], la cantidad de catalizador utilizada en la reacción es de 0.06 g.

ACTIVACION DEL CATALIZADOR.

Para llevar a cabo la activación, se colocan 0.06 g de catalizador en el reactor. Posteriormente se pone en línea el sistema de la figura 3.3, de tal forma que el gas pase por fuera de los saturadores, por el reactor y directamente al burbujeador sin pasar por la válvula de muestreo.

En seguida se abre el flujo de nitrógeno (Linde, grado Ultra Alta Pureza —UAP— 99.999%) a razón de aproximadamente 30 ml/min. Se checan fugas en el sistema, principalmente alrededor del reactor. Después se calienta el reactor hasta 100 ° C a una velocidad de 10 ° C/min. Posteriormente se cierra el flujo de nitrógeno y se abre el de H₂S/H₂ 15% (v/v) —mezcla Linde— a un flujo de 20 ml/min; con la misma velocidad de calentamiento se lleva la temperatura del reactor hasta 400 ° C y se mantiene así durante 4 horas. En este tiempo se realiza la activación del catalizador, es decir, se pasa de los óxidos precursores a las especies sulfuradas.

EVALUACION DE LA ACTIVIDAD.

Pasadas las cuatro horas se cierra el flujo de H₂S/H₂ y se abre el de N₂ con el cual se enfría el reactor, en atmósfera inerte, hasta la temperatura máxima de prueba que es de 320 ° C.

Mientras el reactor es enfriado, los saturadores son puestos en baño de hielo para una vez que el hidrógeno pase por ellos, éstos se encuentren aproximadamente a 2 ° C.

Poco antes de alcanzar la temperatura máxima de prueba se cierra la línea que va hacia el burbujeador, al mismo tiempo que se abren: la que va a la válvula de muestreo y la de regreso del cromatógrafo (V9 y V11, fig. 3.3). Enseguida se procede al calentamiento de la línea.

Alcanzada la temperatura de 320 ° C. El nitrógeno se pasa por fuera del reactor, posteriormente se cierra el flujo de éste y se abre el de hidrógeno (Linde, grado UAP 99.999%) el cual se pasa por los saturadores, su flujo se fija en 20 ml/min con el controlador de flujo másico —auxiliado por el burbujeador. Se espera un momento para la estabilización del sistema y posteriormente se hace pasar la mezcla de reacción por el reactor, iniciándose así la reacción.

Todo catalizador nuevo sufre una desactivación inicial en las condiciones de reacción. En el caso de los catalizadores utilizados esta desactivación dura entre cinco y seis horas; por lo cual se dejaban desactivando durante la noche —tiempo suficiente para alcanzar condiciones estables— a la temperatura de 320 ° C, con la cual al día siguiente se comenzaba el análisis.

Una vez realizada la desactivación inicial del catalizador a 320 ° C, se recolectan muestras con la válvula de muestreo y se envían al cromatógrafo cada 20 minutos.

El envío de muestras se continúa hasta que la diferencia de los conteos proporcionados por el integrador entre una muestra y otra no sea significativa, lo cual indica que se han alcanzado las condiciones estables a esa temperatura.

Logrado lo anterior, se baja la temperatura de reacción hasta 240 ° C y se repite el proceso de tomar muestras y esperar a que se estabilicen los conteos. El procedimiento se repite para las otras temperaturas 260, 280 y 300 ° C.

Con el propósito de comprobar que la desactivación inicial fue la suficiente para alcanzar condiciones estables, se realiza nuevamente la reacción a 320 ° C; debiéndose observar que los conteos (y por ello la conversión) sean iguales, o ligeramente inferiores, a los obtenidos en la primera ocasión que se realizó la reacción a 320 ° C.

Cuando se quiere terminar la reacción, se cambia la corriente de hidrógeno por un flujo de nitrógeno durante cinco minutos y se pone el controlador de temperatura en 20 ° C. En seguida se pasa el gas por fuera de los saturadores, se apagan las resistencias que calientan la línea y se baja lentamente el horno del reactor, se mantiene el sistema así durante cinco minutos. Posteriormente se abre la válvula que permite el paso directo hacia el burbujeador, cerrando al mismo tiempo, la de regreso del cromatógrafo y la que va a la válvula de muestreo. El sistema se mantiene así hasta que el reactor se enfria a temperatura ambiente. Por último se cierra el flujo de nitrógeno y se abren todas las válvulas de tal forma que se permita la salida del gas que se encuentra en la línea.

METODO DE ANALISIS.

Para el cálculo de la velocidad de reacción, a una temperatura determinada, se necesitan conocer los valores de conversión de tiofeno y la masa de catalizador en el reactor (apéndice A.I).

La conversión de tiofeno se obtiene por medio del análisis cromatográfico a través de los conteos de área bajo la curva, obtenidos de los picos de reactivo y productos observados en el cromatograma.

El cromatógrafo utilizado esta equipado con un detector de ionización de flama y una columna que permite separar el tiofeno de los productos.

Las condiciones a las cuales se opero el cromatógrafo fueron las siguientes:

Temperatura del horno 60 ° C.
Temperatura del inyector 100 ° C.
Temperatura del detector 100 ° C.

En la figura 3.5 se observa la forma típica de la conversión en función del tiempo, incluyendo las diferentes temperaturas de reacción, obtenida con los catalizadores $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{XMC})\text{MgO}$; la gráfica corresponde al catalizador con 0.5 MC.

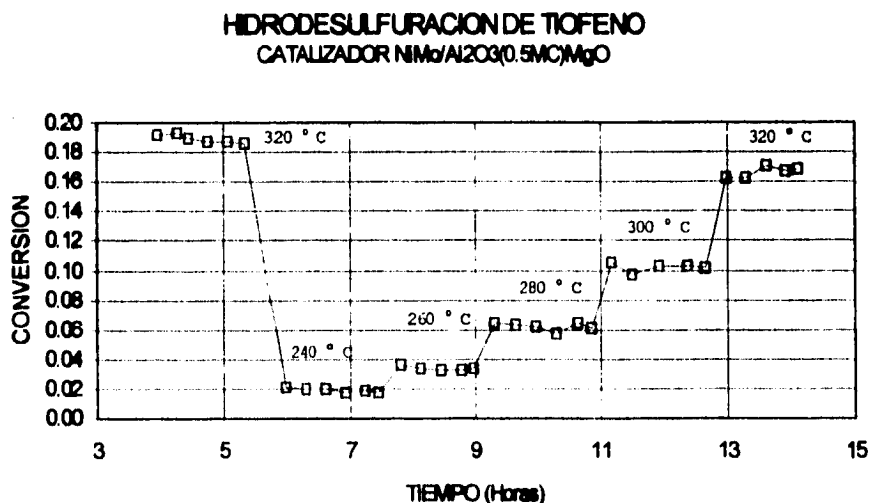


Figura 3.5. Gráfica de conversión en función del tiempo para la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno con el catalizador $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(0.5\text{MC})\text{MgO}$. Esta es la forma típica experimental para toda la serie de catalizadores $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{XMC})\text{MgO}$.

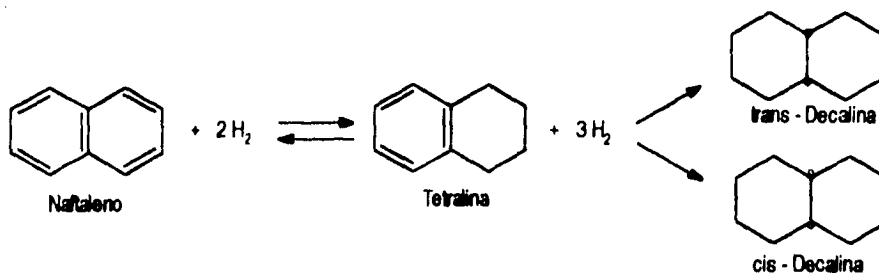
3.1.2 HYD del de naftaleno.

Es sabido que las fracciones pesadas de petróleo contienen una alta concentración de aromáticos, los cuales deben ser hidrogenados con objeto de mejorar la relación H/C y así obtener una mejor calidad en los combustibles obtenidos de esas fracciones. Adicionalmente las reacciones de saturación del anillo aromático son de gran importancia, ya que la eliminación de los heteroátomos (S, N y O) no se lleva a cabo mientras la saturación de los anillos no haya ocurrido [28,29].

Para la HYD de hidrocarburos insaturados se requieren condiciones de procesamiento muy severas que van de 50 a 250 atm. y de 300 a 450 ° C.

El naftaleno se ha seleccionado como molécula prueba para la hidrogenación (HYD) de aromáticos, por representar en forma adecuada a los aromáticos presentes en los crudos. Además de presentar dos hidrogenaciones: la primera se realiza fácilmente, mientras que la segunda se lleva a cabo con una menor facilidad. Lo que permite evaluar la actividad de HYD en forma más rigurosa, por tratarse de un sistema de reacción complejo.

El esquema de reacción para la hidrogenación de naftaleno se muestra a continuación:



3.1.2.1 Equipo utilizado.

Para realizar la HYD de naftaleno, primeramente se activan los catalizadores, esto se realiza en el sistema mostrado en la figura 3.6 y es básicamente el mismo sistema utilizado en la activación de los catalizadores para la HDS del tiofeno. Consta, de un reactor de vidrio en

forma de "U", un horno cilíndrico de cerámica en el cual se controla la temperatura manualmente con un reóstato, un burbujeador y una trampa de sosa para el H_2S desprendido.

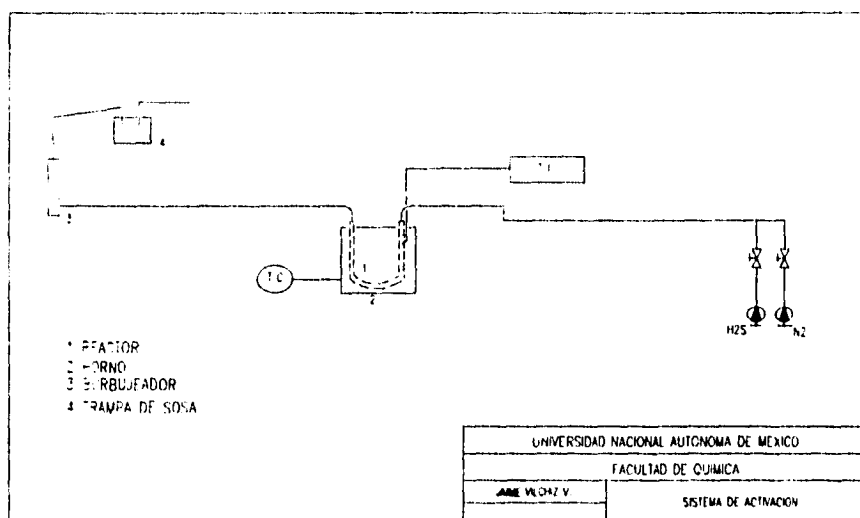


Figura 3.6. Sistema empleado para la activación de los catalizadores, antes de ser empleados en la reacción de HYD de naftaleno.

Una vez realizada la activación; el catalizador es transvasado, en atmósfera inerte de argón (Linde grado —UAP—, 99.999 %), a un reactor de acero inoxidable de 300 ml marca Parr Instruments. El reactor es de tipo batch (figura 3.7) y cuenta con:

- Una válvula para la alimentación del H_2
- Un agitador con sistema de enfriamiento.
- Un indicador de presión.
- Un sistema de calentamiento con indicador-controlador de temperatura
- Una válvula de purga.
- Una válvula para toma de muestra.
- Un condensador.

Las muestras líquidas obtenidas del reactor son analizadas en un cromatógrafo de gases Perkin Elmer Sigma 2000 equipado con: un detector de ionización de flama, una columna de Carbowax 1500 sobre Chromosob GMW de 6 pies de longitud y un octavo de pulgada de diámetro. El cromatógrafo está acoplado a un integrador electrónico Perkin Elmer Sigma 15, el cual registra la señal provocada por el detector del cromatógrafo.

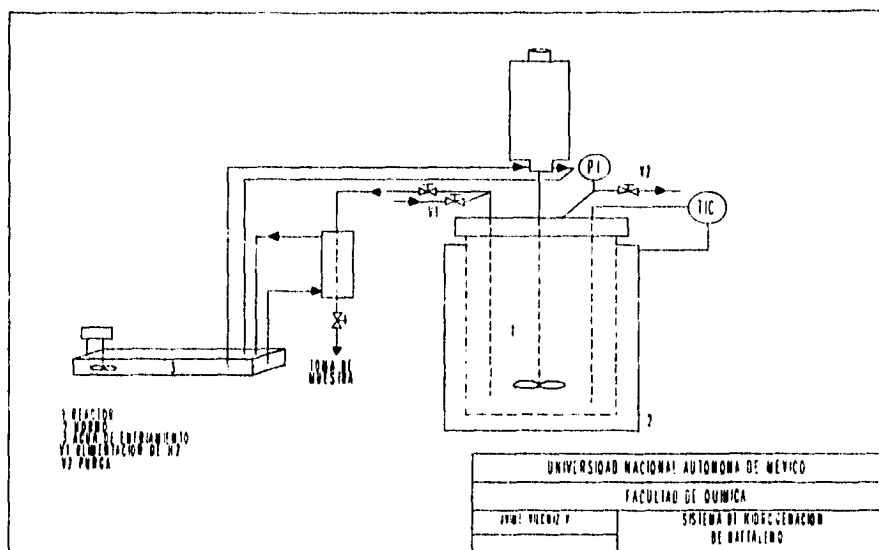


Figura 3.7. Sistema utilizado para la reacción de HYD de naftaleno

3.1.2.2 Descripción de una corrida típica.

La evaluación de actividad, en la reacción de HYD de naftaleno consiste en: la sulfuración (activación) de los catalizadores, la reacción y el análisis de los productos de reacción.

ACTIVACION DEL CATALIZADOR.

El catalizador (0.1 g) se coloca en el reactor de vidrio, se introduce un flujo de nitrógeno (Linde, grado UAP 99.999%) de aproximadamente 30 ml/min y se inicia el calentamiento a una velocidad de 10 ° C/min; alcanzando la temperatura de 100 ° C, el flujo de nitrógeno es cambiado por la mezcla Linde H₂S/H₂ 15% (v/v) a un flujo de 20 ml/min. Se deja alcanzar la temperatura de 400 ° C con la misma velocidad de calentamiento.

Una vez alcanzada la temperatura de 400 ° C, la sulfuración se mantiene durante 4 horas, al cabo de este tiempo, se cambia la corriente de la mezcla H₂S/H₂ por un flujo de nitrógeno para enfriar el reactor con el catalizador hasta la temperatura ambiente.

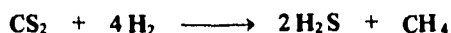
El catalizador se mantiene en atmósfera inerte con nitrógeno hasta su traslado al reactor batch.

EVALUACION DE LA ACTIVIDAD.

Los reactivos utilizados, para la hidrogenación de naftaleno son:

- Naftaleno purificado Mallinckrodt.
- n-Hexadecano Aldrich (99%) como solvente.
- Gas hidrógeno Linde, grado UAP (99.999 %)
- Disulfuro de carbono Merck (99.99%) como fuente de azufre.

El disulfuro de carbono se agrega con el propósito de mantener al catalizador en forma sulfurada. Bajo las condiciones de reacción es convertido en H_2S como se muestra en la reacción siguiente:



La carga del reactor es de 1 g de naftaleno, 30 ml de n-hexadecano, 0.01 ml de disulfuro de carbono y el catalizador sulfurado; éste último es introducido al reactor en atmósfera inerte de argón (Linde, grado UAP 99.999%) para evitar el contacto del catalizador con el aire, el cual provocaría su oxidación.

Posteriormente se procede a purgar el reactor con hidrógeno y luego a presurizarlo hasta 900 psi, con el fin de probar fugas. En seguida se disminuye la presión a 640 psi y se procede a calentar hasta una temperatura de $325^\circ C$ a una velocidad de calentamiento de $10^\circ C/min$. Las condiciones de operación obtenidas así, son aquellas con las que se obtienen mejores resultados; además de que son muy parecidas a las utilizadas industrialmente [24].

Con el objeto de evitar problemas difusionales, todos los experimentos se efectúan con agitación constante; mientras que el tiempo de reacción es de seis horas a partir del momento en que se alcanzan los $325^\circ C$.

Al término de la reacción se deja enfriar el reactor para posteriormente despresurizarlo bajo una campana de extracción y proceder a su descarga.

METODO DE ANALISIS.

El análisis de la mezcla de reacción resultante, se realiza mediante un cromatógrafo de gases acompañado de un integrador, ambos Perkin Elmer. Para la adecuada separación de los compuestos de esta mezcla dentro de la columna del cromatógrafo, se utilizó un programa de calentamiento de 80 a 180 ° C, con una velocidad de 3 ° C/min.

Las condiciones con las que fue operado el cromatógrafo, fueron las siguientes:

- Temperatura de la columna, 80 ° C.
- Temperatura de inyector, 285 ° C.
- Temperatura del detector, 285 ° C.
- Tiempo total de retención, 38 minutos.

Para obtener las curvas de calibración (apéndice A.II) de los productos, se utilizaron los siguientes reactivos: naftaleno Mallincrodt purificado, tetralina, trans-decalina y cis-decalina; estos últimos, reactivos Aldrich (99%).

Con las curvas de calibración, se procede a calcular la concentración de los productos, y con ésta se obtienen: la conversión total de naftaleno, además de la actividad catalítica en la forma de constantes de velocidad, la selectividad puntual y total a decalinas y la selectividad puntual y total a trans-decalina.

La concentración, conversión, selectividad total y puntual a decalinas se calculan para cada hora de reacción. En las figuras 3.8 a 3.10 se muestra el comportamiento típico de estas variables.

HIDROGENACION DE NAFTALENO CATALIZADOR NiMo/Al₂O₃(0.5MC)MgO

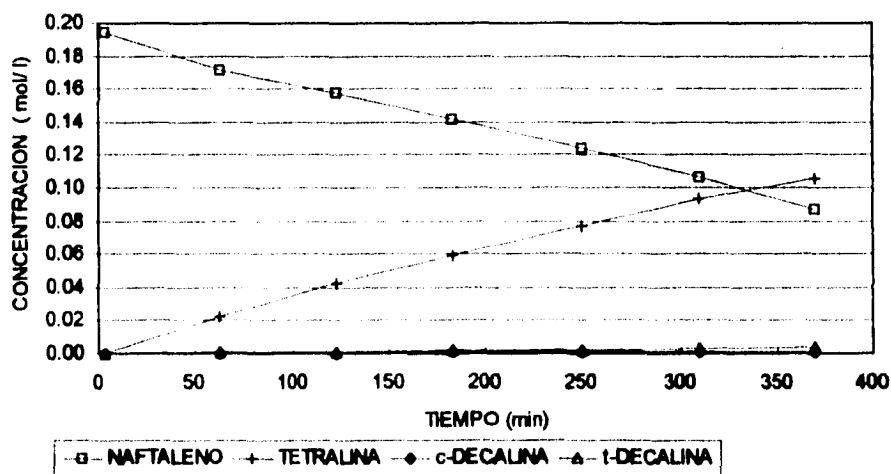


Figura 3.8. Comportamiento típico de la distribución de productos para la reacción de HYD de naftaleno utilizando catalizadores NiMo/Al₂O₃(XMC)MgO.

HIDROGENACION DE NAFTALENO CATALIZADOR NiMo/Al₂O₃(0.5MC)MgO

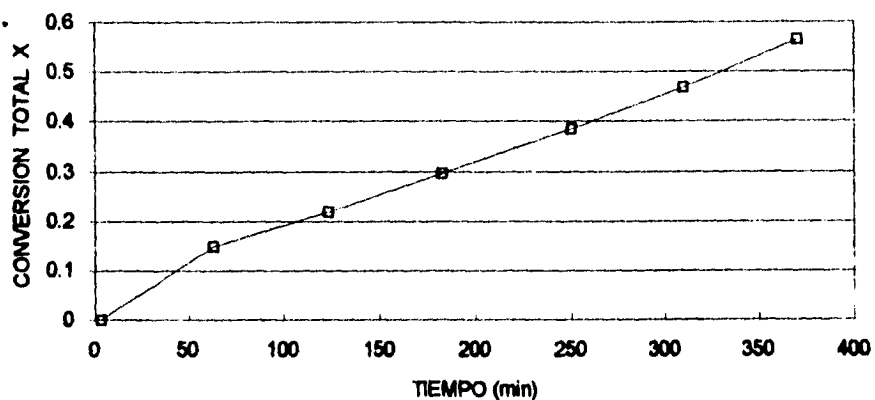


Figura 3.9. Comportamiento típico de la conversión total de naftaleno en función del tiempo, para los catalizadores NiMo/Al₂O₃(XMC)MgO en la reacción de HYD de naftaleno.

HIDROGENACION DE NAFTALENO CATALIZADOR NiMo/Al₂O₃(0.5MC)MgO

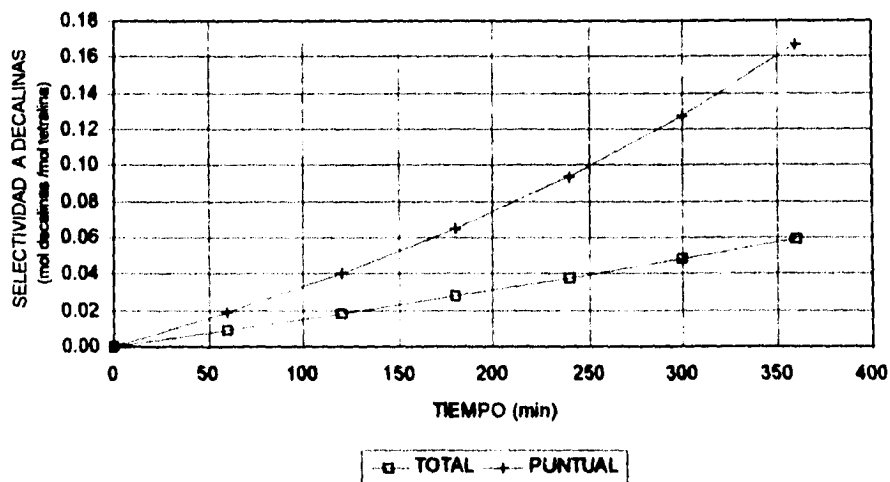


Figura 3.10. Comportamiento típico de la selectividad a decalinas en función del tiempo, para los catalizadores NiMo/Al₂O₃(XMC)MgO en la reacción de HYD de naftaleno.

3.2 Caracterización.

Los catalizadores estudiados fueron caracterizados por Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS) y medición de área por el método BET (Brunauer-Emmett-Teller).

3.2.1 DRS.

A continuación se describe brevemente en que consiste la técnica de Espectroscopia de Reflectancia Difusa y el equipo que se utiliza para su medición [25].

La reflexión ocurre cuando un rayo de luz llega al límite de separación de dos medios. Estas incidencias de luz se repiten muchas veces en las estructuras granulares o fibrosas, cuando el haz encuentra en su trayectoria una nueva interfase en unas cuantas millonésimas de centímetro. El resultado es una difusión general, de tal manera que la superficie aparece uniformemente brillante en todas direcciones; esta luz reflejada es el componente difuso y es la causa del color, cuando éste existe.

La reflexión difusa es la que se produce con superficies de poco brillo. La luz reflejada se difunde en un amplio intervalo de ángulos. Una superficie perfectamente difusora tiene una luminancia constante cualquiera que sea el ángulo de observación. La radiación reflejada de la superficie de la muestra se detecta y se registra como una función de la longitud de onda, los instrumentos utilizados para ello, se clasifican en tres categorías: colorímetros, reflectómetros y espectrofotómetros.

El colorímetro usa tres combinaciones filtro-fotocelda, un reflectómetro se basa en una serie de filtros para obtener radiación aproximadamente monocromática. El espectrofotómetro incluye un monocromador —dispositivo capaz de dispersar la radiación policromática en bandas que abarquen un intervalo de valores restringido de la longitud de onda.

Los sistemas ópticos para las mediciones de reflectancia son de tres tipos: de esfera integradora, de espejo elipsoidal anular y de reflexión.

En la esfera de integración (fig. 3.11), la luz de la lámpara pasa a través de un monocromador, un interruptor óptico divide el haz inicial enviándolo alternativamente a través de las aberturas de Muestra y de Referencia. La luz reflejada difusa, proveniente de la placa de referencia (comúnmente sulfato de bario u óxido de magnesio) o de la muestra, se recolecta en la esfera y se detecta por medio del tubo fotomultiplicador. La esfera está recubierta en su interior con óxido de magnesio o sulfato de bario, que son reflectores difusos muy eficientes.

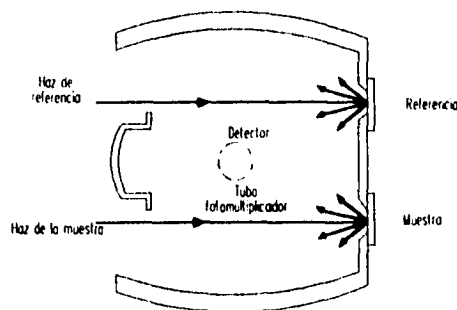


Figura 3.11. Esfera de integración para medir luz reflejada difusamente.

Resumiendo y aplicando a nuestro caso en particular. Se puede decir que la DRS es una técnica que mide una señal óptica, la cual es resultado del espectro de luz (visible-UV) dispersado por una muestra de catalizador. Las frecuencias de absorción son características de ciertos arreglos de moléculas y el ambiente que las rodea [26]. Es decir la DRS proporciona información sobre la forma en que un compuesto está relacionado con los compuestos vecinos a través de la geometría que presenta.

El equipo utilizado es un espectrofotómetro Varian DMS 100 UV-Visible equipado con esfera de integración, recubierta con sulfato de bario. El intervalo de longitudes de onda que cubre, es de 190 a 900 nm. Con este equipo se obtuvieron tres espectros: el de los catalizadores utilizando como referencia BaSO_4 , el de los catalizadores utilizando como referencia el soporte respectivo y el de los soportes utilizando como referencia el BaSO_4 . Los tres espectros se corrieron en todo el intervalo de longitudes de onda.

El procedimiento para obtener el espectro de una muestra es el siguiente:

- Se obtiene la línea base con la referencia. Para lo cual se coloca una porción (aprox. 0.3-0.5 g.) en un marco de aluminio y se cubre con una celda circular de cuarzo, posteriormente se coloca el marco en la abertura de la esfera de integración correspondiente a Referencia (fig. 3.11), enseguida se prepara un marco en forma similar con otra porción de la referencia y se coloca en la esfera de integración en la posición de Muestra. Después se realiza el barrido para todo el intervalo de longitudes de onda, obteniéndose así la línea base, la cual se guarda para utilizarla posteriormente con la muestra.
- Una vez guardada la línea base se retira el marco colocado en la posición de Muestra y se coloca uno preparado con la muestra. Se realiza nuevamente el barrido, obteniéndose el espectro de la muestra.

El equipo incluye dos marcos circulares de plástico recubiertos con sulfato de bario, de tal forma que cuando la referencia es este compuesto, para sacar la línea base, se colocan estos marcos en lugar de los de aluminio.

3.2.2 Area BET y distribución de volumen de poros.

La fisisorción es un fenómeno superficial en el cual las fuerzas que atraen a las moléculas del fluido a la superficie sólida generalmente son débiles, y el calor desprendido durante el proceso de adsorción es bajo.

Los estudios de adsorción física son útiles para la determinación de las propiedades de los soportes y catalizadores sólidos. De esta forma, las propiedades de área superficial y distribución de tamaños de poros de los soportes y catalizadores porosos, pueden evaluarse en base a mediciones de adsorción física.

AREA BET.

El análisis para la medición del área superficial se llevo a cabo en un equipo de adsorción Micromeritics ASAP 2000. La técnica de fisisorción utilizada tiene su fundamento teórico en la isoterma de Langmuir, de la cual se deriva la ecuación de BET (Brunauer-Emmett-Teller):

$$\frac{P/P_o}{V(1-(P/P_o))} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_o}$$

en donde:

- V = volumen de gas adsorbido a la presión P, a condiciones estándar de presión y temperatura.
- P_o = presión de saturación, presión de vapor del gas licuado a la temperatura de adsorción.
- V_m = volumen del gas a condiciones estándar requerido para formar una capa monomolecular adsorbida.
- C = constante relacionada con la energía de adsorción.

El área superficial de la muestra en donde esta adsorbida la monocapa del adsorbato (el gas que se adsorbe) a condiciones estándar esta dada por:

$$S_g = \frac{V_m A N}{M}$$

en donde:

- A = número de Avogrado, 6.02×10^{23} moléculas/mol.
 M = volumen molar del gas a las condiciones de V_m , 22 400 cm³/mol.
 N = área de cada molécula de gas adsorbida.

A partir de la última ecuación, se determina el área superficial de la muestra una vez que se mide el volumen de gas adsorbido y se incorporan los valores adecuados a los otros términos de la ecuación.

Emmett y Brunauer propusieron que a N se le considere como el área proyectada por una molécula en la superficie cuando las moléculas están distribuidas en paquetes bidimensionales [23]. La ecuación propuesta para su cálculo es:

$$N = 1.091 \left[\frac{P_A}{A \rho_A} \right]^{2/3}$$

donde ρ_A y P_A son: la densidad —a las condiciones de adsorción— y el peso molecular del adsorbato.

El adsorbato de uso más frecuente es el nitrógeno a su temperatura de ebullición (-195.8 °C, $\rho_A = 0.808$ g/cm³), para el cual la expresión del área superficial se reduce a:

$$S_g = 4.35 V_m [=] \text{m}^2/\text{g}$$

El procedimiento experimental realizado por el equipo en la búsqueda del área superficial, consiste en desgasificar la muestra a 250 ° C con un nivel de vacío de 500 μmHg para posteriormente proceder a obtener volúmenes adsorbidos de nitrógeno a diferentes presiones y con ellos determinar el área superficial.

El equipo utilizado, una vez realizado el análisis, proporciona directamente el área superficial de los soportes y catalizadores. Sin embargo en un principio los datos obtenidos son volúmenes de nitrógeno adsorbidos a una serie de presiones en la cámara de adsorción. Posteriormente los volúmenes obtenidos se corrigen a 0 ° C y 1 atmósfera —temperatura y presión normales (TPN)— y se grafican en función de la presión (o de la relación entre la presión y la presión de vapor a la temperatura de operación) con lo cual se obtiene la isoterma de adsorción. Enseguida se grafican los valores de $P/V(P_0 - P)$ en función de P/P_0 . —ecuación de BET— obteniéndose una línea recta, de cuyo análisis estadístico se obtiene el valor de V_m y por lo tanto el de área superficial.

Las unidades comúnmente utilizadas en la determinación del área superficial, dada la magnitud de los valores de presión y volumen que se manejan, son: centímetros cúbicos para el volumen y milímetros de mercurio para la presión.

Las gráficas de adsorción y de la ecuación de BET son proporcionadas en el reporte de resultados, realizado por el equipo de adsorción Micromeritics ASAP 2000. Así, en la figura 3.12 se muestra la forma típica de la gráfica de adsorción obtenida con los catalizadores $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{XMC})\text{MgO}$; mientras que en la figura 3.13 se observa un ejemplo para la gráfica de la ecuación de BET.

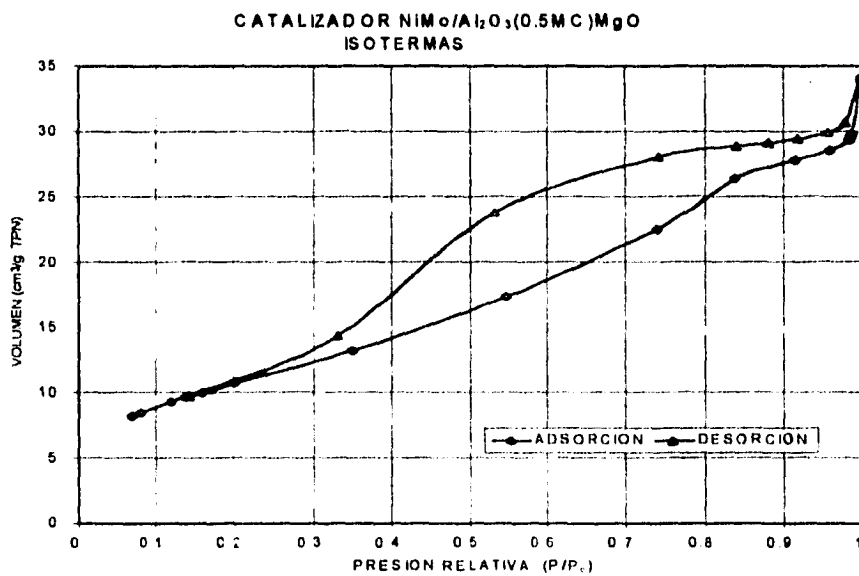


Figura 3.12. Forma típica de las isoterma de adsorción y desorción obtenidas con los catalizadores $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{XMC})\text{MgO}$.

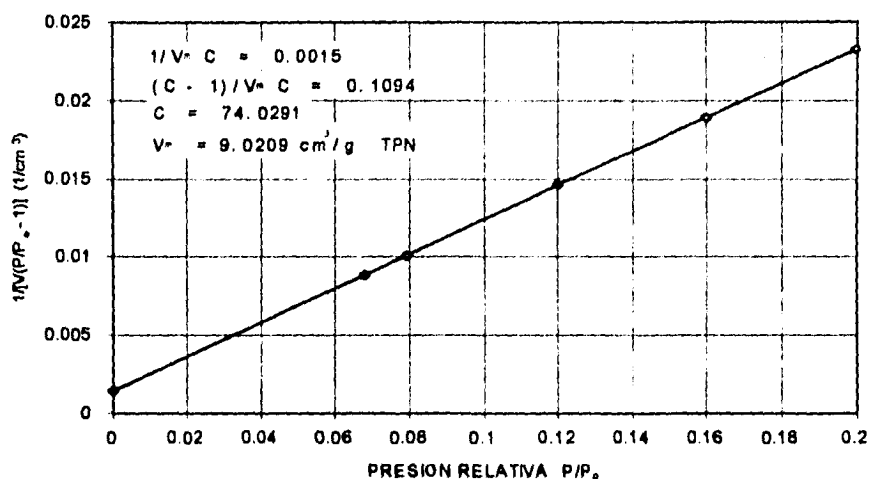
CATALIZADOR NiMo/Al₂O₃(0.5 MC)/MgO

Figura 3.13. Ejemplo de la gráfica —de la ecuación BET—, obtenida por el equipo de adsorción Micromeritics ASAP 2000, con los catalizadores NiMo/Al₂O₃(XMC)/MgO.

DISTRIBUCION DE VOLUMEN DE POROS.

La efectividad de la superficie interna (prácticamente la mayor parte de la superficie de un catalizador se encuentra en esta zona) para reacciones catalíticas, depende del volumen y del tamaño de los espacios. El tamaño de un espacio vacío se interpreta como un poro cilíndrico de diámetro D , y la distribución del volumen de poros se define en términos de esta variable.

La determinación de la distribución completa del volumen de poros en base a los diámetros, requiere del uso de mediciones de penetración de mercurio (para $D > 400 \text{ Å}$) o de datos de adsorción de nitrógeno ($20 \text{ Å} < D < 400 \text{ Å}$) a presiones en las cuales se presenta la condensación capilar; a veces es necesario emplear ambos métodos.

En el segundo método, el experimento de adsorción de nitrógeno (descrito para la medición de área superficial) se continúa hasta que la presión de nitrógeno se aproxima al valor de saturación. A valores de P/P_0 (donde P_0 es la presión de saturación) cercanos a 1, todo el volumen de espacios se llena con nitrógeno adsorbido y condensado. Se establece entonces una isotermia de desorción (figura 3.12), disminuyendo la presión en decrementos y midiendo la cantidad de nitrógeno evaporado y desorbido para cada decremento.

Puesto que la presión de vapor de un líquido que se evapora de un capilar depende del diámetro de éste, estos datos pueden graficarse como volumen desorbido en función del diámetro de poro. La posterior diferenciación de la curva para un volumen de poros acumulativo en función del diámetro, proporciona la distribución de volumen de poros. Puesto que la presión de vapor no se afecta significativamente por diámetros de curvatura mayores de unos 400 Å, este método no es adecuado para poros con D superiores a 400 Å.

La forma típica de la distribución de volumen de poros —la distribución, al igual que el área, es proporcionada directamente por el equipo— para los catalizadores $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{XMC})\text{MgO}$ se muestra en la figura 4.14.

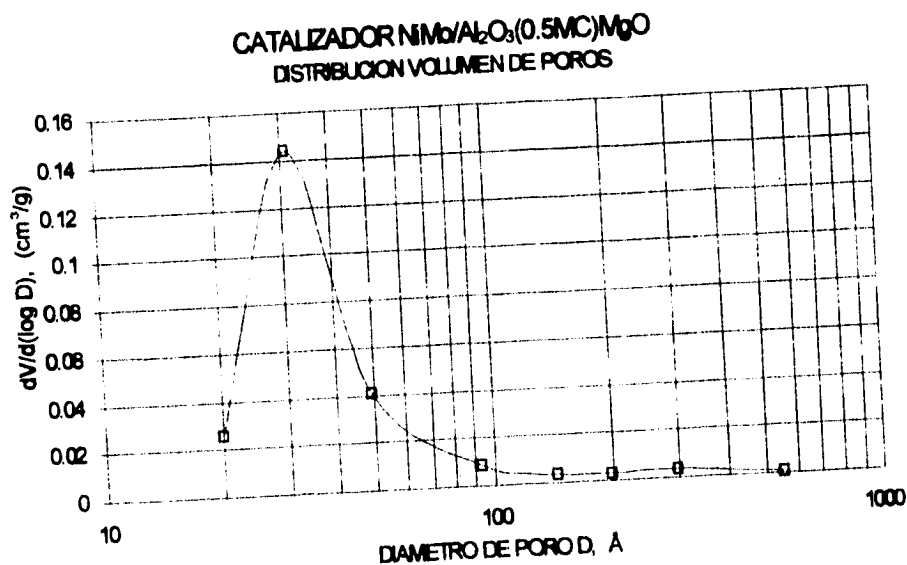


Figura 4.14. Forma típica de la distribución del volumen de poros que presentan los catalizadores $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{XMC})\text{MgO}$.

**IV RESULTADOS
Y
SU DISCUSION**

IV RESULTADOS Y SU DISCUSION

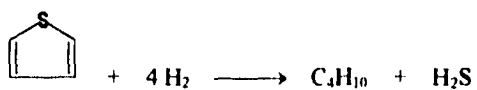
A continuación se muestran los resultados obtenidos en el presente trabajo.

4.1 Actividad catalítica.

En esta sección se muestran los resultados que se obtuvieron en la HDS del tiofeno e HYD de naftaleno, para los catalizadores con las diferentes cantidades de magnesia.

4.1.1 HDS del tiofeno a presión atmosférica.

En esta reacción, el tiofeno pasa a butano, según el esquema de reacción siguiente [21]:



La reacción se realizó a las temperaturas de 240, 260, 280, 300 y 320 ° C obteniéndose los resultados que a continuación se muestran para los diferentes catalizadores

CONVERSION.

La conversión de tiofeno se obtiene con los conteos iniciales (suma de los conteos de tiofeno y butano) y conteos finales (conteos de tiofeno).

Con la conversión se obtiene la velocidad de reacción (apéndice A. I), utilizando el modelo de reactor diferencial debido a que se trabaja a temperatura, composición y presión constantes a lo largo del lecho catalítico, además de trabajar con conversiones por abajo del 25 % [23].

Observando las gráficas (figuras 4.1-4.5) de conversión en función del tiempo para las diferentes temperaturas trabajadas —240, 260, 280, 300 y 320 ° C—, se observa que la conversión se incrementa a medida que aumenta la temperatura de reacción; sin embargo permanece casi invariable a lo largo del tiempo para una misma temperatura. En estas gráficas, también se observa que los catalizadores sufren una desactivación mínima durante el tiempo que dura la reacción, y lo demuestra el hecho de que a 320 ° C la conversión es muy parecida después de siete horas —en promedio— de reacción.

HIDRODESULFURACION DE TIOFENO CATALIZADOR NiMo/Al₂O₃(0 MC)/MgO

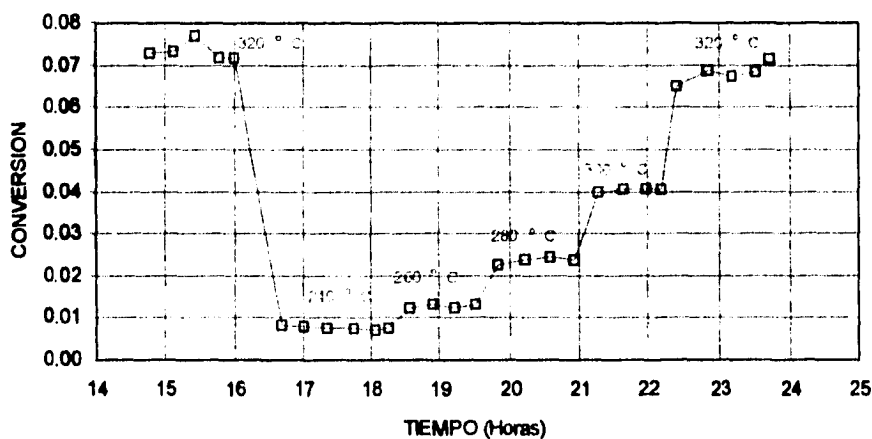


Figura 4.1. Representación gráfica de la conversión, para la reacción de HDS de tiofeno empleando, el catalizador NiMo/Al₂O₃(0MC)/MgO.

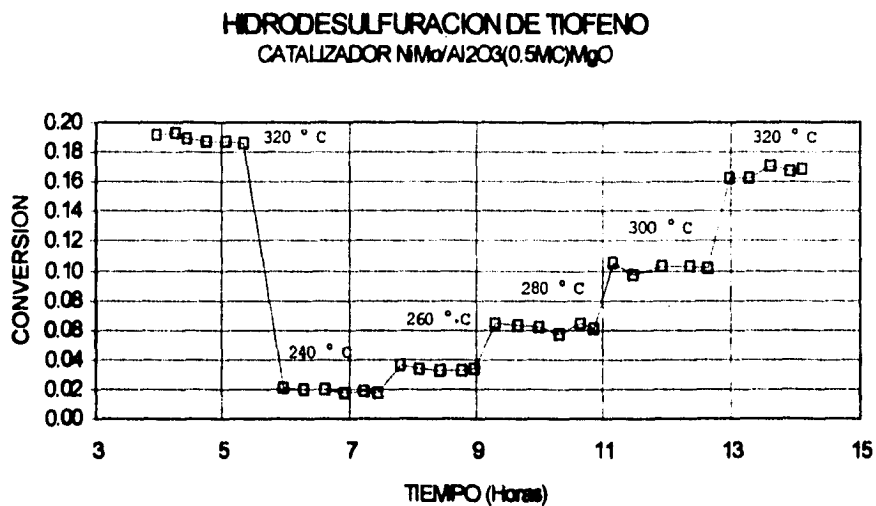


Figura 4.2. Representación gráfica de la conversión, para la reacción de HDS de tiofeno empleando, el catalizador $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(0.5\text{MC})/\text{MgO}$.

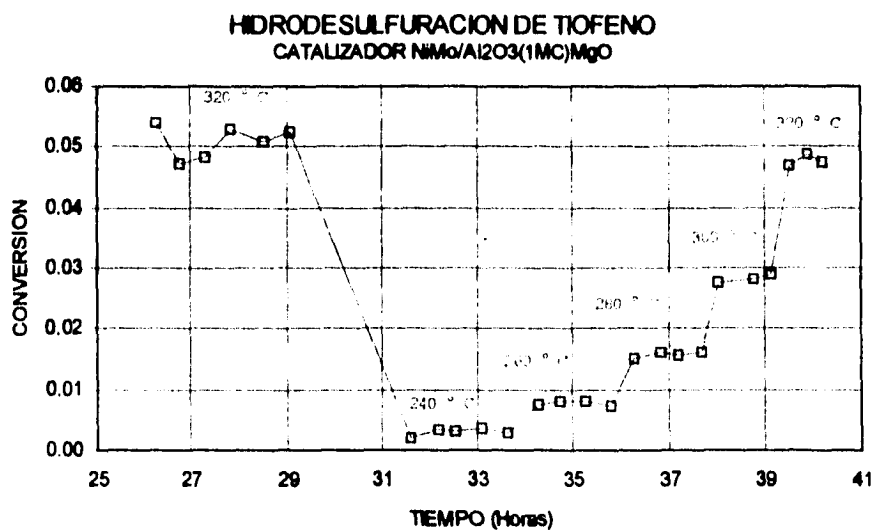


Figura 4.3. Representación gráfica de la conversión, para la reacción de HDS de tiofeno empleando, el catalizador $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(1\text{MC})/\text{MgO}$.

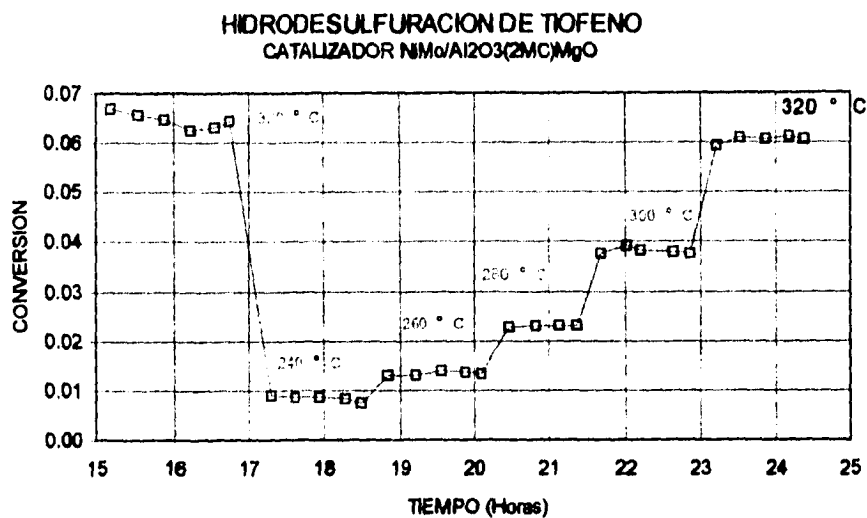


Figura 4.4. Representación gráfica de la conversión, para la reacción de HDS de tiofeno empleando, el catalizador $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(2\text{MC})/\text{MgO}$.

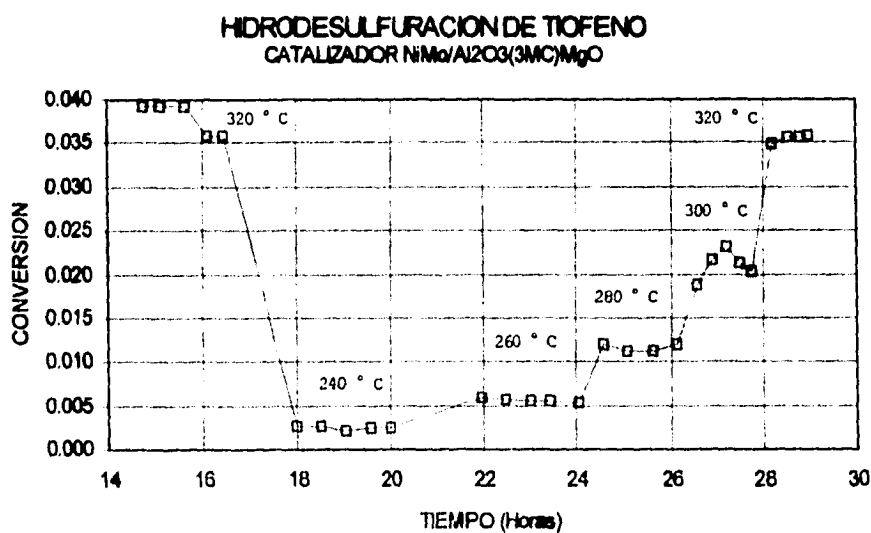


Figura 4.5. Representación gráfica de la conversión, para la reacción de HDS de tiofeno empleando, el catalizador $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(3\text{MC})/\text{MgO}$.

ENERGIAS DE ACTIVACION.

Con el propósito de conocer los valores de energía de activación para la reacción de HDS del tiofeno utilizando los catalizadores en estudio, y comprobar que la cinética química es la que controla la reacción y no las resistencias térmicas y difusionales, se gráfico el $\ln -R_{\text{tiofeno}}$ vs. el inverso de la temperatura (ecuación de Arrhenius). Los valores de energía de activación se muestran en la tabla 4.1, mientras que las rectas obtenidas se observan en la figura 4.6.

CATALIZADOR NiMo/Al ₂ O ₃ (XMC)MgO	Ea (Kcal/mol)
0	17.027
0.5	16.927
1	20.719
2	15.358
3	20.322

Tabla 4.1. Valores de energía de activación para la reacción de HDS de tiofeno con los catalizadores NiMo/Al₂O₃(XMC)MgO.

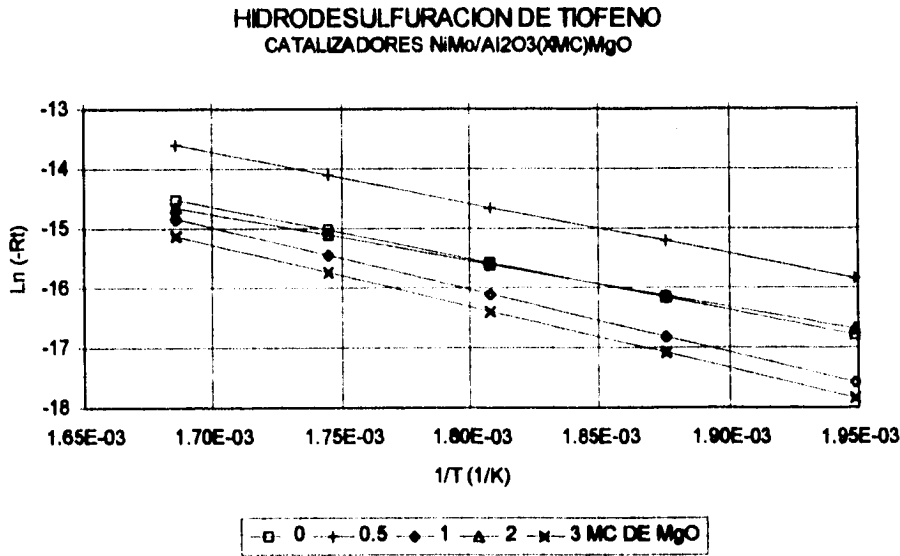


Figura 4.6. Gráfica de la ecuación de Arrhenius, para los catalizadores NiMo soportados en alúmina modifica con diferentes cantidades de magnesio, preparados en medio no acuoso.

ACTIVIDAD DE HDS.

En cuanto a la actividad que presentan los diferentes catalizadores en función de su contenido de magnesita (fig. 4.7), se observa que el catalizador con 0.5 monocapas teóricas de magnesita, presenta la más alta actividad, para todas y cada una de las diferentes temperaturas. Los otros catalizadores con contenido de magnesita presentan, una actividad ligeramente inferior al de referencia (el que no contiene magnesita, denotado por $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(0\text{MC})\text{MgO}$), tal es el caso de los catalizadores $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(1\text{MC})\text{MgO}$ y $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(3\text{MC})\text{MgO}$; mientras que el catalizador $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(2\text{MC})\text{MgO}$ presenta igual actividad al de referencia.

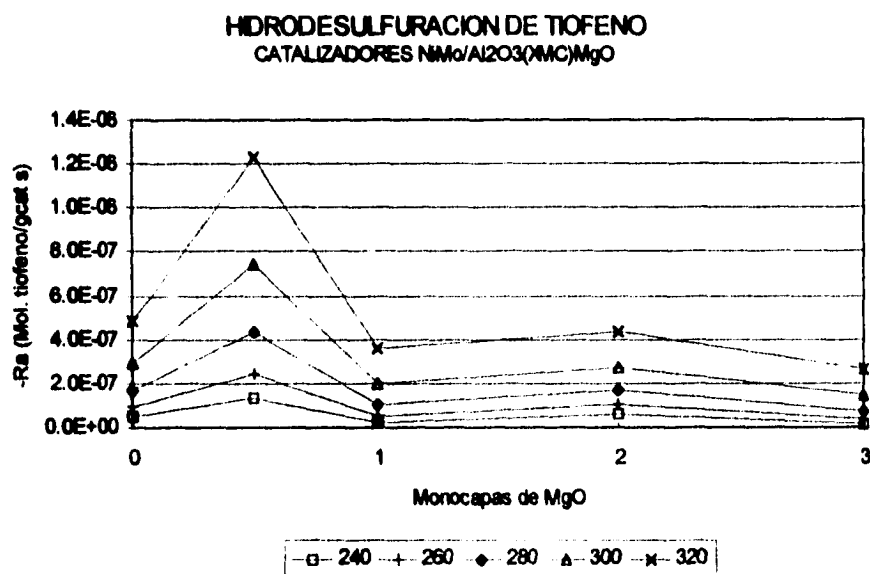
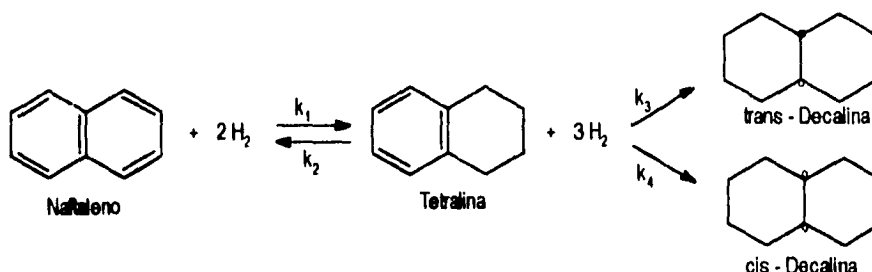


Figura 4.7. Gráfica que muestra la actividad catalítica para los diferentes catalizadores, en función de su contenido de magnesita.

En el trabajo de Estrada G. [14], se reporta que la actividad de hidrodeshulfuración del catalizador $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparado por impregnación acuosa es de $17.1\text{E}-7$ mol tiofeno/(g cat. s) a 300°C . Comparando con el catalizador $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(0\text{MC})\text{MgO}$ utilizado en este trabajo, el cual presenta una actividad de $2.95\text{E}-7$ mol tiofeno/(g cat. s), se observa que el método de preparación por impregnación acuosa pudiera producir una mayor actividad de hidrodeshulfuración que el de impregnación no acuosa. Sin embargo, además del método de impregnación, la preparación de los catalizadores también difiere en la temperatura de calcinación final: 500°C para el catalizador $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y 300°C para el $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(0\text{MC})\text{MgO}$. Por lo tanto la diferencia observada entre actividades no representa necesariamente una tendencia favorable al método de impregnación acuosa.

4.1.2 HYD de naftaleno.

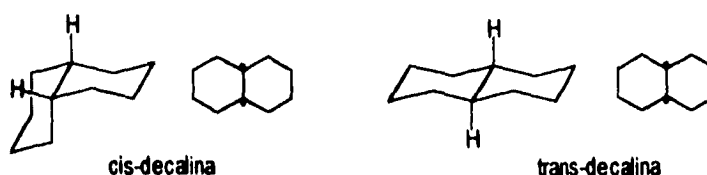
El esquema de reacción para la hidrogenación de naftaleno es el siguiente:



DISTRIBUCION DE PRODUCTOS.

En las figuras 4.8-4.12 se observa la distribución de productos en la hidrogenación de naftaleno, para los diferentes catalizadores. Estas gráficas representan el comportamiento del esquema de reacción, en ellas se observa la facilidad con la que el naftaleno es hidrogenado a 1,2,3,4 - tetrahidronaftaleno (tetralina), la cual posteriormente presenta una actividad hacia los productos finales: trans y cis-decahidronaftaleno (decalina). La concentración de la trans-decalina es mayor a la de su estereoisómero (la diferencia de concentración entre las decalinas se observa de una manera más clara en el apéndice A. III).

Se sabe que la trans-decalina es más estable que la cis-decalina —por aproximadamente 2 Kcal/ mol— y la conversión de una a otra sólo es posible en condiciones muy severas. La mayor estabilidad es debida a que los hidrógenos ligados a los carbonos que unen los dos anillos, se encuentran unidos por medio de dos enlaces ecuatoriales en la trans-decalina; mientras que en la cis-decalina un hidrógeno está unido por un enlace axial y el otro por un enlace ecuatorial [27].



Los enlaces ecuatoriales conceden un mayor espacio y por lo tanto, una mayor estabilidad.

Dado que mayor estabilidad implica menor consumo energético durante la formación de un compuesto y puesto que las condiciones para la formación de ambos productos son las mismas, la mayor concentración de la trans-decalina con respecto a la cis-decalina puede ser explicada por su mayor estabilidad.

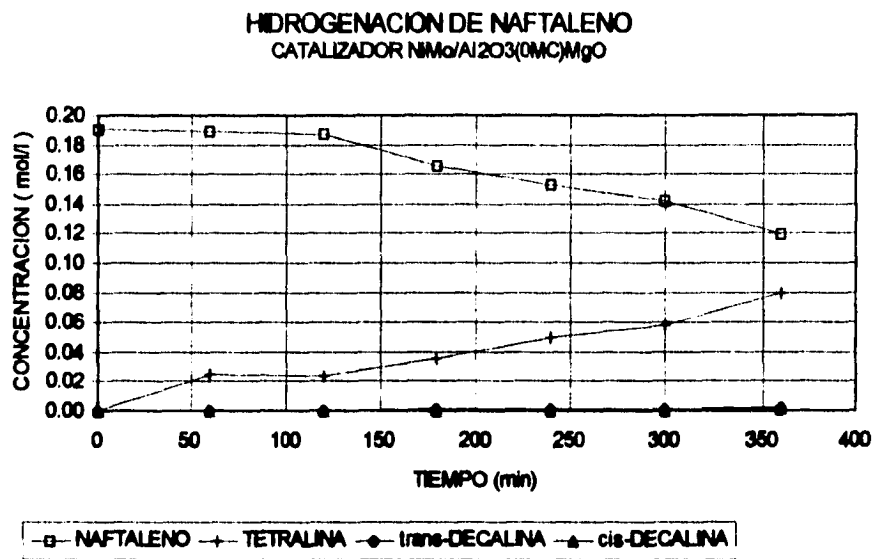


Figura 4.8. Distribución de productos para la reacción de HYD de naftaleno catalizada por $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(0\text{MC})/\text{MgO}$.

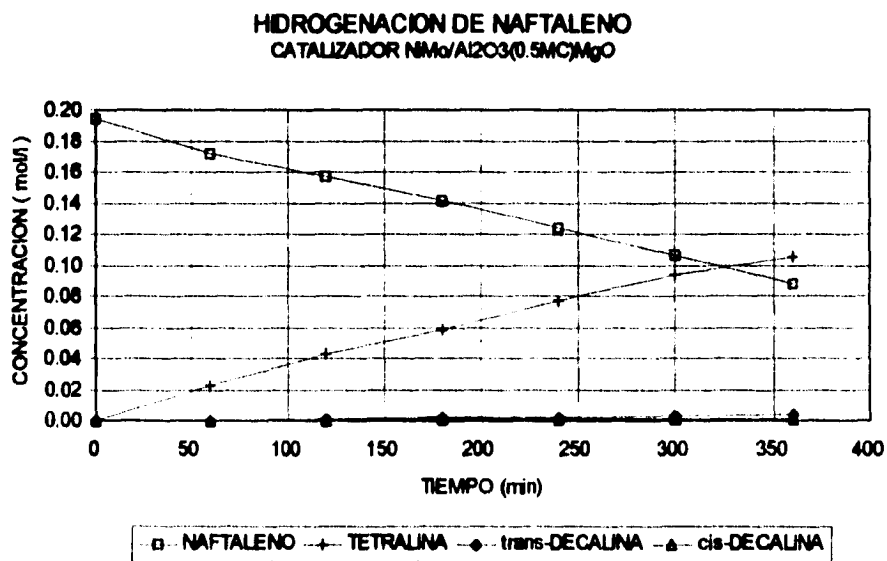


Figura 4.9. Distribución de productos para la reacción de HYD de naftaleno catalizada por $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(0.5\text{MC})/\text{MgO}$.

HIDROGENACION DE NAFTALENO
CATALIZADOR $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(1\text{MC})/\text{MgO}$

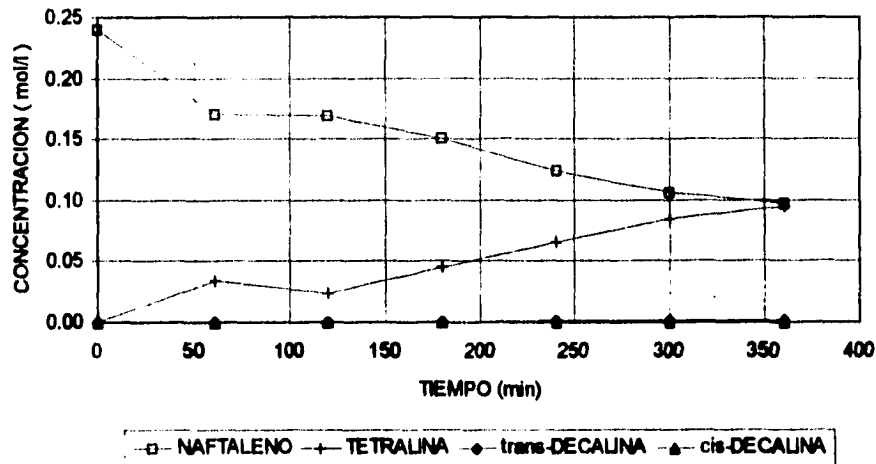


Figura 4.10. Distribución de productos para la reacción de HYD de naftaleno catalizada por $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(1\text{MC})/\text{MgO}$.

HIDROGENACION DE NAFTALENO
CATALIZADOR $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(2\text{MC})/\text{MgO}$

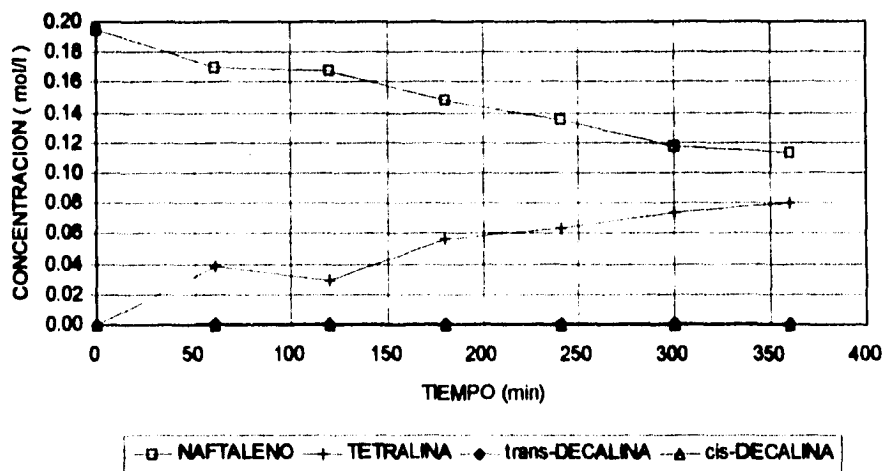


Figura 4.11. Distribución de productos para la reacción de HYD de naftaleno catalizada por $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(2\text{MC})/\text{MgO}$.

HIDROGENACION DE NAFTALENO CATALIZADOR NiMo/Al₂O₃(3MC)MgO

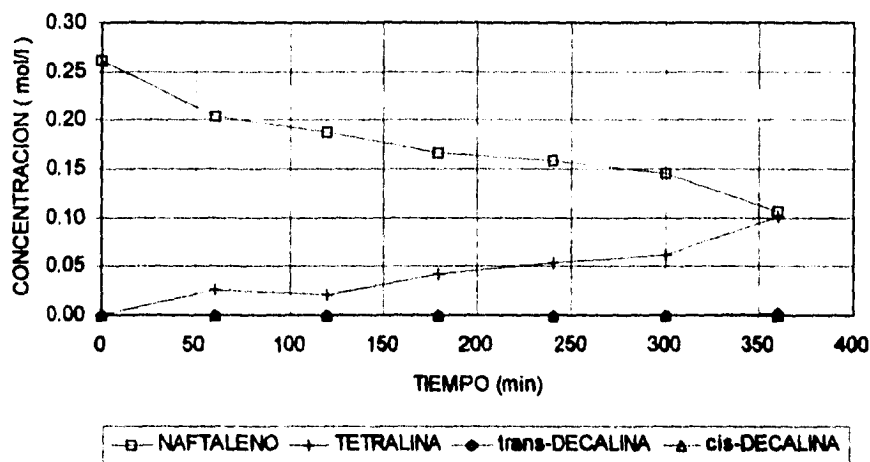


Figura 4.12. Distribución de productos para la reacción de HYD de naftaleno catalizada por NiMo/Al₂O₃(3MC)MgO.

CONVERSION TOTAL.

La conversión total de naftaleno se calculo de la siguiente manera:

$$X_t = \frac{C_{No} - C_N}{C_{No}}$$

donde:

- X_t = conversión total de naftaleno
- C_{No} = concentración inicial de naftaleno
- C_N = concentración de naftaleno a un determinado tiempo.

En la figura 4.13 se muestra la conversión total de naftaleno como una función del contenido de magnesio, para los diferentes tiempos de reacción. En esta gráfica se observa que el catalizador con 0.5 monocapas de magnesio presenta la mayor conversión durante todo el tiempo de reacción seguido, del catalizador con 1 monocapa el cual también presenta valores altos. Los catalizadores con 2 y 3 monocapas presentan las más bajas conversiones, las cuales son muy similares a las del catalizador de referencia.

HIDROGENACION DE NAFTALENO CATALIZADORES NiMo/Al₂O₃(XMC)/MgO

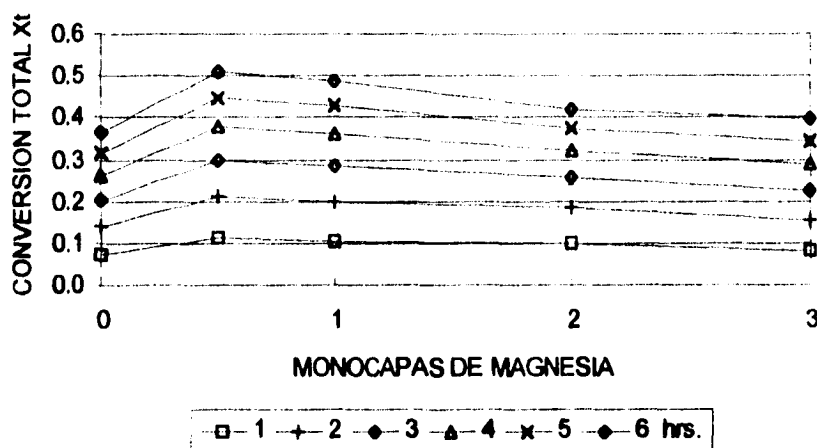


Figura 4.13. Conversión total en función del contenido de magnesia para diferentes tiempos de reacción

COEFICIENTES CINÉTICOS Y ACTIVIDAD EN HYD.

Diversos estudios [24, 28, 29] han concluido que la cinética para el esquema de reacción de la hidrogenación de naftaleno bajo condiciones de alta presión de hidrógeno y utilizando catalizadores de óxidos metálicos o metales sulfurados, presenta una dependencia de primer orden para el naftaleno y tetralina, y pseudo orden cero para el hidrógeno; ya que éste último está presente en exceso —la relación naftaleno a hidrógeno es de, aproximadamente, 1:63.

Las ecuaciones cinéticas propuestas de acuerdo al esquema de reacción son:

$$\frac{dC_N}{dt} = k_2 C_T - k_1 C_N \quad (1)$$

$$\frac{dC_T}{dt} = k_1 C_N - k_2 C_T - k_3 C_T - k_4 C_T \quad (2)$$

$$\frac{dC_{t-D}}{dt} = k_3 C_T \quad (3)$$

$$\frac{dC_{c-D}}{dt} = k_4 C_T \quad (4)$$

donde:

C_N = concentración de naftaleno

C_T = concentración de tetralina

C_{t-D} = concentración de trans-decalina

C_{c-D} = concentración de cis-decalina.

De acuerdo a la ley de acción de masas y considerando que se trabaja con un exceso de hidrógeno bajo presión, la posición de equilibrio —en la primera hidrogenación—, se desplazara hacia la derecha; por lo que se espera que el valor de la k_2 sea pequeña en relación a k_1 .

El fundamento teórico sobre el porque se proponen estas ecuaciones cinéticas, se menciona en el apéndice A. III y esta basado en el hecho de que se trata de reacciones catalíticas fluido-sólido; además debido a que se dispone de los datos de concentración en función del tiempo es posible comprobar si las ecuaciones cinéticas propuestas son validas, para lo cual se realiza el ajuste de los datos experimentales. El ajuste permite también obtener los valores de las constantes de velocidad y con ello conocer la actividad en la forma de los coeficientes cinéticos de reacción.

Los valores de las constantes de velocidad se determinaron numéricamente ajustando los datos experimentales con el método de estimación de parámetros de Marquardt [30], el cual aplica un sistema de regresión no lineal para ajustar los datos a un modelo matemático y determinar los parámetros no conocidos.

En este caso en particular el modelo matemático esta formado por las cuatro ecuaciones diferenciales (1), (2), (3) y (4) las mismas que cuentan con cuatro parámetros no conocidos, que son las constantes de velocidad k_1 , k_2 , k_3 y k_4 .

En el apéndice A. III se encuentran las gráficas mostrando el ajuste sobre los datos experimentales utilizando el método de Marquardt, estos datos se ajustan adecuadamente al modelo cinético descrito arriba, por lo que se puede decir que dicho modelo es correcto.

Las constantes, obtenidas directamente de los ajustes, son multiplicadas por el volumen total de la mezcla de reacción (30 ml) y divididas entre la masa del catalizador (0.1g) con el propósito de obtener las dimensiones correspondientes a las de una reacción heterogénea. Una vez realizado lo anterior se puede expresar a la actividad catalítica en la forma de las constantes de velocidad de reacción de primer orden, tal y como se muestra en la tabla 4.2.

MC	k_1	k_2	k_3	k_4
	[ml / (g catalizador * minuto)]			
0	0.3817	0	0.0455	0.0156
0.5	0.5940	0	0.0659	0.0207
1	0.5556	0	0.0296	0.0073
2	0.5456	0.268	0.0264	0.0073
3	0.4227	0	0.0214	0.0055

Tabla 4.2, Resultados de actividad, en la forma de coeficientes cinéticos, para los catalizadores $NiMo/Al_2O_3(XMC)MgO$ en la reacción de HYD de naftaleno.

De la tabla 4.2 se observa que el valor de la constante de reversibilidad k_2 , para los diferentes catalizadores, resulta ser cero —excepto para el catalizador con 2 MC que presenta un valor de 0.2680 ml/(g cat. * min) —; sin embargo no es que sea propiamente cero y lo que sucede es que el dato obtenido, al momento de realizar el ajuste de los datos experimentales, es tan pequeño que resulta insignificante al momento de la presentación de resultados.

En el caso del catalizador con 2 MC, el valor obtenido para k_2 no es realmente importante y lo demuestran los resultados mostrados por el programa utilizado para realizar los ajustes. El programa calcula un parámetro estadístico que, dependiendo de si es o no significativamente diferente de cero, indica si el parámetro que calculo —la constante de velocidad— es o no importante en el ajuste realizado. Para el catalizador con 2 MC el programa reporta que el valor obtenido de k_2 no influye en el ajuste realizado y por lo tanto no se puede tomar como un valor correcto.

El valor de la constante de equilibrio termodinámica para la hidrogenación de naftaleno a 325 ° C es de 0.027 según Girgis [24]; mientras que obtiene un valor de $k_1/k_2 = 27.52$ en una reacción realizada a las mismas condiciones de operación —a las empleadas en el presente trabajo— y en la cual utilizó un catalizador de CoMo soportado en alúmina.

Los resultados anteriores muestran que la primera hidrogenación, dentro del esquema de reacción de hidrogenación de naftaleno, es prácticamente irreversible con las condiciones de operación utilizadas.

En la figura 4.14 se representa gráficamente la actividad catalítica —en la forma del coeficiente cinético k_1 — en función del contenido de magnesia, para la primera hidrogenación dentro del esquema de reacción de la hidrogenación de naftaleno. Se observa que el catalizador con 0.5 MC presenta la mayor actividad hacia la hidrogenación de naftaleno, seguido en orden decreciente de actividad por los catalizadores con 1, 2, 3 y 0 monocapas de magnesia. Es de notar, que todos los catalizadores que contienen magnesia presentan mayor actividad que el catalizador de referencia.

En la figura 4.15 se representa gráficamente la actividad catalítica, como función del contenido de magnesia, para la segunda hidrogenación (k_3 y k_4) dentro del esquema de reacción de la HYD de naftaleno. En esta gráfica se observa que el catalizador que presenta la mayor actividad en la hidrogenación de la tetralina es nuevamente el de 0.5 MC, seguido en orden decreciente de actividad por los catalizadores con 0, 1, 2 y 3 monocapas de magnesia. Aquí resalta el hecho de que el catalizador de referencia presenta una actividad alta, pero sin superar al que contiene 0.5 monocapas de magnesia.

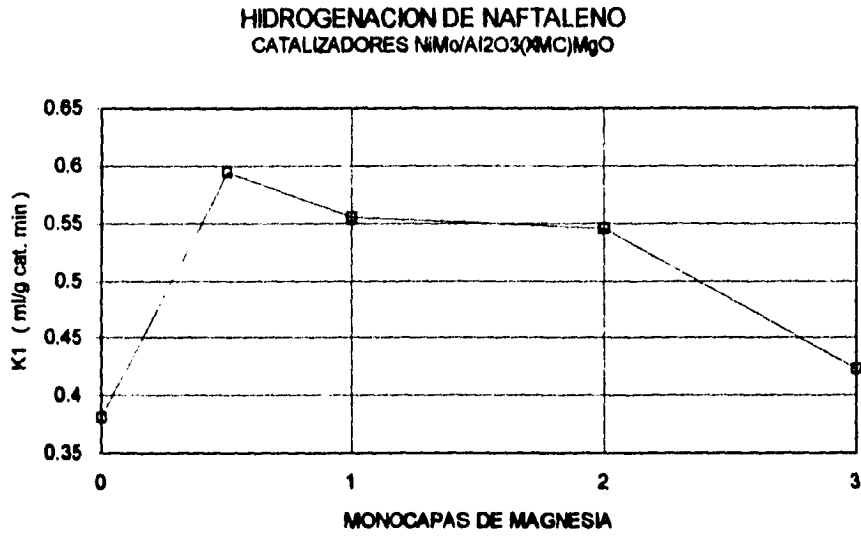


Figura 4.14. Variación de la actividad en función del contenido de magnesia, en forma del coeficiente cinético k_1 , de acuerdo al esquema de reacción de HYD de naftaleno.

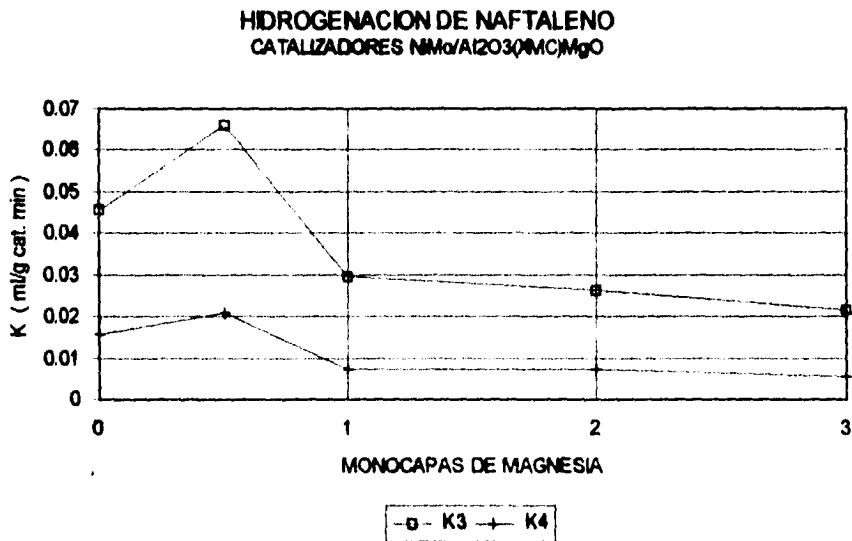


Figura 4.15. Variación de la actividad en función del contenido de magnesia, en forma de constantes de velocidad K_3 y K_4 , de acuerdo al esquema de reacción de HYD de naftaleno.

Si se suman los valores de los coeficientes cinéticos para un mismo catalizador y se comparan los resultados obtenidos entre los diferentes catalizadores, la tendencia que se observara es la misma que presenta la primera hidrogenación: el catalizador con mayor actividad global es el de 0.5 MC seguido en orden descendente de actividad por los catalizadores con 1, 2, 3 y 0 MC. Por los resultados anteriores se deduce que la primera hidrogenación es la que marca la tendencia en cuanto a actividad se refiere, dejando a la segunda hidrogenación en plano secundario. Sin embargo para obtener información clara sobre la magnitud de una con respecto a la otra, a continuación se muestran los resultados sobre selectividad.

SELECTIVIDADES.

La selectividad de punto (S_p) se define como la relación de la velocidad de formación de un producto a la de otro, mientras que la selectividad total (S_t) es la relación de la cantidad formada de un producto a la de otro desde el tiempo cero hasta un tiempo dado. Con varios productos, existe un valor de selectividad para cada par de ellos [23].

El esquema de reacción, presentado anteriormente, para la hidrogenación de naftaleno es un sistema reaccionante complejo en el que se presentan dos tipos de reacciones: consecutivas y simultáneas. Las reacciones consecutivas consisten en la hidrogenación del naftaleno para obtener tetralina y la posterior hidrogenación de ésta para formar la trans-decalina y cis-decalina. La formación de las decalinas a partir de la tetralina constituyen las reacciones simultáneas.

En un sistema de reacción complejo algunos de los productos pueden ser más deseables que otros.

El naftaleno se reduce con mayor facilidad que el benceno, pero sólo hasta la etapa en que se genera un benceno sustituido: una reducción posterior requiere de condiciones más severas. El naftaleno se estabiliza por resonancia (concepto para explicar el que dos o mas estructuras sean necesarias para representar la estructura de una molécula) en 61 Kcal/mol, el benceno lo hace en 36 Kcal/mol: al destruir el carácter aromático de uno de los anillos del naftaleno, sólo se quitan 25 Kcal/mol de energía de resonancia, mientras que para la etapa siguiente es necesario quitar 36 Kcal/mol [27].

Interpretando lo anterior dentro del esquema de reacción para la hidrogenación de naftaleno, la segunda hidrogenación presenta una mayor dificultad para llevarse a cabo; por tal motivo las decalinas se seleccionaron como productos deseables dentro de las reacciones consecutivas. Al hacer esta elección se asegura que el catalizador que resulte con una mayor selectividad, es efectivamente el que mejores resultados dará en reacciones de HYD.

En cuanto a las reacciones simultáneas, en determinado momento puede ser útil la relación de producción de trans-decalina con respecto a la cis-decalina debido a que su concentración es mayor. Por lo tanto, dentro de las reacciones simultáneas, se selecciono a la trans-decalina para obtener su selectividad.

En base a lo mencionado arriba, las selectividades fueron calculadas de la siguiente manera:

$$S_{pD} = \frac{dC_{t-D}/dt + dC_{c-D}/dt}{dC_T/dt} = \frac{C_T(k_3 + k_4)}{k_1 C_N - C_T(k_2 + k_3 + k_4)}$$

$$S_{tD} = \frac{C_{t-D} + C_{c-D}}{C_T}$$

$$S_{p t-D} = \frac{dC_{t-D}/dt}{dC_{c-D}/dt} = \frac{k_3}{k_4}$$

$$S_{t-D} = \frac{C_{t-D}}{C_{c-D}}$$

donde:

S_{pD} = selectividad puntual a decalinas.

S_{t-D} = selectividad total a trans-decalina.

En la figura 4.16 se representan gráficamente, para los diferentes tiempos de reacción, los resultados obtenidos de selectividad puntual a decalinas en función del contenido de magnesio presente en los catalizadores. El catalizador que presenta la más alta selectividad es el de 0.5 MC, mientras que con el de 3 MC se obtiene el valor más bajo. También se observa que el catalizador con 2 MC presenta una selectividad ligeramente menor al de 1 MC durante las 3 primeras horas de reacción, sin embargo en las 3 últimas la diferencia se invierte y es el catalizador con 2 MC presenta una selectividad superior al de 1 MC sin llegar a ser en ningún momento mayor a la presentada por el catalizador de referencia.

La selectividad total a decalinas, para los diferentes catalizadores, se gráfica en función del contenido de magnesio en la figura 4.17. Se muestran los resultados para los diferentes tiempos de reacción, observándose un comportamiento similar en cualquier momento: la cantidad formada de decalinas con respecto a la cantidad formada de tetralina es mayor para el catalizador con 0.5 MC, seguido en orden decreciente por el de 0,1,2 y 3 monocapas de magnesio.

HIDROGENACION DE NAFTALENO
CATALIZADORES NiMo/Al₂O₃(XMo)MgO

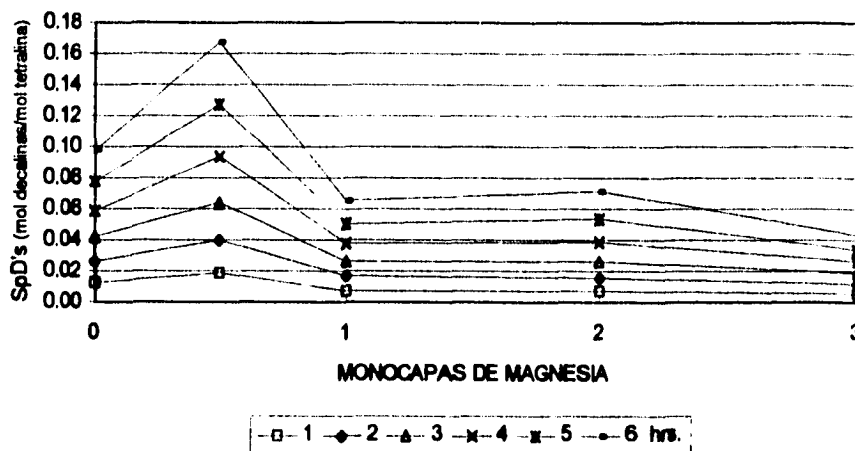


Figura 4.16. Selectividad puntual a decalinas en función de la cantidad de magnesio para diferentes tiempos de reacción.

HIDROGENACION DE NAFTALENO
CATALIZADORES NiMo/Al₂O₃(XMo)MgO

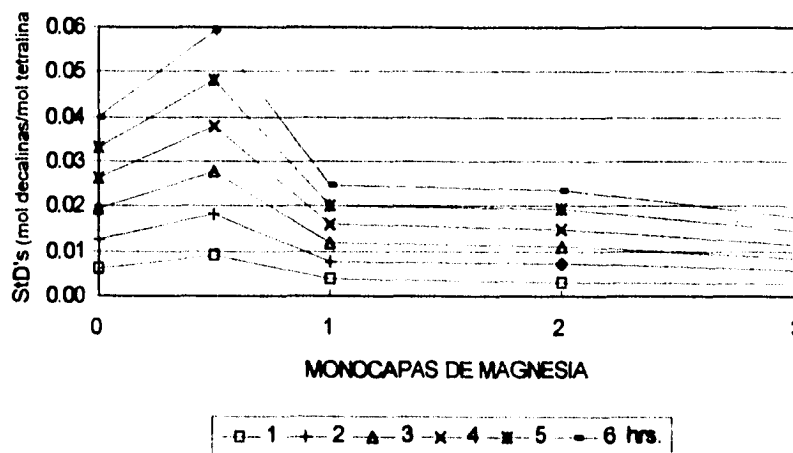


Figura 4.17. Selectividad total a decalinas en función de la cantidad de magnesio para diferentes tiempos de reacción.

Los resultados de selectividad a decalinas muestran que la segunda hidrogenación (formación de trans y cis-decalinas) se lleva a cabo en una proporción diez veces menor, en promedio, que la primera (formación de la tetralina).

Comparando las selectividades puntual y total a decalinas se observa que la selectividad puntual es mayor que la total, en cualquier momento de la reacción, como se muestra en la figura 4.18 para el catalizador con 0.5 MC.

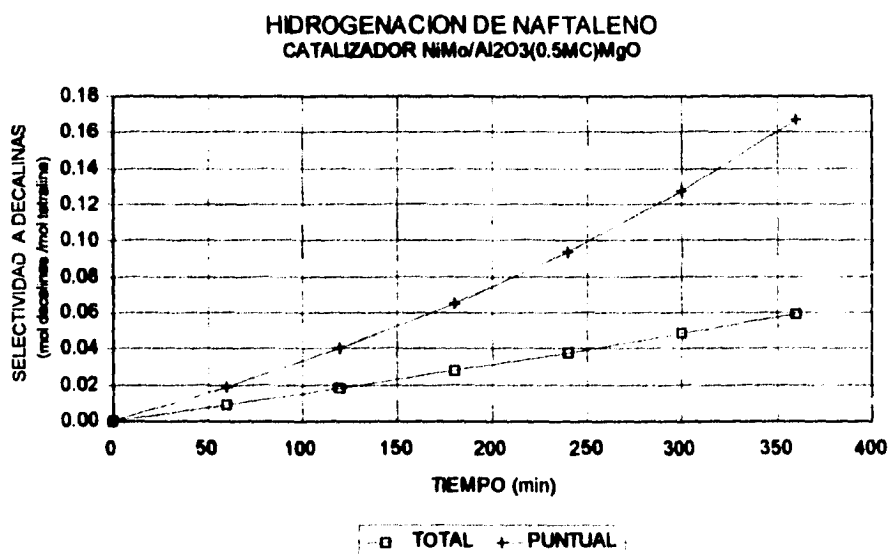


Figura 4.18 Variación de la selectividad puntual y total a decalinas como función del tiempo, para el catalizador con 0.5 monocapas de magnesio.

La diferencia entre las selectividades se comprende observando las ecuaciones con las que se calculan; en ellas se observa que la selectividad puntual depende de la concentración de la tetralina y naftaleno, mientras que la selectividad total depende de la concentración de decalinas y tetralina. Como la concentración de las decalinas es mucho menor que la del naftaleno y tetralina —al menos durante el tiempo de reacción para este estudio— la selectividad total es menor; además a medida que avanza el tiempo la concentración de las decalinas aumenta en menor proporción que la diferencia entre las concentraciones del naftaleno y tetralina, la cual se hace cada vez menor, lo que provoca un aumento menos pronunciado en la selectividad total y mayor en la selectividad puntual.

En cuanto a las selectividades a trans-decalina a continuación se muestran los resultados obtenidos.

En la figura 4.19 se muestran gráficamente los resultados obtenidos para la selectividad puntual a trans-decalina en función del contenido de magnesia. En la ecuación utilizada para obtener esta selectividad, se observa que no depende de la concentración —es decir, no depende del tiempo— y esta determinada únicamente por la relación entre las constantes de velocidad: k_3/k_4 . Se observa que el catalizador con la mayor selectividad a trans-decalina es el de 1 MC seguido en orden decreciente por los catalizadores con 3, 2, 0.5 y 0 monocapas de magnesia.

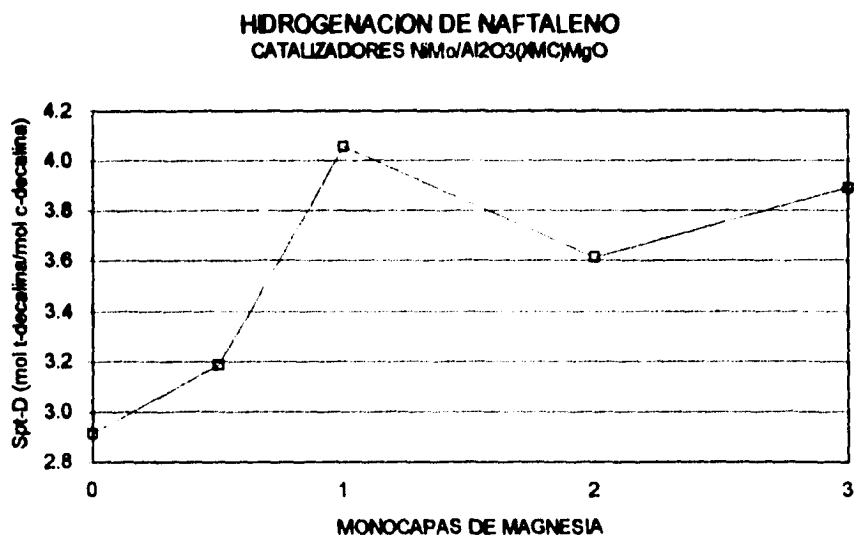


Figura 4.19. Selectividad puntual a trans-decalina en función de la cantidad de magnesia presente en los diferentes catalizadores.

En la figura 4.20 se muestran los resultados obtenidos para selectividad total a trans-decalina en función de la cantidad de magnesia. Se observa un comportamiento similar al de la selectividad puntual: el catalizador con la mayor selectividad a trans-decalina es el de 1 MC, seguido en orden decreciente por los catalizadores con 3, 2, 0.5 y 0 MC.

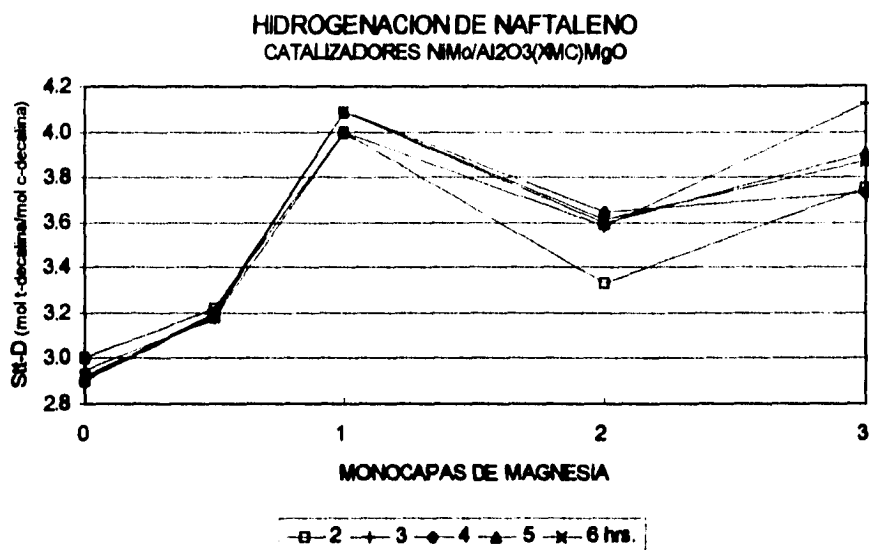


Figura 4.20. Selectividad total a trans-decalina en función de la cantidad de magnesia.

En las reacciones simultáneas con cinéticas de primer orden, la selectividad total y la selectividad puntual son iguales debido a que no dependen del tiempo [23]. Las diferencias observadas en la selectividad total para un mismo catalizador considerando diferentes momentos de reacción, se encuentran dentro del error experimental ocasionado en la determinación de las concentraciones; sin embargo el promedio de esas selectividades es muy parecido al de selectividad puntual. Llama la atención el hecho de que el catalizador con 0.5 MC presenta las diferencias de selectividad total más pequeñas a diferentes tiempos de reacción, así mismo es el que presenta el valor promedio más cercano a su respectivo valor de selectividad puntual.

La poca variación para diferentes tiempos de reacción de la selectividad total a trans-decalina, observada en los catalizadores, sugiere que durante la reacción no existe variación en los sitios activos. Es decir, el número de sitios activos utilizados para la formación de la trans-decalina es el mismo en cualquier momento

Un resumen de los resultados obtenidos para la HYD del naftaleno, es el siguiente.

El catalizador con 0.5 MC presenta la más alta conversión total de naftaleno, mientras que el catalizador con 3 MC presenta el valor más bajo.

El orden decreciente en actividad, expresada en la forma de constantes de velocidad, para los diferentes catalizadores es el siguiente: 0.5, 1, 2 y 3 MC.

El valor más alto de selectividad (tanto puntual como total) a decalinas —producto deseado— lo presenta el catalizador con 0.5 MC; mientras que el catalizador con 3 monocapas de magnesio presenta el valor más bajo. La formación de decalinas es en promedio diez veces menor que la formación de tetralina.

En cuanto a la selectividad a trans-decalina, el catalizador que presenta el valor más alto es el de 1 MC seguido en orden decreciente por los catalizadores con 3, 2, 0.5 y 0 monocapas de magnesio; sin embargo el que presenta los valores más parecidos entre selectividad puntual y selectividad total, es el catalizador con 0.5 MC.

4.2 Caracterización.

En seguida se muestran los resultados obtenidos al caracterizar los catalizadores por espectroscopia de reflectancia difusa (DRS). Así mismo, se muestran los resultados de área superficial y los obtenidos para la acidez de los catalizadores, los cuales se consideran un complemento a los reportados en el trabajo de Arias Heredia [19].

4.2.1 DRS.

Fueron tres, las series de espectros obtenidas por espectroscopia de reflectancia difusa (DRS). En la primera de ellas se utilizó sulfato de bario como referencia y los soportes y magnesia preparada como muestras (serie BaSO_4 -soportes), en la segunda los soportes fueron la referencia y los catalizadores la muestra (serie soportes-catalizadores); en la última de las series la referencia fue nuevamente el sulfato de bario y los catalizadores la muestra (serie BaSO_4 -catalizadores), es éste el espectro que nos interesa para el estudio de los catalizadores.

La serie de interés para el estudio de los catalizadores es la serie BaSO_4 -catalizadores, sin embargo debido a la cantidad de compuestos que conforman el catalizador (alúmina, magnesia, Ni y Mo) resulta difícil su interpretación, por lo que es necesario obtener información previa de la ubicación en la región del espectro de las especies que generan los compuestos. Así, con la serie BaSO_4 -soportes, se obtiene la ubicación de la magnesia y la alúmina; mientras que con la serie soportes-catalizadores, $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{XMC})$ -NiMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{XMC})$, se obtiene la ubicación de las especies generadas por el níquel y por el molibdeno.

El espectro de la magnesia (MgO) se obtuvo del óxido sintetizado en el laboratorio de la siguiente manera: se disolvió $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en hidróxido de amonio, posteriormente el sólido obtenido $\text{Mg}(\text{OH})_2$, fue filtrado y calcinado durante 24 horas a 400°C .

ESPECIES PRESENTES.

Revisando la literatura al respecto y tomando en cuenta las condiciones de preparación de los catalizadores, las posibles especies presentes en los catalizadores así como su ubicación en la región del espectro [31, 32] se encuentran en la tabla 4.3.

ESPECIE	ESTADO DE OXIDACION	COORDINACION	REGION DEL ESPECTRO (nm)
Mo	6 ⁺	tetraédrica	250 - 280
Mo	6 ⁺	octaédrica	290 - 330
Ni	2 ⁺	octaédrica	370 - 450

Tabla 4.3 DRS. Especies reportadas en la literatura y que es posible encontrar en los catalizadores NiMo/Al₂O₃(XMC).

El Ni también puede presentarse como Ni²⁺ tetraédrico y Ni³⁺ octaédrico, sin embargo estas especies se forman a temperaturas de calcinación superiores a los 700 ° C. No obstante, un compuesto no estequiométrico en el que éstas especies se pueden conjuntar, es el NiO negro, el cual puede aparecer en un amplio intervalo de longitudes de onda [32].

En la figura 4.21 se muestra la serie de espectros BaSO₄-Soportes, aquí se observa que la magnesia presenta una banda en la región de 190-310 nm con un máximo en 197 nm, mientras que la alúmina presenta una banda en la misma región; pero con un máximo en 232 nm. No obstante la sobreposición de ambos soportes, los máximos característicos son perfectamente distinguibles: en la región de 190-211 nm predomina la magnesia, mientras que la alúmina lo hace de los 211 a 285 nm. Los espectros de los soportes de la alúmina conteniendo magnesia se encuentran entre los de la alúmina y magnesia, en estos espectros no se observan corrimientos (desplazamiento del máximo de absorción) de las bandas características de la alúmina o magnesia lo que sugiere que no se forman compuestos químicos distintos.

En la figura 4.22 se muestra la serie de espectros soportes-catalizadores, en ésta se observa que a partir de los 240 nm se presenta un incremento lineal en la absorbancia hasta llegar a 310 nm, el cual no se observa en la serie BaSO₄-soportes, este cambio se debe a la presencia de las especies de molibdeno [tabla 4.3]: Mo⁶⁺ tetraédrico (250-280 nm) y Mo⁶⁺ octaédrico (290-330 nm).

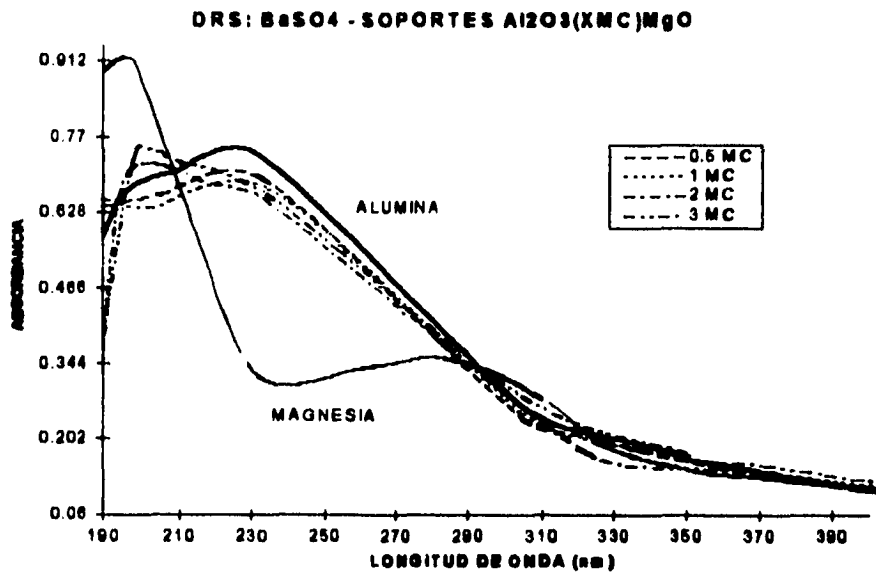


Figura 4.21. Espectro DRS para los soportes $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{XMC})\text{MgO}$ y magnesia pura, utilizando como referencia sulfato de bario.

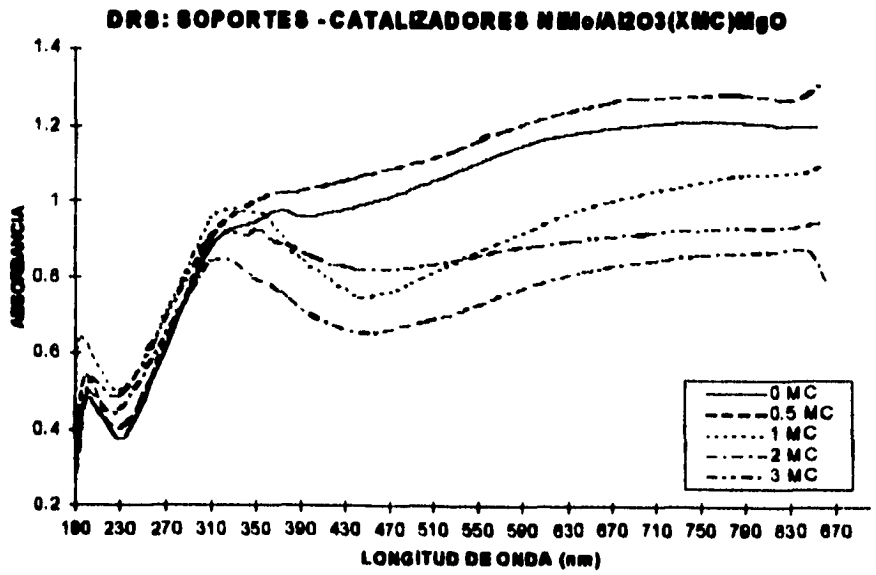


Figura 4.22. Espectro DRS para los catalizadores $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{XMC})\text{MgO}$, utilizando como referencia el soporte respectivo a cada catalizador.

Una vez obtenida información de la ubicación dentro de la región del espectro, para la mayoría de los compuestos presentes en los catalizadores, es posible realizar la interpretación de la serie de espectros BaSO_4 -catalizadores.

En la figura 4.23 se muestra la serie de espectros BaSO_4 -catalizadores. Cada uno de los espectros comienza con la región, comprendida entre los 190 y 211 nm, que indica la presencia de la magnesita; posteriormente se encuentra la región que indica la presencia de la alúmina, ubicada entre los 211 y 240 nm. En seguida se localiza la región debida al molibdeno. Así, el incremento lineal en absorbancia, observado de 250 a 280 nm, se debe a la presencia de Mo^{6+} tetraédrico; mientras que el incremento que se observa de 290 a 310 nm sugiere la presencia de Mo^{6+} octaédrico, sin embargo la presencia de esta especie no está bien definida ya que no se dispone de información precisa en la mitad del intervalo donde pudiera presentarse (310-330 nm). Los datos de absorbancia obtenidos por el equipo entre 310 nm y 360 no son confiables debido a que en este intervalo se realiza un cambio de lámpara (de UV a visible) dentro del equipo, desvirtuando en esa zona la forma del espectro.

A partir de los 360 nm se observa una caída en la absorbancia —ligera para los catalizadores con 0 y 0.5 MC, pronunciada para los que contienen 1, 2 y 3 MC— hasta los 460 nm. Después de los 460 nm la absorbancia se incrementa continuamente hasta los 900 nm.

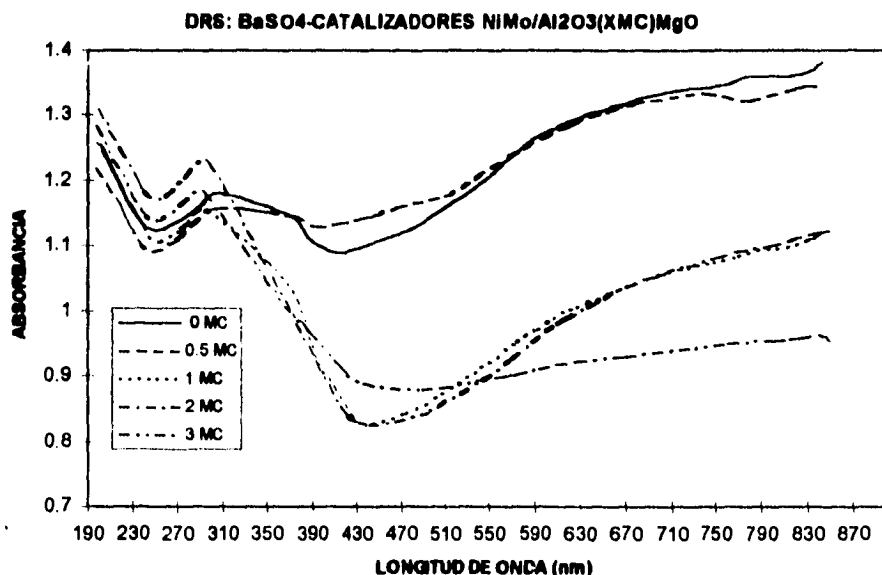


Figura 4.23. Espectro DRS para los catalizadores $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{XMC})\text{MgO}$, utilizando como referencia sulfato de bario.

El NiO negro es un compuesto no estequiométrico que contiene, tanto iones Ni^{2+} como iones Ni^{3+} provocando una fuerte absorción de intervalencia en un amplio intervalo de longitudes de onda [32].

La fuerte absorción que se observa en la serie de espectros BaSO_4 -catalizadores a partir de los 310 nm puede deberse a la presencia de NiO negro o a la presencia de orgánicos (p. e. carbón) no eliminados durante la preparación, además el color que presentan los catalizadores (entre azul marino grisáceo y negro) parece reforzar esto último.

Para discernir sobre el origen de la fuerte absorción presentada por los catalizadores se realizó lo siguiente: se calcino una muestra del catalizador con 2 MC durante 24 horas en flujo de aire y a una temperatura de 400°C ; posteriormente se obtuvo su espectro por DRS. Los resultados que se obtuvieron se muestran a continuación.

El catalizador paso de una apariencia de azul intenso con puntos blancos, a una de gris opaco. El espectro muestra la misma forma que el catalizador original, pero con una menor absorción en todo el rango de longitudes de onda (figura 4.24); la diferencia entre absorbancias es pequeña en longitudes de onda comprendidas entre 190 y 370 nm, pero a partir de los 370 nm y hasta los 900 nm la diferencia es muy significativa.

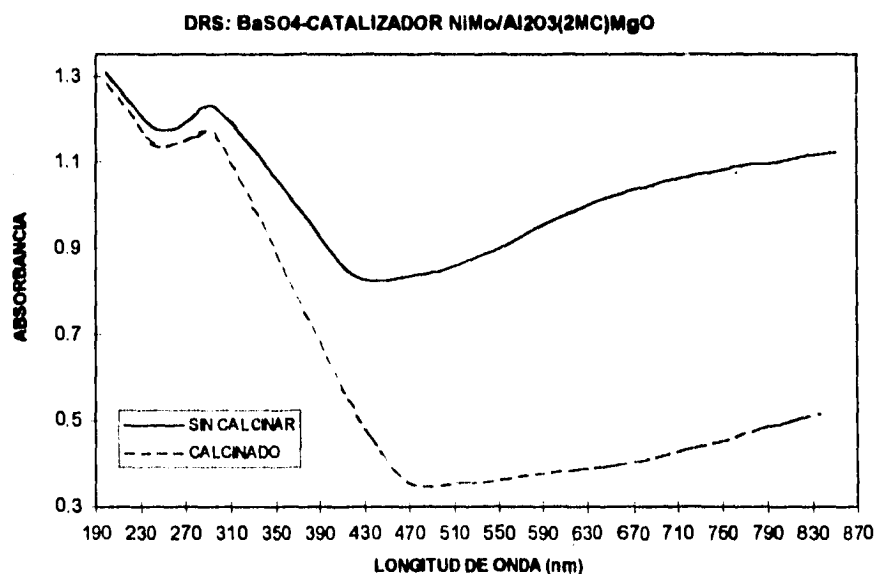


Figura 4.24. Espectro DRS para el catalizador $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(2\text{MC})\text{MgO}$, utilizando como referencia sulfato de bario.

Las conclusiones obtenidas en base a lo anterior son:

- La diferencia de intensidades en el catalizador calcinado y sin calcinar, muestra que los catalizadores contienen compuestos orgánicos que no fueron eliminados durante la preparación, los cuales hacen que su absorbancia en el rango de 360 a 900 nm sea muy elevada.

- La similitud en las formas del catalizador con 2 monocapas nos indica que en el rango de 360 a 900 la especie predominante parece ser NiO negro.

Sin embargo, se sugiere que la intensidad de absorbancia en el intervalo de 360 a 460 nm puede deberse también a la presencia de Ni^{2+} , el cual en su coordinación octaédrica se presenta en el rango de 370 a 450 nm [tabla 4.3], y el que no se observe una banda bien definida se debe a la presencia del NiO negro.

En la tabla 4.4 se muestra un resumen de las especies presentes en los catalizadores, caracterizados por DRS, así como su ubicación en el espectro.

ESPECIE	ESTADO DE OXIDACION	COORDINACION	REGION DEL ESPECTRO (nm)
MgO			190 - 211 ^a
Al ₂ O ₃			211 - 247 ^a
Mo	6 ⁺	tetraédrica	250 - 280 ^b
Mo	6 ⁺	octaédrica	290 - 310 ^b
Ni	2 ⁺	octaédrica	360 - 460 ^c

Tabla 4.4. DRS. Especies presentes en los catalizadores NiMo/Al₂O₃(XMC)MgO. Asignación de la región del espectro: ^a determinada experimentalmente, ^b según Praulaud H. [31] y ^c según B. Sheffer [32].

De las especies mostradas en la tabla 4.4 las de Mo⁶⁺ y Ni²⁺ octaédricos se consideran precursores de las especies activas (las que se encuentran en la fase activa del catalizador), mientras que el Mo⁶⁺ tetraédrico se considera un precursor de especies no activas [31, 32].

Tratando de encontrar una relación entre los resultados de actividad catalítica, obtenidos para los catalizadores NiMo/Al₂O₃(XMC)MgO, y las especies geométricas presentes, a continuación se describe la intensidad de absorbancia que presentan dichas especies en función del contenido de magnesio.

INTENSIDAD DE ABSORBANCIA EN FUNCION DE LA CANTIDAD DE MAGNESIA.

La longitud de onda que se escogió para mostrar la intensidad de absorbancia como función del contenido de magnesio (tabla 4.5), es la más cercana a aquella en la que las especies presentan un máximo [31, 32]; sin embargo en el caso del Mo^{6+} octaédrico esto no es posible, porque su máximo está en 320-330 nm y este intervalo cae en el rango de 310 a 360 nm en el que la intensidad obtenida no es confiable debido al cambio de lámpara que realiza el equipo. Por lo tanto, la longitud de onda utilizada para el Mo^{6+} octaédrico, fue la de 297 nm que es la más cercana a donde presenta el máximo. Sin embargo no es seguro que el comportamiento así obtenido, sea realmente el que presente ésta especie.

ESPECIE	Mo^{6+} TETRAEDRICO	Mo^{6+} OCTAEDRICO	Ni^{2+} OCTAEDRICO
λ (nm)	279	297	446
MC			
0	11.146	11.170	11.104
0.5	11.119	11.144	11.146
1	11.131	11.155	10.829
2	11.205	11.226	10.828
3	11.165	11.188	10.888

Tabla 4.5. Intensidad de absorbancia de las especies presentes en los catalizadores $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3(\text{XMC})\text{MgO}$.

En la figura 4.25 se muestra la intensidad de absorción que presenta la especie Mo^{6+} tetraédrico en función del contenido de magnesio presente en los catalizadores. Se observa que el catalizador con 0.5 monocapas de magnesio tiene la menor presencia de Mo^{6+} tetraédrico seguido en orden ascendente por los catalizadores con 1, 0, 3 y 2 MC.

La cantidad de molibdeno depositada es la misma para todos los catalizadores y puesto que el molibdeno sólo se presenta en dos especies, realizando un balance, si una de ellas aumenta la otra necesariamente tiene que disminuir; por lo tanto si se conoce el comportamiento de una de ellas (tal es el caso del Mo^{6+} tetraédrico) existen bases para suponer el comportamiento de la otra, ya que presentará un comportamiento inverso.

En base a lo anterior se sugiere que existe una mayor concentración de Mo^{6+} octaédrico en el catalizador con 0.5 MC, seguido en orden decreciente por los catalizadores con 1, 0, 3 y 2 monocapas de magnesio.

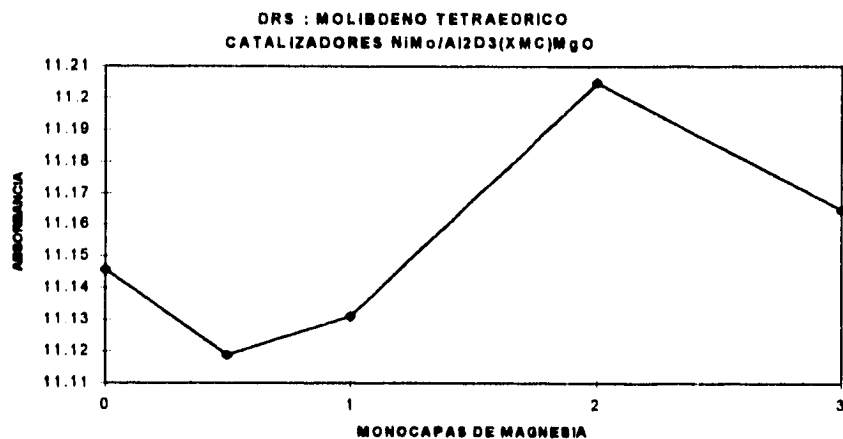


Figura 4.25. Intensidad de absorbancia de la especie Mo^{6+} tetraédrico en función del contenido de magnesia, para los catalizadores $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3(\text{XMC})\text{MgO}$.

En cuanto a la posible presencia de Ni^{2+} octaédrico, en la figura 4.26 se muestra la intensidad que presenta en función del contenido de magnesia. Se observa que el catalizador que presenta la mayor intensidad es el catalizador con 0.5 monocapas de magnesia, seguido en orden descendente de intensidad por los catalizadores con 0, 1, 3 y 2 MC.

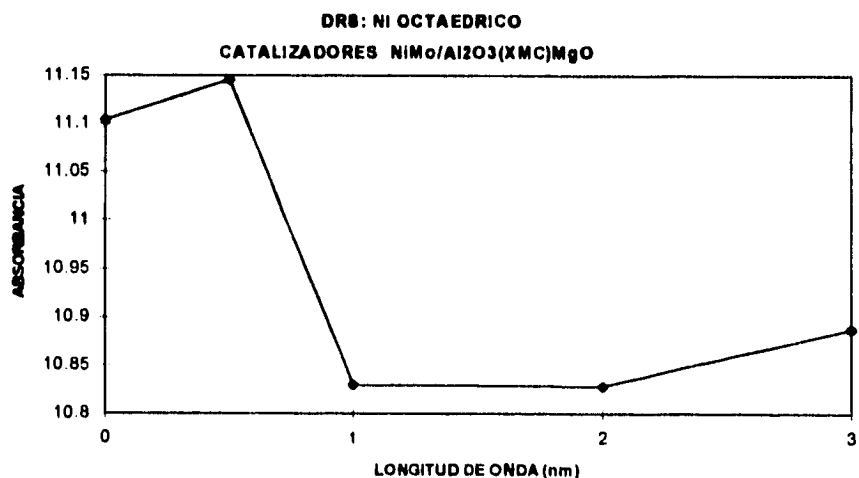


Figura 4.26. Intensidad de absorbancia de la especie Ni^{2+} octaédrico en función del contenido de magnesia, para los catalizadores $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3(\text{XMC})\text{MgO}$.

De los resultados de intensidad de absorbancia en función del contenido de magnesia, se desprende que a mayor presencia de las especies precursoras de las especies activas (Mo^{6+} octaédrico y Ni^{2+} octaédrico) mayor es la actividad; así lo demuestra el hecho de que el catalizador con mayor actividad en las reacciones de HDS del tiofeno y HYD de naftaleno — $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(0.5 \text{ MC})\text{MgO}$ — es el mismo que presenta la mayor intensidad de absorbancia para las especies precursoras de las especies activas.

4.2.2 Area BET y distribución de volumen de poros.

AREA BET.

Los resultados de área superficial obtenidos para los diferentes catalizadores a partir de la ecuación de BET, utilizando el método de adsorción de nitrógeno, se muestran en la tabla 4.6 y figura 4.27.

CATALIZADOR NiMo/Al ₂ O ₃ (X MC)MgO	AREA (m ² / g)
0	54.40
0.5	39.27
1	68.13
2	66.50
3	65.84

Tabla 4.6. Area superficial obtenida para los catalizadores NiMo/Al₂O₃(XMC)MgO.

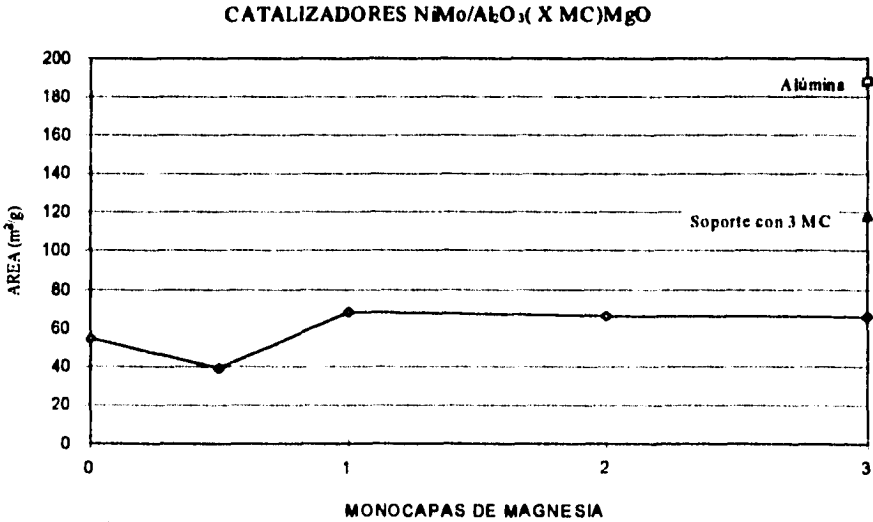


Figura 4.27. Representación gráfica del área superficial en función del contenido de magnesia para los catalizadores NiMo/Al₂O₃(XMC)MgO preparados por impregnación no acuosa.

En la figura 4.27, se observa que el catalizador que presenta la menor área superficial es el catalizador $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(0.5 \text{ MC})\text{MgO}$, mientras que el catalizador con mayor área superficial es el $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(1 \text{ MC})\text{MgO}$ seguido en orden decreciente por los catalizadores con 2, 3 y 0 MC; sin embargo las diferencias son pequeñas y se encuentran dentro del error experimental del equipo.

También se observa en la figura 4.27 que el área superficial de los catalizadores disminuye en una tercera parte, en promedio, en relación al área original presentada por la alúmina ($188 \text{ m}^2/\text{g}$). Con el propósito de saber en que momento de la preparación de los catalizadores se pierde mayor área, se determinó el área superficial a un soporte — preparado de la misma forma al utilizado con los catalizadores en estudio — con 3 MC, obteniéndose como resultado un área de $118.56 \text{ m}^2/\text{g}$. Por lo tanto se sugiere que la disminución de área durante la impregnación de la magnesia es ligeramente mayor a la disminución que provoca la impregnación del níquel y el molibdeno.

DISTRIBUCION DE VOLUMEN DE POROS.

En cuanto a la distribución de volumen de poros, se encontró que los catalizadores presentan un sistema poroso monodisperso. El intervalo de microporos en el interior de las partículas es estrecho, con un diámetro de poro más probable comprendido entre 30 y 50 Å. En la figura 4.28 se muestra la forma de la distribución del volumen de poros que presentan los catalizadores.

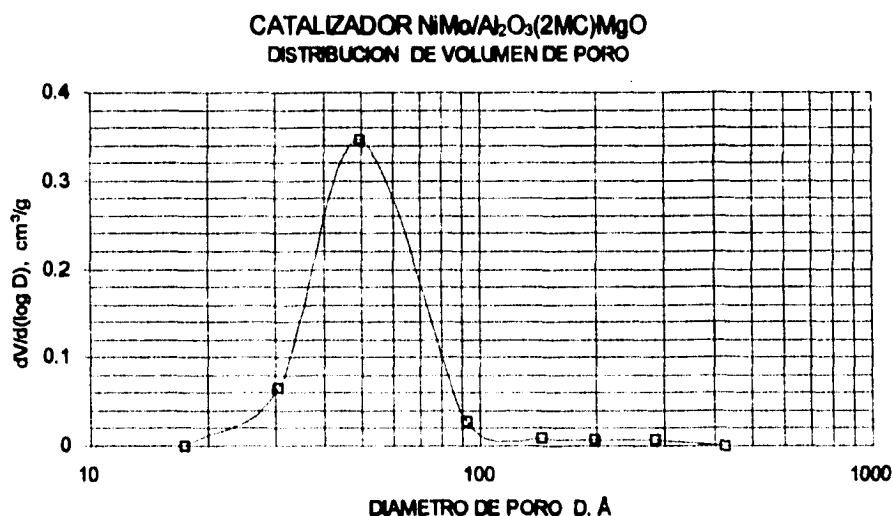


Figura 4.28 forma típica de la distribución del volumen de poros que presentan los catalizadores $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{XMC})\text{MgO}$. La gráfica corresponde al catalizador con 2 MC, el cual presenta el diámetro de poro más probable en 50 Å.

En la figura 4.27, se observa que el catalizador que presenta la menor área superficial es el catalizador $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(0.5 \text{ MC})\text{MgO}$, mientras que el catalizador con mayor área superficial es el $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(1 \text{ MC})\text{MgO}$ seguido en orden decreciente por los catalizadores con 2, 3 y 0 MC; sin embargo las diferencias son pequeñas y se encuentran dentro del error experimental del equipo.

También se observa en la figura 4.27 que el área superficial de los catalizadores disminuye en una tercera parte, en promedio, en relación al área original presentada por la alúmina ($188 \text{ m}^2/\text{g}$). Con el propósito de saber en que momento de la preparación de los catalizadores se pierde mayor área, se determinó el área superficial a un soporte — preparado de la misma forma al utilizado con los catalizadores en estudio— con 3 MC, obteniéndose como resultado un área de $118.56 \text{ m}^2/\text{g}$. Por lo tanto se sugiere que la disminución de área durante la impregnación de la magnesia es ligeramente mayor a la disminución que provoca la impregnación del níquel y el molibdeno.

DISTRIBUCION DE VOLUMEN DE POROS.

En cuanto a la distribución de volumen de poros, se encontró que los catalizadores presentan un sistema poroso monodisperso. El intervalo de microporos en el interior de las partículas es estrecho, con un diámetro de poro más probable comprendido entre 30 y 50 Å. En la figura 4.28 se muestra la forma de la distribución del volumen de poros que presentan los catalizadores.

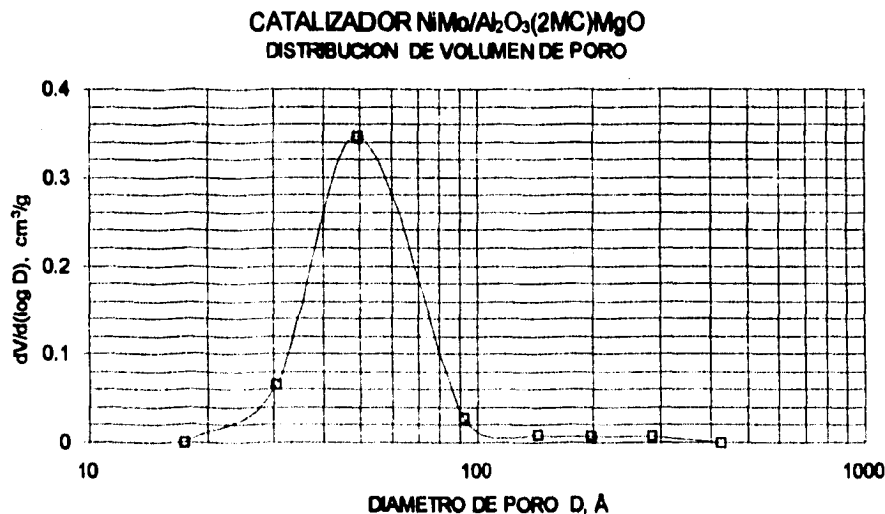


Figura 4.28 forma típica de la distribución del volumen de poros que presentan los catalizadores $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{XMC})\text{MgO}$. La gráfica corresponde al catalizador con 2 MC, el cual presenta el diámetro de poro más probable en 50 Å.

4.2.3. Densidad de Sitios Ácidos.

De acuerdo a la teoría de Lowry y Bronsted, un ácido es una sustancia capaz de donar un protón, mientras que una base es aquella sustancia que acepta un protón. En cuanto a la teoría de Lewis, un ácido es una sustancia aceptora de pares electrónicos y una base una sustancia donadora de pares electrónicos.

Para definir la acidez de un sólido, tal es el caso de los catalizadores, es necesario obtener dos parámetros relacionados con la misma: la máxima fuerza de acidez (MFA) y la densidad de sitios ácidos (DSA), la cual depende a su vez del número total de sitios ácidos (NTSA) y del área superficial.

La MFA y el NTSA fueron obtenidos por Arias Heredia [19], para los catalizadores y su respectivo soporte, utilizando la técnica de titulación potenciométrica de Rubi Cid y Gina Pecci [33]. Esta técnica consiste en dispersar un sólido en un solvente no acuoso (acetonitrilo), posteriormente se titula con una solución de n-butilamina (NBTA); ésta es una amina primaria, considerada como una base tanto de Lewis como de Bronsted, que se adsorbe sobre los sitios ácidos del sólido.

El principio de la MFA (expresada en mV) se basa en el equilibrio de adsorción de la NBTA en el sólido, con el primer volumen (0.2 ml) de NBTA agregado; mientras que el NTSA se basa en el volumen de NBTA para el cual el potencial se mantiene constante.

Para obtener la densidad de sitios ácidos (DSA) se tomaron los datos del número total de sitios ácidos, de los catalizadores, del trabajo de Arias Heredia y se dividieron entre el área superficial respectiva para cada catalizador.

Los resultados de MFA, NTSA y DSA obtenidos para los catalizadores NiMo/Al₂O₃(XMC)MgO se muestran en la tabla 4.7; mientras que en la tabla 4.8 se muestran los datos de MFA y NTSA para los soportes, además de los valores de DSA correspondientes a los soportes con 0 y 3 monocapas de magnesia.

CATALIZADOR CON X MC	MFA (mV)	NTSA (meq/g)	AREA (m ² /g)	DSA (meq/m ²)
0	367	1.68	54.40	0.0309
0.5	333	2.13	39.27	0.0543
1	315	3.62	68.13	0.0531
2	238	3.2	66.50	0.0481
3	162	2.57	65.84	0.0390

Tabla 4.7. Resultados de densidad de sitios ácidos (DSA) obtenidos para los catalizadores NiMo/Al₂O₃(XMC)MgO.

SOPORTES CON X MC	MFA (mV)	NTSA (meq/g)	AREA (m ² /g)	DSA (meq/m ²)
0	26	1.83	188	0.0098
0.5	-5	2.30		
1	-64	1.87		
2	-65	2.11		
3	-36	0.57	118.56	0.0045

Tabla 4.8. Resultados de acidez para los soportes $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{XMC})\text{MgO}$.

En la figura 4.29 se muestran gráficamente los resultados de DSA en función del contenido de magnesia. Se observa que el catalizador que presenta la mayor DSA es el de 0.5 MC, seguido en orden decreciente por los catalizadores con 1, 2 y 3 monocapas de magnesia. En la misma figura se muestra la DSA para los soportes con 0 y 3 monocapas de magnesia.

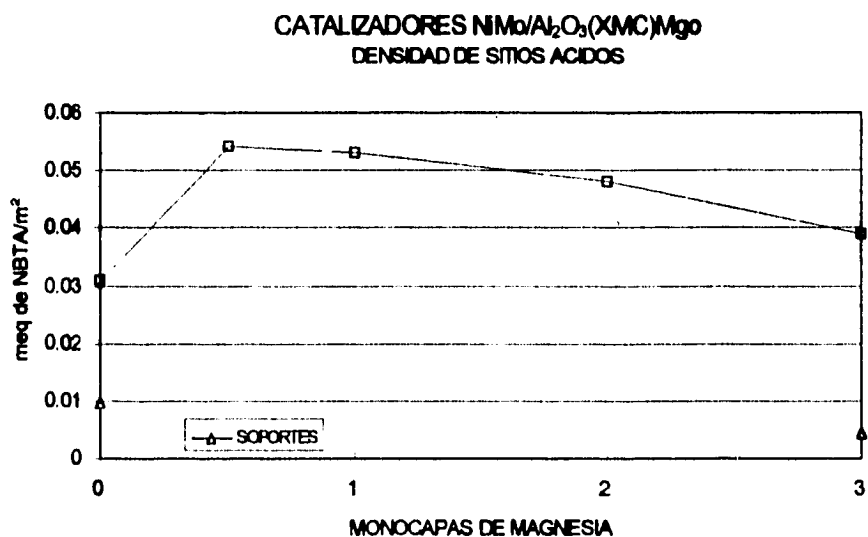


Figura 4.29. Densidad de sitios ácidos (DSA) para los catalizadores $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{XMC})\text{MgO}$

De los resultados anteriores se observa que los catalizadores presentan una mayor acidez que los soportes, ya que presentan valores más altos tanto de MFA como de DSA. Esta diferencia se debe al hecho de que el MoO_3 (precursor de la fase activa) posee una acidez propia muy alta [17, 34], por lo que al impregnarlo sobre el soporte modificado incrementa

considerablemente su acidez. En consecuencia —y para este caso— la DSA proporciona información sobre la dispersión de los precursores de la fase activa, observándose que la magnesia aumenta la dispersión de los óxidos precursores, la cual disminuye a partir de 0.5 MC conforme se aumenta el contenido de magnesia.

La información de la dispersión de los óxidos precursores guarda una estrecha relación con la dispersión de la fase activa presente en los catalizadores en estudio, así lo demuestran los datos de quimisorción de óxido de nitrógeno obtenidos por Arias Heredia (figura 4.30); ya que existe una relación directa entre la quimisorción en un catalizador y la dispersión de la fase activa en el mismo, esta relación se debe a que la quimisorción se presenta en los sitios activos sobre los cuales se lleva a cabo la reacción.

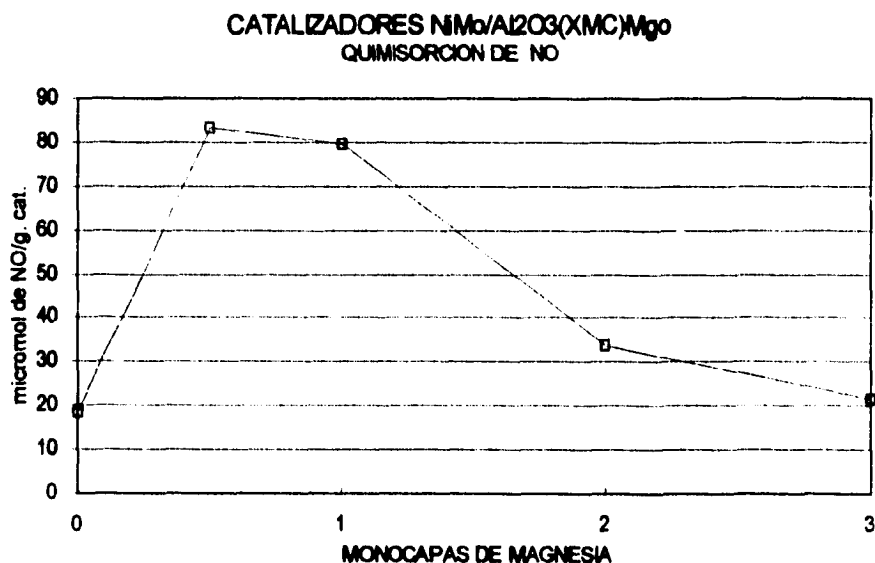


Figura 4.30. Resultados de quimisorción de NO en función del contenido de magnesia para los catalizadores NiMo/Al₂O₃(XMC)MgO [19].

En la figura 4.30 se observa que el catalizador con 0.5 MC presenta la mayor dispersión de la fase activa, seguido en orden decreciente por los catalizadores con 1, 2, 3 y 0 monocapas de magnesia. Este comportamiento es muy similar al de la dispersión de los óxidos precursores obtenida indirectamente por la DSA presente en los catalizadores.

De los resultados anteriores se observa que el catalizador que presenta la mayor dispersión de la fase activa es el mismo que presenta la mas alta dispersión de los óxidos precursores, siendo este catalizador el que contiene 0.5 MC —el cual presenta la mas alta actividad en la HDS de tiofeno y HYD de naftaleno—, dicho comportamiento sugiere que la mayor actividad de este catalizador se debe a una mayor dispersión de las especies activas presentes en el catalizador, lo cual lleva consigo una mayor cantidad de sitios ácidos por unidad de superficie.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES:

Los catalizadores se clasifican en másicos y soportados, los primero son aquellos en los que todo el materia constituye el catalizador; mientras que en los soportados la fase activa esta dispersada en un soporte (o portador).

En algunos casos los catalizadores soportados pueden incluir otro material, llamado promotor, que ayude a mejorar la actividad y/o selectividad o la estabilidad de la fase activa para prolongar su vida; más aún, los catalizadores soportados pueden incluir otra sustancia que provoque cambios en las propiedades del soporte. Este tipo de catalizadores son los que se utilizan en procesos como el de hidrotratamiento (HDT), el cual consiste en la eliminación de compuestos o moléculas indeseables contenidas en las fracciones del petróleo (azufre, nitrógeno, aromáticos, etc.) haciendo uso de hidrógeno y catalizadores apropiados.

En el presente trabajo se evaluó la actividad de hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno a presión atmosférica y la de hidrogenación (HYD) de naftaleno utilizando catalizadores preparados con molibdeno como metal base (2.8 átomos/nm^2 de soporte sin modificar), níquel ($\text{Ni}/[\text{Ni} + \text{Mo}] = 0.3$) como promotor y alúmina modificada con diferentes cantidades de magnesia (0, 0.5, 1, 2 y 3 MC, donde una MC —monocapa teórica de magnesia— es la cantidad de magnesia requerida para cubrir la superficie de un gramo de alúmina) como soporte; además se caracterizó a estos catalizadores ($\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{X MC})\text{MgO}$) por espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) y se obtuvo su densidad de sitios ácidos (DSA), para lo cual se determino primeramente su área superficial.

Los resultados que se obtuvieron se mencionan a continuación:

- El orden que presentan los catalizadores $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(\text{XMC})\text{MgO}$ para la actividad, en la reacción de HDS de tiofeno, es el siguiente:

$$0.5 \text{ MC} > 0 \text{ MC} > 2 \text{ MC} > 1 \text{ MC} > 3 \text{ MC}$$

- El orden de actividad que presentan los catalizadores en el esquema de reacción para la hidrogenación de naftaleno, es el siguiente:

hidrogenación de naftaleno:

$$0.5 \text{ MC} > 1 \text{ MC} > 2 \text{ MC} > 3 \text{ MC} > 0 \text{ MC}$$

hidrogenación de tetralina:

$$0.5 \text{ MC} > 0 \text{ MC} > 1 \text{ MC} > 2 \text{ MC} > 3 \text{ MC}$$

- Las especies geométricas encontradas por DRS, Mo^{6+} y Ni^{2+} octaédricos, presentan la mayor intensidad de absorbancia en el catalizador con 0.5 MC.

- Los catalizadores presentan el siguiente orden de densidad de sitios ácidos —DSA:

$$0.5 \text{ MC} > 1 \text{ MC} > 2 \text{ MC} > 3 \text{ MC} > 0 \text{ MC}$$

El comportamiento de la dispersión (precursores) obtenido por DSA es muy similar al obtenido por quimisorción de óxido de nitrógeno (fase activa) según Arias Heredia [19].

Aplicación de los resultados obtenidos

Revisando todos los resultados, se observa que el catalizador con 0.5 monocapas de magnesia es el que presenta un comportamiento distintivo, tanto en la evaluación de actividad (de HDS e HYD) como en la caracterización de los catalizadores. Por lo tanto se sugiere una relación entre ambos de la siguiente manera: la mayor actividad del catalizador con 0.5 MC presentada en las reacciones de HDS del tiofeno e HYD del naftaleno se puede deber a la presencia en este catalizador de las especies geométricas Mo^{6+} octaédrico y Ni^{2+} octaédrico (precuroras de las especies activas); así como a una mayor dispersión de la fase activa y a una mayor cantidad de sitios ácidos por unidad de superficie.

Por lo anterior se puede ver que el catalizador de NiMo con 0.5 monocapas de magnesia puede llegar a tener aplicaciones prácticas una vez librados los problemas de utilización a escala industrial.

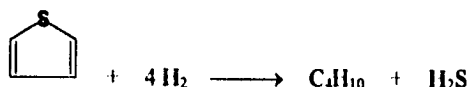
Entre las aplicaciones que pudiera tener se encuentran: el utilizarlo para disminuir el contenido de compuestos de azufre en la gasolina, así como el contenido de azufre y compuestos aromáticos en el gasóleo ligero (tabla 1.1).

APENDICES

APENDICE A. I.

CINETICA DE LA HDS DEL TIOFENO Y
CALCULO DE LA VELOCIDAD DE REACCION.

La reacción del tiofeno con el hidrógeno es la siguiente:



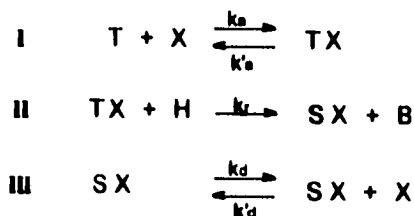
Considerando que se trata de una reacción catalítica del tipo fluido-sólido, a continuación se utiliza el método de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) para proponer una ecuación de velocidad, este método se basa en las siguientes suposiciones:

- La adsorción y desorción siguen los conceptos de la isoterma de Langmuir.
- La reacción química presenta reacciones de primer orden.

El método LHHW, consiste en:

- 1) Proponer un mecanismo catalítico.
- 2) Escoger la etapa controlante.
- 3) Encontrar la ecuación que describe el proceso en función de las concentraciones en la fase fluida, considerando a las reacciones del mecanismo como reacciones elementales.

Así, en base a lo anterior y a lo reportado en la literatura sobre esta reacción [21, 35], se propone el siguiente mecanismo:



donde:

T = tiofeno
H = hidrógeno
B = butano

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

S = H₂S
X = punto catalítico

Suponiendo que la etapa controlante en el mecanismo propuesto es la etapa II, la reacción química, se procede a calcular la ecuación cinética.

Considerando que a temperatura constante la presión es proporcional a la concentración, además de que se trata de gases, se usaran las presiones para el desarrollo de la ecuación cinética en la reacción del tiofeno con hidrógeno.

En base al mecanismo tenemos que:

$$R_I = k_s P_T P_X - k'_s P_{TX} \quad (1)$$

$$R_{II} = k_r P_{TX} P_H \quad (2)$$

$$R_{III} = k_d P_{SX} - k'_d P_S P_X \quad (3)$$

Además, considerando a L como la suma de la concentración de los puntos catalíticos:

$$L = P_X + P_{TX} + P_{SX} \quad (4)$$

Siendo las etapas I y III reversibles, éstas alcanzan el equilibrio, por lo tanto tenemos que $R_I = 0 = R_{III}$

⇒

$$P_{TX} = K_{ads} P_T P_X \quad (5)$$

$$P_{SX} = P_S P_X / K_{des} \quad (6)$$

donde $K_{ads} = k_s/k'_s$, y $K_{des} = k_d/k'_d$.

Sustituyendo (5) y (6) en (4) y despejando, se obtiene:

$$P_X = \frac{L}{1 + K_{ads} P_T + P_S / K_{des}} \quad (7)$$

Al sustituir (7) en (5) se obtiene a P_{TX} en función de variables medibles, lo cual nos permite expresar la velocidad de reacción como sigue:

$$R_H = -dP_T/dt = -R_T = \frac{k'P_T P_H}{1 + K_{ads}P_T + P_S/K_{des}} \quad (8)$$

donde $k' = k_1K_{ads}L$.

Considerando que se tiene un exceso de hidrogeno y que se trabaja a bajas conversiones la ecuación (8) puede reducirse a

$$-R_T = -dP_T/dt = kP_T \quad (9)$$

ya que $1 \gg K_{ads}P_T + P_S/K_{des}$, $P_H \gg P_T$ y donde $k = k'P_H$.

La ecuación (9) muestra una cinética de primer orden para el tiofeno y de pseudo orden cero para el hidrógeno. Integrando de $t = 0$ a un tiempo t de reacción, se obtiene:

$$\ln(P_T) = \ln(P_{T0}) - kt \quad (10)$$

De la ecuación (10) se observa que al graficar datos experimentales de $\ln(P_T)$ en función del tiempo de reacción, para una presión determinada de hidrógeno, se debe obtener una línea recta; si esto se cumple y el factor de correlación de esa recta es cercano a 1 entonces la cinética obtenida es válida, de lo contrario no es correcta.

Determinar la cinética de la reacción de la HDS del tiofeno queda fuera de los objetivos de este trabajo; además debido a que el reactor utilizado para evaluar la actividad es un reactor diferencial (cuya característica principal es contar con temperatura, presión y composición constantes) es imposible comprobar la ecuación cinética con el mismo. No obstante es posible conocer la velocidad de reacción a una temperatura determinada, a continuación se describe la manera en que esto es posible.

Realizando un balance de materia en el reactor diferencial, se tiene que:

Entrada - Salida = Consumo por reacción

$$F_T - (F_T + dF_T) = -R_T dW$$

$$-dF_T = -R_T dW$$

$$F_T = F_{T0}(1-X_T)$$

$$dF_T = -F_{T0} dX_T$$

$$F_{T0} dX_T = -R_T dW$$

Integrando, para un reactor diferencial y considerando que al tiempo cero $X = 0$, tenemos que:

$$-R_T = \frac{F_{T0} X_T}{W}$$

en donde:

$-R_T$ = velocidad de reacción en mol de tiofeno/g cat. s
 F_{T0} = flujo de alimentación de tiofeno en mol/s
 W = masa del catalizador en g
 X_T = conversión de tiofeno.

El flujo de alimentación del tiofeno F_{T0} se obtiene de la manera siguiente:

$$n_T = \frac{1}{R} \left(\frac{PV}{T} \right)_1 \qquad F_T = \frac{P_T Q}{RT_T}$$

donde:

P_T = presión parcial de tiofeno
 Q = flujo de la mezcla (20 ml/min)
 R = constante de los gases ideales
 T_T = temperatura en K a la que se encuentra el tiofeno (275.15 K).

P_T se obtiene de:

$$P_T = Y_T P$$

donde Y_T es la fracción mol de tiofeno y P la presión total de la mezcla, como:

$$Y_T = \frac{P_T^o}{P}$$

siendo P_T^o la presión de vapor del tiofeno, tenemos que:

$$P_T = P_T^o$$

por lo tanto:

$$F_T = \frac{P_T^o Q}{R T_T}$$

La presión de vapor del tiofeno, se calcula con la ecuación de Antoine, a la temperatura del baño de hielo (2 ° C).

$$\ln P_T^o \text{ (Kpa)} = 14.0097 - \frac{2869.30}{T - 51.7869}$$

⇒

$$P_T^o = 3.2021 \text{ Kpa} = 0.0316 \text{ atm}$$

Utilizando este valor, junto con los valores de Q, R y T_T se calcula F_T.

El valor obtenido para F_T es de 4.66 x 10⁻⁷ mol de tiofeno/s, por lo que la ecuación para el calculo de la velocidad de reacción queda como:

$$-R_T = 4.66 \times 10^{-7} \frac{X_T}{W} [=] \frac{\text{mol tiofeno}}{\text{g cat. s}}$$

La conversión se obtiene utilizando los conteos de área bajo la curva, obtenidos de los picos de reactivo y producto del cromatograma. La masa de catalizador utilizada fue de 0.06 g.

APENDICE A. II.

CURVAS DE CALIBRACION UTILIZADAS PARA LA REACCION DE HIDROGENACION DE NAFTALENO

Para calcular el número de moles que corresponden a los conteos del cromatógrafo se realizaron cuatro curvas de calibración, una por cada componente: naftaleno, tetralina, trans-decalina y cis-decalina.

Las curvas de calibración se realizaron inyectando volúmenes conocidos de disoluciones de naftaleno y tetralina en n-hexadecano, y trans-decalina y cis-decalina en ciclohexano. De naftaleno se utilizaron 0.125 g y de tetralina 0.1 ml, ambos se aforaron a 5 ml con n-hexadecano. En cuanto a las decalinas se tomaron 0.01 ml y se aforaron a 5 ml para después tomar 0.5 ml y aforar nuevamente a 5 ml con ciclohexano.

Conociendo el volumen que se inyecta de solución, se calculan los moles presentes en éste y se registran los conteos proporcionados por el cromatógrafo. Una vez realizado lo anterior se grafican los datos de conteos vs. moles, con lo cual se obtienen unas rectas (figuras AII.1, AII.2, AII.3 y AII.4) cuyo análisis estadístico se muestra a continuación.

Naftaleno:

Pendiente = 0.0015
Ordenada al origen = 0.0021
Coeficiente de regresión = 1.0000

Tetralina:

Pendiente = 0.0015
Ordenada al origen = -0.0003
Coeficiente de regresión = 0.9980

trans-Decalina:

Pendiente = 0.0010
Ordenada al origen = 0.0000
Coeficiente de regresión = 0.9836

cis-Decalina:

Pendiente = 0.0006
Ordenada al origen = 0.0000
Coeficiente de regresión = 0.9978

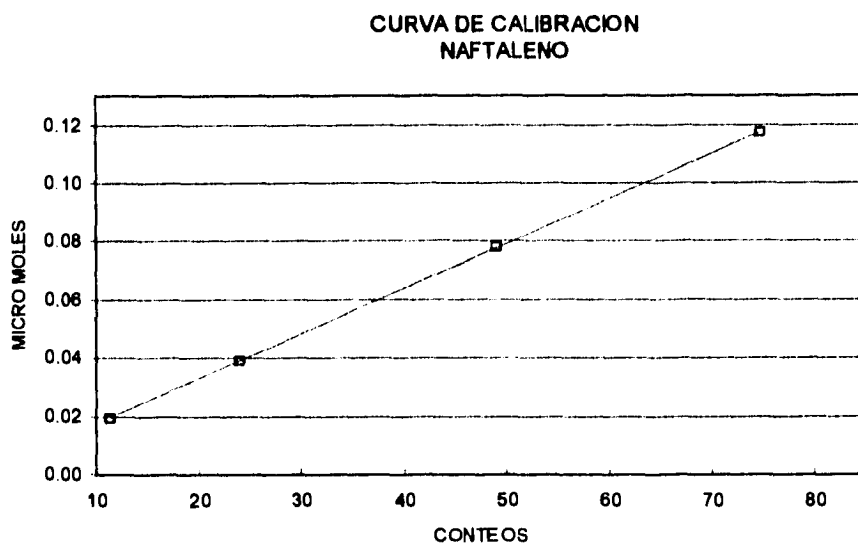


Figura AII 1. Curva de calibración para el naftaleno.

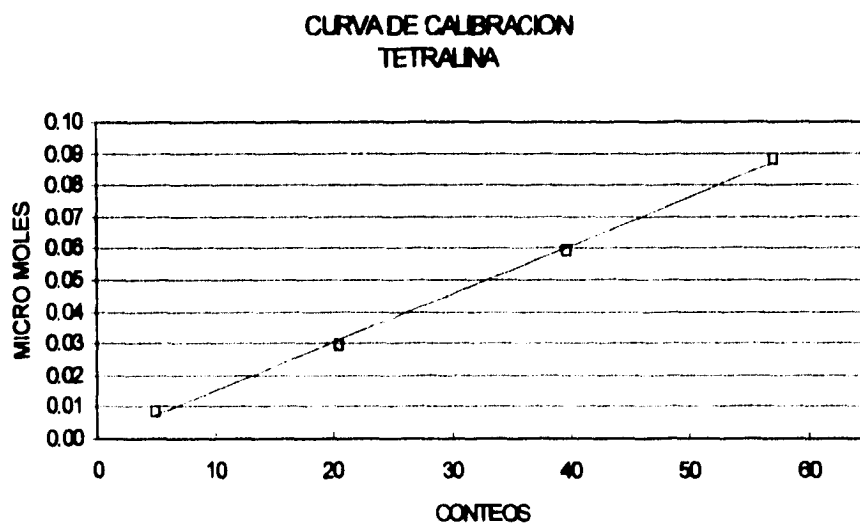


Figura AII 2. Curva de calibración para la tetralina.

CURVA DE CALIBRACION TRANS-DECALINA

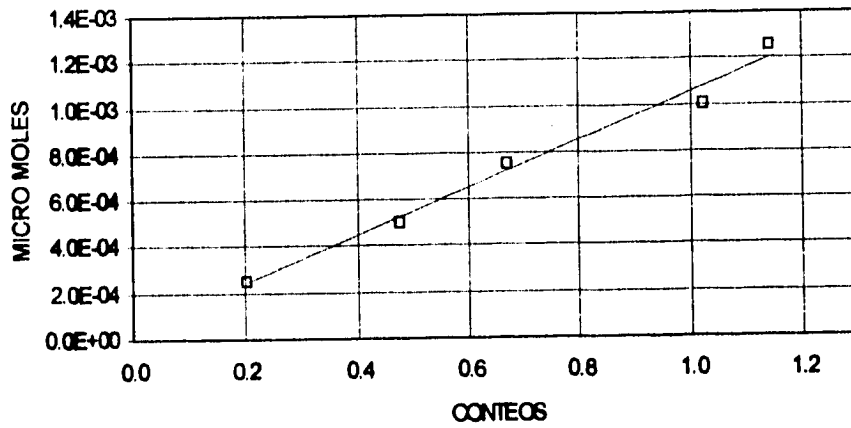


Figura AII 3. Curva de calibración para la trans-decalina.

CURVA DE CALIBRACION CIS-DECALINA

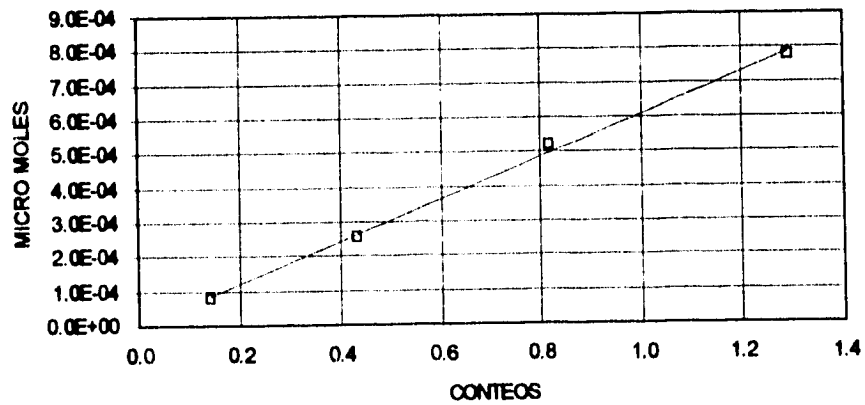


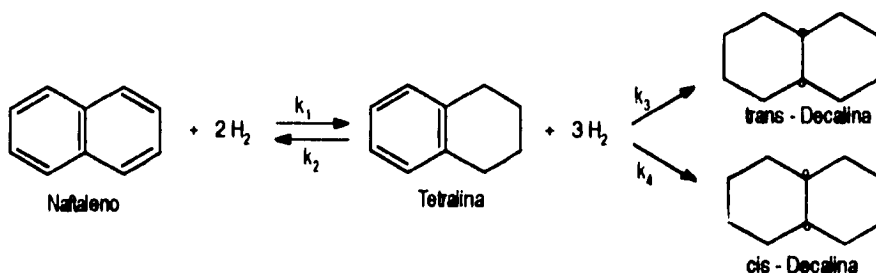
Figura AII 4. Curva de calibración para la cis-decalina.

APENDICE A. III.

REACCION DE HIDROGENACION DE NAFTALENO:

CINETICA Y AJUSTE DE LOS DATOS EXPERIMENTALES DE CONCENTRACION, UTILIZANDO EL METODO DE ESTIMACION DE PARAMETROS DE MARQUARDT

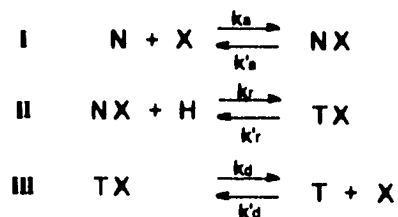
El esquema de reacción para la HYD del naftaleno es el siguiente:



Debido a que se trata de reacciones catalíticas fluido-sólido, a continuación se aplica el método LHHW para proponer ecuaciones cinéticas que describan el esquema de reacción.

Naftaleno

Para el naftaleno, el mecanismo propuesto es el siguiente:



donde

N = naftaleno
H = Hidrógeno
T = tetralina
X = punto catalítico

La reacción química (etapa II) se propone como etapa controlante, es decir $-dC_N/dt = R_{II}$.
La expresión de velocidad para cada una de las etapas se muestra enseguida.

$$R_I = k_a C_N C_X - k'_a C_{NX} \quad (1)$$

$$R_{II} = k_r C_{NX} C_{II} - k'_r C_{TX} \quad (2)$$

$$R_{III} = k_d C_{TX} - k'_d C_T C_X \quad (3)$$

Además, considerando a L como la suma de la concentración de los puntos catalíticos:

$$L = C_X + C_{NX} + C_{TX} \quad (4)$$

Siendo las etapas I y III reversibles, éstas alcanzan el equilibrio, por lo tanto tenemos que $R_I = 0 = R_{III}$

$\Rightarrow$

$$C_{NX} = K_{ads} C_N C_X \quad (5)$$

$$C_{TX} = C_T C_X / K_{des} \quad (6)$$

donde $K_{ads} = k_a/k'_a$ y $K_{des} = k_d/k'_d$.

Sustituyendo (5) y (6) en (4) y (2) se obtiene:

$$L = C_X (1 + K_{ads} C_N + C_T / K_{des}) \quad (7)$$

$$R_{II} = C_X (k_r K_{ads} C_N C_{II} - k'_r C_T / K_{des}) \quad (8)$$

Al despejar C_X de (7) y sustituir en (8) se obtiene la siguiente expresión para R_{II} .

$$R_{II} = -dC_N/dt = \frac{k'_1 C_N C_H - k_2 C_T}{1 + K_{ads} C_N + C_T / K_{des}} \quad (9)$$

donde $k'_1 = k_r K_{ads} L$ y $k_2 = L k'_r / K_{des}$.

Debido a que se trabaja con cantidades pequeñas de naftaleno ($1 \gg K_{ad}C_N + C_T/K_{des}$) y con cantidades relativamente altas de hidrógeno (moles de $H_2 \gg$ moles de naftaleno) la última ecuación la podemos simplificar como:

$$-\frac{dC_N}{dt} = k_1 C_N - k_2 C_T \quad (10)$$

donde $k_1 = k'_1 C_{H_2}$.

La ecuación (10) presenta una cinética de primer orden para el naftaleno y tetralina y pseudo orden cero para el hidrógeno.

Tetralina, trans-decalina y cis-decalina

La tetralina según el esquema de reacción participa en tres reacciones, una reversible y dos irreversibles. Estas tres reacciones consisten en la formación de naftaleno, trans-decalina y cis-decalina a partir de la tetralina.

Por lo anterior, la velocidad de reacción de la tetralina queda expresada como:

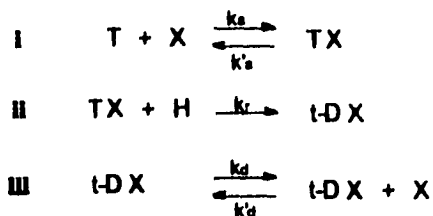
$$\frac{dC_T}{dt} = -\frac{dC_N}{dt} - \frac{dC_{t-D}}{dt} - \frac{dC_{c-D}}{dt} \quad (11)$$

El primer termino de la ecuación (11) corresponde al expresado en la ecuación (10), por lo tanto:

$$\frac{dC_T}{dt} = k_1 C_N - k_2 C_T - \frac{dC_{t-D}}{dt} - \frac{dC_{c-D}}{dt} \quad (12)$$

en cuanto a los dos terminos restantes, estos corresponden a la formación de las decalinas; a continuación se obtiene la expresión correspondiente a la formación de trans-decalina y dado que las reacciones son similares, aunado a las simplificaciones realizadas, el resultado obtenido también se aplica a la formación de la cis-decalina.

Mecanismo propuesto para la formación de trans-decalina (t-D):



donde la reacción química (etapa II) se propone como etapa controlante, por lo tanto $dC_{t-D}/dt =$

$$R_I = k_a C_T C_X - k'_a C_{TX} \quad (13)$$

$$R_{II} = k_t C_{TX} C_H \quad (14)$$

$$R_{III} = k_d C_{t-DX} - k'_d C_{t-DX} C_X \quad (15)$$

$$L = C_X + C_{TX} + C_{t-DX} \quad (16)$$

Siendo las etapas I y III reversibles, éstas alcanzan el equilibrio, por lo tanto $R_I = 0 = R_{III}$.

$\Rightarrow$

$$C_{TX} = K_{ads} C_T C_X \quad (17)$$

$$C_{t-DX} = C_{t-D} C_X / K_{des} \quad (18)$$

donde $K_{ads} = k_a/k'_a$ y $K_{des} = k_d/k'_d$.

Sustituyendo (17) y (18) en (16) y (17) en (14) se obtiene:

$$L = C_X (1 + K_{ads} C_T + C_{t-D} / K_{des}) \quad (19)$$

$$R_{II} = k_t K_{ads} C_T C_X C_H \quad (20)$$

Al despejar C_X de (19) y sustituir en (20) se obtiene la siguiente expresión para R_{II} .

$$R_{II} = dC_{t-D}/dt = \frac{k'_3 C_T C_H}{1 + K_{ads} C_T + C_{t-D} / K_{des}} \quad (21)$$

donde $k'_3 = k_t K_{ads} L$.

Como $1 \gg K_{ad}C_N + C_T/K_{des}$, y moles de $H_2 \gg$ moles de tetralina, la última ecuación se reduce a

$$\frac{dC_{t-D}}{dt} = k_3 C_T \quad (22)$$

donde $k_3 = k'_3 C_H$.

Realizando el mismo procedimiento para la cis-decalina, se obtiene

$$\frac{dC_{c-D}}{dt} = k_4 C_T \quad (23)$$

Sustituyendo las ecuaciones (22) y (23) en la ecuación (12), se tiene que la velocidad de reacción de la tetralina es la siguiente:

$$\frac{dC_T}{dt} = k_1 C_N - k_2 C_T - k_3 C_T - k_4 C_T \quad (24)$$

Para realizar el ajuste de los datos experimentales de concentración en función del tiempo, con el objeto de saber si el modelo cinético propuesto es correcto y además conocer el valor de los coeficientes cinéticos, se utilizó un programa para computadora basado en el método de estimación de parámetros de Marquardt [30]; el cual aplica un sistema de regresión no lineal para ajustar los datos a un modelo matemático y determinar los parámetros no conocidos.

El modelo matemático empleado consiste en las ecuaciones cinéticas de primer orden (ecuaciones 10, 24, 22 y 23), además de las derivadas de una con respecto a las otras. Los parámetros no conocidos son k_1 , k_2 , k_3 y k_4 .

El modelo matemático que utiliza el programa es el siguiente.

$$\begin{aligned} G(1) &= B(2) \cdot Y(2) - B(1) \cdot Y(1) \\ G(2) &= B(1) \cdot Y(1) - B(2) \cdot Y(2) - B(3) \cdot Y(2) - B(4) \cdot Y(2) \\ G(3) &= B(3) \cdot Y(2) \\ G(4) &= B(4) \cdot Y(2) \\ G(5) &= B(2) \cdot Y(9) - B(1) \cdot Y(5) - Y(1) \\ G(6) &= B(2) \cdot Y(10) + Y(2) - B(1) \cdot Y(6) \\ G(7) &= B(2) \cdot Y(11) - B(1) \cdot Y(7) \\ G(8) &= B(2) \cdot Y(12) - B(1) \cdot Y(8) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 G(9) &= B(1) * Y(5) + Y(1) - B(2) * Y(9) - B(3) * Y(9) - B(4) * Y(9) \\
 G(10) &= B(1) * Y(6) - B(2) * Y(10) - Y(2) - B(3) * Y(10) - B(4) * Y(10) \\
 G(11) &= B(1) * Y(7) - B(2) * Y(11) - B(3) * Y(11) - Y(2) - B(4) * Y(11) \\
 G(12) &= B(1) * Y(8) - B(2) * Y(12) - B(3) * Y(12) - B(4) * Y(12) - Y(2) \\
 G(13) &= B(3) * Y(9) \\
 G(14) &= B(3) * Y(10) \\
 G(15) &= B(3) * Y(11) + Y(2) \\
 G(16) &= B(3) * Y(12) \\
 G(17) &= B(4) * Y(9) \\
 G(18) &= B(4) * Y(10) \\
 G(19) &= B(4) * Y(11) \\
 G(20) &= B(4) * Y(12) + Y(2)
 \end{aligned}$$

donde:

$$\begin{aligned}
 G(1) &= dC_N/dt \\
 G(2) &= dC_T/dt \\
 G(3) &= dC_{i,n}/dt \\
 G(4) &= dC_{c,n}/dt
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 B(1) &= k_1 \\
 B(2) &= k_2 \\
 B(3) &= k_3 \\
 B(4) &= k_4
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 Y(1) &= C_N = \text{concentración del naftaleno} \\
 Y(2) &= C_T = \text{concentración de la tetralina}
 \end{aligned}$$

A continuación se muestran gráficamente los resultados obtenidos una vez realizados los ajustes (líneas continuas), para los diferentes catalizadores NiMo/Al₂O₃(XMC)MgO.

Al final de las gráficas se muestran los valores obtenidos para las constantes k₁, k₂, k₃ y k₄.

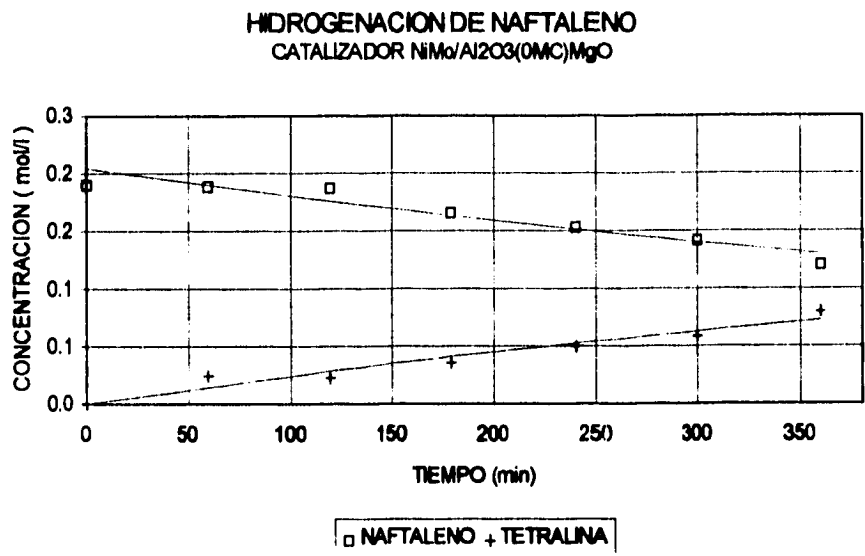


Figura AIII 1. Ajuste de los datos experimentales de naftaleno y tetralina para el catalizador NiMo/Al₂O₃(0MC)MgO, utilizando el método de estimación de parámetros de Marquardt.

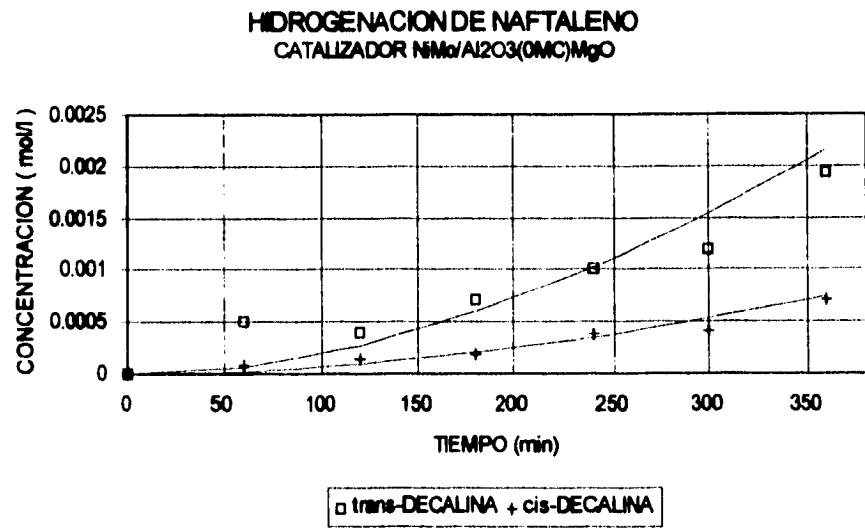


Figura AIII 2. Ajuste de los datos experimentales de trans y cis-decalina para el catalizador NiMo/Al₂O₃(0MC)MgO, utilizando el método de estimación de parámetros de Marquardt.

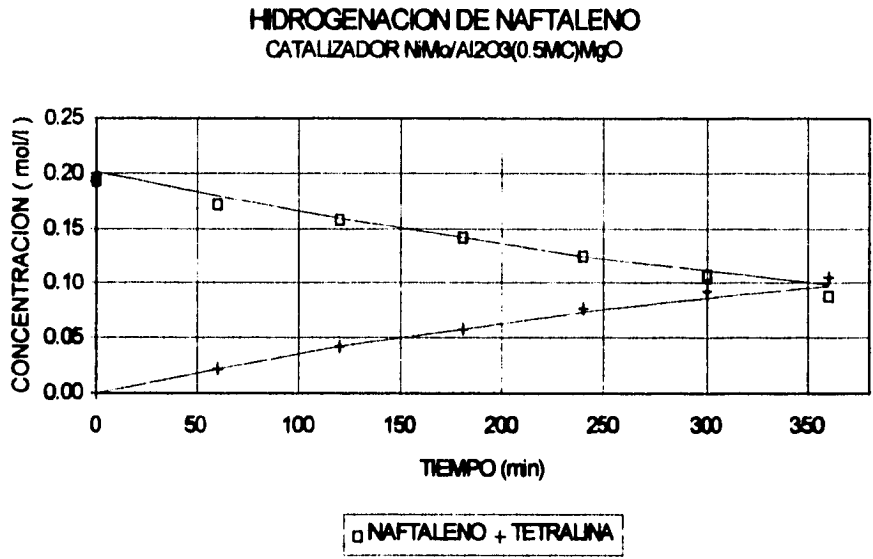


Figura AIII 3. Ajuste de los datos experimentales de naftaleno y tetralina para el catalizador NiMo/Al₂O₃(0.5MC)MgO, utilizando el método de estimación de parámetros de Marquardt.

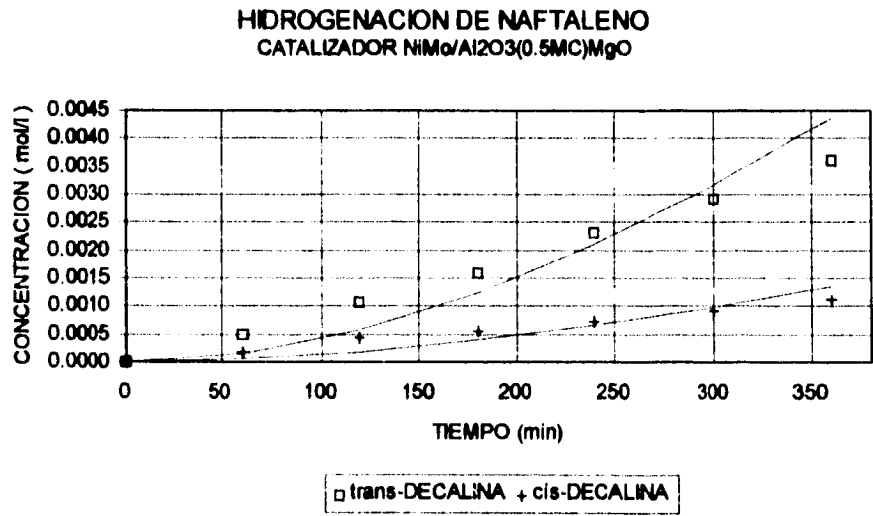


Figura AIII 4. Ajuste de los datos experimentales de trans y cis-decalina para el catalizador NiMo/Al₂O₃(0.5MC)MgO, utilizando el método de estimación de parámetros de Marquardt.

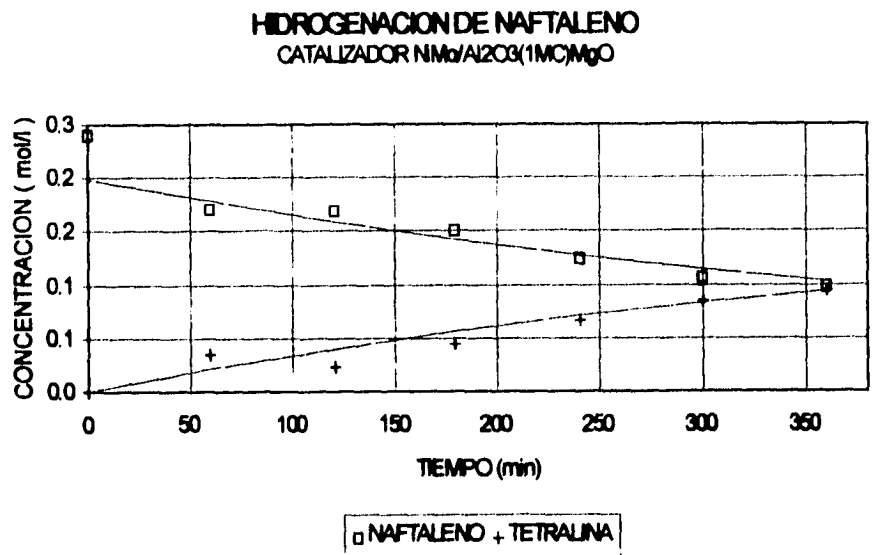


Figura AIII 5. Ajuste de los datos experimentales de naftaleno y tetralina para el catalizador NiMo/Al₂O₃(1MC)MgO, utilizando el método de estimación de parámetros de Marquardt.

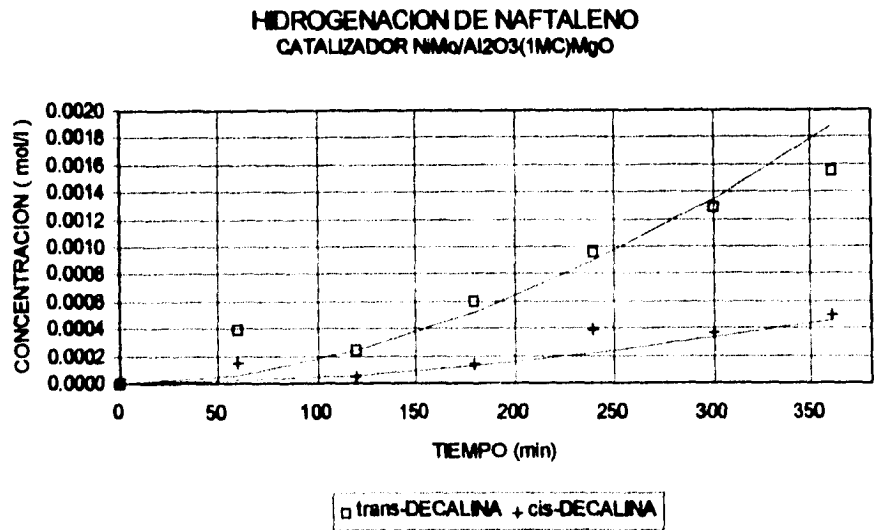


Figura AIII 6. Ajuste de los datos experimentales de trans y cis-decalina para el catalizador NiMo/Al₂O₃(1MC)MgO, utilizando el método de estimación de parámetros de Marquardt.

HIDROGENACION DE NAFTALENO CATALIZADOR $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(2\text{MC})/\text{MgO}$

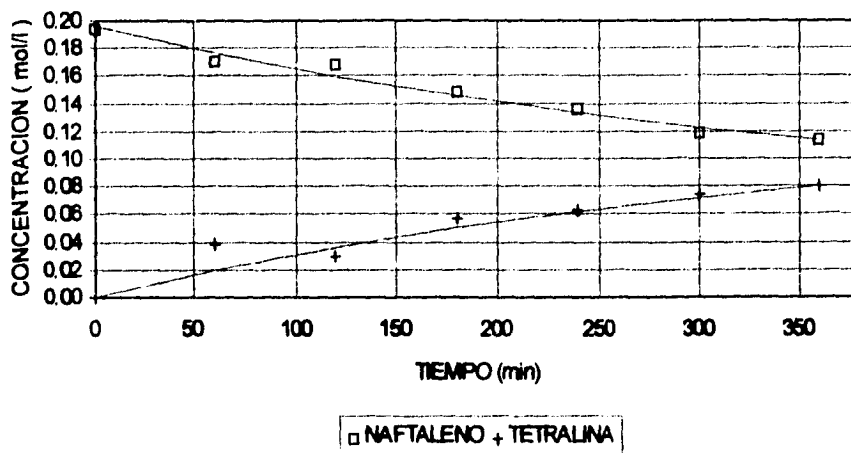


Figura AIII.7. Ajuste de los datos experimentales de naftaleno y tetralina para el catalizador $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(2\text{MC})/\text{MgO}$, utilizando el método de estimación de parámetros de Marquardt.

HIDROGENACION DE NAFTALENO CATALIZADOR $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(2\text{MC})/\text{MgO}$

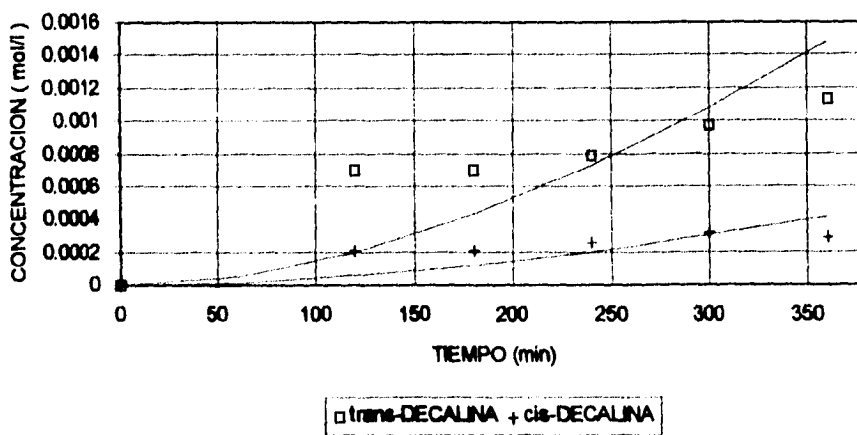


Figura AIII.8. Ajuste de los datos experimentales de trans y cis-decalina para el catalizador $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(2\text{MC})/\text{MgO}$, utilizando el método de estimación de parámetros de Marquardt.

HIDROGENACION DE NAFTALENO CATALIZADOR $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(3\text{MC})/\text{MgO}$

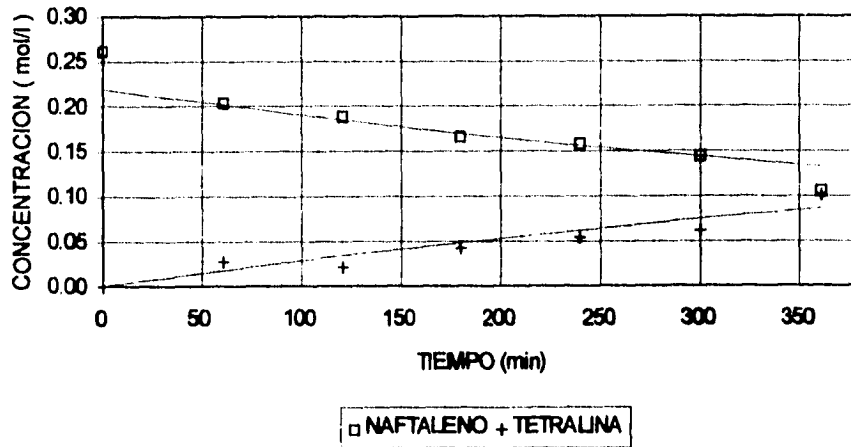


Figura AIII 9. Ajuste de los datos experimentales de naftaleno y tetralina para el catalizador $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(3\text{MC})/\text{MgO}$, utilizando el método de estimación de parámetros de Marquardt.

HIDROGENACION DE NAFTALENO CATALIZADOR $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(3\text{MC})/\text{MgO}$

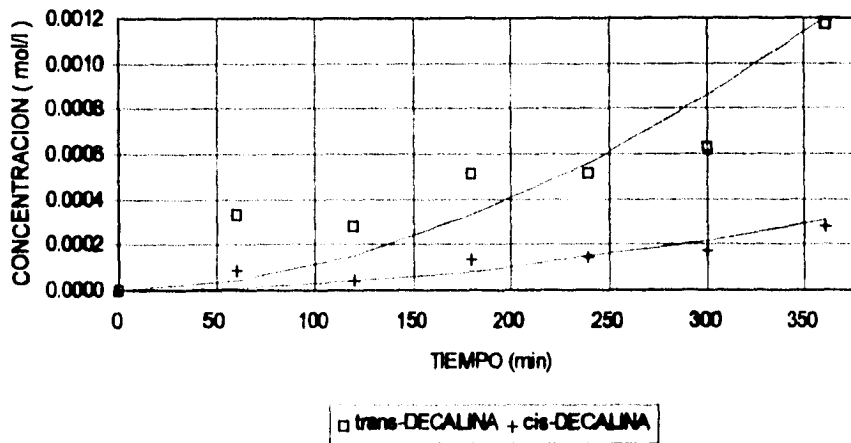


Figura AIII 10. Ajuste de los datos experimentales de trans y cis-decalina para el catalizador $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3(3\text{MC})/\text{MgO}$, utilizando el método de estimación de parámetros de Marquardt.

Los valores de los coeficientes cinéticos obtenidos directamente de los ajustes, así como la suma de cuadrados de la diferencia entre los resultados experimentales y los resultados obtenidos por los ajustes, se muestra en la tabla AIII.1.

	k_1	k_2	k_3	k_4	SUMA DE
MC	$\times 10^{-3} \text{ (1/min)}$				CUADRADOS
0	127.24	0	15.17	5.19	0.6475
0.5	198.01	0	21.95	6.90	0.6546
1	185.21	0	9.85	2.42	0.8529
2	181.86	89.32	8.79	2.43	0.5194
3	140.90	0	7.12	1.84	1.5543

Tabla AIII. 1. Valores de los coeficientes cinéticos obtenidos directamente del ajuste de los datos experimentales.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA.

0. Anuario Estadístico, PEMEX, 1993.
 1. Hoffman H. L., Hydrocarbon Process; feb. 1990, pp 53.
 2. Hernández Z. G, Tesis Lic.; Facultad de Química, UNAM, 1987.
 3. Massoth et. al., J. Catal.; vol. 85, 53 (1984).
 4. Muralidhar et. al., J. Catal.; vol. 85, 44 (1984).
 5. Sharon et. al., J. Catal.; vol. 105, 445 (1987).
 6. Shimada et. al., J. Catal.; vol. 110, 275 (1988).
 7. Ramírez et. al., Applied Catal.; vol. 52, 211 (1989).
 8. Ramírez et. al., Applied Catal.; vol. 57, 223 (1990).
 9. Ramírez et. al., Applied Catal.; vol.
 10. Castillo V. P, Tesis Lic.; Facultad de Química, UNAM, 1991.
 11. Gutiérrez L. R., Tesis Lic.; ENEP-Zaragoza, UNAM, 1991.
 12. Tenorio L. A., Tesis Lic.; Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Veracruzana, 1991.
 13. Llorente M. M. et. al, J. Catal.; vol. 135, 1 (1992)
 14. Estrada G. R., Tesis Lic.; FES-Cuautitlan, UNAM, 1992.
 15. Vargas R. C., Tesis Lic.; FES-Cuautitlan, UNAM, 1993.
 16. Martínez M. Z., Tesis Lic.; FCQ, UV, 1993.
 17. Arias Tiburcio. G., Tesis Lic.; FCQ, UV, 1994.
 18. E. Hillerová, Z. Vít, M. Zdrážil. Magnesia supported Ni-Mo sulfide hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation catalysts prepared by non-aqueous impregnation. Applied Catal.; vol. 118, 111 (1994).
-

19. Arias Heredia A. C., Tesis Lic.; FCQ, UV, 1994.
 20. Grange P., Catal. Rev.-Sci. Eng.; 21 (1), 135 (1980).
 21. Kawaguchi Ly., I. G. Dallas and F. D. Otto; Can. J. Chem. Eng.; 56, 65 (1978)
 22. Skoog A. D., West M. D. Análisis Instrumental. Mc-Graw Hill, México, 1990.
 23. Smith M. J. Ingeniería de la Cinética Química. CECSA, México, 1986.
 24. Girgis J. M., Gates C. B., Ind. Eng. Chem. Res.; vol 30, no. 9, pp 2021, 1991.
 25. Willard H. H. et. al. Métodos Instrumentales de Análisis. CECSA, México, 1986.
 26. Cuevas G. R., Tesis Maestría; Facultad de Química, UNAM, 1993.
 27. Morrison T. R., Boyd N. R. Química Orgánica. Addison-Wesley Iberoamericana, E. U. A., 1990.
 28. M. Koussathana et. al. Applied Catal.; vol 77, 283 (1991).
 29. M. Koussathana et. al. Applied Catal.; vol 80, 99 (1992).
 30. Constantinides A. Applied Numerical Methods with Personal Computers. Mc-Graw Hill, Singapur, 1987.
 31. Praliaud H., Journal of the Less-Common Metals; vol 54, no. 2, aug. 1977, pp 387.
 32. B. Scheffer, J. J. Heijeinga, J. A. Mouljn. J. Phys. Chem.; vol 91, no 18, pp 4752, 1987.
 33. Cid R. and G. Pecchi, Applied Catal.; vol 14, 15 (1985).
 34. Shrader G. L. Y C. P. Cheng, J. Phys. Chem; vol. 87, 3675 (1983).
-