



120
20J

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**" EVALUACION CATALITICA DE MO SOBRE
SOPORTES MIXTOS DE ZIRCONIA - ALUMINA
PREPARADOS POR EL METODO SOL - GEL EN
LA REACCION HDS DE TIOFENO "**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

ULISES ROSAS RAZO

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



MEXICO, D. F.

1996

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente	Profr. Felipe Alberto Keller Torres
Vocal	Profr. Caritino Moreno Padilla
Secretario	Profr. Rogelio Cuevas García
1er Suplente	Profr. Rodolfo Ruiz Trejo
2do. Suplente	Profr. Adrián Benitez Patricio

Sitio donde se desarrolló el tema: UNICAT. Facultad de Química, UNAM.

Asesor

Firma

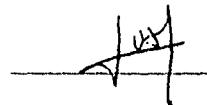
M. en C. Rogelio Cuevas García



Sustentante

Firma

Ulises Rosas Razo



*A Dios por su misericordia, amor y haberme favorecido con la
compañía de un alma única: Santos*

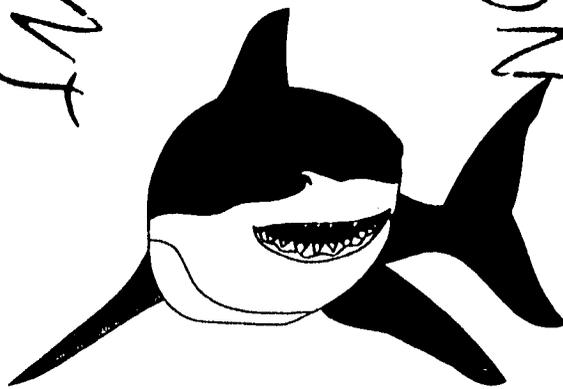
*A mi papá por su amor e inmensa comprensión. Por enseñarme con el ejemplo
y poder aprender de tu actitud ante la vida.
Todo lo que resume este trabajo es por tí. Lo logramos.*

*A mi tía, que le habría gustado tanto estar este momento aquí.
Por todo lo que vivimos*

Índice

	Página
+ Introducción	i
+ Capítulo I	
Antecedentes	I-1
- Soporte	
- Uso de la zirconia en catalizadores HDT	
- Objetivos	
+ Capítulo II. Desarrollo Experimental	
II.0. Preparación de los catalizadores	II-1
II.1. Desorción a Temperatura Programada (TPD)	II-4
II.1.1. Generalidades	
II.1.2. Experimental	
II.2. Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS)	II-8
II.2.1. Generalidades	
II.2.2. Experimental	
II.3. Quimisorción Dinámica de NO	II-11
II.3.1. Generalidades	
II.3.2. Experimental	
II.4. Reacción HDS	II-16
II.4.1. Generalidades	
II.4.2. Experimental	
+ Capítulo III. Resultados y Análisis	III-1
III.1. Desorción a Temperatura Programada	III-2
III.2. Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS)	III-7
III.3. Quimisorción Dinámica de NO	III-11
III.4. Reacción HDS	III-14
+ Capítulo IV	
IV.1. Discusión de resultados	IV-1
IV.2. Conclusiones	IV-2
* Anexo α . Datos experimentales de la Quimisorción Dinámica de NO.	A-1
* Anexo β . Datos experimentales de la Reacción HDS de tiofeno.	A-8
* Anexo γ . Cinética de reacción HDS de tiofeno	A-14
* Bibliografía	A-16
* Agradecimientos	

INTRODUCTION
INTRODUCTION



INTRODUCCIÓN

El uso intensivo de los hidrocarburos (mediante la combustión) como fuente de energía seguirá siendo característico a nivel mundial hasta el año 2050 en tanto que a mediano plazo se requerirá de utilizar fracciones del petróleo de los cortes pesados, hasta ahora desdeñadas debido ante todo a su alto contenido de azufre.

Por otro lado, la combustión de los hidrocarburos y carbón produce los óxidos correspondientes a los elementos que los integran y si entre ellos se halla el azufre, es normal que se formen los óxidos de azufre cuyas emisiones son monitoreadas muy de cerca por las actuales leyes de regulación ambiental; no debe perderse de vista que ello tiene razones de sobrado peso: la salud del organismo humano y la conservación del ecosistema en el cual y del cual vivimos. Como un ejemplo específico del problema que representan las emisiones de óxidos de azufre mencionaremos que son dañinas en extremo a las vías respiratorias tanto a los humanos como a los animales y que además presentes en la atmósfera pueden ser arrastrados por una precipitación pluvial generando la tan escuchada "lluvia ácida" de nocivos efectos.

Así pues, por una parte las necesidades energéticas de la sociedad van en aumento y se postula seguirán aumentando hasta mediados del próximo siglo y por otra parte las cada vez más estrictas leyes de protección ambiental obligan a toda la planta industrial a emplear tecnología más limpia (menos contaminante) para cubrir estas necesidades energéticas o bien a el uso de combustibles "más limpios".

Dentro de este contexto, es innegable el hecho de que es importante la investigación científica encaminada a mejorar la calidad de cualquier tipo de procesos que tengan una relación directa con la búsqueda de alternativas viables a nivel industrial para conservar el medio en el que nos desarrollamos y del que vivimos.

De esta manera, han recobrado especial interés los procesos de hidrotratamiento del petróleo, específicamente en lo concerniente a la remoción de azufre (deshidrosulfuración) y no sólo por los problemas ambientales que trae consigo, mencionados un párrafo antes, sino porque la mayoría y a veces todos los cortes del petróleo que son utilizados como materia prima en un proceso subsiguiente, manejan dentro de su operación a uno o más catalizadores, mismos que son fácilmente envenenados o desactivados al reaccionar con el azufre si éste se encuentra presente en dichos cortes. Referente a esto último, tampoco hay que pasar por alto que el crudo nacional es uno de los más baratos en el mundo y ello es debido a dos factores: es alta la proporción de cortes pesados/ligeros así como su contenido de azufre.

Por todo ello es importante que se impulsen planteamientos opcionales de los procesos de hidrotratamiento que reditúen en un mejor rendimiento global (de obtención de productos, económicos, operacionales, etc.) pudiendo ser, entre otros, desde los siguientes puntos de partida:

- * Buscar promotores del catalizador con mejores resultados hasta los hoy probados (el níquel, tungsteno y/o cobalto).
- * Sometimiento a condiciones más severas de operación.

INTRODUCCION

- * Probar con otros metales distintos a los tradicionalmente empleados.
- * Modificar el soporte (normalmente la alúmina) que es una parte muy importante en el desempeño catalítico del metal activo.

De las opciones mencionadas, la que ha sido de más atracción a lo largo de la historia de la investigación en este campo, es sin duda alguna, la prueba de distintos metales. Hasta la fecha, se ha mostrado que en general para las reacciones de remoción, son muy útiles los sulfuros de metales de transición ya que ellos actúan eliminando el azufre, nitrógeno y metales de algunas moléculas como los hidrocarburos, teniendo la facilidad de aceptar el azufre o el nitrógeno y después cederlos como H_2S o NH_3 regenerándose continuamente. En este trabajo emplearemos al molibdeno como metal activo ya que en alrededor de los 70 años de investigación que se lleva en este campo, ha demostrado ser uno de los metales de transición que da mejores resultados catalíticamente hablando.

Referente al soporte, ya se han realizado pruebas con catalizadores para reacciones de hidrot ratamiento fijados sobre diversos soportes mixtos. Inclusive se han probado sobre soportes distintos a la alúmina con resultados que varían de acuerdo al soporte empleado y hasta ahora sin superar a la alúmina en cuanto a rendimiento/costo para las condiciones de operación actuales.

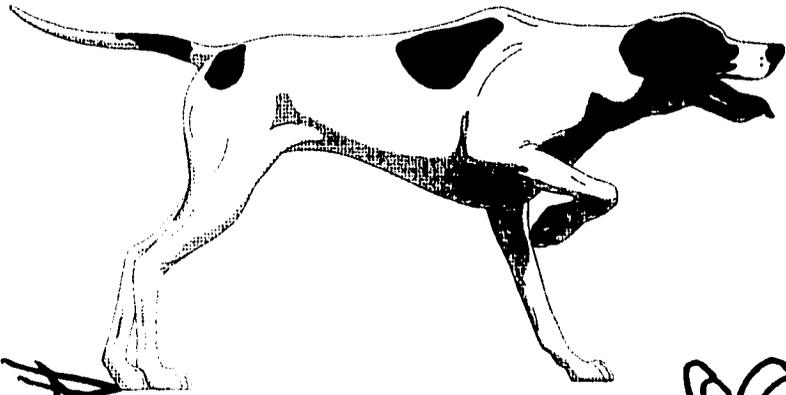
Sin embargo, en un futuro cercano esas condiciones de operación pueden ser ligeramente más severas lo que podría orillarnos a pensar en sustitutos de la alúmina. La zirconia es un óxido refractario que ya se ha probado como modificador de la alúmina debido principalmente a su gran resistencia a las temperaturas elevadas, aspecto en el cual la alúmina no posee buenas características y que hacen a la zirconia una opción atractiva.

En este trabajo nos enfocaremos al objeto de éste último párrafo: la modificación con ZrO_2 del soporte Al_2O_3 desde su método de preparación. Veremos la opción que plantea la preparación por el método Sol-Gel del soporte mixto. Presentaremos los resultados obtenidos tanto de las pruebas realizadas a los seis distintos soportes como a sus correspondientes catalizadores con la búsqueda en concreto de poder relacionar sus características de soporte y catalizador a las de su actividad catalítica en la reacción de deshidrosulfuración de tiofeno.

Nuestro objetivo en la presente tesis será contribuir a la descripción del papel que juega la zirconia como parte del soporte y como el mismo, partiendo desde su preparación, en el desempeño catalítico del molibdeno para la reacción con tiofeno estableciendo pros y contras de su uso y en lo posible hallar una relación óptima de esta mezcla para la reacción. Todo se hará en base a las características y propiedades que muestren estos soportes mixtos y apoyándonos también en investigaciones y trabajos anteriores realizados en este mismo campo.

En el siguiente capítulo reseñaremos la historia y desarrollo de la catálisis heterogénea en general para los procesos de hidrot ratamiento; en el segundo capítulo entraremos a la descripción experimental del trabajo explicando de manera escueta las técnicas de caracterización empleadas: dos pruebas físicas para los soportes (DRS y TPD) y dos pruebas químicas para los catalizadores (Quimisorción Dinámica de NO y la Reacción HDS). El antepenúltimo capítulo lo dedicaremos a la exposición de los resultados experimentalmente obtenidos y su interpretación. Por último, en el capítulo cuarto, arribaremos a las conclusiones

Compitudo Uno



AMPRECEDENTES

I. ANTECEDENTES

El rango de temperatura de interés para la catálisis, es regularmente aunque no exclusivo, entre los 20°C y los 500°C. Por debajo de temperatura ambiente, la mayoría de las reacciones catalíticas de interés práctico avanzan demasiado lento y de hecho se volverían más costosas debido a la necesidad de proveer refrigeración o enfriamiento criogénico. En contraparte, por encima de los 500°C se incrementa la dificultad para controlar la reacción y para alcanzar la selectividad deseada, a menos que el producto buscado sea inusualmente estable.

Actualmente la catálisis tiene gran relevancia en los procesos industriales, reflejado claramente en la amplia variedad de procesos donde es empleada; en la gran mayoría de ellos se utilizan catalizadores sólidos, cayendo dentro de la llamada catálisis heterogénea.

En la refinación del petróleo para las gasolinas, el primer proceso catalítico aparece alrededor de 1937 utilizando unas arcillas ácidas que después se cambiaron a catalizadores de alúmina-silíce, las que por cierto, también ya han sido desplazadas. La reformación catalítica usando catalizadores molibdeno/alúmina para incrementar el octanaje de las gasolinas (formando hidrocarburos cíclicos y deshidrogenando los aromáticos), se introdujo en Alemania y E.U. poco antes de la Segunda Guerra Mundial.

Los procesos de hidrotratamiento han crecido rápidamente en las dos décadas pasadas y son hoy por hoy los de mayor importancia en la industria del procesamiento del petróleo. Los procesos de hidrotratamiento (HDT) incluyen la remoción de azufre (deshidrosulfuración, HDS), remoción de nitrógeno (desnitrógenación, HDN), rompimiento de moléculas (hidrocrackeo) y mejoramiento en el rendimiento de producto (hidroconversión). Desde sus albores, allá por los años 20's del presente siglo, el desarrollo de los catalizadores empleados en este tipo de procesos se encauzó hacia los metales de transición pues demostraron ser los mejores en cuanto a desempeño se refiere. Particularmente en la historia de los catalizadores de deshidrosulfuración, se ha probado que los sulfuros de molibdeno (Mo_2S), de tungsteno (W_2S), níquel (NiS) y cobalto (CoS) tiene la mejor relación costo/actividad catalítica. Sin embargo, algunos investigadores han demostrado que de los metales de transición, los catalíticamente más activos son los correspondientes sulfuros de rutenio (Ru), renio (Re) y osmio (Os) empleando el dibenzotiofeno como molécula prueba y probando la reacción a presión atmosférica¹. Tradicionalmente han sido fijados sobre γ -alúmina debido a que esta sustancia posee destacadas propiedades texturales (área superficial y porosidad), una buena estabilidad térmica (que empieza a ser rebasada por las condiciones actuales de operación industrial) y un bajo costo relativo, explicando el porqué casi exclusivamente ha sido usada para catalizadores de hidrotratamiento.

Regresando un poco a las primeras incursiones en el desarrollo de este tipo específico de catalizadores, su interés original (antes de la Segunda Guerra Mundial) se centró en la actividad para la hidrogenación de carbón con cantidades muy considerables de azufre, elemento que

¹ T. A. Pecoraro and R. R. Chianelli. *Journal of Catalysis*. 67, (1981). 430-445.

ANTECEDENTES

mantiene los metales de transición en su estado sulfurado, hecho por demás aprovechado desde aquel entonces pues ya conocían que los sitios activos de éstos catalizadores se generaban por medio de un pretratamiento: la sulfuración.

Después de la Segunda Guerra Mundial los principales usos de los metales de transición se mudaron a la remoción de azufre y nitrógeno del petróleo manteniéndose la alúmina como soporte. En estos días conforme las necesidades de procesar cada vez mayor cantidad de petróleo "más sucio" (con altos contenidos no sólo de azufre sino también de nitrógeno y metales) han ido aumentando, han sido más demandados pidiéndoles ser mucho más activos, selectivos a los productos deseados y resistentes al envenenamiento o desactivación, y es que desde principios de siglo se descubrió que el azufre envenenaba los catalizadores metálicos (diseñados para otros procesos como por ejemplo en los actuales catalizadores automotrices a base de rodio/rutenio que son desactivados por el azufre presente en las gasolinas), que continúa siendo cierto para muchos de los utilizados principalmente en la petroquímica secundaria debido a que algunos cortes del petróleo (necesariamente sin azufre) son empleados como materia prima.

En busca de mejorar el desempeño catalítico ha sido necesario desarrollar otros tipos de catalizadores y por supuesto con nuevos soportes. Así, a partir de los catalizadores metálicos puros se comenzó a desarrollar investigaciones y pruebas con mezclas entre ellos, adicionándoles promotores para aumentar su actividad catalítica y/o poder modificar su selectividad; también se han probado soportes distintos a la alúmina o mezcla de ésta con diversos óxidos refractarios tetraivalentes buscando con esto último anular el efecto natural que sucede cuando se expone la alúmina a altas temperaturas: la sinterización. La sinterización es el fenómeno que hace que se ocluyan o cierren parcialmente los poros del soporte produciendo inmediatamente un descenso brusco en su área superficial, ya que como es conocido es la superficie interna de los poros la que le confiere características de elevada área al soporte.

Puntualizando, las tendencias actuales de investigación en este campo es enfocado desde dos puntos de partida, esto es, mantener una variable constante para poder observar como varía la otra tratando de aislar su efecto: en el primero se modifica el catalizador ya sea mezclándolo o mediante un promotor y en el segundo punto de partida lo que se modifica es el soporte.

SOPORTE

Normalmente el soporte siempre ha sido visto como una sustancia inerte transportadora del agente catalíticamente activo, sin embargo no es atinada esa concepción puesto que se han probado distintos soportes para un mismo catalizador exhibiendo muy marcadas diferencias de comportamiento. El soporte es además, la matriz que permite optimar las características catalíticas de la fase activa pues le proporciona un área para dispersarlo, estabilizarlo y darle buenas propiedades mecánicas.

En este trabajo todos los soportes fueron preparados en España por María Luisa Rojas C.⁷ mediante el método conocido como *Sol-Gel*. Las bondades principales de éste método radican en:

- la pureza con que se obtienen los resultantes soportes es muy alta
- las áreas superficiales de los soportes preparados son mayores también, desde luego, siempre en comparación con los métodos tradicionales de preparación.

Fue a mediados de los 80's cuando se introdujo el mencionado método el cual consiste en hidrolizar (formación del gel) el metal que ha sido previamente diluido en un solvente, para después condensar ése alcóxido formado durante la hidrólisis. La homogeneidad del gel depende del seguimiento de varios parámetros: la solubilidad de los reactivos en el solvente (algún alcohol en la mayoría de los casos), la secuencia de adición de los reactivos, la temperatura y el pH de la disolución⁸. Por estas razones es que además se tiene mayor control sobre la estructura cristalina del soporte formado, sea éste puro o mixto.

USO DE LA ZIRCONIA EN CATALIZADORES DE HDT

Parekh y Weller^{9,10} han mostrado resultados de cómo afecta a el sistema Mo/Al₂O₃ las temperaturas de operación sometiéndolos a tratamientos de temperatura de 800°C y 925°C. Las áreas superficiales decrecen marcadamente de 40% a 800°C y hasta 80% del área del catalizador nuevo a 925°C. Los mismos autores encontraron que el área total del soporte es retenida a altas temperaturas en buena medida mediante la adición de ZrO₂ a la Al₂O₃.

Ya anteriormente¹¹, se descubrió que para catalizadores sobre óxido de cromo-alúmina, la adición de cantidades pequeñas de HfO₂ o ThO₂ resulta en la inhibición de la sinterización de la alúmina (evitando la transición de la γ -Al₂O₃ a la α -Al₂O₃) y reteniendo en gran medida su área superficial así como la actividad catalítica.

Otra propiedad importante que afecta la modificación del soporte, es la acidez. Diversos trabajos^{12,13,14} han mostrado que esta característica esta directamente relacionada con la actividad catalítica en la deshidrosulfuración para sistemas de catalizadores como el Co-Mo y Ni-Mo (el cobalto en el primero y el níquel en el segundo ejemplo, son promotores del Mo, es decir, ayudan a que el desempeño del molibdeno sea mejor o más sobresaliente en algún aspecto durante la reacción). Se ha encontrado que las composiciones de soportes con más alta acidez son los que presentan una mayor actividad HDS. Se ha postulado que este incremento en la acidez da como resultado un

⁷ Facultad de Ciencias. C/Senda del Rey s/n. 28040-Madrid, España.

⁸ T. López, I. García-Cruz, R. Gómez, *Journal of Catalysis* **127**, (1991), 75-85.

⁹ B. S. Parekh & S. W. Weller, *Journal of Catalysis* **55**, (1978), 58-62.

¹⁰ Voltz S. E. & Weller S. W. US. Patent 2810698 (Oct. 22, 1957).

¹¹ Voltz S. E. & Weller S. W. US. Patent 2810699 (Oct. 22, 1957).

¹² N. Y. Topsoe & F. E. Massoth, *Journal of Catalysis* **119**, (1989), 252.

¹³ V. Harle, M. Vrinat, M. Breyse, L. Ruiz-Ramírez, J. Ramírez, L. Cedeño, *Applied Catalysis* **A93**, (1993), 163.

¹⁴ F. P. Daly, *Journal of Catalysis* **116**, (1989), 600.

incremento en el número de sitios activos, mismo que a su vez también fomenta el aumento en la reactividad de dichos sitios asociados a la fase activa de MoS_2 .

La utilización de la zirconia para procesos de hidrot ratamiento ha sido mencionado en mezclas con titanía o alúmina como estabilizadora de sus propiedades texturales a altas temperaturas^{xx} o como promotor de las propiedades catalíticas en reacciones de HDS, HDN y HYD^{xxi}. Mas aún, se ha mostrado que los catalizadores de molibdeno soportados en zirconia son más activos para la HDS de tiofeno^{xxii} y la hidrogenación de CO que el mismo metal fijado en alúmina.

OBJETIVOS

Ya se han subrayado los aspectos importantes que se tienen en cuanto a los catalizadores de hidrot ratamiento, la relevancia que tiene el soporte en el sistema de reacción así como la importancia de mejorar los procesos actuales de hidrot ratamiento. En la presente tesis el proceso será la deshidrosulfuración de tiofeno empleándose el molibdeno como metal activo fijado sobre los soportes puros y mixtos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, éstos últimos preparados por el método *sol-gel* que asegura una alta pureza del cristal. Con esto planteamos el siguiente objetivo:

Evaluación en la reacción HDS de tiofeno del efecto de la preparación de los soportes mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ por el método Sol-Gel empleando al molibdeno como metal activo. De este objetivo se desprenden las siguientes apreciaciones:

- ◆ Verificar si existe una relación entre la acidez de los soportes, que muestren a través de los resultados de la Temperatura a Desorción Programada de NH_3 , y la actividad que muestran en la reacción HDS de tiofeno.
- ◆ Encontrar, de existir, una relación entre la dispersión de sitios catalíticamente activos y el desenvolvimiento del catalizador en el sistema de reacción.
- ◆ En lo posible establecer una relación óptima de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ para la reacción de deshidrosulfuración de tiofeno.

Lo que se logrará a través de los siguientes objetivos experimentales:

- Preparación de los catalizadores en cargas de 2.8 átomos de Mo/nin².
- Determinación de la acidez del soporte por la técnica de desorción de NH_3 a temperatura programada.
- Determinación del grado de dispersión del metal sobre el soporte mediante la quimisorción selectiva de NO.
- Evaluación de la actividad catalítica en la reacción HDS de tiofeno.

^{xx} B. Parekh & S.W. Weller. op.cit.

^{xxi} F. Daly, H. Ando, J.L. Schmitz, E.A. Sturn. Journal of Catalysis 108. (1987). 401-408.

^{xxii} T.W. Matheson & K.C. Pratt. React. Kinet. Cat. Lett. 18. (1981), 21-24.

^{xxiii} K.C. Pratt, J.V. Sanders, V. Christov. Journal of Catalysis 124 (1990). 416-432.

Capítulo Dos



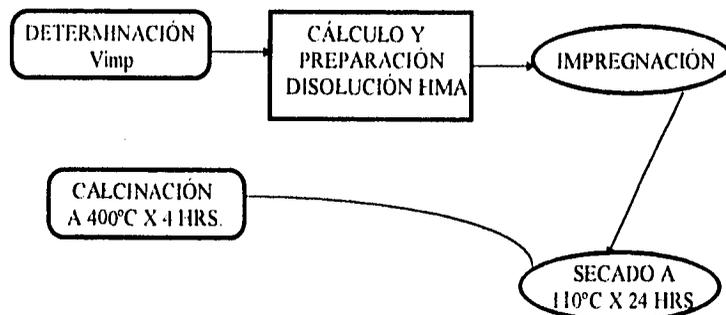
EXPERIMENTAL

En este capítulo abordaremos todos los pasos experimentales que se necesitaron para el cumplimiento de los objetivos propuestos en este trabajo. Primeramente, veremos la preparación de los catalizadores y su método de preparación. Después, en el mismo orden que se realizó en la práctica, se describirán las pruebas a que se sometieron los catalizadores y soportes, apartado que individualmente para todos los casos, contendrá un escueto párrafo acerca de las generalidades de la técnica empleada. Esta parte de las pruebas de caracterización está conformada en el siguiente orden: Desorción a Temperatura Programada, Espectroscopia de Reflectancia Difusa, Quimisorción Dinámica de NO y por último la Reacción de Deshidrosulfuración de tiofeno.

II.0. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

El juego de soportes de esta tesis está integrado por los óxidos mixtos de aluminio y zirconio (Al_2O_3 - ZrO_2) en cuatro proporciones, a saber 80-20%, 50-50%, 20-80% y 5-95% de Al_2O_3 - ZrO_2 respectivamente, además de contar con los soportes puros de alúmina y zirconia. Todos preparados por el método sol-gel, de los que conocíamos su área superficial BET y de los cuales se prepararon los catalizadores correspondientes de molibdeno (Mo).

La secuencia experimental se esquematiza como sigue:



Los catalizadores fueron preparados impregnando en el soporte molibdeno proveniente del heptamolibdato de amonio pentahidratado $\{(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{21} \cdot 5\text{H}_2\text{O}\}$, sin embargo, antes fue imprescindible determinar el volumen de impregnación del soporte, por lo que brevemente se explicará como se llevó a cabo esta tarea.

Cuando se desconoce el volumen de impregnación de un sólido como en este caso de los soportes, lo más sencillo (si bien no lo más preciso pues se puede recurrir a un equipo del tipo BET que determina el volumen de poros automáticamente) es cuantificar qué volumen de una disolución conocida adsorbe el sólido; conociendo de antemano la masa de la muestra y con el volumen adsorbido de la disolución, sólo resta una división para conocer el volumen de poro, cantidad que dimensionalmente tiene unidades de volumen/masa. Experimentalmente se utilizó agua como

EXPERIMENTAL

disolvente para esta parte pues es posible desorberla fácilmente dejando la sal impregnada (calentando la muestra a unos 96°C, temperatura a la cual se evapora el agua en la ciudad de México) sin que afecte o modifique las propiedades del soporte.

El método de impregnación descrito anteriormente (obviamente en lugar del agua se adsorbe la disolución deseada) se le conoce como de *mojado incipiente* (en inglés: *incipient wetness*). Lo más recomendable para ejecutar este método es esparcir el sólido, de modo que al momento de gotear la disolución a impregnar, ésta se debe distribuir uniformemente sobre toda su superficie para no dejar partes secas. Esta prueba se realizó tres veces para cada soporte, con un intermedio de secado a 110°C de al menos 24 horas entre una impregnación y otra, evitando así que pudiesen quedar residuos de agua en el soporte antes de volver a repetir la prueba y que interfiriera en la veracidad de los resultados. Para todos los soportes, las últimas dos mediciones dieron el mismo resultado, tomando tales valores como verídicos.

Una vez determinado el volumen de poro de cada soporte, se confirmó con la preparación de los catalizadores correspondientes; dicha etapa involucró el cálculo para la preparación de la disolución a impregnar, heptamolibdato de amonio como anteriormente se mencionó, correspondiente a una monocapa teórica de molibdeno sobre la superficie del soporte (2.8 átomos de Mo/nm²). Se ha demostrado que esta carga de molibdeno (2.8 átomos/nm²), es la correspondiente a una monocapa teórica usando la alúmina como soporte; ello ha sido a partir de estudios de velocidad de reacción contra contenido de molibdeno y apoyado por técnicas como XPS y quimisorción. En forma esquemática y refiriéndonos a la gráfica de actividad contra contenido de molibdeno (como muestra la figura 2.0.1),

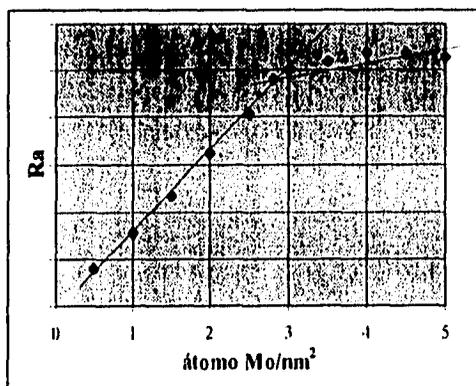


Figura 2.0.1 Ra vs. contenido de molibdeno

hay un punto de inflexión (cambio en la pendiente de la curva) después del cual el aumento en la velocidad de reacción es mínimo indicando que existe un hacinamiento del molibdeno adicionado a

EXPERIMENTAL

cantidades mayores. Ese punto de inflexión ocurre en este valor de 2,8 átomos de Mo por nanómetro cuadrado.

La fórmula utilizada para el cálculo de la cantidad necesaria de sal para la impregnación fue:

$$\left\{ \frac{2.8 \text{atMo}}{\text{nm}^2} \right\} * \left\{ \frac{\text{nm}^2}{10^{18} \text{m}^2} \right\} * \left\{ \frac{1 \text{molHMA}}{6022 * 10^{23} \text{molecHMA}} \right\} * \left\{ \frac{1 \text{molecHMA}}{7 \text{atMo}} \right\} * \left\{ \frac{1235.68 \text{g}}{1 \text{molHMA}} \right\} * \left\{ \frac{\text{m}^2}{\text{g}_{\text{soporte}}} \right\} * \left\{ \frac{1}{V_{\text{imp}}} \right\} * \left[\frac{\text{Vol. del. matraz. donde. se. preparara}}{\text{la. disolucion. (mililitros)}} \right] = \text{g. de. HMA. necesarios}$$

donde :

V_{imp} = volumen de impregnación en ml/g_{soporte}

HMA = heptamolibdato de amonio pentahidratado $\{ (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{21} * 5\text{H}_2\text{O} \}$

El matraz que se empleó para preparar las disoluciones fue, en todos los casos, de cinco mililitros, por lo que de la ecuación quedan como variables el volumen de poro y el área superficial, ambos característicos de cada soporte.

Por otra parte, el volumen necesario de la disolución preparada para gotear sobre el soporte depende únicamente del volumen de poro y de la masa del soporte como se aprecia en la fórmula :

$$\{ V_{\text{imp}} (\text{ml/g}) \} * \{ \text{masa del soporte (g)} \} = \text{mililitros necesarios}$$

Después de la etapa de impregnación viene la etapa de maduración que únicamente consiste en dejar reposar los catalizadores, durante unas 4 horas aproximadamente, a temperatura ambiente para que alcancen una uniformidad sobre la superficie del soporte.

Por último, los catalizadores se secaron durante 24 horas a una temperatura de 110°C para después calcinarlos a 400°C por cuatro horas a fin de tener el molibdeno presente en su forma oxidada (MoO_3).

A continuación se muestran los datos completos de los soportes. Cabe señalar que a lo largo de la tesis hablaremos del soporte de $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ al 20-80% respectivamente, como aquel de 20% de zirconia, si bien es lo mismo si refiriéndonos a la alúmina decimos que es el soporte de 80% de Al_2O_3 . Así, de todos modos y para evitar confusiones, en la primera columna de la tabla 2.0.1 se estipulan los nombres clave con los que serán asociados los soportes.

Clave	% de Al_2O_3	% de ZrO_2	Volumen de impreg. (ml/g)	Area BET (m^2)
Alúmina pura	100	----	1.0740	348.9
zirconia al 20%	80	20	2.2676	384.5
zirconia al 50%	50	50	1.5100	295
zirconia al 80%	20	80	1.0123	200
zirconia al 95%	5	95	0.8668	85
zirconia pura	----	100	0.7496	16

Tabla 2.0.1 Características de los soportes.

II.1. DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD)

II.1.1. GENERALIDADES

La Desorción a Temperatura Programada (conocida como TPD por sus siglas en inglés: Temperature Programmed Desorption) es una técnica de análisis relativamente nueva que tiene su analogía en la Desorción Flash difiriendo únicamente por la consistencia del tipo de muestra que se analiza: el TPD se aplica a superficies porosas.

Básicamente es una técnica de estado transiente (la temperatura y la superficie cubierta varían con el tiempo) que consiste en observar los productos que dejan la superficie de la muestra como función de la temperatura durante un programa establecido de calentamiento. Es pues, un estudio sobre la interacción entre un gas adsorbido (adsorbato) y una superficie sólida porosa.

Originalmente se aplicó a catalizadores oxidados para rendir información acerca de los enlaces y de los sitios de reacción. Se debe a Cvetanovic y Amenomiya^{viii} la aplicación de esta técnica por vez primera, allá por 1972. Actualmente la técnica TPD se ha hallado ser útil en varias formas para catalizadores heterogéneos:

- Estudios mecánicos de reacción durante la catálisis
- Medición de áreas superficiales
- Caracterización de catalizadores mediante su espectro
- Estudiar la diferencia en catalizadores debido a su método de preparación, composición o dispersión del metal en la superficie del soporte
- Determinar energías y tipos de enlace de moléculas adsorbidas

Anteriormente, los experimentos normales eran basados en la medición de la adsorción y no de la desorción por lo que una ventaja real sobre aquellas técnicas es la mayor seguridad en los resultados. Esto es particularmente cierto para coberturas de área bajas; puesto que la adsorción requiere de medir diferencias, las diferencias pequeñas hacen que los resultados tengan demasiada incertidumbre: actualmente esto no pasa ya que lo que se mide es el gas desorbido en la corriente del gas portador. Adicionalmente, la confianza en los resultados aumenta con los controles digitales con que se cuenta actualmente.

Tipicamente, en un experimento TPD una pequeña cantidad de muestra se coloca en un reactor que es calentado por un horno y acondicionado para que un gas inerte fluya a través de él. El pretratamiento consiste en hacer fluir por el catalizador o soporte un gas inerte de limpieza durante un cierto tiempo. Seguido a esto se absorbe un gas en la superficie de la muestra (catalizador o soporte) usualmente mediante inyecciones del adsorbato en la corriente del gas inerte (gas portador o acarreador) que entra al reactor. Después de que se deja un tiempo suficiente para que el gas que no se adsorba sea expulsado del sistema, la muestra se calienta

^{viii} R. J. Cvetanovic and Y. Amenomiya. *Catalysis Rev.-Sci. Eng.*, 6 (1), (1972) 21.

EXPERIMENTAL

creando un aumento lineal de la temperatura con el tiempo. Un termocople es insertado muy cerca de la muestra para medir la temperatura. Conforme la muestra se va calentando se va desorbiendo el adsorbato por lo que un detector apropiado, colocado a la salida del reactor, registra el cambio de concentración en la corriente del gas portador como función de la temperatura.

Como se mencionó arriba, al irse calentando la muestra el gas adsorbido se desorbe y con el aumento de la temperatura la velocidad de desorción también aumenta, inicialmente a una velocidad exponencial. La superficie comienza a retener menor cantidad de gas adsorbido y la velocidad de desorción disminuye pasando por un máximo y regresando a cero si se alcanza una temperatura suficientemente alta para remover todo el gas adsorbido. Una muestra conceptual del proceso lo muestra la figura 2.1.1

Para una desorción simple, la cobertura de la superficie por el adsorbato empezará a disminuir y eventualmente caer a cero si la temperatura llega a un valor suficientemente grande. La derivada de esta curva de concentración es la concentración de la fase gaseosa, el cual corresponde al espectro de desorción cuando es graficada contra la temperatura. El espectro de desorción es un registro de la concentración del gas desorbido como función de la temperatura y tiene, usualmente, más de un máximo o pico.

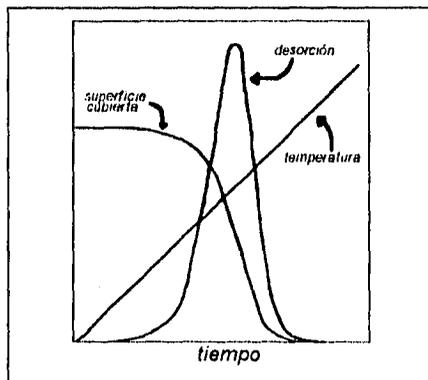


Figura 2.1.1 Gráfica conceptual de una corrida TPD

La posición y forma del pico máximo (pico de temperatura) se relacionan al tipo de proceso de desorción, y por tanto provee de información de cómo el gas se adsorbe en la muestra. Sin embargo, el análisis detallado del espectro puede ser obstaculizado u oscurecido por consideraciones experimentales tales como la difusión, la existencia de superficies heterogéneas con distintas energías de activación y/o la readsorción.

En algunos casos el adsorbato se puede unir tan fuertemente a la superficie de la muestra que la desorción no ocurre excepto a muy altas temperaturas, donde ya le ocurre un daño irreversible a la muestra, como lo es la sinterización.

II.1.2. EXPERIMENTAL

La prueba se realizó en el equipo acondicionado para tal uso, sito en el Laboratorio de Catálisis del edificio "E" de la Facultad de Química y del cual los detalles y calibración fueron objeto de otra tesis¹⁰. El diagrama general del equipo se muestra en la figura 2.1.2.

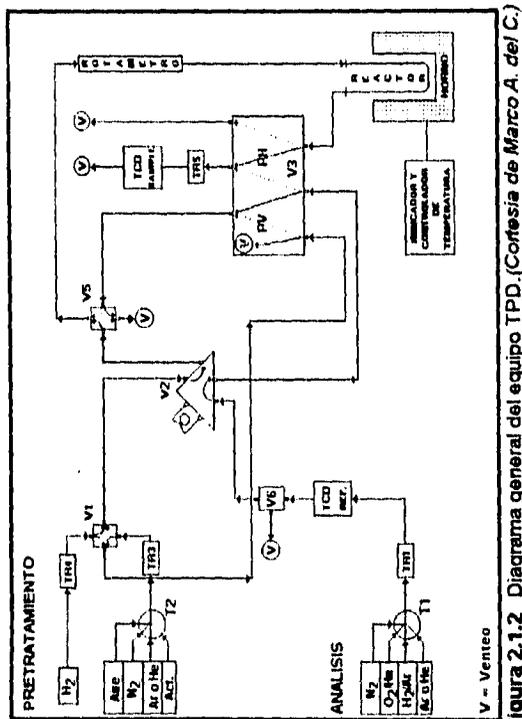


Figura 2.1.2 Diagrama general del equipo TPD. (Cofresía de Marco A. del C.)

El procedimiento experimental es el siguiente:

I - Pretratamiento.

- Se colocan aproximadamente 0.15 gramos de muestra en el reactor.

¹⁰ Castillo del Río Marco. Caracterización mediante Técnicas de Temperatura Programada de catalizadores CoMo soportados en Alúmina Borada. UNAM, 1993.

EXPERIMENTAL

- En la línea de Pretratamiento, posicionamos las válvulas V1 y V3 en forma vertical y las válvulas V5 y V6 en horizontal.
- Se abre la válvula del aire regulando su flujo a 45 ml/min. (lectura de 130 aproximadamente en el rotámetro).
- Se programa e inicia el controlador de temperatura para que caliente desde temperatura ambiente hasta 495°C en un tiempo de 20 minutos y se mantenga a esta temperatura por espacio de dos horas.
- Después de 1 hora de oxidación con aire a 495°C, se cambia el flujo por helio para la restante hora. Flujo de 54 ml/min. aproximadamente (lectura en el rotámetro: 150).
- Se enfría a temperatura ambiente a la vez que se disminuye el flujo de helio a 35 ml/min. aproximadamente (lectura de 100 en el rotámetro). Se baja el horno y se enfría con aire de la compresora.

2.- Adsorción de la mezcla NH₃/He.

- Se selecciona la válvula T2 en ACT y se cierra la de helio.
- A temperatura ambiente y durante una hora se deja impregnar amoniaco a un flujo de 45 ml/min (lectura de 130 medido en el rotámetro).
- Se abre la válvula de helio del gas de análisis, seleccionado con T1, a un flujo aproximado pero constante de 70 en el rotámetro (equivalente a 25 ml/min).
- Se cierra la válvula de flujo de NH₃/He posicionando la válvula V3 en forma horizontal (la posición de V1 no es importante).
- Se enciende el detector TCD y el registrador.
- Se espera un tiempo de estabilidad de una hora y mientras tanto se programa el controlador de temperatura para que caliente desde temperatura ambiente hasta 495°C en un lapso de dos horas.
- Se verifica que el flujo de helio sea constante y se halle en una lectura muy cercana a 70; estabilizarlo completamente.

3.- Inicio de la TPD

- Se calibra el TCD al 30% y 150 mA.
- El graficador se especificará a una velocidad de carta de 10 cm/hr y 1 mV colocando la plumilla en alguna línea de referencia escogida.
- Se arranca el programa del controlador de temperatura con lo que propiamente comenzará la TPD.

Nota : Debe revisarse que el flujo de helio se mantenga constante durante la corrida.

4.- Finalización de la Prueba

- Se apaga el TCD y el registrador.
- Se enfría a temperatura ambiente y una vez que se haya alcanzado, se apaga el controlador de temperatura.

II.2. ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA (DRS)

II.2.1. GENERALIDADES

Las bases teóricas de esta técnica (en inglés Spectroscopy of Diffuse Reflectance) provienen de allá por los inicios del siglo (1905) con los trabajos de A. Schuster¹¹ sobre la absorción y emisión de luz halladas en las atmósferas estelares. Este investigador observó que la emisión es parte el resultado de la dispersión y parte de la luminiscencia inducida mediante la temperatura elevada. De esta manera, en un campo lejano a la catálisis, se inició la Espectroscopia de Reflectancia Difusa.

La reflexión ocurre cuando un rayo de luz llega al límite de separación de dos medios. Actualmente, la interacción de la luz con los sólidos se usa como una herramienta de gran ayuda en la caracterización de los catalizadores, lo mismo que en los soportes. La DRS cubre las regiones del Infrarrojo (IR), visible y ultravioleta (UV), esto es, frecuencias en el intervalo que va desde los 50.000 hasta los 200 cm^{-1} obteniéndose así información de la llamada zona de transiciones electrónicas. Relevo, en parte, a la espectroscopia convencional que en la mayoría de los casos es inaplicable debido a la imposibilidad de preparar platos delgados y transparentes de materiales en polvo como lo son los catalizadores heterogéneos siendo esta restricción superada con la reflectancia difusa de la radiación incidente sobre de la superficie de un material sólido no transparente y de poco brillo.

En principio, las dimensiones de las partículas catalíticas son similares en tamaño a una longitud de onda, lo que hace imposible distinguir los fenómenos de refracción, reflexión y difracción: en todos la luz es dispersada. En la DRS la intensidad de la luz dispersada a una longitud de onda dada, sobre una capa de "espesor infinito" se compara con aquella dispersada en otra capa de espesor infinito de una referencia que no absorbe (blanco). La proporción de la intensidad de luz dispersada por la muestra con respecto al blanco se registra como función de la longitud de onda, lo cual viene a constituir el espectro de reflectancia difusa. Un ejemplo de un espectro se muestra en la siguiente página (figura 2.2.1).

Para obtener una reflexión difusa, por ejemplo, con igual intensidad en todas las direcciones, la superficie irradiada debe estar finamente fragmentada o pulverizada, para cuyo caso la reflectancia tiene dos distintas contribuciones relativas :

- a) componente especular causado por las partículas de la capa superficial, sin penetración en el bulto y obedece las leyes de la geometría óptica (el ángulo del rayo de incidencia es igual a el ángulo del rayo refractado) y no contiene información estructural. Se observa en su forma ideal con superficies suaves tales como los metales pulidos.

¹¹ Schuster a., *Astrophys. J.*, 21 (1905).

- b) componente difuso causado por el *flux* incidente, que penetran el bulto y después de una absorción parcial y dispersión múltiple, aparece de nuevo en la superficie. Es éste componente del rayo reflectado el que ofrece información química y estructural.

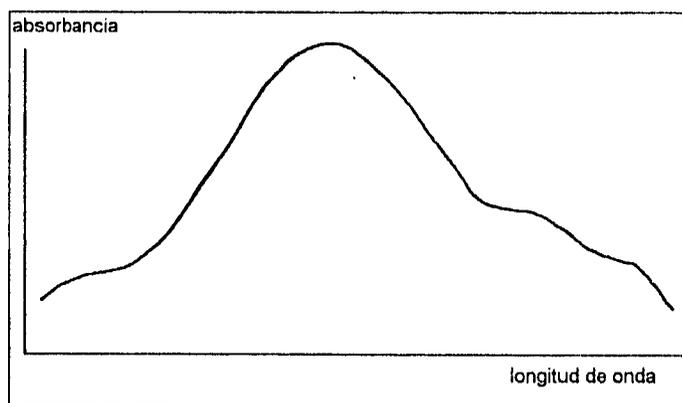


Figura 2.2.1 Representación general de un espectro de Reflectancia Difusa.

Es por causa de esto último que la técnica DRS es considerada un método para la investigación de materiales sólidos no transparentes y un tipo de espectroscopia de absorción con la salvedad de que el rayo no absorbido no se transmite a través de la muestra sino que sale desde la superficie.

Además, para el caso del estudio de catalizadores, permite darle seguimiento a los cambios en el catalizador durante la preparación, activación, trabajo y desactivación, cambios en su composición, el efecto de aditivos, de la absorción de diferentes moléculas, etc. Estos cambios debidos a las reacciones de estado sólido, la formación de estructuras superficiales, quimisorción o cambios en las interacciones electrónicas son reflejadas en el espectro por la posición de las bandas, el número de ellas, su intensidad absoluta y relativa así como en la aparición y desaparición de las bandas. Dichas bandas son caracterizadas a partir de la base de espectros bien identificados y previamente realizados que se toman como patrón.

Sin embargo, la interpretación de los espectros no deja de ser ambigua: las bandas pueden empalmarse o tener otro origen como es en el caso de trabajar con mezclas desconocidas o demasiado complejas. Es necesario que se apoye en algún otro conocimiento químico adicional de la superficie para su correcto análisis.

Cabe resaltar que un espectro de este tipo es como una huella digital de la sustancia pues contiene picos característicos a longitudes de onda específicas.

II.2.2. EXPERIMENTAL

Se aplicó la técnica a los soportes que, por otra parte, no necesitaron de ningún pretratamiento o tratamiento especial antes del sometimiento a la prueba. El equipo utilizado fue un espectrofotómetro *UV-Visible DMS100* marca *Varian* con un aparato de reflectancia difusa implementado; este equipo permite:

- I. Obtener espectros de materiales sólidos tales como papel y textiles.
- II. Medir diferencias de color entre muestras sólidas o líquidas.
- III. Obtener el espectro de absorción de pequeñas partículas translúcidas suspendidas en disolución.

Por supuesto que las sustancias sólidas a comparar deben ser lo más homogéneas posibles. Por otra parte, el intervalo del espectro de absorción que se obtiene con este equipo, en cuanto a longitud de onda se refiere, corre desde los 900 cm^{-1} hasta los 190 cm^{-1} ; tal intervalo es flexible ya que puede hacerse tan pequeño como se desee de acuerdo a las necesidades de resolución o especificidad de longitud de onda (λ), esto es, si los picos característicos de dos sustancias presentes en una muestra aparecen en longitudes de onda muy cercanas, es natural que al tener un intervalo amplio de longitud de onda dicha diferencia sea casi imperceptible no siendo así si éste intervalo se acorta.

Se hicieron dos corridas con los soportes variando el blanco de referencia, en el primer caso se utilizó el sulfato de bario (BaSO_4) y en la segunda ocasión se compararon contra la alúmina pura. Los pasos operacionales se enlistan a continuación:

- Se enciende el aparato y se espera a que se autocalibre, lo cual se evidencia al mantenerse constante la lectura en la carátula.
- Se asegura que el equipo se halle en el modo *Double Beam*.
- Se establece el intervalo de longitud de onda a la que se va trabajar.
- Se selecciona el modo de porcentaje de Absorbancia (A) ó Transmítancia (T), según en lo que se quiera la lectura, y su amplitud máxima.
- Se preparan dos celdas con el blanco de referencia y se colocan en los lugares correspondientes del equipo.
- Se obtiene la línea base, que es la que servirá de referencia para comparar las muestras subsiguientes.
- Se prepara una celda con la muestra de trabajo, colocándose en la ventana para muestras mientras la de referencia no se mueve de su lugar.
- Se inicia la corrida para obtener el espectro de reflectancia difusa de la sustancia.
- La corrida dura unos tres minutos aproximadamente.

II.3. QUIMISORCIÓN DINÁMICA DE NO

II.3.1. GENERALIDADES

Quimisorción es el término aplicado a la interacción de una superficie sólida con un gas cuando se comparten electrones entre la molécula adsorbida y la superficie. Esta interacción puede darse a partir de que se provoque una colisión, sin embargo, por el sólo choque pueden ocurrir cualquiera de los siguientes fenómenos:

1. La molécula puede rebotar de la superficie, elásticamente o inelásticamente con o sin intercambio de energía.
2. La molécula puede ser adsorbida. Dicha adsorción se divide en dos tipos:
 - Adsorción física o fisisorción, la cual es asociada con las fuerzas relativamente débiles, de la simple atracción eléctrica o también conocidas como fuerzas de Van Der Waals; las entalpías de adsorción tienen valores típicos de -40 KJ/Mol.
 - Adsorción química o quimisorción la cual es asociada al intercambio electrónico y formación de enlaces entre el gas adsorbido (adsorbato) y la superficie metálica (adsorbente). Como es característico de los enlaces químicos, las entalpías varían bastante, hallándose en promedio alrededor de los -400 KJ/Mol.
3. La reacción puede ocurrir en la superficie. Esta reacción puede ocurrir entre la misma molécula (como la descomposición) o con otras presentes en la superficie metálica. Esta última posibilidad puede resultar en la desaparición del adsorbato o en la producción de nuevas especies cuando se adsorbe una mezcla de gases.
4. Desorción. Puede ser de las mismas especies que inciden en la superficie o nuevas moléculas resultantes de la reacción en la superficie. Puede ser inducida directamente por la colisión o gobernada por los factores usuales que determinan la velocidad de reacción.

La quimisorción, entonces, involucra la formación de un enlace químico y es debido a ello que el espesor máximo de la capa formada sobre la superficie metálica no excede el grosor de una molécula a diferencia de la fisisorción donde pueden existir más de una monocapa. Con respecto a la fisisorción otra diferencia es en lo referente a sus velocidades de reacción: la velocidad de reacción de la fisisorción es siempre muy rápida debido a que no hay energía de activación, tal es el caso de la condensación de vapor en la superficie de su líquido en tanto que en la quimisorción la velocidad es más lenta y tiene energías de activación gobernadas por el número de colisiones y probabilidad de incidencia entre otros factores que la controlan.

Cabe señalar, sin embargo, que en la práctica no es fácil distinguir entre los dos tipos de adsorción basándose en sus velocidades ya que pueden ser inconmesurablemente rápidas; una velocidad lenta puede significar una quimisorción pero tal vez esa observación puede ser causada por una lenta difusión de la molécula físicamente adsorbida en el adsorbante poroso.

EXPERIMENTAL

El comprender el fenómeno de la quimisorción en reacciones catalizadas por sólidos se espera arroje luz y claridad para dilucidar algunos aspectos aún no muy conocidos de la acción catalítica. Por ahora, tenemos conocimiento de que nos es de utilidad principalmente en cuatro aspectos:

- i. Las velocidades de adsorción química de reactantes o desorción de productos, estudiadas individualmente, pueden evidenciar el paso lento y por tanto el limitante en la reacción catalítica.
- ii. La entalpía de quimisorción es una medida de la fuerza de los enlaces formados entre adsorbente y adsorbato. La variación del calor de adsorción contra la superficie cubierta es una medida de la heterogeneidad de la superficie.
- iii. La naturaleza de las especies realmente adsorbidas como se ve, por ejemplo, por adsorción infrarroja nos da una evidencia directa de los posibles intermediarios de la reacción.
- iv. Los sitios catalíticamente activos puede ser determinados por medio de quimisorción de gases selectivos como el CO_2 , NO ó CO entre otros, dependiendo del tipo de catalizador/soporte que se le deseen determinar esta *dispersión de sitios activos*.

QUIMISORCIÓN



FISISORCIÓN



Este último término mencionado es muy importante en la catálisis heterogénea sobre todo en los aspectos económicos de los procesos. Lo más deseable es tener la máxima dispersión del metal activo sobre el soporte ya que esto significa que se está aprovechando el metal a su más alto potencial, entendiéndose por sitios activos aquellos puntos que promueven la reacción. El número de sitios activos es medido con una amplia variedad de gases que dan una medida relativa de la actividad del catalizador para diferentes reacciones.

Desde luego que como cualquier técnica, no está libre de defectos; por ejemplo, se han realizado cantidad de estudios de quimisorción bajo diferentes condiciones de presión y temperatura a aquellas usadas en la reacción y está lejos de ser claro que el fenómeno observado también ocurre como un paso intermediario en la reacción real; también, frecuentemente han sido observados más de dos tipos de quimisorción entre un adsorbato y un adsorbente, que sin embargo es dudoso que se encuentre envuelta más de un tipo en la reacción química; algunas moléculas más, sólo se

EXPERIMENTAL

"establecen" ó "aterrizan" en el catalizador, otro punto es que a pesar de que la quimisorción es mas simple en metales puros que en óxidos, el comportamiento del mismo metal difiere significativamente cuando esta fijado en un soporte, como es el caso de los catalizadores comerciales.

Aunque las conclusiones de la quimisorción son siempre rebatibles, no hay duda de que tales estudios proveen de ciertas claves para desentrañar el comportamiento catalítico. Por último no se debe olvidar que la quimisorción es el paso fundamental y obligado en la catálisis heterogénea ya que para que reaccionen las sustancias deben primero entrar en contacto y eso lo hacen en la superficie del catalizador por medio de este mecanismo, es decir, es un efecto que fácilmente puede compararse como el proceso de llevar la molécula a su primer estado electrónicamente excitado.

Ahora bien, existen dos tipos de aplicación de ésta técnica: la quimisorción dinámica y la quimisorción estática o volumétrica. La diferencia básica es que en la primera técnica el gas de análisis es llevado por un gas acarreador permitiendo que se quimisorba este gas de análisis sobre la superficie del catalizador aprovechando únicamente el tiempo en que atraviesa el lecho catalítico mientras que en la quimisorción estática el gas de análisis se encierra en la misma cámara o recipiente donde esta el catalizador a fin de ocasionar la saturación total. En esta última técnica el monitoreo de la quimisorción es llevada a cabo midiendo la presión del sistema a intervalos de tiempo establecidos.

II.3.2. EXPERIMENTAL

Esta prueba se le realizó a los catalizadores de molibdeno en el equipo *Pulse Chemisorb 2700* que esta diseñado primariamente para medir la densidad de sitios activos en las superficies de los catalizadores mediante la quimisorción dinámica de NO. Un esquema del equipo se muestra en la figura 2.3.1.

Establece la llamada dispersión de sitios activos por medio de la técnica de titulación superficial utilizando una amplia gama de gases reactivos tales como el amoníaco (NH_3), monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO_2), ácido sulfhídrico (H_2S), oxígeno (O_2), etc. Permite la medición del área total superficial de catalizadores así como de sólidos granulares o pulverizados usando un gas inerte como el nitrógeno (N_2) para tal fin. También el volumen total, la distribución del área y el volumen relativo del tamaño de poro pueden determinarse con este equipo.

EXPERIMENTAL

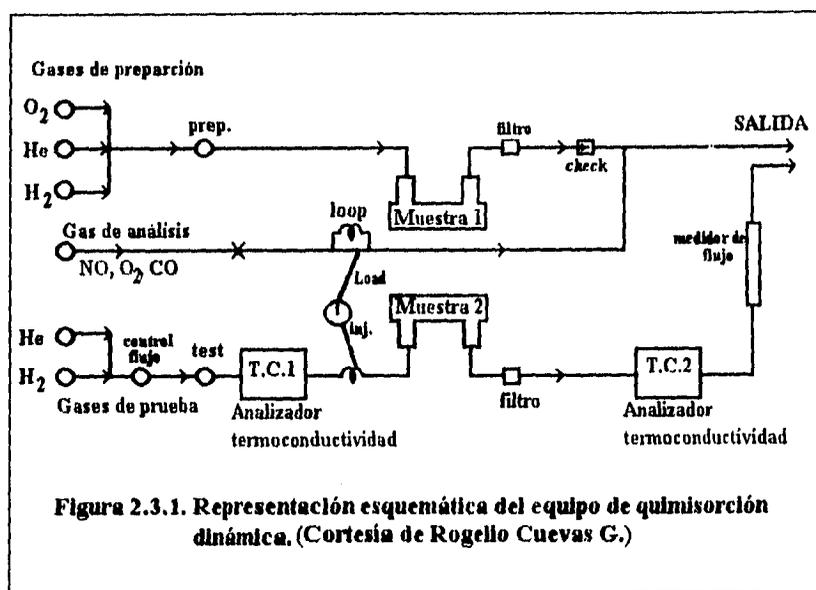


Figura 2.3.1. Representación esquemática del equipo de quimisorción dinámica. (Cortesía de Rogello Cuevas G.)

Los siguientes son los pasos experimentalmente llevados a cabo:

1. Se pesan aproximadamente 0.1500 gramos y se colocan en la celda de vidrio correspondiente acondicionada con un termopozo para fijar el termocople que detectará la temperatura del catalizador (tanto la chaqueta de calentamiento como el termocople están conectados al equipo, de tal forma que éste regula el calentamiento predispuesto manualmente).
2. Se le hace circular hidrógeno a la vez que se programa el controlador de temperatura para iniciar el calentamiento hasta los 400°C. La velocidad de calentamiento es la misma a la programada en la prueba de reacción de deshidrosulfuración de tiofeno, es decir, de 20°C cada 10 minutos.

ACTIVACIÓN

3. A los 100°C se cambia el flujo de hidrógeno por la mezcla de hidrógeno-ácido sulfhídrico (al 15% V/V respectivamente) a razón de 20 ml/mín.
4. Alcanzada la temperatura de 400°C, se mantiene a tal temperatura durante 4 horas después de las cuales se procede en sentido inverso al inciso anterior, esto es, se baja la temperatura hasta

EXPERIMENTAL

ambiente no sin cambiar a los 100°C el flujo de la mezcla hidrógeno-ácido sulfhídrico por hidrógeno.

5. A temperatura ambiente el helio toma el lugar del hidrógeno. El flujo es de alrededor de 10 ml/min. durante aproximadamente por 1 hora.

QUIMISORCIÓN

6. Se baja la temperatura de la muestra hasta 0°C mediante un baño de hielo. A ésta temperatura se realizará la quimisorción.
7. Al gas helio que transita por al celda del catalizador se le hace pasar por dos trampas de oxígeno a fin de eliminarlo y evitar que interfiera en las mediciones durante la quimisorción. La primera es una trampa química mientras que la segunda esta a la temperatura del nitrógeno líquida por lo que condensa el oxígeno y la retiene.
8. Se programa el equipo bajo las condiciones de operación.
9. Cuando el Detector de Conductividad Térmica (TCD) se estabiliza en ceros, entonces se cierra el flujo de helio y comienza a inyectarse el NO.
10. El NO fluye por la muestra en pulsos de 50 segundos (tiempo en que se llena el loop del aparato: el volumen del loop es de 53 microlitras).
11. Después de 5 minutos aproximadamente, se lee la lectura en la pantalla. La lectura en este momento ya es constante indicando el volumen de NO que no se esta quimisorbiendo.
12. Se repiten los últimos dos pasos para obtener los siguientes valores.
13. La prueba finaliza cuando las lecturas por inyección son constantes, esto es, el volumen de NO inyectado a la entrada es igual al de la salida.

La figura 2.3.1 muestra una corrida típica.

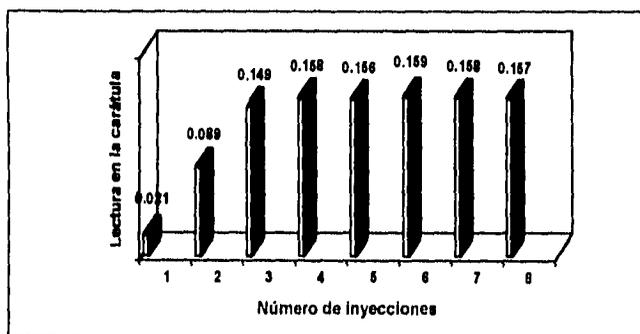


Figura 2.3.1

II.4. REACCIÓN

II.4.1. GENERALIDADES

La reacción es el corazón de la química puesto que es casi exclusivamente la única forma en que ocurren los cambios en la materia, es decir, las transmutaciones de una sustancia en otra. Ello envuelve el rompimiento y/o generación de enlaces entre átomos dando como resultado la formación de sustancias de características propias y distintas a los átomos o compuestos que les dieron origen. Así, una reacción es un caso genérico en la práctica puesto que uno se encuentra con que sólo un par de reactivos dan más de un producto, esto es, no existe un único camino posible sino que encontramos que muchos de los sistemas de interés industrial tienen reacciones paralelas o en serie que generan productos no deseados. Sin embargo, para hacer sensiblemente menos complicado un experimento, se aísla uno de los componentes que se quiera estudiar (como en esta tesis fue el tiofeno, compuesto que se halla presente en uno de los cortes del petróleo) y se somete a las pruebas convenientes obteniendo de ellas información aplicable a nivel industrial. Desde luego que esta es una investigación básica de este sistema por lo que esto se deberá completar con un análisis de tipo económico y de viabilidad que pueda encauzar los resultados que se encuentren en esta tesis. Aún más, hay moléculas más difíciles de desulfurar que el tiofeno como son el benzotiofeno o dibenzotiofeno que se encuentran un lugar más adelante, pero hemos escogido esta molécula por ser lo suficientemente representativa.

Ahora bien, el estudio de un sistema de reacción química tiene dos consideraciones de importancia:

- el primero es si la reacción procede y en caso de que así sea qué tanto; en ninguna reacción todas las sustancias reactantes se convierten a productos pero, ¿en qué punto el sistema alcanza el equilibrio?
- la segunda consideración es qué tan rápido avanza la reacción, en otras palabras qué tan rápido alcanza el equilibrio.

La respuesta a la primera consideración le corresponde a la termodinámica química mientras que la segunda le atañe a la cinética química. En el diseño de un proceso químico ambos aspectos son muy importantes.

La termodinámica determina el rendimiento máximo que puede alcanzarse bajo condiciones específicas; no importa que tan rápida sea la velocidad si el rendimiento es bajo (si la constante de equilibrio tiene un pequeño valor) el proceso automáticamente se convierte en inviable. En el otro extremo, no tiene ningún valor el que un sistema tenga un potencial de rendimiento alto (constante de equilibrio grande) si el equilibrio es alcanzado muy lentamente. En casi todos los casos, los factores económicos hacen que se requieran tanto rendimientos como velocidades favorables a los productos deseados. Es un principio fundamental en la termodinámica que el cambio en la Energía

EXPERIMENTAL

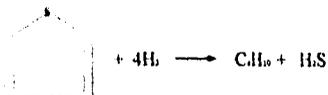
de Gibbs G , la entropía S y la entalpía H depende únicamente del estado inicial y final del sistema y no del camino que recorre para moverse de un estado a otro, por lo que de hecho se puede aprovechar este principio.

La situación es un tanto distinta para la cinética química; en ésta los parámetros cinéticos (la constante de velocidad k , la energía de activación E , el orden de reacción) dependen sensiblemente del camino que recorren e introduciendo esta ruta cambian no sólo los valores de esos parámetros sino también su significado, de ahí que sea importante la interpretación de tales datos. Asimismo, con el empleo de catalizadores lo que hace es aumentar la velocidad con que un sistema llega a ese valor de equilibrio haciendo ahora que sea considerado dicho sistema con un potencial de rendimiento alto que antes era descartado por el tiempo que se llevaba en alcanzar su equilibrio.

II.4.2. EXPERIMENTAL

La reacción monitoreada fue la deshidrosulfuración de tiofeno (HDS de tiofeno) en el equipo acondicionado para tal fin ubicado en el laboratorio y cuyo diagrama se anexa en la siguiente página. Se pretende evaluar la actividad catalítica mediante una velocidad de reacción global de este sistema heterogéneo en un reactor diferencial (operando a conversiones de reactivos menores al 10%) de lecho fijo con un flujo volumétrico de reactivos de 20 ml/min.; el sistema de alimentación y las condiciones del tiofeno garantizan que la alimentación del mismo sea constante durante el transcurso de la corrida. La reacción se llevó a cabo a cuatro distintas temperaturas: 300, 320, 335 y 350°C.

La concentración de las especies de reacción fueron determinadas con un cromatógrafo de gases con un detector de ionización de flama de gases de las siguientes características: marca *Perkin Elmer Sigma 3B* utilizando una columna OV17 que pasa al detector el cual produce una señal eléctrica la que a su vez es interpretada por un integrador Perkin Elmer modelo *LC-100* dando el área bajo la curva en forma de conteos; dichos conteos son los indicadores indirectos (mediante una curva de calibración de concentración conocida de reactivos contra conteos leídos) de la concentración de las especies de reacción. La ecuación química de la deshidrosulfuración del tiofeno es la siguiente:



EXPERIMENTAL

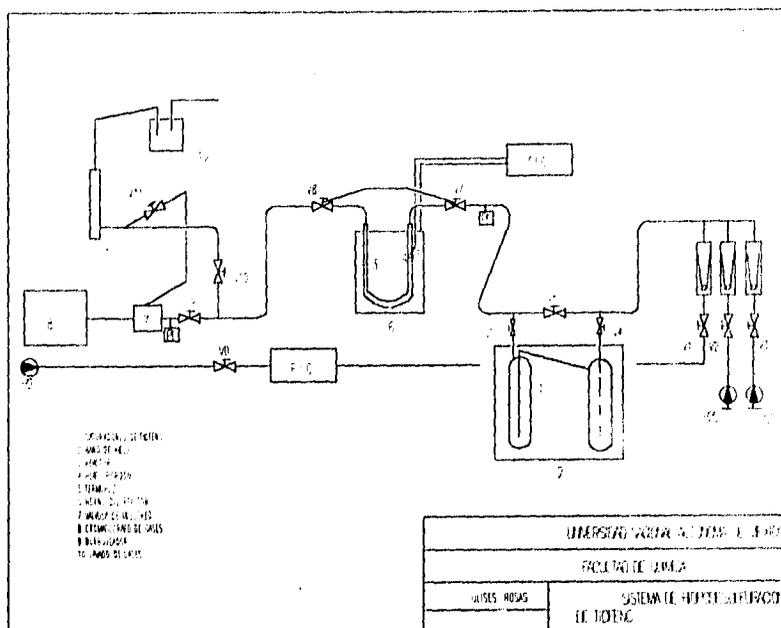


DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DEL EQUIPO DE HDS. (Cortesía de Jaime Vilchis V.)

La parte experimental consta de tres etapas: la primera de ellas es la preparación previa del catalizador; la segunda es la sulfuración de la muestra lo que es equivalente a la activación del catalizador y la tercera y última etapa que es la reacción propiamente. A continuación se desglosan estas etapas del desarrollo experimental:

1. Preparación previa

- ◆ Se pesan aproximadamente 0.1000 gramos del catalizador oxidado (MoO_3) y son colocados en el reactor (3).
- ◆ Una vez probado que no existen fugas en el equipo lo cual se hace circulando un gas inerte (N_2), se hace fluir nitrógeno a razón de 30 ml/min al tiempo que el horno (6) se sube y empieza a calentar hasta 100°C.
- ◆ El calentamiento se lleva a cabo a una velocidad prefijada (set point) en el controlador de temperatura, aproximadamente 20°C cada 10 minutos.

* De aquí hasta el final de este capítulo, los números entre paréntesis se referirán a las partes del equipo de deshidrosulfuración en el diagrama que se anexa.

2. Activación del catalizador.

- ◆ A 100°C se cambia el flujo de nitrógeno por el de una mezcla de H₂S-H₂ al 15% V/V a 20 ml/min y se calienta hasta 400°C a la misma velocidad de calentamiento. Durante 4 horas se mantiene el sistema a esta última temperatura, que es el tiempo para el cual teóricamente más del 90% del óxido de molibdeno presente se ha transformado en el sulfuro (MoS₂):



3. Reacción

- ◆ Ya completada la sulfuración se procede a cambiar de nuevo el flujo de la mezcla ahora por hidrógeno saturado de tiofeno (este último sumergido en un baño (2) a 2°C a fin de mantener constante la presión de vapor del tiofeno); esto se hace burbujando hidrógeno a través del saturador de tiofeno (1) a razón de 20 ml/min.
- ◆ En este momento se comienza a bajar la temperatura hasta 350°C, temperatura que será la primera y la última a la que se tomarán valores de conversión de la reacción teniendo como fin la comprobación de que las conversiones sean constantes, esto es, que sólo sean función de la temperatura e independientes del tiempo.
- ◆ Para que el sistema llegue a estabilizarse y se desactive el catalizador, se deja 12 horas a 350°C reaccionando con el tiofeno. El H₂S se elimina a la salida en la trampa de sosa (10).
- ◆ Al cabo de este tiempo se comienza a inyectar muestra al cromatógrafo (8) para registrar los valores de los conteos.
- ◆ Tomados los conteos a la 350°C, se baja la temperatura a 300°C, se le permite estabilizar a la conversión (se lleva alrededor de 30 minutos una vez alcanzada la temperatura) y nuevamente se comienza a inyectar muestra al cromatógrafo para tomar los nuevos valores correspondientes.
- ◆ Inmediatamente después de haber registrado al menos 4 valores consistentes de conteos (muy similares), se pasa a la siguiente temperatura a la que se monitoreará la reacción: 320°C. Se repite el mismo procedimiento para 335°C y por último, como se mencionó renglones arriba, a 350°C para corroborar los primeros resultados obtenidos.
- ◆ Al final del experimento, se baja la temperatura (bajando el horno) a la vez que se deja de burbujear el hidrógeno saturado con tiofeno (abriendo la válvula V6 y cerrando las válvulas V4 y V5) y por último siendo el hidrógeno cambiado por nitrógeno cuando el sistema alcanza los 100°C y hasta temperatura ambiente

Capítulo Tres

RESULTADOS



Y

ANÁLISIS

RESULTADOS Y ANÁLISIS

En este capítulo presentaremos los resultados experimentales de cada una de las pruebas realizadas y que ya fueron enumeradas en la parte experimental. En los dos primeros apartados del capítulo nos enfocaremos a los datos obtenidos para los soportes: la Desorción a Temperatura Programada y la Espectroscopia de Reflectancia Difusa; en tanto que los dos últimos subcapítulos abordarán los resultados de las pruebas a que se sometieron los catalizadores: Reacción de Deshidrosulfuración de tiofeno y Quimisorción de NO. En este momento cabe puntualizar que aunque las pruebas sobre los catalizadores tiene mucha importancia no debe perderse de vista que las cantidades o cargas de molibdeno son las mismas en todos los soportes, lo que por otra parte nos permitirá evaluar el efecto del modificador en el soporte y también al óxido de zirconio por sí sólo.

Antes, sin embargo, es conveniente referirnos a las características del soporte (citadas en la sección II.0. de la parte experimental), ya que ello nos será de gran utilidad tomándolos como punto de partida para interpretar los resultados; así, tenemos dos particularidades importantes de los soportes: el área superficial y el volumen de poro, ambos con referencia al porcentaje de zirconia presente.

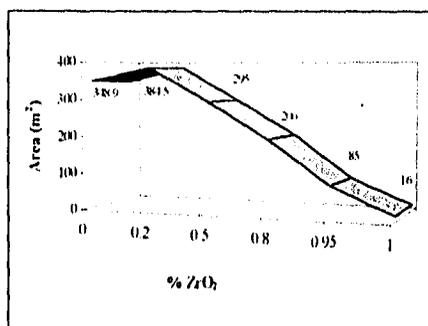


Figura 3.0.1 Área BET de los soportes.

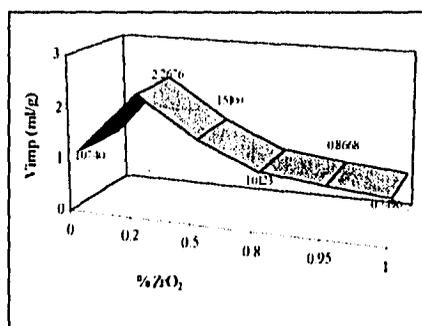


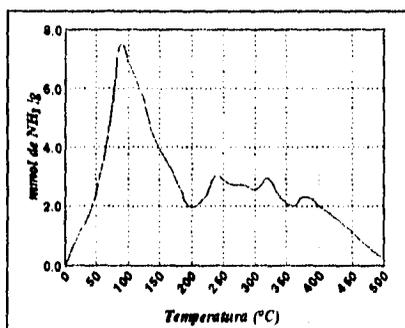
Figura 3.0.2 Vol. de impregnación de los soportes

El soporte de 20% de ZrO₂ es el que muestra las características más sobresalientes en ambos casos: para el volumen de impregnación y el área BET. A partir del mismo y con el aumento en contenido de zirconia, ambas propiedades van disminuyendo. El soporte de alúmina pura es el que no parece encajar en la tendencia exhibida por el resto de la serie cosa que es un tanto desconcertante ya que esperaríamos que las áreas superficiales de los soportes fueran disminuyendo conforme se incrementa el porcentaje de ZrO₂.

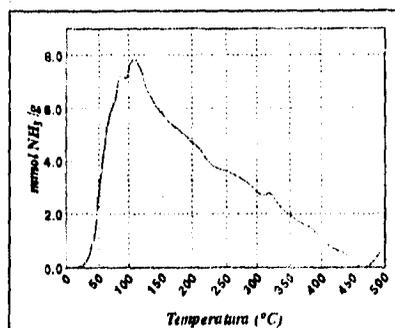
III.1. Desorción a Temperatura Programada (TPD)

La Desorción a Temperatura Programada se le realizó a cinco de los seis soportes siendo la excepción el soporte de zirconia sin alúmina.

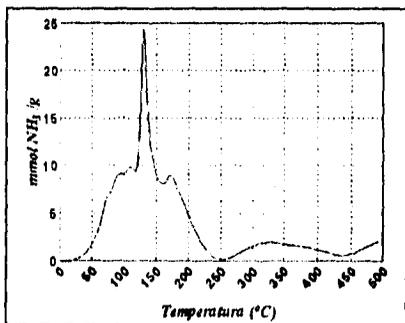
Desde el inicio de la prueba se tomaron lecturas de la concentración del NH_3 que se desorbía (monitoreado en la concentración en el gas portador a la salida del reactor) con un intervalo de 30 segundos entre cada una durante las 2:20 horas que duró la prueba, según se consigna en la descripción de la parte experimental. Los datos se mostrarán a través de las gráficas correspondientes de cada soporte. Dichas gráficas son las siguientes cinco:



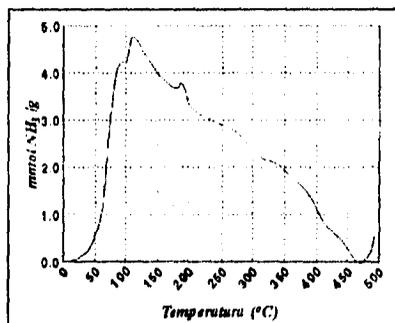
Gráfica 3.1.1 TPD soporte Al_2O_3 100%



Gráfica 3.1.3 TPD soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ al 50-50%.



Gráfica 3.1.2 TPD soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ al 80-20%.



Gráfica 3.1.4 TPD soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ al 20-80%.

RESULTADOS Y ANÁLISIS

Los resultados exhiben el hecho de que el soporte con 20% de zirconia es el de mayor cantidad de sitios ácidos observándose para los demás un decremento más o menos constante conforme aumenta el contenido de zirconia. Sin embargo, recordemos también que el soporte de alúmina con 20% de zirconia es también el de más alta área superficial y que ello influye directamente en los resultados. Por éste último motivo, vamos a obtener la integración por unidad de área de soporte a fin de nulificar este efecto que aquí tiene gran relevancia. Lo único que se hizo para la presentación de la siguiente tabla fue dividir cada valor de la integración entre el área correspondiente de cada soporte, que viene a ser algo similar a una "densidad de sitios ácidos del soporte" (DSA):

% de ZrO ₂	0	0.2	0.5	0.8	0.95
mmol NH ₃ *(°C)/(g*m ²)	3.88	4.88	5.24	5.31	7.82

Ahora, al contrario de lo que observamos en la primera tabla el soporte con 95% de zirconia es el de mayor proporción de sitios ácidos. Así pues, parece ser la zirconia la que le confiere propiedades ácidas a los soportes mixtos, cuanto mayor el contenido de zirconia más será la acidez del soporte, siempre con referencia a la alúmina sola. Esto viene a corroborar los resultados ya anteriormente obtenidos para este tipo de sistema de soportes mixtos^{xvi}.

Por otra parte y regresándonos a las gráficas de los espectros, es notorio que el pico de temperatura máxima ocurre alrededor de los 115- 144°C avizorando que tal tipo de adsorción es débil (a relativamente baja temperatura existe la máxima desorción) y por tanto altamente probable que sea de carácter físico.

Por último y retomando la referencia xiii (página 11-4), en ella se establecen claramente tres zonas de acidez para los soportes mixtos de alúmina-boro. Aunque esta comparación está limitada por el hecho de que los sistemas son distintos, no existen trabajos similares para el sistema alúmina-zirconia que puedan ser útiles o simplemente de apoyo por lo cual los tomaremos únicamente como una referencia general de acidez fuerte o débil y no como una aseveración inmutable ni mucho menos irrefutable.

En base a lo anterior y con los comentarios pertinentes, tenemos tres zonas típicas de acidez en orden de fuerza y relacionadas con la temperatura, las cuales son:

- Zona de fuerza de acidez débil. de 0-200°C
- Zona de fuerza de acidez intermedia. 200-320°C
- Zona de fuerza de acidez fuerte. 320-500°C

y que gráficamente se muestran para este sistema:

^{xvi} J.G. Weissman, E. DeCanio & J.C. Edwards, *Catalysis Letters* 24, (1994), 113-122.

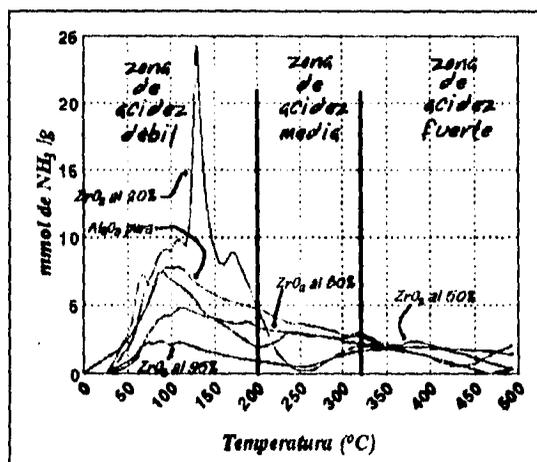


Figura 3.1.6 Espectros TPD de todos los soportes por zonas de acidez

De acuerdo a la figura 3.1.6 la desorción de NH_3 ocurre preferentemente antes de los 200°C para casi todos los soportes. Los picos de desorción máxima están ubicados en esta primera banda, mostrando una interacción débil con el soporte, sin embargo, también es visible que para al menos dos soportes (con ZrO_2 al 20 y 95%) hay otro pico, si bien de menor intensidad, por los 360°C . Ahora bien, para el soporte de 20% de zirconia, éste último pico mencionado no afecta en gran forma el área bajo su curva pero concerniente al soporte con 95% de zirconia ese pico es de magnitud similar al que posee en la zona de acidez débil; de ello podemos intuir que este soporte tiene características ácidas fuertes más marcadas a los demás. Numéricamente, la integración de las gráficas por zonas se reporta en la tabla 3.1.2. Los valores entre paréntesis es el por ciento que les corresponde tomando como la unidad el valor total de la integración.

% de ZrO_2	Zona Acidez Fuerte mmol NH_3 $^\circ\text{C}/\text{g}$	Zona Acidez Intermedia mmol NH_3 $^\circ\text{C}/\text{g}$	Zona Acidez Débil mmol NH_3 $^\circ\text{C}/\text{g}$
0	250.6 (18.53%)	330.3 (24.43%)	771.3 (57.04%)
20	257.4 (13.70%)	183.0 (9.74%)	1438.2 (76.56%)
50	184.1 (11.91%)	409.0 (26.46%)	909.0 (58.81%)
80	173.4 (16.32%)	340.3 (32.03%)	548.8 (51.65%)
95	287.8 (43.32%)	107.8 (16.22%)	268.8 (40.46%)

Tabla 3.1.2 Resultados TPD por zonas de acidez.

RESULTADOS Y ANALISIS

En principio, los datos parecen no mostrar tendencia alguna cuando comparamos unos contra otros: aumentan y disminuyen a lo largo de toda la serie, sin embargo, es general que el área mayor de cada uno se encuentra en la zona de acidez débil. También asociado a ello, podemos afirmar que puesto que las áreas mayores se sitúan a temperatura menores a los 200°C, la interacción del amoníaco con la superficie de los soportes mixtos, es de tipo física (fisisorción). El soporte con un contenido de zirconia de 95% parece ser la excepción ya que en él hay un ligero desbalance de la tendencia general: el área predominante es la correspondiente a temperaturas mayores a 320°C (fuerza de acidez fuerte) y no la zona de acidez débil. Por supuesto que el valor es menor aún que el soporte puro de alúmina, pero ello es debido a la magnitud del área total que para el caso de la alúmina es de poco más del doble que la del soporte con 95% de ZrO_2 .

Así, el soporte con 95% de zirconia es el único en donde predomina la característica de acidez fuerte, propiedad que como se ha demostrado^{xvii} favorece la deshidrosulfuración. Le siguen en orden decreciente la alúmina sola, el soporte con 80% de ZrO_2 , después el de 50% de ZrO_2 y al final el de 80-20% Al_2O_3 - ZrO_2 respectivamente, tal y como se puede verse de la tabla 3.1.2.

^{xvii} J.G. Weissman, E. DeCario & J.C. Edwards. op. cit.

III.2. ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA (DRS)

En esta parte se analizarán los espectros de adsorción de las muestras utilizando dos distintos patrones o blancos de referencia. En la primera parte de este trabajo se emplea el sulfato de bario ($BaSO_4$) para jugar como referencia. De hecho la mayoría de los picos característicos de las sustancias a las que se les puede aplicar esta prueba están reportados tomando el sulfato de bario como patrón.

Como fue descrito en la parte experimental, esta prueba no requiere de que se pese la cantidad empleada sino únicamente que la celda que se utiliza esté completamente llena del soporte pulverizado sino tratando que el polvo sea, visualmente, lo más homogéneo posible. A continuación se muestran los espectros mencionados con el $BaSO_4$ como referencia:

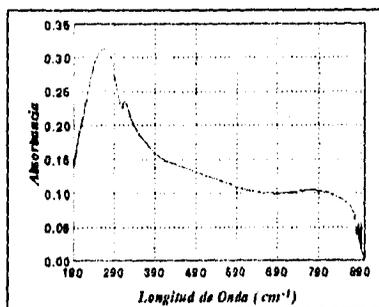


Figura 3.2.1 Espectro DRS. Al_2O_3 100%. Blanco: $BaSO_4$.

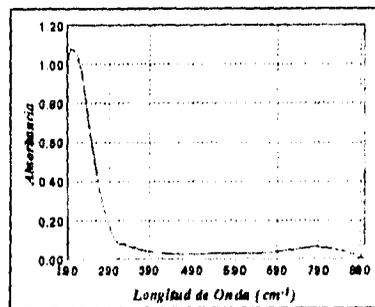


Figura 3.2.3 Espectro DRS. $Al_2O_3-ZrO_2$ 50-50%. Blanco: $BaSO_4$.

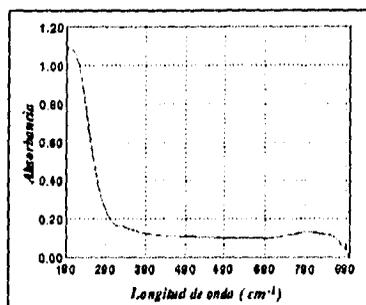


Figura 3.2.2 Espectro DRS. $Al_2O_3-ZrO_2$ 80-20%. Blanco: $BaSO_4$.

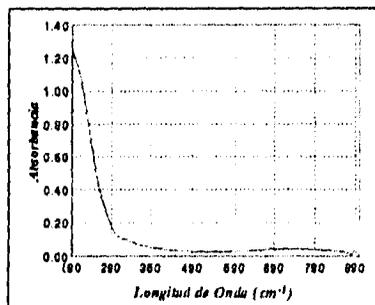


Figura 3.2.4 Espectro DRS. $Al_2O_3-ZrO_2$ 20-80%. Blanco: $BaSO_4$.

RESULTADOS Y ANÁLISIS

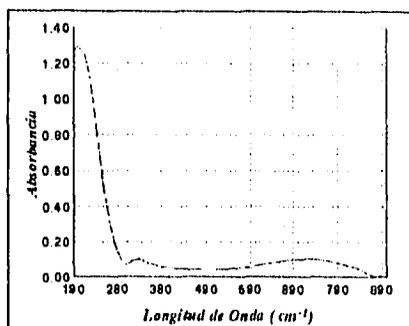


Figura 3.2.5 Espectro DRS. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 5-95%. Blanco: BaSO_4 .

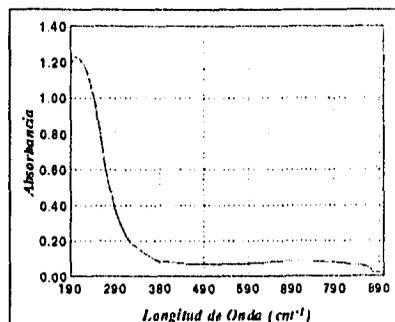


Figura 3.2.6 Espectro DRS. ZrO_2 100%. Blanco BaSO_4 .

Desafortunadamente, con el fin de cotejar, no existen reportes previos acerca de la localización de los picos característicos de la zirconia por lo que en este caso sólo se limitará a ser una prueba de caracterización particular de este sistema mixto alúmina-zirconia. Aquí cabe puntualizar que las ligeras "ondulaciones" halladas a la longitud de onda de 315 cm^{-1} son provocados por el cambio de lámpara que automáticamente hace el *Espectrofotómetro UV-Visible DMS 100* al cambiar la zona de longitud de onda del ultravioleta a visible. Con el fin de dilucidar una posible tendencia en el desplazamiento de los picos máximos característicos de cada soporte se elaboró la tabla 3.2.1 donde se da su ubicación y valor de absorbancia.

% de ZrO_2	Ubicación λ (cm^{-1})	Valor de Absorbancia
0	267.0	0.313
20	195.4	1.095
50	199.1	1.076
80	193.8	1.229
95	199.1	1.291
100	202.7	1.211

Tabla 3.2.1 Resultados DRS de los soportes. BaSO_4 como referencia

De la tabla citada se desprenden dos cosas: la primera es que el pico de ésta alúmina es inconfundible (% de $\text{ZrO}_2 = 0$) y se encuentra lejos de aquellos que contienen zirconia. Con el aumento del contenido de zirconia el desplazamiento es hacia los 202.7 cm^{-1} . La segunda observación es con respecto al valor de la absorbancia que es de 3 a 4 veces mayor que la alúmina lo cual indica que la zirconia es una sustancia que dispersa más la luz de lo que lo hace la alúmina.

RESULTADOS Y ANALISIS

En la segunda parte, variamos el blanco de referencia usando la alúmina sola como blanco. Lo que se pretende aquí es "neutralizar" los efectos de él o los picos característicos de la sustancia que se toma como referencia; en este caso, siendo la alúmina la referencia, no encontraremos los picos correspondientes a ella y de este modo "aislaremos" a todos los demás constituyentes presentes en la mezcla alúmini-zirconia. Los siguientes cinco cuadros son con la alúmina como referencia.

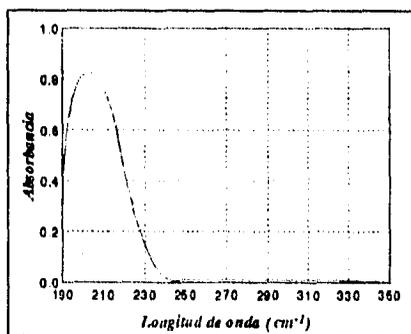


Figura 3.2.7 Espectro DRS. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 80-20%.
Blanco: Al_2O_3 .

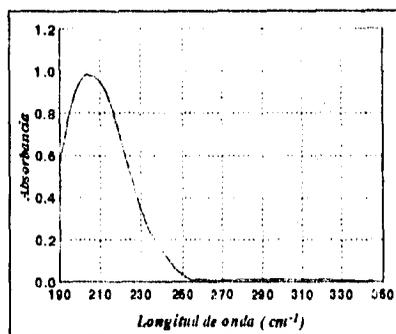


Figura 3.2.9 Espectro DRS. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 20-80%.
Blanco: Al_2O_3 .

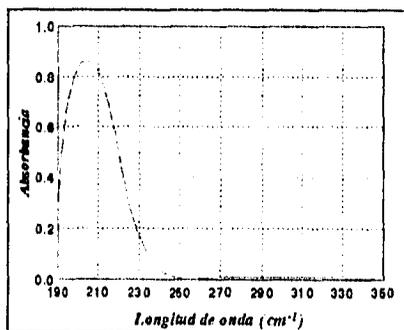


Figura 3.2.8 Espectro DRS. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 50-50%.
Blanco: Al_2O_3 .

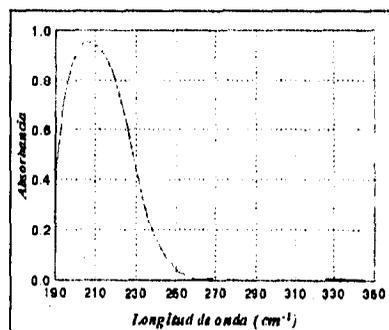


Figura 3.2.10 Espectro DRS. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 5-95%.
Blanco: Al_2O_3 .

RESULTADOS Y ANÁLISIS

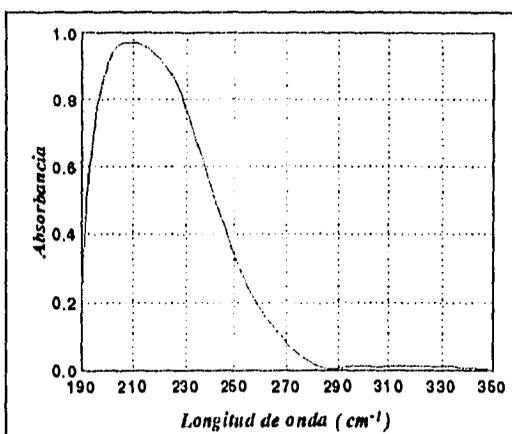


Figura 3.2.5 Espectro DRS. ZrO_2 100%. Blanco: Al_2O_3 .

Los espectros están a partir de los 350 cm^{-1} ya que desde una longitud de onda de 260 cm^{-1} no aparece nada para ninguno de las sustancias siendo una línea recta horizontal dicha parte del espectro.

Con el mismo tratamiento de datos dado que a los pasados espectros, elaboramos la tabla 3.2.2.

% de ZrO_2	Ubicación λ (cm^{-1})	Valor Absorbancia
20	202.4	0.825
50	204.0	0.862
80	203.7	0.981
95	205.7	0.953
100	206.0	0.967

Tabla 3.2.2 Resultados DRS de los soportes. Al_2O_3 como referencia

En este caso, el pico máximo de la zirconia pura aparece a los 206.0 nm^{-1} lo cual puede inferirse a partir del corrimiento hacia tal valor conforme aumenta el contenido de zirconia. Así, podemos decir que, asumiendo que los soportes prácticamente se componen únicamente de los óxidos de aluminio y zirconio (lo cual nunca es cierto, puesto que no hay componentes 100% puros y mucho menos en mezclas pero para estos fines se puede aceptar tal afirmación), ha sido aislado el espectro de reflectancia difusa de este tipo de zirconia. Por otro lado, en lo concerniente a los valores de observancia se halla una tendencia constante a aumentar siendo la excepción el soporte de 80% de zirconia.

III.3. QUIMISORCIÓN DINÁMICA DE NO

Los seis catalizadores se les llevó a condiciones iguales a aquellas tenidas en la reacción, a fin de relacionar la densidad de sitios activos con que se contaban durante la prueba. Fueron sulfurados a 400°C por 4 horas con la única diferencia de que las cantidades colocadas de catalizador son menores, más sin embargo, este efecto es fácilmente eliminado al presentar los resultados en función de una masa unitaria para ambas pruebas.

Se escogió la quimisorción de NO debido a que éste gas se quimisorbe sobre sitios catalíticamente activos de molibdeno en su fase sulfurada o reducida, lo cual nos permite cuantificarlos para actividad HDS o HYD^{xviii}. Los datos completos se muestran en el anexo α mientras que aquí sólo se mostrará la concentración quimisorbida por catalizador que es lo que realmente podemos correlacionar con la cantidad de sitios activos y su dispersión, puesto que es la cantidad al equilibrio. En virtud de que la masa de catalizador por soporte es la misma para todos los casos, adicionalmente verificaremos si existe un efecto debido a la composición del soporte mixto. A continuación se muestra en la figura 3.3.1, el NO quimisorbido por gramo de catalizador.

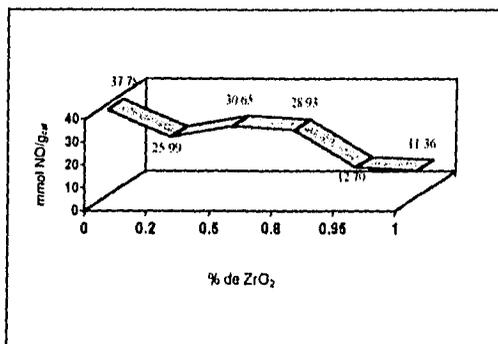


Figura 3.3.1 Micromol de NO quimisorbido contra contenido de ZrO₂.

La gráfica exhibe que el sistema catalizador/soporte que quimisorbe mayor cantidad de NO es aquel fijado sobre alúmina pura. La tendencia parece ser la misma, la cantidad quimisorbida de NO disminuye en tanto se incrementa la cantidad de zirconia en el soporte exceptuando en aquel catalizador soportado sobre ZrO₂ al 20% donde se observa un ligero valle, prematuro de acuerdo a la tendencia.

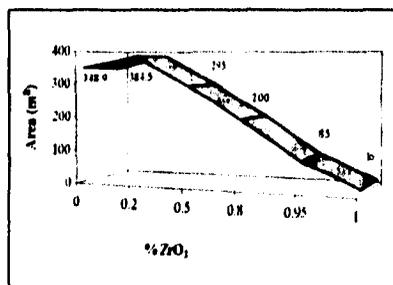
Por otro lado, dado que la cantidad impregnada de metal en cada soporte es directamente proporcional al área del soporte (2.8 átomos de Mo por nm²) esta gráfica no normaliza el efecto

^{xviii} Guerasimov Ya., Dreving V., Eriomin E., Curso de Química Física Tomo II, Editorial MIR, Moscú, 1971.

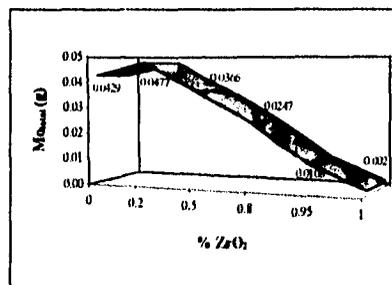
RESULTADOS Y ANÁLISIS

de áreas distintas y como consecuencia directa de ello la cantidad de molibdeno en cada soporte. La diferencia se puede ver en la siguiente tabla que detalla esas características:

Nombre Clave	% de Al ₂ O ₃	% de ZrO ₂	Área BET (m ²)	Mo _{total} (g)
Alumina pura	100	----	348.9	0.0429
zirconia al 20%	80	20	384.5	0.0477
zirconia al 50%	50	50	295	0.0366
zirconia al 80%	20	80	200	0.0247
zirconia al 95%	5	95	85	0.0106
zirconia pura	----	100	16	0.0020



Área BET de los soportes.



Mo_{total} en gramos para cada soporte.

Como es notorio, la cantidad de molibdeno varía de acuerdo al soporte y dibuja la misma tendencia que el área BET; es eso lo que realmente está afectando los resultados de quimisorción, lo mismo que a los de la reacción HDS que veremos en el próximo subcapítulo.

Podemos decir que no se están comparando los desempeños de cada sistema bajo las mismas condiciones, si bien, esas características son intrínsecas a los mismos sustancias y difícilmente manipulables. Con esto queremos decir que debe ser muy difícil preparar un soporte mixto con la misma área BET a la alumina pura, por ejemplo. Además, es un tanto ideal pensar que un soporte mixto conserve las mejores características de cada materia que le dió origen (si bien es lo más deseable), en este caso que se conservara la alta área superficial que posee la alumina y las propiedades refractarias de la zirconia, sino más bien que el nuevo producto exhiba parte y no el 100% de ambas características.

Por ahora lo que haremos será normalizar el efecto de áreas distintas a través de la siguiente ecuación, donde ya se toma en cuenta la cantidad de molibdeno presente en cada soporte:

$$\left(\frac{\mu\text{mol. NO}}{\text{g}_{\text{cat-soporte}}} \right) * \left(\frac{\text{masa. (catalizador + soporte)} (\text{g})}{\text{Área soporte} (\text{m}^2)} \right) * \left(\frac{\text{nm}^2}{2.8 \text{ At. Mo}} \right) * \left(\frac{\text{m}^2}{10^{14} \text{ nm}^2} \right) [\equiv] \frac{\text{mol. NO}}{\text{Atomo. Mo}}$$

En esta ecuación hemos hecho la suposición de que es aprovechado todo el molibdeno presente, lo cual, si bien no es totalmente cierto, en el último de los casos tiene el mismo peso para todos los soportes.

Bien, ya redefinidos los mismos resultados de arriba, el comportamiento de la gráfica es completamente opuesto debido a la fuerte influencia del área superficial distinta. De ser una curva cóncava hacia abajo se transforma en una cóncava hacia arriba siendo el punto máximo de una curva el mínimo de la otra.

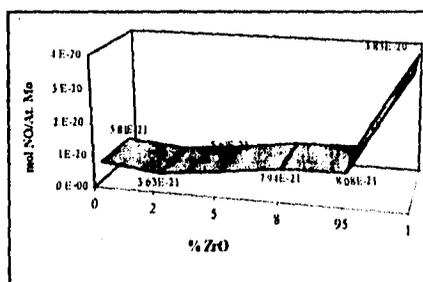


Figura 3.3.2 Quimisorción de NO por átomo de Mo vs. % de ZrO₂.

En esta gráfica ya es mucho más visible el efecto del área de cada soporte; como hemos venido reiterando, sus valores correspondientes difieren significativamente, y para tener una mejor idea del tamaño de influencia de este factor baste mencionar que la diferencia en área superficial entre el soporte de más elevada área y el de menor es de 368.5 m²/g ó visto desde otro ángulo, el área del soporte que se compone de 20% de ZrO₂ es 24 veces mayor al área del soporte de zirconia pura.

De este modo, se puede obtener como una conclusión parcial: en realidad es el soporte de zirconia pura sobre el que la dispersión del molibdeno se efectuó de manera más eficaz. Este óxido que parece ser el de mejores propiedades para dispersar el metal activo, es sin embargo, el de menor área superficial. De todas formas, esto nos puede dar una perspectiva de lo que esperamos de los resultados de la evaluación catalítica del catalizador; desde luego que es muy importante para la reacción prueba que el catalizador este dispersado al máximo sobre el soporte puesto que ello retribuirá en un desempeño catalítico mejor y ello lo podremos cotejar o complementar con los resultados de HDS de tiofeno que es precisamente el próximo subcapítulo.

III.4. REACCIÓN

El monitoreo de la concentración de todas las especies de la reacción se efectúa a través del cromatógrafo de gases. Los datos obtenidos directamente (conteos) son traducidos a concentración por medio de una curva de calibración para cada especie. Inyectando al cromatógrafo un volumen determinado del reactivo específico a una concentración dada se empieza a variar dicho volumen con lo que también variará directamente la concentración ($n=CV$) siendo de esta forma como se va construyendo la curva de calibración de la sustancia.

El cromatógrafo, por su parte, a cada inyección de reactivo le asigna un número de conteos y es así como se relacionan éstos últimos con la concentración teniendo la precaución de que tales conteos registrados en la curva de calibración engloben a aquellos obtenidos durante la reacción. Así pues, en realidad no se trata de una curva en el sentido estricto de la palabra sino más bien de una recta dado que encontramos que la relación conteos/concentración es constante, al menos para el intervalo de interés en este desarrollo experimental.

La reacción, como ya se mencionó en el capítulo II.4., se dejó 12 horas a fin de permitir que el catalizador se estabilizara en cuanto a actividad catalítica se refiere puesto que si se monitorea la reacción desde el principio se notará una conversión alta que irá decayendo con el tiempo (manteniendo la temperatura constante) hasta llegar a un momento a partir del cual la conversión es constante e independiente del tiempo. Además, la reacción de deshidrosulfuración de tiofeno fue llevada a cabo en un reactor diferencial operando a conversiones de reactivos menores al 8% de acuerdo a los resultados experimentales. En cuanto a la temperatura, el orden fue el siguiente: 350°C, 300°C, 320°C, 335°C y por último haciendo dos inyecciones de la mezcla de reacción al cromatógrafo a 350°C para confirmar que la conversión fuera la misma que las lecturas tomadas al inicio de la prueba.

Debido a su extensión, los datos no se presentarán aquí sino en el apéndice β , sin embargo, las gráficas de velocidad de reacción contra conversión se muestran a continuación para cada sistema soporte/catalizador. Antes sin embargo, conviene recordar que la velocidad de reacción es una velocidad de reacción global, lo que quiere decir que abarca ambos componentes de la tasa de reacción: los fenómenos de transferencia de masa entre las fases sólido-gas a fin de que se de la reacción de las sustancias en el seno catalítico y los fenómenos de la propia cinética de la reacción. Al ser un componente de la velocidad reacción tratamos de eliminar los fenómenos difusionales de masa ya que esto siempre complica el comportamiento de la velocidad de reacción. Existen dos tipos de problemas difusionales de masa en la reacciones catalíticas heterogéneas: aquellos de carácter interno y los de carácter externo.

Los problemas difusionales de masa internos son aquellos relacionados al transporte de las sustancias reaccionantes dentro de los poros del soporte donde está fijado el metal activo. Una

RESULTADOS Y ANÁLISIS

forma de minimizar estos problemas es teniendo un catalizador finamente granulado; en este trabajo, fue con tal fin que todos los catalizadores fueron cribados a malla 100.

Por otro lado, los problemas difusionales externos son debidos al transporte de masa de una fase a otra dentro del sistema heterogéneo. Una manera de percatarnos si existen tales problemas durante la reacción es haciendo uso de la gráfica de Arrhenius (figura 3.4.1).

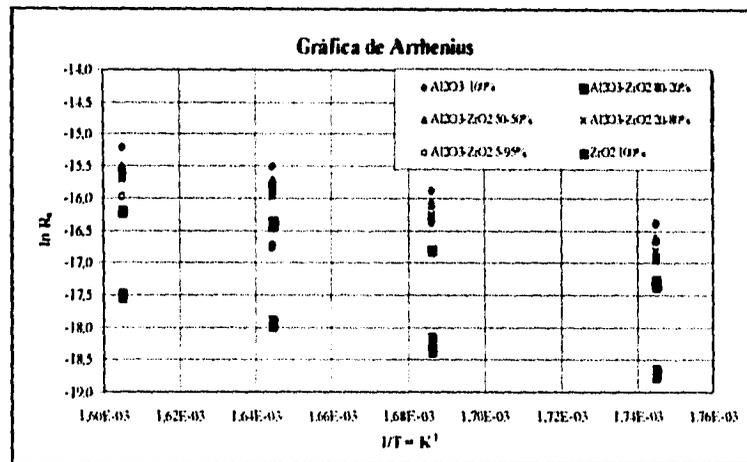


Figura 3.4.1 Gráfica de Arrhenius.

Como se desprende de la gráfica anterior la pendiente de la unión entre los puntos es constante, esto es, es una recta y aunado a ello tenemos que las energías de activación de cada reacción son superiores a las 16,000 Cal/mol, indicando con ello que efectivamente son despreciables los problemas de difusión externa de masa en el seno del lecho catalítico como se muestran en la tabla siguiente misma donde están los coeficientes de correlación de los puntos de la gráfica de Arrhenius.

NOMBRE	Energía de Activación (E _a) (Cal/mol)	Coefficiente de Correlación
Alúmina pura	16,771.2	0.999
Zirconia al 20%	16,161.2	0.977
Zirconia al 50%	16,105.7	0.986
Zirconia al 80%	17,620.6	0.983
Zirconia al 95%	19,103.4	0.997
Zirconia pura	16,500.5	0.966

Tabla 3.4.1 Datos de la reacción HDS de tiofeno

RESULTADOS Y ANÁLISIS

Una vez puntualizado esto, pasaremos a la presentación de la gráfica de velocidad de reacción contra porcentaje de zirconia que ha sido resumida en una sola gráfica (figura 3.4.2) para las cuatro temperaturas de trabajo. La velocidad de reacción se calculó como sigue, y partiendo de que la reacción fue llevada a cabo en un reactor diferencial:

$$(-R_A) = \frac{F_{A_0}}{W} \cdot X_A$$

donde:

$(-R_A)$ = Velocidad de reacción en g/mol de tiofeno/(g. cat. * seg)

F_{A_0} = Flujo de alimentación del tiofeno en g/mol/seg

X_A = Conversión de tiofeno a la salida del reactor

W = Masa del catalizador en gramos

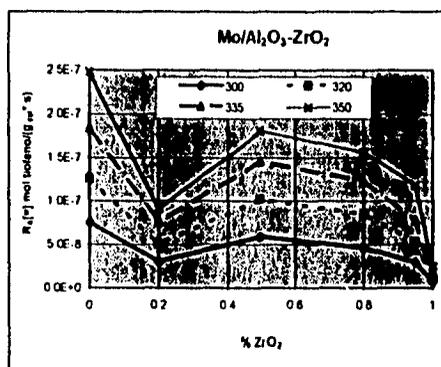


Figura 3.4.2 Actividad catalítica HDS

La velocidad de reacción por gramo de catalizador exhibe un decremento casi constante conforme aumenta el contenido de zirconia, siendo la excepción el valle formado por el catalizador fijado en el soporte con 20% de zirconia, esto debido muy probablemente a la mala dispersión del catalizador en el soporte lo cual es corroborado por los resultados de la quimisorción (figura 3.3.2) ya que si se recuerda éste es el catalizador de más pobre dispersión. Podemos generalizar (excluyendo el catalizador soportado en Al₂O₃-ZrO₂ al 80-20% respectivamente, cuyo comportamiento es irregular) que el desempeño de los catalizadores es más pobre cuanto mayor es la cantidad de zirconia que esta presente en el soporte; esto último no debe perderse de vista ya que si bien todos los soportes tienen la misma cantidad impregnada de molibdeno por unidad de área (2.8 átomos/nm²), no todos tienen la misma área y ello como ya se explicó en el capítulo III.3. (Quimisorción Dinámica de NO) tiene repercusión directa en la cantidad de molibdeno que hay en cada soporte.

En cuanto a las curvas de reacción por temperatura, los resultados son los esperados y tiene su explicación en que la constante de velocidad es influenciada fuertemente por la temperatura. Dicha influencia en la constante de velocidad de reacción esta regida por la ecuación de Arrhenius, donde se nota claramente que la dependencia es inversamente exponencial a la temperatura, así que al aumentar la temperatura el término exponencial será más pequeño y su resultado mayor al tratarse de un término negativo:

$$k = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

donde:

k = constante de la velocidad

k₀ = constante de la velocidad de reacción o factor preexponencial

E_a = energía de activación

R = constante de los gases ideales

T = temperatura en grados Kelvin

La velocidad de reacción por átomo de metal activo o velocidad intrínseca también es conocida como TOF (*Turn Over Frequency*), y en ella se asume que todo el metal impregnado es activo, aún cuando sabemos que no todo el metal es catalíticamente activo durante la reacción (según también nos podemos apoyar en técnicas adicionales como la quimisorción de gases selectivos), de tal manera que lo que se obtiene es una velocidad promedio por átomo. La ecuación que se emplea para obtener la velocidad intrínseca es la siguiente:

$$\text{Velocidad intrínseca} = R_p * \left\{ \frac{6022. \text{ molec. de tiofeno}}{\text{mol. del tiofeno}} \right\} * \left\{ \frac{\text{masa de cat. (g)}}{\text{Area de soporte (m}^2\text{)}} \right\} *$$

$$\left[\frac{\text{nm}^2}{28. \text{ At. de Mo}} \right] * \left[\frac{\text{nm}^2}{28. \text{ At. de Mo}} \right] * \left[\frac{\text{m}^2}{1 * 10^{-12} \text{ nm}^2} \right] [=] \frac{\text{At. de tiofeno}}{\text{At. de Mo.}}$$

donde :

$$\text{Velocidad de reacción} = R_p = \frac{\text{mol. de tiofeno convertido}}{\text{segundo} * \text{gramo de cat.}}$$

Conforme a la ecuación para este sistema, la única variable fue el área de cada soporte y por lo tanto otra de las causas de los cambios observados en la reacción. La primera vendría a ser lo que subrayamos en el subcapítulo anterior: la dispersión del molibdeno.

Así, tenemos la siguiente gráfica, observando que la curva literalmente se ha "volteado" en la tendencia que mostraba en la figura 3.4.2:

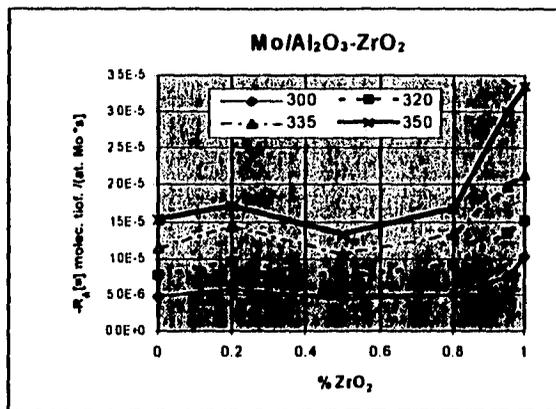
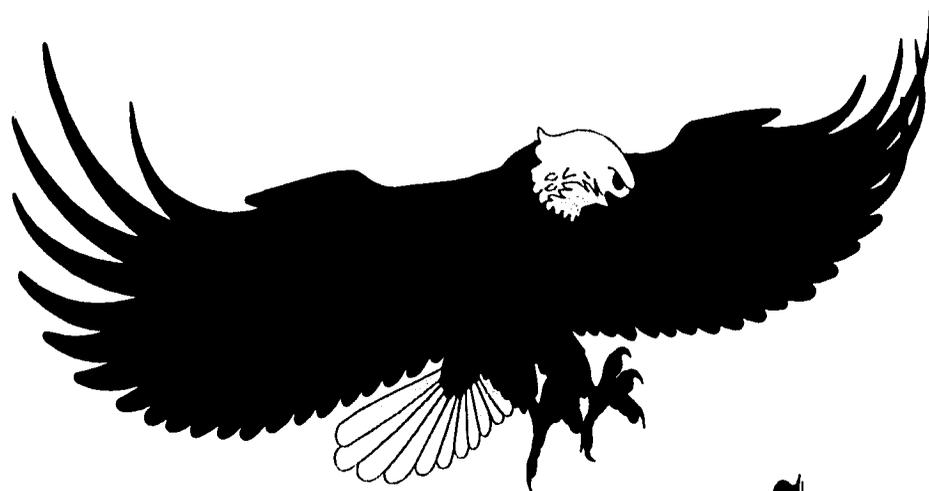


Figura 3.4.3 Velocidad Intrínseca HDS

Resulta que por átomo de metal fijado, el molibdeno es más activo sobre ZrO₂. En los últimos cuatro catalizadores (a partir del soportado en ZrO₂ al 50% hasta aquel sobre zirconia pura) la actividad catalítica aumenta conforme se incrementa el contenido de zirconia; en una curva suave, inclusive el catalizador soportado sobre alúmina pura encajaría con los datos, pero aquel que está fijado sobre ZrO₂ al 20% continúa siendo la excepción.

Lo que originalmente (en la figura 3.4.2) nos decía que el metal fijado en zirconia era el de más pobre desempeño, aquí podemos apreciar que no es cierto, ya que en esta gráfica de velocidad intrínseca vemos que es sobre zirconia pura donde se aprovecha al máximo la fase activa; lo que sí es cierto es que hay una cantidad de molibdeno mucho menor en el mencionado soporte de zirconia pura (debido a la misma proporción de áreas: el soporte de 20% de ZrO₂ contiene 24 veces más molibdeno que el soporte de ZrO₂ pura).



CONCLUSIONES

!
CAPÍTULO CUATRO

IV.1. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La forma que dibuja la gráfica de actividad catalítica por gramo de catalizador es muy similar a la que encontramos en la quimisorción dinámica de NO por gramo de catalizador (fig. 3.3.1); así que para investigar si hay una relación directa entre la actividad catalítica HDS de tiofeno y la dispersión del metal sobre la superficie del soporte graficamos los valores de estos dos resultados hallando que no hay una tendencia lineal muy clara entre todos los puntos a juzgar por sus coeficientes de correlación (denotados en la gráfica como R^2).

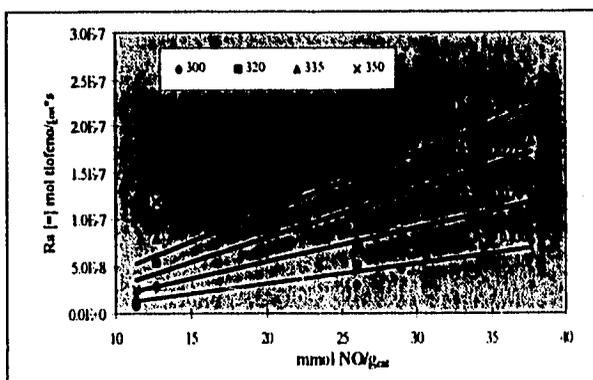


Figura 3.4.3 Actividad catalítica contra quimisorción de NO.

Sin embargo, si eliminamos los valores correspondientes al soporte con 95% de ZrO_2 , la regresión lineal de los puntos restantes arrojan coeficientes de correlación superiores a 0.9200:

Temp. de Reacción (°C)	R^2
300	0.9221
320	0.9437
335	0.9311
350	0.9309

lo cual nos dice que es muy probable que exista una relación entre la dispersión del molibdeno y su actividad catalítica en la reacción HDS de tiofeno bajo esa "omisión".

Por otra parte, de los resultados de la prueba de TPD, encontramos que al graficar los micromoles de NO quimisorbido por gramo de catalizador contra la cantidad de sitios ácidos por unidad de área (DSA), tenemos el comportamiento descrito en la siguiente figura:

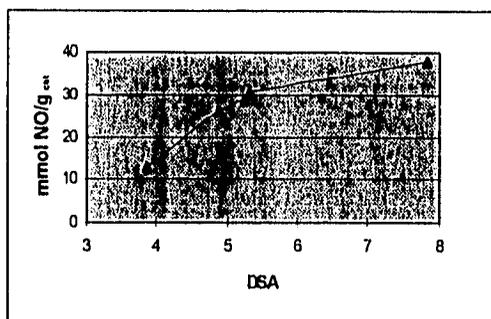


Figura 3.4.4 Quimisorción de NO contra densidad de sitios ácidos.

al cual realizándole una regresión de segundo orden, se obtiene un coeficiente de correlación de 0.9982, mismo que por descontado nos sugiere la elevada probabilidad de que exista una dependencia de este orden entre la densidad de sitios ácidos del soporte y la posterior dispersión de la fase activa. Esto último, de gran importancia para la evaluación catalítica del sistema como se mencionó en la página anterior.

IV.2. CONCLUSIONES

La actividad catalítica por gramo de catalizador decrece de igual forma que las áreas superficiales de los soportes (a excepción de aquel con 20% de ZrO_2) conforme aumenta el contenido de zirconia. Este comportamiento de la actividad se debe a una propiedad inherente al soporte: su área superficial; al ser distinta dicha característica en los soportes, ello implica que sean diferentes las cantidades de molibdeno que cada uno tiene impregnado siendo esto último directamente proporcional a la velocidad de reacción por gramo de catalizador.

La dispersión de la fase activa es otro factor que influye directamente en la evaluación catalítica en la reacción HDS de tiofeno usando al molibdeno como metal base. Se observaron mejores resultados en la reacción al ser mayor la dispersión de dicha fase, lo cual se comprobó a través de la velocidad de reacción intrínseca, magnitud que nos dice cuál catalizador es más eficiente en el aprovechamiento (dispersión) de cada molibdeno depositado sobre el soporte. Así, el catalizador fijado sobre zirconia pura es el que mejor aprovecha el molibdeno que tiene fijado, pero al ser el soporte de más baja área superficial es el que menos metal contiene siendo esto último obvio al observar la actividad catalítica por gramo de catalizador.

La zirconia posee las mejores propiedades para dispersar la fase activa del metal denotado por la más marcada quimisorción selectiva observada en este soporte puro pero también confiriéndole parcialmente esta propiedad a los soportes mixtos con alúmina.

Asimismo, la dispersión de la fase activa parece estar asociada a la densidad de sitios ácidos (DSA) presentes en el soporte por medio de una relación de segundo orden, sin poder precisar mediante los resultados de la prueba TPD, el factor ó factores que hacen esta dependencia. Lo que si es claro es que dentro del rango de soportes mixtos probados (en las mezclas de $Al_2O_3-ZrO_2$ dadas) la dispersión aumenta al hacerlo la DSA en la proporción mencionada al principio de este párrafo.

Bajo éstas premisas y con el fin de optimar este sistema metal-soporte en la reacción HDS de tiofeno lo mejor es aprovechar el alta área de la alúmina combinado con la gran capacidad de dispersión de la fase activa sobre la zirconia para lo cual se recomienda un soporte mixto de $Al_2O_3-ZrO_2$ en una proporción de zirconia de entre 20 y 50% en peso. Este intervalo de proporción asegura, además, que la sinterización de la alúmina se retarde cuando estos sistemas son operados a altas temperaturas y que se mantengan áreas superficiales grandes en los soportes cuando son preparados por el método sol-gel.

ANEXOS

ANEXOS



ANEXOS

ANEXOS

ANEXO α . Datos de la Quimisorción Dinámica de NO

Esta técnica se realizó a una temperatura ambiente de 19°C. El volumen del loop es de 53 μ l.

A continuación se explicará cada una de las columnas de las que se conforman las tablas de datos, que se encuentran a partir de la página siguiente.

La primera columna simplemente es el número de inyección de NO.

La segunda columna es la lectura directa de la carátula del equipo, es la cantidad de NO que no se quimisorbió en ese pulso. Cada pulso es de una cantidad igual al volumen del loop.

La tercera columna es el resultado de multiplicar la lectura de la primera columna por la constante, K , con esto vamos a obtener un valor en μ l que se le restará al volumen del loop para tener finalmente la cantidad quimisorbida de NO.

Por su parte la constante K tiene un valor que varía de acuerdo a la lectura máxima registrada durante la corrida, esto es, viene definida como:

$$k = \frac{\text{volumen.del.loop}}{\text{registro.maximo.durante.la.corrida}}$$

Al final de la columna de la cantidad de NO quimisorbida, se encuentra el resultado de la suma de todas las cantidades quimisorbidas durante la inyección de los pulsos.

El valor bajo el encabezado de "corrección" es precisamente una corrección por temperatura (la temperatura a la que se llevó a cabo la prueba) de la sumatoria de la celda contigua a la izquierda.

Finalmente, con el volumen quimisorbido y mediante el empleo de la ecuación de gas ideal se obtienen los micromoles quimisorbidos de NO.

Catalizador de Mo/Al₂O₃

Realizada el día 01/Marzo/95

Pulso	Lectura	Lectura*k	Cant. Abs.
1	0,018	0,003097	4,990E-02
2	0,016	0,002753	5,025E-02
3	0,001	0,000172	5,283E-02
4	0,018	0,003097	4,990E-02
5	0,001	0,000172	5,283E-02
6	0,168	0,028909	2,409E-02
7	0,037	0,006367	4,663E-02
8	0,124	0,021338	3,166E-02
9	0,094	0,016175	3,682E-02
10	0,100	0,017208	3,579E-02
11	0,112	0,019273	3,373E-02
12	0,121	0,020821	3,218E-02
13	0,134	0,023058	2,994E-02
14	0,143	0,024607	2,839E-02
15	0,150	0,025812	2,719E-02
16	0,171	0,029425	2,357E-02
17	0,176	0,030286	2,271E-02
18	0,185	0,031834	2,117E-02
19	0,196	0,033727	1,927E-02
20	0,199	0,034244	1,876E-02
21	0,204	0,035104	1,790E-02
22	0,210	0,036136	1,686E-02
23	0,228	0,039234	1,377E-02
24	0,261	0,044912	8,088E-03
25	0,239	0,041127	1,187E-02
26	0,308	0,053000	0,000E+00
27	0,178	0,030630	2,237E-02
28	0,199	0,034244	1,876E-02
29	0,205	0,035276	1,772E-02
30	0,209	0,035964	1,704E-02
31	0,212	0,036481	1,652E-02
32	0,218	0,037513	1,549E-02
33	0,223	0,038373	1,463E-02
34	0,222	0,038201	1,480E-02
			cm³ totales
			0,8934
			corrección
			0,8353
			micromoles
			37,2666

Catalizador de Mo/Al₂O₃-ZrO₂ (80-20%)

Realizada el día 27/Febrero/95			
Pulso	Lectura	Lectura*k	Cant. Abs.
1	0,020	0,003970	4,903E-02
2	0,015	0,002978	5,002E-02
3	0,013	0,002581	5,042E-02
4	0,009	0,001787	5,121E-02
5	0,042	0,008337	4,466E-02
6	0,081	0,016079	3,692E-02
7	0,106	0,021041	3,196E-02
8	0,126	0,025011	2,799E-02
9	0,130	0,025805	2,719E-02
10	0,156	0,030966	2,203E-02
11	0,178	0,035333	1,767E-02
12	0,186	0,036921	1,608E-02
13	0,195	0,038708	1,429E-02
14	0,193	0,038311	1,469E-02
15	0,187	0,037120	1,588E-02
16	0,203	0,040296	1,270E-02
17	0,208	0,041288	1,171E-02
18	0,215	0,042678	1,032E-02
19	0,195	0,038708	1,429E-02
20	0,199	0,039502	1,350E-02
21	0,202	0,040097	1,290E-02
22	0,206	0,040891	1,211E-02
23	0,219	0,043472	9,528E-03
24	0,222	0,044067	8,933E-03
25	0,226	0,044861	8,139E-03
26	0,227	0,045060	7,940E-03
27	0,231	0,045854	7,146E-03
28	0,254	0,050419	2,581E-03
29	0,267	0,053000	0,000E+00
30	0,256	0,050816	2,184E-03
31	0,250	0,049625	3,375E-03
32	0,244	0,048434	4,566E-03
33	0,240	0,047640	5,360E-03
34	0,238	0,047243	5,757E-03
			cm ³ totales
			0,6231
			corrección
			0,5826
			micromoles
			25,9906

Catalizador de Mo/Al₂O₃-ZrO₂ (50-50%)

Realizada el día 28/Febrero/95			
Pulso	Lectura	Lectura*k	Cant. Abs.
1	0.002	0.000416	5.258E-02
2	0.012	0.002494	5.051E-02
3	0.007	0.001455	5.155E-02
4	0.010	0.002078	5.092E-02
5	0.007	0.001455	5.155E-02
6	0.007	0.001455	5.155E-02
7	0.007	0.001455	5.155E-02
8	0.001	0.000208	5.279E-02
9	0.022	0.004573	4.843E-02
10	0.042	0.008729	4.427E-02
11	0.066	0.013718	3.928E-02
12	0.083	0.017251	3.575E-02
13	0.096	0.019953	3.305E-02
14	0.096	0.019953	3.305E-02
15	0.115	0.023902	2.910E-02
16	0.121	0.025149	2.785E-02
17	0.128	0.026604	2.640E-02
18	0.128	0.026604	2.640E-02
19	0.137	0.028475	2.453E-02
20	0.146	0.030345	2.265E-02
21	0.154	0.032008	2.099E-02
22	0.160	0.033255	1.975E-02
23	0.166	0.034502	1.850E-02
24	0.167	0.034710	1.829E-02
25	0.162	0.033671	1.933E-02
26	0.165	0.034294	1.871E-02
27	0.168	0.034918	1.808E-02
28	0.172	0.035749	1.725E-02
29	0.168	0.034918	1.808E-02
30	0.178	0.036996	1.600E-02
31	0.255	0.053000	0.000E+00
32	0.164	0.034086	1.891E-02
33	0.173	0.035957	1.704E-02
34	0.176	0.036580	1.642E-02
			cm ³ totales
			1.0411
			corrección
			0.9733
			micromoles
			43.4257

Catalizador de Mo/Al₂O₃-ZrO₂ (20-80%)

Realizada el día 02/Marzo/95			
Pulso	Lectura	Lectura*k	Cant. Abs.
1	0.021	0,007227	4,577E-02
2	0.017	0,005851	4,715E-02
3	0.016	0,005506	4,749E-02
4	0.019	0,006539	4,646E-02
5	0.022	0,007571	4,543E-02
6	0.022	0,007571	4,543E-02
7	0.024	0,008260	4,474E-02
8	0.021	0,007227	4,577E-02
9	0.026	0,008948	4,405E-02
10	0.027	0,009292	4,371E-02
11	0.039	0,013422	3,958E-02
12	0.063	0,021682	3,132E-02
13	0.057	0,019617	3,338E-02
14	0.089	0,030630	2,237E-02
15	0.105	0,036136	1,686E-02
16	0.114	0,039234	1,377E-02
17	0.119	0,040955	1,205E-02
18	0.126	0,043364	9,636E-03
19	0.132	0,045429	7,571E-03
20	0.135	0,046461	6,539E-03
21	0.141	0,048526	4,474E-03
22	0.149	0,051279	1,721E-03
23	0.150	0,051623	1,377E-03
24	0.153	0,052656	3,442E-04
25	0.154	0,053000	0,000E+00
26	0.123	0,042331	1,067E-02
27	0.132	0,045429	7,571E-03
28	0.133	0,045773	7,227E-03
29	0.135	0,046461	6,539E-03
30	0.141	0,048526	4,474E-03
			cm ³ totales
			0,6935
			corrección
			0,6484
			micromoles
			28,9261

Catalizador de Mo/Al₂O₃-ZrO₂ (5-95%)

Realizada el día 09/Marzo/95			
Pulso	Lectura	Lectura*k	Cant. Abs.
1	0.003	0.000811	5.219E-02
2	0.010	0.002704	5.030E-02
3	0.046	0.012439	4.056E-02
4	0.105	0.028393	2.461E-02
5	0.126	0.034071	1.893E-02
6	0.137	0.037046	1.595E-02
7	0.145	0.039209	1.379E-02
8	0.147	0.039750	1.325E-02
9	0.190	0.051378	1.622E-03
10	0.192	0.051918	1.082E-03
11	0.196	0.053000	0.000E+00
12	0.172	0.046510	6.490E-03
13	0.173	0.046781	6.219E-03
14	0.176	0.047592	5.408E-03
15	0.179	0.048403	4.597E-03
16	0.173	0.046781	6.219E-03
17	0.176	0.047592	5.408E-03
18	0.177	0.047862	5.138E-03
19	0.178	0.048133	4.867E-03
20	0.180	0.048673	4.327E-03
21	0.182	0.049214	3.786E-03
22	0.182	0.049214	3.786E-03
23	0.183	0.049485	3.515E-03
24	0.184	0.049755	3.245E-03
25	0.185	0.050026	2.974E-03
26	0.191	0.051648	1.352E-03
27	0.186	0.050296	2.704E-03
28	0.188	0.050837	2.163E-03
			cm ³ totales
			0,3045
			corrección
			0,2847
			micromoles
			12,7004

Catalizador de Mo/ZrO₂

Realizada el día 15/Marzo/95			
Pulso	Lectura	Lectura*k	Cant. Abs.
1	0,048	0,015143	3,786E-02
2	0,088	0,027782	2,524E-02
3	0,168	0,053000	0,000E+00
4	0,164	0,051738	1,262E-03
5	0,167	0,052685	3,155E-04
6	0,091	0,028708	2,429E-02
7	0,090	0,028393	2,461E-02
6	0,104	0,032810	2,019E-02
9	0,139	0,043851	9,149E-03
10	0,142	0,044798	8,202E-03
11	0,144	0,045429	7,571E-03
12	0,143	0,045113	7,867E-03
13	0,144	0,045429	7,571E-03
14	0,144	0,045429	7,571E-03
15	0,144	0,045429	7,571E-03
16	0,144	0,045429	7,571E-03
17	0,148	0,046690	8,310E-03
18	0,146	0,046080	8,940E-03
19	0,145	0,045744	7,256E-03
20	0,146	0,046060	8,940E-03
21	0,147	0,046375	8,625E-03
22	0,147	0,046375	8,625E-03
23	0,155	0,048899	4,101E-03
24	0,142	0,044798	8,202E-03
25	0,146	0,046690	6,310E-03
26	0,150	0,047321	5,679E-03
27	0,151	0,047637	5,363E-03
28	0,152	0,047952	5,046E-03
29	0,152	0,047952	5,046E-03
30	0,156	0,049214	3,786E-03
			cm ³ totales
			0,2723
			corrección
			0,2545
			micromoles
			11,3563

ANEXO β. Datos de la reacción HDS de tiofeno.

CATALIZADOR Mo/Al ₂ O ₃							
INICIO CORRIDA: 19:30 hrs							
MASA CATALIZADOR: 0,1035g							
FECHA: 24/ENERO/95							
Hora	Temperatura (°C)	Área Producto	Área Tiofeno	Área Entrada	mmoles Entrada	mmoles Salida	Conversión Tiofeno
18:45							
11:14	320	222.702	7.272.333	7.495.035	3,7606E-04	3,6436E-04	0,03113
11:30	320	218.838	7.197.630	7.416.468	3,7193E-04	3,6043E-04	0,03093
11:46	320	220.772	7.191.580	7.412.352	3,7172E-04	3,6011E-04	0,03122
12:01	320	226.292	7.524.589	7.750.881	3,8951E-04	3,7762E-04	0,03054
12:46	300	134.878	7.304.395	7.439.273	3,7313E-04	3,6604E-04	0,01900
13:01	300	133.510	7.479.579	7.613.089	3,8227E-04	3,7525E-04	0,01836
13:29	300	135.717	7.318.281	7.453.998	3,7391E-04	3,6677E-04	0,01908
14:42	300	132.232	7.292.581	7.424.813	3,7237E-04	3,6542E-04	0,01867
15:46	335	304.911	6.890.029	7.194.940	3,6029E-04	3,4426E-04	0,04449
16:02	335	307.477	6.850.431	7.157.908	3,5834E-04	3,4218E-04	0,04511
16:34	335	312.701	6.922.170	7.234.871	3,6239E-04	3,4595E-04	0,04536
17:07	335	307.872	6.877.154	7.185.026	3,5977E-04	3,4358E-04	0,04498
17:43	350	403.695	6.650.296	7.053.991	3,5288E-04	3,3166E-04	0,06014
18:00	350	409.619	6.646.833	7.056.452	3,5301E-04	3,3148E-04	0,06100
18:16	350	413.236	6.729.472	7.142.708	3,5754E-04	3,3582E-04	0,06076
18:32	350	417.302	6.809.320	7.226.622	3,6196E-04	3,4002E-04	0,06061
19:38	320	25.848	7.088.516	7.114.364	3,5605E-04	3,5470E-04	0,00382
19:54	320	25.401	7.098.325	7.123.726	3,5655E-04	3,5521E-04	0,00374

CATALIZADOR Mo/Al₂O₃-ZrO₂ (80-20%)

INICIO CORRIDA: 20:45 hrs.

MASA CATALIZADOR: 0,1015g

FECHA: 26/ENERO/95

<i>Hora</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Área</i>	<i>Área</i>	<i>Área</i>	<i>mmoles</i>	<i>mmoles</i>	<i>Conversión</i>
20:45	(°C)	<i>Producto</i>	<i>Tiofeno</i>	<i>Entrada</i>	<i>Entrada</i>	<i>Salida</i>	<i>Tiofeno</i>
10:54	350	154.822	7.251.806	7.406.628	3,7142E-04	3,6328E-04	0,02191
11:11	350	157.464	7.241.536	7.399.000	3,7102E-04	3,6274E-04	0,02231
11:26	350	155.199	7.257.264	7.412.463	3,7172E-04	3,6357E-04	0,02195
11:41	350	149.559	7.115.770	7.265.329	3,6399E-04	3,5613E-04	0,02160
12:54	300	47.437	7.100.951	7.148.368	3,5784E-04	3,5535E-04	0,00697
13:13	300	51.791	7.063.450	7.115.241	3,5610E-04	3,5338E-04	0,00765
13:31	300	49.971	7.145.377	7.195.348	3,6031E-04	3,5768E-04	0,00729
13:48	300	51.730	7.043.390	7.095.120	3,5504E-04	3,5232E-04	0,00766
14:23	320	81.207	7.021.169	7.102.376	3,5542E-04	3,5115E-04	0,01201
14:39	320	82.131	6.968.974	7.071.105	3,5378E-04	3,4946E-04	0,01220
14:55	320	81.308	6.871.279	6.952.587	3,4755E-04	3,4328E-04	0,01230
15:27	320	83.713	7.050.835	7.134.548	3,5711E-04	3,5271E-04	0,01232
15:43	320	81.235	6.940.024	7.021.259	3,5116E-04	3,4689E-04	0,01216
16:20	335	109.445	6.158.932	6.268.377	3,1158E-04	3,0583E-04	0,01846
16:35	335	116.200	6.848.801	6.965.001	3,4820E-04	3,4209E-04	0,01754
16:51	335	114.738	6.754.434	6.869.172	3,4316E-04	3,3713E-04	0,01758
17:07	335	118.940	6.634.228	6.753.168	3,3707E-04	3,3081E-04	0,01855
17:23	335	118.118	6.417.183	6.535.301	3,2561E-04	3,1941E-04	0,01907
17:41	335	124.561	6.800.122	6.924.683	3,4608E-04	3,3954E-04	0,01892
17:56	335	122.930	6.951.954	7.074.884	3,5398E-04	3,4752E-04	0,01826
18:12	350	162.214	7.019.177	7.181.391	3,5958E-04	3,5105E-04	0,02371
14:09	350	167.035	7.212.435	7.379.470	3,6999E-04	3,6121E-04	0,02373
14:26	350	174.034	7.178.566	7.352.600	3,6858E-04	3,5943E-04	0,02482
15:19	350	163.335	7.179.889	7.343.224	3,6808E-04	3,5950E-04	0,02333

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Anexo B

CATALIZADOR Mo/Al₂O₃-ZrO₂ (50-50%)

INICIO CORRIDA: 21:15 hrs.
MASA CATALIZADOR: 0,1023g
FECHA: 03/FEBRERO/95

<i>Hora</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Área</i>	<i>Área</i>	<i>Área</i>	<i>mmoles</i>	<i>mmoles</i>	<i>Conversión</i>
21:15	(°C)	Producto	Tiofeno	Entrada	Entrada	Salida	Tiofeno
10:45	350	370.737	8.618.414	8.989.151	4,5461E-04	4,3512E-04	0,04287
11:02	350	383.603	8.791.173	9.174.776	4,6436E-04	4,4420E-04	0,04342
11:29	350	370.254	8.597.940	8.968.194	4,5350E-04	4,3404E-04	0,04292
11:51	350	371.748	8.439.504	8.811.252	4,4525E-04	4,2571E-04	0,04389
12:25	350	385.728	8.486.538	8.872.266	4,4846E-04	4,2819E-04	0,04521
12:41	350	382.806	8.578.288	8.961.094	4,5313E-04	4,3301E-04	0,04441
14:15	300	125.224	8.951.764	9.076.988	4,5922E-04	4,5264E-04	0,01433
14:34	300	124.013	8.885.259	9.009.272	4,5566E-04	4,4914E-04	0,01431
15:00	300	122.860	8.522.648	8.645.508	4,3654E-04	4,3008E-04	0,01479
15:17	300	119.413	8.691.549	8.810.962	4,4524E-04	4,3896E-04	0,01410
15:37	300	121.008	8.708.788	8.829.796	4,4623E-04	4,3987E-04	0,01426
15:58	300	120.537	8.596.025	8.716.562	4,4028E-04	4,3394E-04	0,01439
16:36	320	220.091	8.568.604	8.788.695	4,4407E-04	4,3250E-04	0,02605
16:56	320	210.497	8.745.434	8.955.931	4,5286E-04	4,4179E-04	0,02443
17:14	320	214.301	8.912.561	9.126.862	4,6185E-04	4,5058E-04	0,02439
17:35	320	215.150	8.798.306	9.013.456	4,5588E-04	4,4457E-04	0,02481
17:53	320	218.659	9.035.915	9.254.574	4,6856E-04	4,5706E-04	0,02453
18:10	320	212.978	8.768.731	8.981.709	4,5421E-04	4,4302E-04	0,02465
18:39	335	296.694	8.643.468	8.940.162	4,5203E-04	4,3643E-04	0,03450
19:03	335	305.485	8.419.312	8.724.797	4,4071E-04	4,2465E-04	0,03644
19:18	335	295.735	8.759.574	9.055.309	4,5808E-04	4,4254E-04	0,03394
19:38	335	297.379	8.518.909	8.816.288	4,4552E-04	4,2989E-04	0,03509
19:57	335	314.136	8.731.938	9.046.074	4,5760E-04	4,4109E-04	0,03609
20:16	335	292.790	8.069.482	8.362.272	4,2165E-04	4,0626E-04	0,03650
20:31	335	307.926	8.865.246	9.173.172	4,6428E-04	4,4809E-04	0,03486

CATALIZADOR Mo/Al₂O₃-ZrO₂ (20-80%)

INICIO CORRIDA: 20:00 hrs.

MASA CATALIZADOR: 0,1035g

FECHA: 21/FEBRERO/95

<i>Hora</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Área</i>	<i>Área</i>	<i>Área</i>	<i>mmoles</i>	<i>mmoles</i>	<i>Conversión</i>
21:30	(°C)	<i>Producto</i>	<i>Tiofeno</i>	<i>Entrada</i>	<i>Entrada</i>	<i>Salida</i>	<i>Tiofeno</i>
12:42	350	329.310	8.638.518	8.967.828	4,5349E-04	4,3617E-04	0,03817
13:01	350	315.739	8.530.170	8.845.909	4,4708E-04	4,3048E-04	0,03712
13:18	350	328.085	8.576.785	8.904.870	4,5018E-04	4,3293E-04	0,03831
13:33	350	333.223	8.537.805	8.871.028	4,4840E-04	4,3088E-04	0,03906
13:49	350	328.435	8.538.828	8.867.263	4,4820E-04	4,3093E-04	0,03852
14:06	350	323.291	8.355.643	8.678.934	4,3830E-04	4,2130E-04	0,03877
14:36	300	104.355	8.694.632	8.798.987	4,4461E-04	4,3912E-04	0,01234
14:51	300	92.815	8.891.907	8.984.722	4,5437E-04	4,4949E-04	0,01074
15:12	300	95.095	8.736.273	8.831.368	4,4631E-04	4,4131E-04	0,01120
15:31	300	94.115	8.819.589	8.913.704	4,5064E-04	4,4569E-04	0,01098
15:50	300	97.820	8.964.893	9.062.713	4,5847E-04	4,5333E-04	0,01122
16:07	300	101.078	9.248.052	9.349.130	4,7353E-04	4,6822E-04	0,01122
16:43	320	202.844	9.774.079	9.976.923	5,0653E-04	4,9587E-04	0,02105
17:00	320	195.774	9.858.940	10.054.714	5,1062E-04	5,0033E-04	0,02015
17:19	320	203.608	9.679.986	9.883.594	5,0162E-04	4,9092E-04	0,02134
17:39	320	194.666	9.349.202	9.543.868	4,8377E-04	4,7353E-04	0,02115
18:00	320	194.059	9.501.142	9.695.201	4,9172E-04	4,8152E-04	0,02075
18:17	335	287.065	9.493.515	9.780.580	4,9621E-04	4,8112E-04	0,03041
18:39	335	293.750	9.861.062	10.154.812	5,1588E-04	5,0044E-04	0,02993
18:58	335	289.083	10.219.243	10.508.326	5,3446E-04	5,1927E-04	0,02843
19:41	335	285.241	9.636.724	9.921.965	5,0364E-04	4,8865E-04	0,02977
20:06	335	306.769	9.812.664	10.119.433	5,1402E-04	4,9790E-04	0,03137
20:27	335	312.239	9.766.955	10.079.194	5,1191E-04	4,9549E-04	0,03206
13:19	350	294.578	7.019.177	7.313.755	3,6654E-04	3,5105E-04	0,04225
13:46	350	300.159	7.212.435	7.512.594	3,7699E-04	3,6121E-04	0,04185
14:12	350	300.845	7.178.566	7.479.411	3,7524E-04	3,5943E-04	0,04214
14:37	350	302.090	7.179.889	7.481.979	3,7538E-04	3,5950E-04	0,04230
15:06	350	302.906	7.179.889	7.482.795	3,7542E-04	3,5950E-04	0,04241

CATALIZADOR Mo/Al₂O₃-ZrO₂ (5-95%)

INICIO CORRIDA: 19:00 hrs.

MASA CATALIZADOR: 0,1024g

FECHA: 06/FEBRERO/95

<i>Hora</i>	<i>temperatura</i>	<i>Área</i>	<i>Área</i>	<i>Área</i>	<i>mmoles</i>	<i>mmoles</i>	<i>Conversión</i>
19:00	(°C)	Producto	Tiofeno	Entrada	Entrada	Salida	Tiofeno
12:57	350	252,989	9.086.511	9.086.764	4,5974E-04	4,5972E-04	0,0289
13:15	350	250,532	9.217.673	9.217.924	4,6663E-04	4,6662E-04	0,0282
13:34	350	248,692	8.971.804	8.972.053	4,5371E-04	4,5369E-04	0,0288
13:53	350	244,679	8.999.361	8.999.606	4,5516E-04	4,5514E-04	0,0283
14:12	350	243,260	8.777.174	8.777.417	4,4348E-04	4,4346E-04	0,0286
14:30	300	247,853	8.891.856	8.892.104	4,4550E-04	4,4949E-04	0,0290
14:56	300	66,524	9.113.022	9.113.089	4,6112E-04	4,6112E-04	0,0076
15:19	300	59,364	9.081.528	9.081.587	4,5947E-04	4,5946E-04	0,0068
15:47	300	59,390	8.979.650	8.979.709	4,5411E-04	4,5411E-04	0,0069
16:06	300	60,158	8.593.636	8.593.696	4,3382E-04	4,3382E-04	0,0073
16:27	300	65,455	8.965.616	8.965.681	4,5285E-04	4,5284E-04	0,0076
16:46	300	60,854	8.575.620	8.575.881	4,3288E-04	4,3288E-04	0,0074
17:04	300	64,286	8.870.679	8.870.743	4,4838E-04	4,4838E-04	0,0075
17:25	320	107,618	8.477.219	8.477.327	4,2770E-04	4,2770E-04	0,0132
17:43	320	111,407	9.088.943	9.089.054	4,5986E-04	4,5985E-04	0,0127
18:03	320	112,338	9.090.319	9.090.431	4,5993E-04	4,5992E-04	0,0128
18:22	320	115,778	8.970.150	8.970.266	4,5361E-04	4,5361E-04	0,0134
18:41	320	114,143	9.337.905	9.338.019	4,7295E-04	4,7294E-04	0,0127
18:59	320	114,585	8.967.807	8.967.922	4,5349E-04	4,5348E-04	0,0133
19:20	335	180,454	9.729.536	9.729.716	4,9354E-04	4,9353E-04	0,0192
19:39	335	186,352	9.770.385	9.770.571	4,9668E-04	4,9667E-04	0,0198
19:59	335	186,853	9.985.248	9.985.435	5,0698E-04	5,0697E-04	0,0194
20:20	335	182,246	9.792.678	9.792.860	4,9685E-04	4,9685E-04	0,0193
20:39	335	188,113	10.298.103	10.298.291	5,2342E-04	5,2341E-04	0,0189
21:01	350	258,965	10.488.500	10.488.759	5,3344E-04	5,3342E-04	0,0255
21:22	350	257,223	10.214.641	10.214.898	5,1904E-04	5,1903E-04	0,0261
21:40	350	273,943	10.566.590	10.566.864	5,3754E-04	5,3753E-04	0,0268
10:46	350	269,305	10.684.084	10.684.353	5,4372E-04	5,4370E-04	0,0260
12:28	350	275,753	10.737.921	10.738.197	5,4655E-04	5,4653E-04	0,0265
12:57	350	254,241	9.803.835	9.804.089	4,9745E-04	4,9743E-04	0,0269

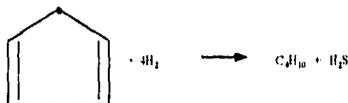
CATALIZADOR Mo/ZrO₂

INICIO CORRIDA: 18:45 hrs.
 MASA CATALIZADOR: 0,1006g
 FECHA: 15/Marzo/95

<i>Hora</i>	<i>Temperatura</i> <i>(°C)</i>	<i>Área</i> <i>Producto</i>	<i>Área</i> <i>Tiofeno</i>	<i>Área</i> <i>Entrada</i>	<i>mmoles</i> <i>Entrada</i>	<i>mmoles</i> <i>Salida</i>	<i>Conversión</i> <i>Tiofeno</i>
18:45							
12:27	350	52.502	9.004.225	9.056.727	4,5816E-04	4,5540E-04	0,00602
12:46	350	52.834	9.126.231	9.179.065	4,6459E-04	4,6181E-04	0,00598
13:37	350	49.375	9.020.566	9.069.941	4,5885E-04	4,5626E-04	0,00566
13:58	350	51.982	9.068.225	9.120.207	4,6150E-04	4,5876E-04	0,00592
14:23	350	52.225	8.802.191	8.854.416	4,4752E-04	4,4478E-04	0,00613
15:08	300	16.080	8.995.127	9.011.207	4,5577E-04	4,5492E-04	0,00185
15:28	300	16.177	9.982.395	9.998.572	5,0767E-04	5,0682E-04	0,00168
15:50	300	15.723	8.928.847	8.944.570	4,5226E-04	4,5144E-04	0,00183
16:10	300	16.342	8.983.896	9.000.238	4,5519E-04	4,5433E-04	0,00189
16:29	300	15.781	8.505.195	8.520.976	4,3000E-04	4,2917E-04	0,00193
16:48	320	21.090	8.745.164	8.766.254	4,4289E-04	4,4178E-04	0,00250
17:08	320	22.467	9.034.044	9.056.511	4,5815E-04	4,5697E-04	0,00258
17:27	320	21.513	8.501.536	8.523.049	4,3010E-04	4,2897E-04	0,00263
17:47	320	22.399	9.016.660	9.039.059	4,5723E-04	4,5605E-04	0,00258
18:06	320	27.108	8.948.522	8.975.630	4,5390E-04	4,5247E-04	0,00314
18:26	320	23.758	9.246.929	9.270.687	4,6941E-04	4,6816E-04	0,00266
18:49	335	36.884	9.378.350	9.415.234	4,7700E-04	4,7507E-04	0,00406
19:08	335	35.514	9.610.552	9.646.066	4,8914E-04	4,8727E-04	0,00382
19:28	335	35.196	9.774.748	9.809.944	4,9775E-04	4,9590E-04	0,00372
19:46	335	36.566	10.274.064	10.310.630	5,2407E-04	5,2215E-04	0,00367
20:05	335	34.501	9.801.878	9.836.379	4,9914E-04	4,9733E-04	0,00363
13:04	350	51.345	9.194.167	9.245.512	4,6808E-04	4,6538E-04	0,00577
13:23	350	50.408	9.272.211	9.322.619	4,7214E-04	4,6949E-04	0,00561
14:00	350	47.620	9.030.164	9.077.784	4,5927E-04	4,5676E-04	0,00545

ANEXO 7. CINÉTICA DE LA REACCIÓN HDS DE TIOFENO CÁLCULO DE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN

A manera de representación del cálculo de la cinética de la deshidrosulfuración de tiofeno, emplearemos el ejemplo de la reacción de hidrogenación del tiofeno. Considerando que es una reacción catalítica fluido-sólido y que tiene la siguiente estequiometría:



se emplea el método de LHHW (Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson) para proponer la ecuación de velocidad. Dicho método se basa en las siguientes premisas:

- La adsorción y desorción siguen el comportamiento descrito por la isoterma de Langmuir.
- La reacción química puede representarse por reacciones de primer orden.

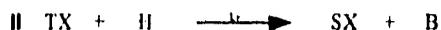
El método LHHW consiste en:

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 las reacciones del mecanismo como reacciones elementales.

De acuerdo a lo reportado en la literatura acerca de esta reacción^{six,xx} se propone el siguiente mecanismo:



con:



T= tiofeno
H= hidrógeno
B= butano



Tomando a la reacción (etapa II) como al etapa controlante del proceso, procedemos al desarrollo. En base a que a temperatura constante la concentración de los gases es proporcional a la presión y conforme al mecanismo propuesto, las ecuaciones se pueden expresar como:

^{six} Kawaguchi Ly. I.G. Dallas & F.D. Otto; Can. J. Chem. Eng. 56, 65 (1978).

^{xx} Prahaud H., Journal of the Less-Common Metals, vol. 54, no. 2, Aug. 1977, pag. 387.

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

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

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

y además estableciendo 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, R_I y R_{III} son igual a cero al alcanzar el equilibrio, por lo que tenemos lo siguiente:

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

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

donde :

$$K_{ads} = k_a / k'_a \quad \text{y} \quad K_{des} = k_d / k'_d$$

Sustituyendo (5) y (6) en (4) y despejando P_X , tenemos:

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

Al sustituir (7) en (5), se obtiene a P_{TX} en función de variables medibles, mismo que nos permite expresar la velocidad de reacción de la manera siguiente:

$$R_{II} = -dP_T/dt = -R_T = (k' P_T P_{II}) / (1 + K_{ads} P_T + P_S / K_{des}) \quad (8)$$

donde :

$$k' = k_r K_{ads} L$$

Además, como se tiene al hidrógeno en exceso y la reacción ese lleva a cabo en un reactor diferencial (operando a conversiones menores al 10%), la ecuación (8) se reduce a:

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

puesto que $1 \gg K_{ads} P_T + P_S / K_{des}$, $P_{II} \gg P_T$ y siendo $k = k' P_{II}$.

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

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

De la ecuación (10) se puede apreciar que al graficar los datos experimentales de $\ln(P_T)$ en función del tiempo de reacción y para una presión determinada de hidrógeno, el resultado debe de ser una recta; en caso de que no se cumpla esta aseveración (factor de correlación cercano a la unidad) la cinética no es válida.

Bibliografía total por orden alfabético de publicación.

- I. Anuario Estadístico 1993. PEMEX.
- II. An Introduction to Chemisorption and Catalysis by metals. R.P.H. Gasser. Clarendon Press Oxford, 1985.
- III. Applied Catalysis A93, (1993), 163. M. Vrinat, M. Breyse, V. Harle, L. Cedeño, L. Luis-Ramirez & J. Ramirez.
- IV. Astrophys. J. 21, (1905). Schuster A.
- V. Can. J. Chem. Eng. 56, (1978) 65. Kawaguchi Ly, I. G. Dallas & F. D. Otto.
- VI. Catalizadores ¿ la piedra filosofal del siglo XX ?. Sergio Fuentes y Gabriela Díaz. Fondo de Cultura Económica. La ciencia desde México.
- VII. Catalysis Letters 24, (1994), 113-122. J.G. Weissman, E.C. DeCanio & J.C. Edwards.
- VIII. Catalysis Rev.-Sci. Eng. 6(1), (1972), 21. R.J. Cvetanovic & Y. Amenomiya.
- IX. Catalysis Rev.-Sci. Eng 25(2), (1983), 141-227. Falconer & Schwarz.
- X. Catalysis Today 10, (1991), 613-627. D. Hammon, M. Vrinat, M. Breyse, B. Durand, M. Jebrouni, M. Roubin & T. desCourières.
- XI. Characterization of heterogeneous catalysis, capítulo 14. Francis Delaney. 1984.
- XII. Gran Enciclopedia Grolier. Publicada en CD-ROM, 1991.
- XIII. Heterogeneous Catalysis. Principles and Applications. 2nd Edition. G.C. Bond. Clarendon Press, Oxford 1987.
- XIV. Journal of Catalysis 55, (1978), 58-62. B.S. Parekh & S.W. Weller.
- XV. Journal of Catalysis 67, (1981), 430-445. T.A. Pecoraro & R.R. Chianelli.
- XVI. Journal of Catalysis 108, (1987), 401-408. F.P. Daly, H. Ando, J.L. Schmitt & E.A. Sturn.
- XVII. Journal of Catalysis 119, (1989), 1252. N.Y. Topsøe, H. Topsøe & F.E. Massoth.
- XVIII. Journal of Catalysis 116, (1989), 600. F.P. Daly.
- XIX. Journal of Catalysis 124, (1990), 416-432. K.C. Pratt, J.V. Sanders & V. Christov.
- XX. Journal of Catalysis 127, (1991), 75-85. T. López, I. García, R. Gómez.
- XXI. Journal of Less. Common Metals, 54, (1977), 287-399. Praliub H.
- XXII. Manual de operación del Espectrofotómetro *UV-Visible DMS100*.
- XXIII. Manual de Operación del equipo *Pulse Chemisorb 2700*.
- XXIV. Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis. Charles N. Satterfield. MIT. Press. Cambridge, Massachussets & London, England. 1970.
- XXV. Métodos Instrumentales de Análisis. Willard H.H. et al. CECSA. México 1986.
- XXVI. Reaction Kinetic. Cat. Lett. 18, (1981). T.W. Matheson & K.C. Pratt.
- XXVII. Tesis de Licenciatura "Caracterización mediante Técnicas de Temperatura Programada de catalizadores CoMo soportados en alúmina borada". Facultad de Química, UNAM. 1993. México D.F. Castillo del Río Marco.

Bibliografía

- XXVIII.** Tesis de Licenciatura "Modificación con magnesia de catalizadores de hidrot ratamiento (HDT)". Universidad Veracruzana 1994, Coatzacoalcos, Veracruz. Alma Carolina Arias Heredia.
- XXIX.** Tesis de Licenciatura "Estudio de la actividad HDS e HYD de los catalizadores de NiMo soportados en alúmina modificada con magnesia, preparados por impregnación no acuosa". Facultad de Química, UNAM. 1995. Jaime Vilchiz Valdéz.
- XXX.** Tesis de Licenciatura "Caracterización de catalizadores de hidrot ratamiento por la técnica de quimisorción (adsorción de moléculas sonda)". Facultad de Química, UNAM. 1995. María Trinidad Bueno Carmona.
- XXXI.** U.S. Patent 2810698 (October 22, 1957). Voltz S.E. & S.W. Weller.
- XXXII.** U.S. Patent 2810699 (October 22, 1957). Voltz S.E. & S.W. Weller.

AGRADECIMIENTOS

La lista siguiente no esta en ningún orden jerárquico.

Agradezco a todos aquellos que alguna vez tuvieron para mí un gesto o una palabra de aliento, ello me permitió continuar. Asimismo a todos los profesores que me dieron esta formación académica.

En especial le agradezco a Rogelio C. todo el apoyo que me ofreció para el desarrollo de este trabajo y por su paciencia, equiparable sólo a sus consejos.

- A mi mamá:

aprecio tu paciencia y el apoyo que me has brindado.

- A papá:

por todo lo que me has enseñado desde que era un niño y que aún con mi edad, sigo aprendiendo de tí en cada movimiento que haces.

- A mi tío Pancho:

de alma noble y cristalina, que tan generosamente nos brindó su casa sin condición alguna. Por los inolvidables ratos que conversamos. Por tu sonrisa tan espontánea como amplio tu corazón..

- A mis tías Gloria y María:

por las alegrías y penurias de aquellos años.

- A Claudia:

por haberme ayudado tanto. Por haber soñado juntos. Por confiar en mí y contagiarme esa confianza. Muchas Gracias.

- A toño:

por tu amistad desinteresada durante el bachillerato.

- A Fede Sánchez V.:

por compartir tantas vicisitudes y abrirme su casa y corazón.

- A Juan, Victor, Isidro, Tomás

por esa camaradería que hizo de la facultad un lugar para extrañarse.

- A Yolanda:

por los momentos compartidos.
