



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA



**EXAMENES PROFESIONALES
EFECTO DEL METODO DE PREPARACION DE QUIMICA
ACTIVACION DE CATALIZADORES PARA
HIDRODESULFURACION**



T E S I S
Que para obtener el Título de:
INGENIERA QUIMICA
P r e s e n t a:

BECERRIL ROSAS MONICA



México, D. F.

1997

**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 Prof. Cetina Rosado Raúl.
Vocal Prof. Guzman de las Casas Carlos
Secretario Prof. Cedeño Caero Luis
1er. suplente Prof. Cuevas García Rogelio
2do. suplente Prof. Benitez Patricio Adrián.

Sitio donde se desarrolló el tema:

UNICAT, Laboratorio de Catálisis.
Edificio E, Facultad de Química.
Circuito Investigación Científica.
Ciudad Universitaria.

Asesor del Tema:



M.C. Luis Cedeño Caero.

Sustentante:



Becerril Rosas Mónica.

DEDICATORIAS.

A mis padres Martha y Eloy: ya que con su gran amor, ejemplo y apoyo mutuo me impulsaron a llegar a cumplir uno de los muchos sueños que pensé nunca llegaría a alcanzar. Este trabajo es también de ustedes ya que juntos sufrimos muchas noches de desvelo, preocupación y sobre todo muchos sacrificios. Los quiero muchísimo y recuerden siempre, que son indispensables en mi vida.

A mis hermanas y mi abuelita: a ti abuelita Raquel por tu ejemplo de toda una vida de lucha y sacrificio con la que nos enseñas que cualquier cosa es alcanzable. A mi hermana Raquel por sus consejos y palabras de aliento. A Martha por ser una persona que entrega todo a cambio de nada, gracias por ese gran amor que nos entregas a diario.

A mis tías Graciela y Mercedes: ya que ambas son como dos mamás para mí, que siempre se han preocupado por mí y sobre todo gracias por apoyarme en todo momento.

A mi novio Miguel Angel: porque formas una parte muy importante en mi vida. Recuerda que el amarse no es mirarse mutuamente sino mirar ambos en una misma dirección. Te amo.

A Luis Antonio: por ser un hermano para mí, y que esto te impulse para demostrarles a todos que tú también vas a llegar. Te quiero mucho.

A mi familia: porque cada triunfo personal de cualquiera de nosotros es uno más para todos.

AGRADECIMIENTOS

A mi asesor Luis Cedeño Caero: por su infinita paciencia y apoyo para lograr alcanzar uno de mis sueños. No tengo palabras para agradecerle todo lo que hizo por mí.

A las familias Sánchez Chávez y familia Espinosa Espinosa: por abrirme las puertas de su hogar y de su corazón.

A mis amigos y amigas: a todos y cada uno de ustedes ya que juntos vivimos los mejores momentos inolvidables, ustedes son el máximo tesoro que puedo poseer.

A UNICAT y a PEMEX refinación por todo el apoyo brindado para la elaboración de esta tesis.

INDICE

CAPITULO I**INTRODUCCION**

| | |
|---|---|
| 1.1 Generalidades. | 1 |
| 1.2 Importancia del proceso de Hidrotratamiento (HDT). | 3 |
| 1.3 Catalizadores usados en HDT. | 4 |
| 1.4 Método de preparación de los catalizadores. | 5 |
| 1.5 Caracterización de catalizadores por técnicas de reducción y sulfuración a temperatura programada. | 7 |
| 1.6 Objetivos Generales | 9 |

CAPITULO II**TRABAJO EXPERIMENTAL**

| | |
|--|----|
| 2.1 Preparación de los catalizadores | 10 |
| 2.2 Caracterizaciones de los catalizadores | 15 |
| 2.3 Prueba de Actividad catalítica | 19 |

CAPITULO III**RESULTADOS EXPERIMENTALES**

| | |
|--|----|
| 3.1 Resultados de la sulfuración a temperatura programada (TPS) | 22 |
|--|----|

| | |
|--|-----------|
| 3.2 Resultados de la reducción de los catalizadores sulfurados a temperatura programada (TPR-S) | 28 |
| 3.2.1 Resultados de TPR-S de los catalizadores sulfurados con mezcla de H_2S/H_2 del 15% | 30 |
| 3.2.2 TPR-S de los catalizadores sulfurados con mezcla de H_2S/H_2 al 5%. | 35 |
| 3.2.3 TPR-S de los catalizadores después de reacción. | 39 |
| 3.2.4 Resultados del grado de sulfuración de los TPR-S | 41 |
| 3.2.5 Resultados cuantitativos de TPS y TPR-S. | 44 |
| 3.3 Resultados de Actividad Catalítica | 46 |
| | |
| CAPITULO IV | |
| DISCUSION DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES | 60 |
| | |
| NOMENCLATURA | 63 |
| | |
| ANEXO I | |
| Cálculos para la cantidad de solución impregnante de W | 65 |
| | |
| ANEXO II | |
| Cálculos de la Energía de Activación | 67 |

ANEXO III**Cálculo del Grado de Sulfuración Total (% GST)****72****BIBLIOGRAFIA****75**

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

Este capítulo tiene como finalidad dar un panorama acerca de los estudios realizados sobre las técnicas de caracterización termoanalíticas, como son el TPS, TPR-S y prueba de actividad catalítica. Además de la importancia que tiene el proceso de Hidrodesulfuración hoy en día.

1.1 GENERALIDADES

La palabra catálisis viene de dos palabras griegas, el prefijo *kata* que significa disminución y del verbo *lysis* cuyo significado es romper. Berzelius probablemente utilizó el vocablo catálisis para denotar la ruptura de las fuerzas que inhiben la reacción entre moléculas.

El término catálisis agrupa al conjunto de procedimientos y conocimientos que permiten que la velocidad con la que transcurre una reacción se modifique *in-situ*. Bajo tal condición la catálisis es una rama de la cinética química. El concepto de velocidad de reacción se refiere a la rapidez con la que en un sistema se produce una transformación química.

La mayoría de los procesos industriales utilizan catalizadores sólidos. Estos sólidos, de composición altamente compleja (en ocasiones llegan a tener 10 o más elementos en su fórmula), piden ser sin embargo descritos en forma de tres componentes elementales: la fase activa, el soporte y el promotor.

La fase activa, como su nombre lo indica, es la directamente responsable de la actividad catalítica. Esta fase activa puede ser una sola fase química o un conjunto de ellas, sin embargo, se caracteriza porque ella sola puede llevar a cabo la reacción en las condiciones establecidas. Sin embargo, esta fase activa puede tener un costo muy elevado, como en el caso de los metales nobles (platino, paladio, rodio, etc.) ó puede ser muy sensible a la temperatura (caso de los sulfuros de molibdeno y cobalto), por lo cual se requiere de un soporte para dispersarla, estabilizarla y proporcionarle buenas propiedades mecánicas.

El soporte es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa y el que permite optimizar sus propiedades catalíticas. Este soporte puede ser poroso y por lo tanto presentar un área superficial por gramo muy elevada. Esto es importante si la reacción química es suficientemente lenta; el soporte

también debe tener resistencia mecánica elevada si se usan flujos muy altos, o tener resistencia térmica si la reacción es llevada a cabo en altas temperaturas.

La forma física de este soporte también está definida por las condiciones de reacción (diseño del reactor) y puede ser en forma de esferas, palitos, anillos, mallas, hojuelas e inclusive monolitos en forma de panel.

Los soportes pueden ser amorfos (SiO_2 , carbón), o cristalinos, como las zeolitas o la alúmina. Algunos de los soportes más utilizados son: alúminas, silicas, carbón, zeolitas y sílice-alúmina.

El promotor es aquella substancia que se incorpora a la fase activa o al soporte en pequeñas proporciones y que permite mejorar las características del catalizador en cualquiera de sus funciones de: actividad, selectividad o estabilidad. Se conocen dos tipos de promotores: textuales los que contribuyen a dar mayor estabilidad a la fase activa, y electrónicos, los que aumentan la actividad. Los casos más conocidos de promotores, para el catalizador de hierro en la síntesis del amoníaco, son el potasio (electrónico) y la alúmina (textural).

Un tipo de sólidos catalíticos son los sulfuros de metales de transición, los cuales actúan en reacciones de eliminación de azufre, nitrógeno y metales. Estos sólidos tienen la facilidad de aceptar el azufre o el nitrógeno y cederlos como H_2S o NH_3 , regenerándose continuamente.

1.2 IMPORTANCIA DEL PROCESO DE HIDROTRATAMIENTO.

Los procesos de hidrotreatmento (HDT), hidrodesulfuración (HDS), hidrogenación (HDN), Hidrogenación (HYD) e hidrocrackeo son la clave para producir los combustibles que necesitaremos en un futuro. Las especificaciones futuras de estos combustibles, serán: una reducción drástica del contenido de azufre y gran parte o todos los aromáticos, así como un alto número de cetano para el diesel (característica esencial para la combustión) debido a las altas especificaciones ambientales ⁽¹⁾.

Mantener simultáneamente, un bajo contenido de hidrocarburos aromáticos y el número de octano puede ser posible usando éteres como MTBE, TAME o ETBE, pero a un precio elevado desde el punto de vista tanto económico como energético. Moléculas más costosas que las derivadas directamente del petróleo, además de, procesos químicos específicos e igualmente costosos son empleados para la fabricación de estos éteres. El costo de los aditivos sintéticos que son agregados (y que van desde un 5 hasta un 20%) influyen fuertemente en el precio de venta de la gasolina. Mientras que en el Diesel, para disminuir el contenido de aromáticos se requiere durante su fabricación de mayores consumos de H_2 , el cual es muy costoso.

La necesidad de utilizar catalizadores más eficaces en los procesos de HDT con características específicas para cada proceso (HDS, HDN, HYD, etc.) nos llevan a realizar estudios enfocados a mejorar dichos catalizadores mediante variaciones en su preparación, modificaciones del soporte, de la fase activa, etc., que permitan lograr este objetivo a un bajo costo.

Probablemente se llegará a la conclusión de ahorrar materias primas y energía. Por esta razón la catálisis tiene un papel excepcionalmente importante. Todos los procesos de refinación deberán adquirir gran eficacia. Es un hecho que esta tendencia hará aumentar la importancia relativa de los procesos de HDT en las refinerías. ⁽¹⁾

La situación futura del HDT, tal como se puede vislumbrar ahora, se caracterizará por un control más preciso de todas las selectividades: selectividad hidrogenación/hidrogenólisis de los enlaces carbono heteroátomo, hidrogenación/hidro craqueo y, con respecto al hidro craqueo, selectividad con respecto a la posición de la rotura de los enlaces C-C. Esto indica que en el futuro se usarán otros tipos de soportes ácidos, incluso diferentes zeolitas. Pero hoy en día falta todavía una gran parte de la información básica necesaria para entender correctamente la interacción entre las funciones ácidas del catalizador y su actividad en la hidrogenación y en la hidrogenólisis de los enlaces carbono-heteroátomo.

1.3 CATALIZADORES USADOS EN HDT.

Debido a los graves problemas ambientales y a la necesidad de racionalizar más los recursos energéticos con los que se cuenta hoy en día se han realizado estudios sobre nuevas formulaciones de catalizadores más activos para los procesos HDT. Tales estudios se han enfocado tanto al mejoramiento y optimización de los catalizadores ya existentes como al estudio de nuevos soportes diferentes a los tradicionales.

Los catalizadores para HDT incluyen sulfuros de Co y Mo en alúmina, Ni y Mo, y sulfuros de W y Ni ⁽²⁾. Los catalizadores de Co y Mo soportados en alúmina son en general los más usados hoy en día, ya que proveen una alta selectividad y una fácil regeneración.

El estudio de catalizadores a base de W para HDT ha cobrado importancia debido al mejor poder hidrogenante de estos. Los catalizadores de Mo y W soportados en alúmina, que contienen Ni ó Co como promotor, son comúnmente aplicados para los procesos de HDS y HDN ⁽³⁾.

Los catalizadores NiW han sido poco estudiados porque son aplicados con menor frecuencia y, porque se podría contar con rasgos de las estructuras similares los catalizadores NiMo y CoMo (W y Mo, Co y Ni están relacionados químicamente) ⁽⁶⁾.

1.4 MÉTODO DE PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES.

El método de preparación de los catalizadores es muy importante, dado que se obtienen propiedades superficiales diferentes, tal como se ha mostrado recientemente en un estudio⁽⁶⁾ detallado sobre la influencia de algunas variables experimentales (peso, tamaño de partícula, pretratamiento de la muestra, así como el contenido de agua en la mezcla de reducción, etc.).

Los métodos y técnicas experimentales para la preparación de catalizadores son particularmente importantes, pues la composición química no es por sí misma suficiente para determinar la actividad.

El método de preparación utilizado en este trabajo es el de impregnación, que consiste en la dispersión de un agente activo sobre un soporte. La principal característica de esta operación es la humidificación del sólido por la solución que contiene las sales ⁽¹³⁾.

El método de impregnación se puede realizar de dos formas diferentes:

- a) Impregnación por exceso de volumen ó
- b) Impregnación por volumen de poros.

En la *impregnación por volumen de poros* se utiliza un volumen de solución impregnante igual al volumen de poros del soporte. La solución utilizada contiene la concentración del elemento catalítico necesaria para alcanzar la cantidad del elemento que se desea depositar. En esta técnica se requieren concentraciones en la solución muy altas pues el volumen de impregnación es muy pequeño. Con esta técnica, se conoce exactamente la cantidad del elemento que será depositado.

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

El método de impregnación consta de ⁽¹³⁾:

a) Humidificación: las fuerzas de capilaridad provocan que la solución con las especies activas penetre en los poros. La cantidad máxima de precursor que se puede introducir en una operación depende de la solubilidad y del volumen poroso.

La humidificación se puede llevar a cabo por la impregnación del volumen de poros ó por exceso de volumen. La principal variable de operación es la temperatura, con la que se aumenta la solubilidad y disminuye la viscosidad y el tiempo.

b) Secado: el secado produce la cristalización del precursor en los poros. Si la porosidad es variable, los poros mayores se vacían primero por lo que la materia se concentrará en los poros más pequeños.

c) Calcínación: en esta parte se obtiene al último precursor antes de la activación final (reducción, sulfuración), que por lo general se lleva a cabo en el reactor.

1.5 CARACTERIZACION DE CATALIZADORES POR TÉCNICAS DE REDUCCIÓN Y SULFURACION A TEMPERATURA PROGRAMADA.

La caracterización de sólidos por métodos térmicos, como describe Lemaitre, es llevada a cabo por técnicas de investigación analíticas, las cuales se basan en la relación de algunas propiedades de la muestra sólida y su temperatura, así como los cambios que en ella existen ⁽⁷⁾.

Estas técnicas termo-analíticas se basan en el monitoreo de la superficie de reacción de un sólido en un medio heterogéneo gas-sólido por medio del análisis continuo de la fase gaseosa a través de un detector de termo-conductividad (TCD), dentro de un perfil de temperaturas controlado, lineal y constante.

Tomando en cuenta que la temperatura característica a la cual ocurre un cambio térmico depende de la naturaleza del sistema en estudio (tanto la composición de la muestra como la de la atmósfera que lo rodea) y de los factores que afectan directamente a la cinética de transformación (velocidad de flujo, tipo de reactantes, efectividad en la transferencia de calor y de masa, tamaño de partícula, presencia de impurezas, etc.) es posible obtener en base a lo anterior un termograma característico capaz de proporcionar información característica de la naturaleza y la reactividad de las fases presentes en el sistema de estudio.

Le Chatelier en 1887 fue el primero en usar la medición de diferencias de temperatura entre la pared de un horno y una muestra de arcilla colocada en este, contra la temperatura del horno en el curso de un programa de calentamiento, con el propósito de identificar arcillas minerales.

El uso de análisis térmicos en la caracterización de los soportes de materiales sólidos se basa en el hecho de que, prevé que el intervalo de temperatura es propiamente elegida, algunos sólidos sufrirán transformaciones y son usados por el termoanálisis para detectarlos. Varias técnicas termoanalíticas son así posibles conforme el curso de las transformaciones de fase son detectadas.

Entre las técnicas de caracterización se encuentran las pruebas a temperatura programada; de las cuales en este trabajo se realizaron las siguientes:

- TPS (sulfuración a temperatura programada) y
- TPR-S (reducción de sulfuros a temperatura programada).

El TPS es usado para estudiar la sulfuración de los catalizadores ya que el TPS provee de información detallada de la sulfuración de especies diferentes, y esto es más representativo de procedimientos de sulfuración comercial que sulfuración isotérmica ⁽⁹⁾.

En un estudio ⁽⁹⁾ la sulfuración del catalizador está definida como la fracción del consumo total de H_2S , que ocurre antes de 610 K, en los experimentos de TPS.

En el TPS las concentraciones de H_2S , H_2O e H_2 son medidas continuamente durante la sulfuración con una medida en $H_2S/H_2/Ar$, como una función de la temperatura. El mecanismo de la sulfuración esta dominado por la ruptura de los enlaces del metal sulfurado y es subsecuentemente reducido por H_2 ⁽⁹⁾.

TPR-S, en ésta técnica un precursor catalítico oxidado y posteriormente sulfurado (para formar la fase activa del catalizador) es sometido a una elevación a temperatura programada, mientras una cantidad de gas reductor está fluyendo a lo largo de este (usualmente H_2 diluido en algún gas inerte). La rapidez de reducción es continuamente medida por el seguimiento de la composición del gas reductor a la salida del reactor ⁽⁹⁾.

Esta técnica (TPR-S) permite distinguir a las diferentes especies de los sulfuros y el grado y condiciones en que estas son reducidas ⁽¹⁰⁾.

La reducibilidad de los precursores de los catalizadores de HDT (MoO_3 /soporte ó WO_3 /soporte) son una medida de la reducción-sulfuración que ocurre durante la activación de los catalizadores ⁽¹⁰⁾. La

activación de un catalizador se refiere: pasar de un óxido a su forma sulfurada, ya que en la forma sulfurada tenemos al catalizador activo.

Para el caso del W, el grado de reducción se incrementa con un aumento en la cantidad de W, dado que la mayor cantidad de especies reducibles son atribuibles al W⁽⁶⁾. La actividad de HDS es proporcional al grado de reducción de los catalizadores. El método de preparación de los catalizadores es muy importante, dado que se obtienen propiedades superficiales diferentes.

1.6 OBJETIVOS GENERALES.

En este trabajo se estudio el efecto del precursor de la fase activa, así como las condiciones de activación del catalizador sobre la actividad catalítica en HDS de tiofeno de catalizadores de W soportados en alúmina.

Se prepararon los catalizadores a partir de dos precursores diferentes, el metatungstato de amonio y ácido tungstico y se probaron diferentes mezclas sulfurantes, con diferentes contenidos de H₂S (al 5 y 15% en H₂) para activar el catalizador. Los catalizadores fueron; caracterizados por Sulfuración a temperatura programada, Reducción a temperatura programada y su poder hidrogenante e hidrodesulfurante con las pruebas de actividad catalítica.

CAPITULO II

DESCRIPCION DEL TRABAJO EXPERIMENTAL

En este capítulo se presentan las técnicas experimentales utilizadas para: la preparación de los catalizadores, caracterizaciones de los catalizadores y para la prueba de actividad catalítica.

2.1 PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES.

Este capítulo describe el trabajo realizado para la preparación de los catalizadores y de las pruebas aplicadas a los mismos, para su caracterización.

La preparación de los catalizadores consta de dos partes importantes:

- a) Caracterización del soporte y
- b) preparación del catalizador.

Los catalizadores a analizar son de W soportados en alúmina.

A) CARACTERIZACION DEL SOPORTE. Primeramente se empieza por medir el área superficial del soporte esto es, de la alúmina. El método más común para la medición del área superficial es la adsorción física de un gas método de Brunauer-Emmett-Teller, BET.

Se mide en el método, el volumen de gas adsorbido a distintas presiones (de casi cero a presión atmosférica) y una temperatura constante (generalmente la temperatura de ebullición normal de gas). Los volúmenes se corrigen a las condiciones estándar (25°C y 1 atm) y se gráfica en función de la presión (isotermas de adsorción).

En la figura 2.1 se presenta un diagrama del equipo en el cual se hacen las mediciones de área superficial. Este es un analizador de área superficial Micromeritics Accusorb 2100E, en el cual se colocan 0.15 g de la alúmina y se desgasifica durante 24 horas a baja presión, esto es un pretratamiento que se le da a la muestra.

Se sigue el mismo procedimiento con varias presiones, introduciendo nuevamente N_2 gaseoso a presiones superiores (incrementando 10 mm Hg) y dejando que la muestra llegue a la presión de equilibrio entre cada medición.

Con lo anterior, se obtienen una serie de datos los cuales nos ayudan a calcular el área superficial de nuestro soporte, que para nuestro caso fue de: $191 \text{ m}^2/\text{g}$.

Se prosigue a obtener el volumen de impregnación de la alúmina. Se coloca 1.5g de alúmina en un vaso de precipitado, se empieza a mojar con agua poco a poco al soporte con una jeringa, esto se hace gota a gota. La alúmina empieza a adsorber el agua poco a poco llegando a un punto el cual no adsorbe más y obtenemos así el volumen de poro. Este volumen de poro es para saber que tanto líquido puede adsorber nuestra alúmina sin que llegue a un punto de inundación. Con este volumen de impregnación, calculamos la concentración de la solución impregnante (ver anexo I).

En este trabajo se eligen dos precursores diferentes, una serie de catalizadores preparada a partir de ácido tungstico (H_2WO_4) y la segunda a partir de metatungstato de amonio ($(NH_4)_6 H_2W_{12}O_{40}$).

B) PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR. Se van a preparar dos series de catalizadores a partir de dos precursores diferentes: ácido tungstico y metatungstato de amonio (MTA) con carga de 1.4, 2.8 y 4.2 átomos de W/nm² de alúmina.

Estos se prepararon por el método de impregnación de volumen de poros, el método es como a continuación se describe:

1) PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES. Las soluciones se prepararon de la siguiente manera:

* *Para una solución de metatungstato de amonio.* Se pesa la cantidad necesaria de MTA (ver anexo I) y se disuelve en agua, por lo tanto tenemos lista la solución de MTA para impregnar la alúmina.

* *Para una solución de ácido tungstico.* Se pesa el H₂WO₄, se le agrega la solución de H₂O + NH₄OH con una relación de 3:7, se calienta todo hasta disolver. Entonces, se tiene lista la solución de ácido tungstico para impregnar la alúmina.

2) **IMPREGNACIÓN.** El soporte es impregnado con la solución de metatungstato de amonio (MTA) ó la solución de ácido preparada. Teniendo un tamaño de partícula de malla 100-200, lo que se refiere a diámetros de partículas pequeños para evitar la resistencia de transferencia de masa.

3) **MADURACIÓN.** La maduración tiene el fin de tener una concentración uniforme de la sal impregnante en la superficie del soporte. Esto se lleva a cabo durante 2 horas.

4) **SECADO.** A una temperatura de 100°C durante 18 horas, para lograr evaporar el solvente.

5) **CALCINACIÓN.** Esta calcinación se hace con el fin de obtener el óxido precursor del catalizador y se lleva a cabo a una temperatura de 500°C durante 4 horas.

Con el procedimiento anterior se obtienen 2 series de catalizadores elaboradas a partir de dos precursores diferentes y cada uno de ellos con una carga específica de átomos de W/nm^2 . Los catalizadores preparados a partir de ácido tungstico los denominaremos W_A y los preparados a partir de metatungstato de amonio los denominaremos W_M . Los catalizadores preparados se muestran en la tabla 2.1.

TABLA 2.1. CATALIZADORES ELABORADOS

| PRECURSOR | átomos de W/nm² | CATALIZADOR FINAL |
|-------------------------|-----------------------------------|---|
| Ácido túngstico | 1.4 | (1.4)W _N /Al ₂ O ₃ |
| Ácido túngstico | 2.8 | (2.8)W _N /Al ₂ O ₃ |
| Ácido túngstico | 3.5 | (3.5)W _N /Al ₂ O ₃ |
| Metatungstato de amonio | 1.4 | (1.4)W _M /Al ₂ O ₃ |
| Metatungstato de amonio | 2.8 | (2.8)W _M /Al ₂ O ₃ |
| Metatungstato de amonio | 4.2 | (4.2)W _M /Al ₂ O ₃ |

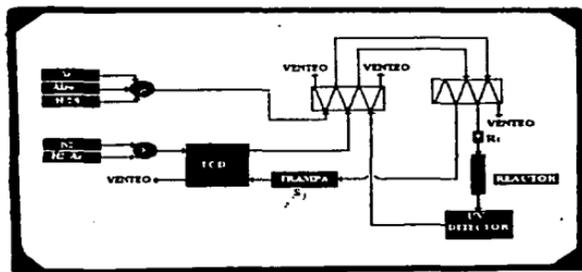
2.2 CARACTERIZACIONES DE LOS CATALIZADORES.

Para las caracterizaciones de los catalizadores en este trabajo utilizamos dos técnicas:

- * *TPS* (sulfuración a temperatura programada) y
- * *TPR-S* (reducción de los catalizadores sulfurados a temperatura programada).

Las pruebas anteriores se realizaron en el equipo que se muestra en la figura 2.2. El equipo TP (temperatura programada) consta de: un reactor de cuarzo, un espectrofotómetro UV-VIS, un detector de conductividad térmica (TCD), un graficador, un horno tubular regulado por un controlador de temperatura y una trampa para H₂O de malla molecular.

FIGURA 2.2 DIAGRAMA SIMPLIFICADO DEL EQUIPO DE CARACTERIZACION PARA TPS Y TPR-S.



Las técnicas de TPS y TPR-S son como a continuación se describen:

a) Colocar 0.25 g del catalizador en el equipo, a la muestra se le da un pretratamiento con un flujo de 13 cm³/min de Ar a temperatura ambiente durante 30 minutos para eliminar impurezas.

b) *En el TPS* se le pasa un flujo de 10 cm³/min de H₂S (al 15% ó 5% de mezcla de H₂S/H₂) por 30 minutos a temperatura ambiente, después se incrementa la temperatura hasta 400°C (ó 1000°C) con una velocidad de calentamiento de 10°C/min y se mantiene en 400°C por un lapso de 30 minutos.

Al finalizar el programa de calentamiento se cambia el flujo de la mezcla de H₂S/H₂ por Ar hasta alcanzar nuevamente la temperatura ambiente.

c) *Para el TPR-S* el flujo de Ar se reemplaza por una mezcla H₂/Ar (70/30) a 25 cm³/min, después de que el TCD se estabiliza (1 hora), la muestra se reduce a una velocidad de calentamiento de 10°C/min hasta 1000°C.

Se usa un UV para cuantificar el H₂S, donde la absorbancia es directamente proporcional a la concentración de H₂S a la longitud de onda adecuada ($\lambda=200$ nm, ya que a esta longitud de onda el UV detecta preferentemente H₂S). El consumo de H₂ fue medido en el TCD después de que el H₂O y el H₂S son retenidos en la trampa.

De lo anterior se obtiene una gráfica llamada termograma en donde se registra la producción y el consumo de H_2S e H_2 respectivamente, y son cuantificados por el método de la balanza.

Al termograma obtenido se le da un tratamiento (explicado en anexo III) para obtener el Grado de sulfuración total (GST), el cual se define como:

la relación existente entre el consumo total de H_2S experimental y el consumo total de H_2S teórico:

$$GST(\%) = (\text{consumo total } H_2S_{exp}) / (\text{consumo total } H_2S_{teo}) * 100$$

El consumo teórico está referido al H_2S necesario para sulfurar todas las especies existentes en el catalizador.

Para las dos series de catalizadores (6 catalizadores) se llevaron a cabo las siguientes corridas de TP (temperatura programada):

A) **TPS:** con mezcla del 15% de H_2S/H_2 , con una $\beta=10^\circ C/min$ hasta $1000^\circ C$.

(En estas pruebas no se obtuvo señal en el graficador).

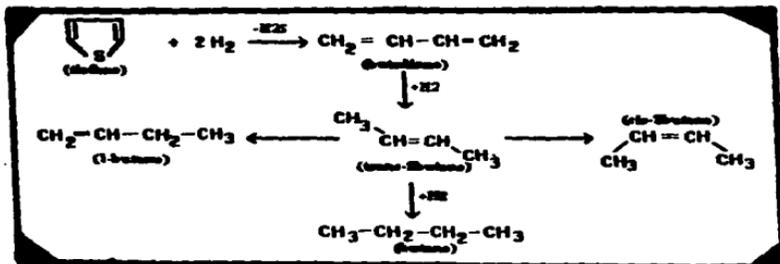
B) **TPS:** con mezcla del 5% de H_2S/H_2 , con una $\beta=10^\circ C/min$ hasta $400^\circ C$ y después de 30 minutos a $T=400^\circ C$ constante.

C) A los catalizadores que se les estudió su actividad catalítica se les realizó un TPS con mezcla del 15% de H_2S/H_2 , con una $\beta=10^\circ C/min$ hasta $500^\circ C$, y después de 4 horas a $T=500^\circ C$ constante.

D) TPR-S. A todos y cada uno de los catalizadores obtenidos en los TPS's anteriores y a los catalizadores después de la prueba de actividad catalítica, se les aplicó un TPR-S.

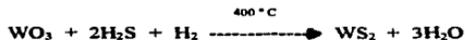
2.3 PRUEBA DE ACTIVIDAD CATALÍTICA.

Para las pruebas de actividad catalítica necesitamos una reacción que represente la hidrogenólisis de moléculas compuestas con azufre en el HDT catalítico; la reacción utilizada para esta prueba de actividad catalítica de los catalizadores es la HDS de tiofeno, la cual está representada a continuación:



Trabajo Experimental

Los catalizadores preparados son previamente sulfurados para dar lugar a las especies activas y posteriormente son sometidos a la reacción prueba. La activación se lleva a cabo mediante la reducción y sulfuración del metal, en este caso del W, que pasa de un estado de oxidación de VI a IV de acuerdo con la siguiente reacción:



La técnica de esta prueba consiste en:

a) Se sulfuran 0.25 gramos de catalizador en las siguientes condiciones: se lleva a cabo un pretratamiento de 30 minutos para limpiar y eliminar algunas impurezas con flujo de Ar, después se sulfura a 500°C durante 4 horas con una mezcla de H₂S/H₂ al 5%, posteriormente se enfría el reactor.

b) Una vez transcurrido el tiempo de sulfuración y aún con la mezcla de H₂S/H₂ se procede a enfriar el reactor hasta la temperatura de reacción.

El reactor con el que se trabajó fue operado como un reactor diferencial y por lo tanto, las temperaturas a las cuales se hicieron las pruebas de HDS, fueron aquellas en donde la conversión de tiofeno no rebasaran más del 10%. Por ello, el rango de temperaturas utilizado para los catalizadores fue de 300°C hasta 400°C. Los cálculos para la rapidez de reacción así como energía de activación se presentan en el anexo II.

Una vez alcanzada la temperatura de reacción y con un flujo de 20 cm³/min de H₂, que pasa por los saturadores de tiofeno antes de entrar al reactor. Se toman muestras cada 30 minutos hasta observar la desactivación del catalizador. La reacción se lleva a cabo toda la noche.

Pasando este tiempo, el muestreo continúa hasta que la conversión aproximada de tiofeno, analizada como el porcentaje de área bajo la curva del pico del cromatograma, es constante. Se hace lo mismo para el resto de las temperaturas de reacción.

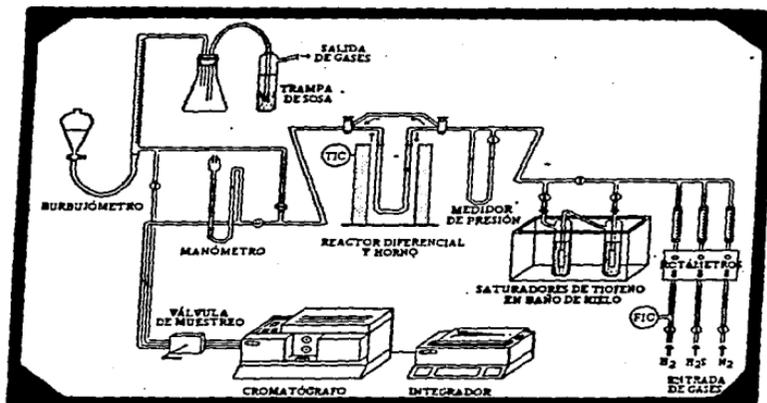
Una vez finalizado el último muestreo con la temperatura máxima, se regresa a la temperatura inicial para comprobar que el catalizador ha operado establemente.

Después de hecho esto, se hace pasar N₂ a través del reactor y se baja el horno, para enfriar la muestra hasta temperatura ambiente.

Las pruebas de actividad fueron llevadas a cabo para las dos series de catalizadores a diferentes temperaturas constantes de reacción de: 300°C, 320°C, 340°C, 360°C, 380°C, 390°C y 400°C.

En la figura 2.4 se presenta un esquema simplificado del equipo de reacción.

FIGURA 2.4 ESQUEMA DEL EQUIPO DE REACCION.



CAPITULO III

RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se presentan los resultados experimentales de las pruebas de sulfuración a temperatura programada, reducción de sulfuros a temperatura programada y los resultados de actividad catalítica.

3.1 RESULTADOS DE LA SULFURACION A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPS).

En un estudio de TPS hecho por Scheffer, Mangnus y Moulijn ⁽³⁾, en donde catalizadores de WO_3/Al_2O_3 fueron preparados por impregnación de volumen de poro de γ -alúmina. Ellos observaron que para el WO_3 aparecen dos picos de consumo de H_2S ($347^\circ C$ y $677^\circ C$) y que están asociados con picos de consumo de H_2 . Esto indica que en ambos casos el WO_3 es sulfurado (y reducido) a WS_2 .

El exterior de la superficie de las partículas de WO_3 es sulfurada alrededor de $347^\circ C$ formando una densa cáscara sulfurada. La difusión de H_2S dentro del corazón del óxido de las partículas es obstruido, y la sulfuración del interior de las partículas ocurre alrededor de $627^\circ C$ y el WO_2 no se encuentra como un intermediario en la sulfuración de WO_3 ⁽³⁾.

Por conveniencia los modelos de TPS son divididos en 2 regiones de temperatura:

- * región I = abajo de $257^\circ C$. (1 pico de H_2S correspondiente a la desorción de este).
- * región II = de $257^\circ C$ a $997^\circ C$. (Consumo de H_2S debido a la activación del catalizador).

Moulijn ⁽³⁾ también menciona que los catalizadores WO_3 /alúmina son difíciles de sulfurar debido al efecto de estabilidad de los enlaces W-O-Al con el soporte, y que después del pretratamiento a altas temperaturas el número de estas ligaduras decrece y la sulfuración se incrementa. Ellos obtienen que la sulfuración no es completa aún a 1000°C .

A continuación se presenta la figura 1 que corresponde a un TPS hasta 1000°C de catalizadores W_M/Al_2O_3 con una mezcla al 5% y observamos lo siguiente: la aparición de un pico en la región I (que corresponde al consumo de acuerdo a las regiones divididas por Moulijn ⁽³⁾) para toda la serie de catalizadores la altura de estos se mantiene constante. En la segunda región alrededor de los 650°C a los 750°C es muy notoria una pequeña subida y posteriormente una drástica bajada.

La siguiente figura, la 2 que es la serie de catalizadores de W_M/Al_2O_3 de los TPS hasta 1000°C con una mezcla del 5%, tenemos también la aparición de las 2 regiones; en donde en la región I existen en los 3 catalizadores la aparición de un pico que va de la temperatura ambiente a los 180°C aproximadamente y en la segunda región en la cual se presenta el crecimiento de un pico muy pequeño.

Las dos series discutidas anteriormente son muy similares en cuanto a la aparición de picos. Cabe destacar que en ambas series el primer pico que aparece en la región I, que es debido a la desorción de azufre ó de H_2S quimisorbido sobre la red del soporte, el catalizador con 2.8 átomos de W/nm^2 presenta una altura del pico menor; en cambio para los otros catalizadores la altura permanece prácticamente constante, para ambos casos.

La comparación de ambas series de catalizadores muestra una sulfuración similar para los catalizadores con la misma carga, excepto a temperaturas mayores a 800°C donde los catalizadores con 1.4 y 2.8 átomos de W/nm² presentan un ligero incremento en el consumo de H₂S, para la serie W_N/Al₂O₃.

FIGURA 1 TPS HASTA 1000°C DE CATALIZADORES W_N/Al₂O₃

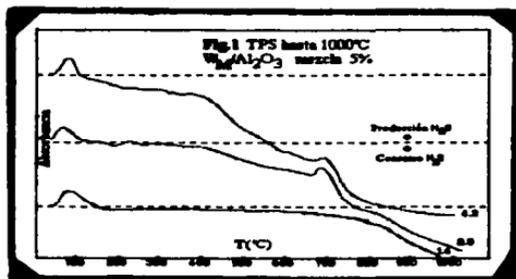
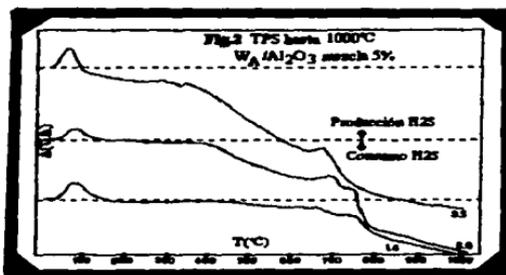


FIGURA 2 TPS HASTA 1000°C DE CATALIZADORES W_N/Al_2O_3



3.1.1 TPS DE LOS CATALIZADORES SULFURADOS A 400°C CON UNA TEMPERATURA CONSTANTE POR 30 min.

La figura 3 y 4 que corresponden a TPS con una velocidad de calentamiento de 10°/min hasta 400°C y después una plataforma de 400°C constante por 30 min, como se realiza normalmente la activación de los catalizadores. La figura 3 corresponde a W_N/Al_2O_3 y la figura 4 a W_M/Al_2O_3 , ambos se realizaron con una mezcla al 5% de H_2S en H_2 . La fig. 3, presenta en la región I un pico de producción de H_2S . La altura de este pico varió muy poco con el incremento de carga de W. Entre los 150°C y 200°C en el catalizador con carga de 1.4 átomos de W/nm^2 se observa un consumo importante de H_2S que para los otros catalizadores no se ve tan marcadamente.

En esta serie no se observa una diferencia importante en el grado de sulfuración para los tres catalizadores.

En la figura 4, en la región I se observa la presencia del pico de desorción de H_2S quimisorbido y como en la serie W_A , tampoco se observan diferencias importantes debido a que la cantidad de H_2S adsorbido para todos los catalizadores debe ser función del área superficial de estos y esta es prácticamente la misma para todos. De los $150^\circ C$ a los $400^\circ C$ el consumo de H_2S es prácticamente constante, y después se observa un incremento en el consumo de H_2S con la carga de W en el catalizador.

De los resultados anteriores se puede concluir lo siguiente:

* Que en la región I (abajo de $257^\circ C$) existe un pico de producción de H_2S prácticamente constante con el aumento de carga en la serie, y que es debido al H_2S quimisorbido en la superficie del soporte catalítico.

* Que para cada serie el grado de sulfuración del catalizador es similar, excepto para el catalizador $W_M (1.4)/Al_2O_3$ que presenta un menor consumo de H_2S y por lo tanto un menor grado de sulfuración.

FIGURA 3 TPS HASTA 400°C DE CATALIZADORES W_N/Al_2O_3

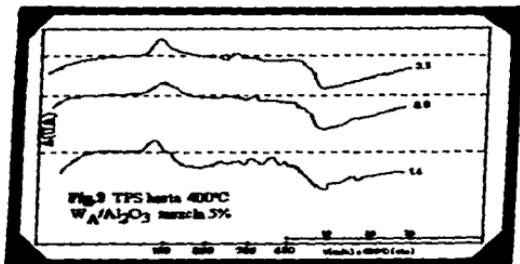
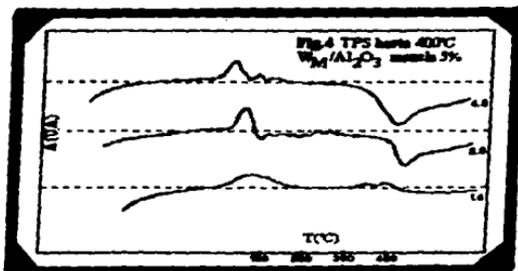


FIGURA 4 TPS HASTA 400°C DE CATALIZADORES W_M/Al_2O_3



3.2 RESULTADOS DE LA REDUCCIÓN DE LOS CATALIZADORES SULFURADOS A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR-S).

Moulijn en un estudio ⁽⁶⁾ realizado, sulfura a diferentes temperaturas catalizadores de 2.4 átomos de W/alúmina y obtiene que en todos los casos la producción de H₂S es menor que el consumo de H₂. Estas diferencias decrecen para catalizadores sulfurados a altas temperaturas. También menciona que la cantidad de H₂S producido en la región I es en todos los casos más grande que el consumo de H₂ asociado.

En el TPR-S el H₂S e H₂ fueron detectados por un UV y un detector TCD, respectivamente. En este camino los modelos podrían ser resueltos dentro de procesos diferentes que están ocurriendo:

- a) desorción de H₂S (señal UV)
- b) hidrogenación -S- (señal UV y TCD)
- c) hidrogenación -O- (señal TCD)
- d) hidrogenación C (señal TCD).

Para el WS₂ se observa la reacción de reducción a W alrededor de 727°C. La baja velocidad de sulfuración de especies WO₃ soportadas en alúmina está determinada por sus fuertes interacciones con el soporte ⁽⁶⁾.

Moulijn ⁽⁹⁾ dice: que en la región II la producción de H₂S es mucho mayor que el consumo de H₂, y concluye que la producción de H₂S en esta región se debe a la recombinación de grupos S-H y reacciones de grupos S-H con hidrógeno. El consumo de H₂ y producción de H₂S observado a los 167°C se atribuye a la reducción de una especie sulfurada no estequiométrica.

En un termograma los picos a temperaturas más altas (727°C) son debidas a la reducción de WS₂. Solo parte del tungsteno (WO₃ y WS₂) es reducido en este pico, la otra parte se empieza a reducir en el pico de 777°C. Dado que todas las especies de W sulfuradas se reducen a 927°C, las especies de W que son reducidas a 777°C podrían ser sus propios estados oxidados ⁽⁹⁾.

Los resultados de TPR-S están divididos en tres regiones ⁽⁹⁾ :

- región I = de temperatura ambiente hasta 230°C. Que corresponde a la reducción de S quimisorbido sobre las vacantes o sitios de coordinación insaturados.
- región II = 230°C a 630°C. La cual se refiere a la reducción de grupos S-H y oxisulfuros O-S.
- región III = de 630°C hasta 1000°C, que se debe a la reducción de WS₂, WO₃ y de WO₂.

En otro estudio realizado ⁽¹⁴⁾ se menciona lo siguiente: a altas temperaturas la reducción del WO_3 transcurre con la formación intermedia de WO_2 . El WO_2 es reducido esencialmente por un pico asimétrico alrededor de $637^\circ C$. El WO_3 tiene dos reducciones máximas que son visibles a $617^\circ C$ y $727^\circ C$, las áreas de los picos tienen una relación de 1:2. La asimetría en los picos de reducción nos indica que está limitada por H_2O .

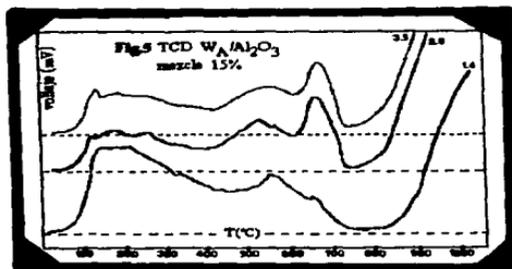
Cedeño y colaboradores⁽⁶⁾ mencionan que el grado de reducción se incrementa con un aumento en la cantidad de W , dado que la mayor cantidad de especies reducibles son atribuibles al W .

3.2.1 RESULTADOS DE TPR-S DE LOS CATALIZADORES SULFURADOS CON MEZCLA DEL 15%.

Los resultados obtenidos de TPR-S para los catalizadores W_n/Al_2O_3 sulfurados con una mezcla de H_2S al 15% se presentan en las figuras 5 y 6.

La figura 5 corresponde a la señal de TCD y en ella se observa un pico en la región I el cual disminuye conforme se incrementa la carga de W . Este pico se atribuye a la reducción de S quimisorbido en las vacantes de S ó sitios de coordinación insaturada. En la segunda región encontramos otro pico para toda la serie y este es debido a reacciones de grupos $S-H$ con H_2 . En la última región se observa un pico, debido a la reducción del WS_2 .

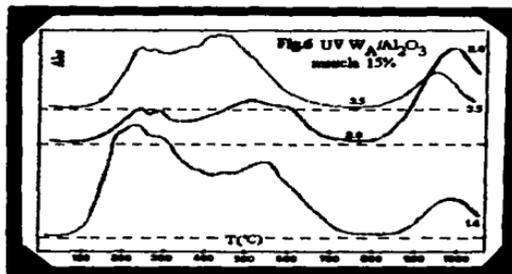
FIGURA 5 SEÑAL TCD DE CATALIZADORES W_N/Al_2O_3



La figura 6, corresponde a la señal de UV de esta serie (W_N/Al_2O_3). Los termogramas de las figuras 5 y 6 a temperaturas menores a 600°C son similares, lo que nos indica que para cada pico un Consumo de H_2 está asociado a una Producción de H_2S lo que concuerda con las reacciones de reducción del S, grupos de S-H y grupos oxisulfuros.

Para temperaturas mayores a 600°C; para la señal del TCD alrededor de 650°C aparece un pico que presenta consumo de H₂ sin producción de H₂S el cual representa la reducción de WO₃ a WO₂ y finalmente a temperaturas mayores a 900°C se observa la reducción de WS₂ y también la reducción del WO₂.

FIGURA 6 SEÑAL UV DE CATALIZADORES W_A/Al₂O₃



Las figuras 7 y 8 corresponden a la serie de catalizadores W_M/Al_2O_3 sulfurados con una mezcla de H_2S/H_2 al 15%. En el termograma con señal de TCD (Figura 7) vemos: que en la región I existe para los tres catalizadores el crecimiento de un pico el cual empieza a caer alrededor de los $250^\circ C$ y a partir de ese punto empieza a crecer un segundo pico, el cual sí cae totalmente hasta llegar a la línea base para el $(1.4) W_M/Al_2O_3$. En cambio para los otros dos catalizadores (2.8) y $(4.2) W_M/Al_2O_3$ el segundo pico no cae a la línea base hasta llegar más o menos a la región III ($630^\circ C$) sino que se observa una cantidad importante de WO_3 el cual se incrementa con el contenido de W .

FIGURA 7 SEÑAL TCD DE CATALIZADORES W_M/Al_2O_3

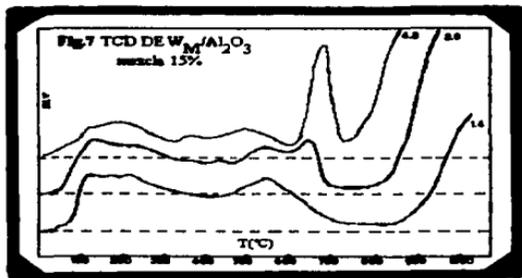
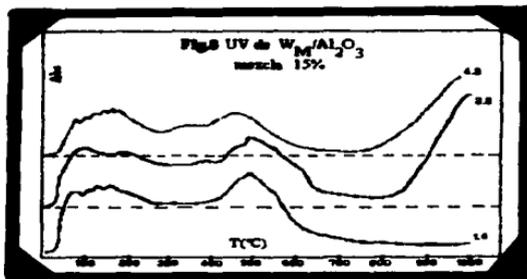


FIGURA 8 SEÑAL UV DE CATALIZADORES W_M/Al_2O_3



Al comparar los resultados obtenidos para ambas series se puede observar al comparar las figuras 6 y 8 (señal de UV) que la serie W_M presentan una cantidad importante de especies reducibles a baja temperatura (menor de $150^{\circ}C$) debidas a S quimisorbido ó a grupos S-H que son más fácilmente reducidos que en la serie W_A donde se reducen entre $200^{\circ}C$ y $300^{\circ}C$.

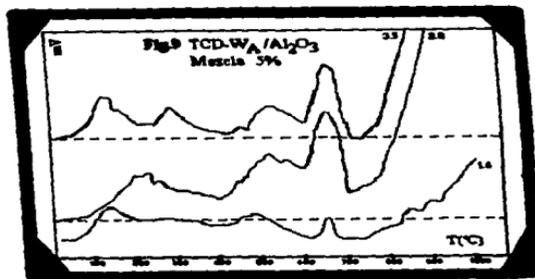
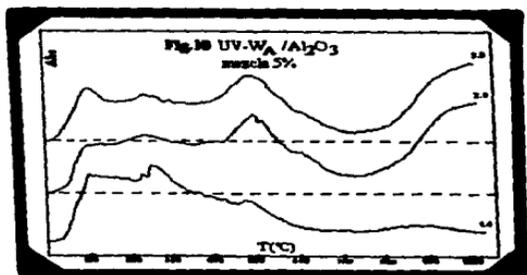
La comparación de las figuras 5 y 7 (señal de TCD) muestra la presencia de diferentes contenidos de WO_3 y para los catalizadores con 1.4 y 2.8 átomos de W/nm^2 la serie W_A presenta una mayor cantidad de WO_3 por lo tanto esta serie (W_A) puede estar menos sulfurada.

3.2.2 TPR-S DE LOS CATALIZADORES SULFURADOS CON MEZCLA AL 5% DE H₂S/H₂.

Estas pruebas fueron realizadas con la intención de observar, si con un contenido menor de H₂S la sensibilidad del equipo se incrementaba y se podía caracterizar, aún mejor el grado de sulfuración de los catalizadores.

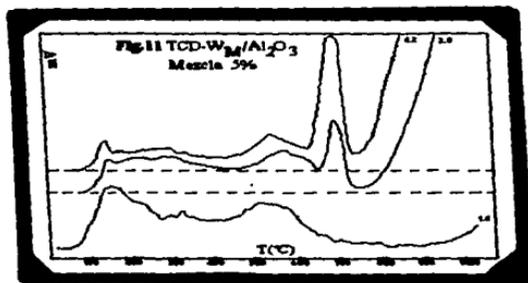
Las siguientes figuras corresponden a los catalizadores sulfurados con una mezcla de H₂S/H₂ del 5%. La figura 9 corresponde a una señal TCD de W_N/Al₂O₃, en la región I (de temperatura ambiente hasta 230°C) aparece un pico que crece conforme aumenta la cantidad de W, en la región II (230°C-630°C) aparece un pico el cual se debe a la formación de grupos S-H, y la última región (630°C en adelante) se observa el incremento de un pico y el contenido de W.

La figura 10 es la señal de UV para W_N/Al₂O₃, donde se observa el primer pico de producción de H₂S a bajas temperaturas, el cual disminuye al aumentar la carga de átomos de W, en la región II se presenta un pico que se debe a la formación de grupos S-H y casi al finalizar el programa de calentamiento empieza la formación de un tercer pico que corresponde a la reducción de WS₂.

FIGURA 9 SEÑAL TCD DE CATALIZADORES W_N/Al_2O_3 FIGURA 10 SEÑAL UV DE CATALIZADORES W_N/Al_2O_3 

La figura 11 es la señal TCD para W_M/Al_2O_3 en donde en la región I se presenta un pico el cual va disminuyendo conforme va aumentando la carga de W en el catalizador. Aparece una segunda región que se debe a la formación de grupos S-H y la última región que abarca de los 650°C hasta el final del programa de calentamiento existe un gran pico que corresponde a la reducción del WS_2 y que va aumentando su área conforme aumenta la carga del catalizador.

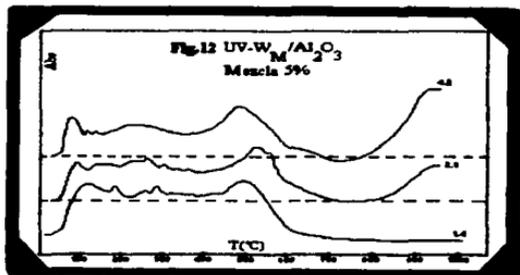
FIGURA 11 SEÑAL TCD DE CATALIZADORES W_M/Al_2O_3



El termograma 12 corresponde a la señal del UV para W_M/Al_2O_3 en donde se presentan resultados similares a los de la figura 11 con excepción de la presencia de WO_3 , que se obtiene entre $650^\circ C$ y $700^\circ C$ y que se incrementa, con el contenido de W en el catalizador.

La comparación de las dos series muestra que la serie W_A presenta una mayor cantidad de WO_3 . Al comparar estos resultados con los catalizadores sulfurados con la mezcla al 15% de H_2S : se observa que los catalizadores son mejor sulfurados y presentan una menor cantidad de WO_3 cuando la mezcla es 15% de H_2S .

FIGURA 12 SEÑAL UV DE CATALIZADORES W_M/Al_2O_3

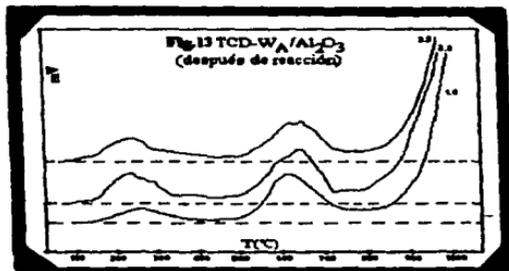


3.2.3 TPR-S DE LOS CATALIZADORES DESPUÉS DE REACCIÓN.

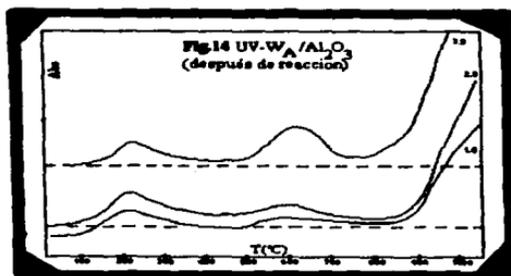
Dado que la superficie activa de los catalizadores en condiciones de reacción puede ser alterada, los catalizadores después de reacción fueran caracterizados por TPR-S.

En general para estos termogramas se observa la ausencia de WO_3 , debido posiblemente a una mejor sulfuración promovida por las condiciones de reacción. Así como una mejor difusión de las regiones en que se presentan la reducción de las diferentes especies presentes.

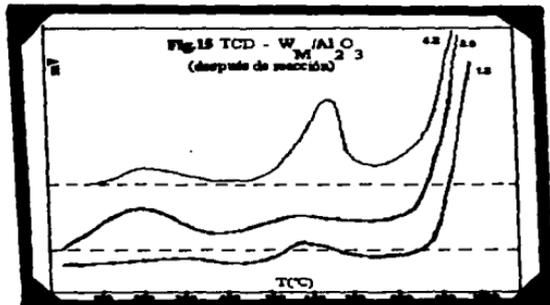
FIGURA 13 SEÑAL TCD DE CATALIZADORES W_N/Al_2O_3
(DESPUÉS DE REACCIÓN)



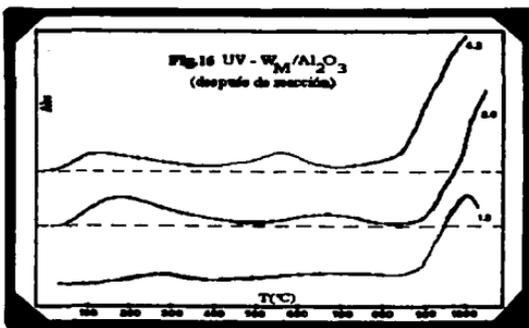
**FIGURA 14 SEÑAL UV DE CATALIZADORES W_M/Al_2O_3
(DESPUÉS DE REACCIÓN)**



**FIGURA 15 SEÑAL TCD DE CATALIZADORES W_M/Al_2O_3
(DESPUÉS DE REACCIÓN)**



**FIGURA 16 SEÑAL UV DE CATALIZADORES W_M/Al_2O_3
(DESPUÉS DE REACCIÓN)**



3.2.4 RESULTADOS DEL GRADO DE SULFURACION DE LOS TPR-S REALIZADOS.

Con los termogramas obtenidos y discutidos anteriormente se obtiene el grado de sulfuración total (GST) y se presentan en las tablas 3.2A, 3.2B, y 3.2C.

TABLA 3.2.A % GST PARA CATALIZADORES CON UNA MEZCLA DE H₂S/H₂ DE 15%.

| Catalizador | Consumo de H₂S_{EXP} (mmol) | Consumo de H₂S_{TEO} (mmol) | GST (%) Grado de sulfuración total |
|--|--|--|--|
| (1.4) W _A /Al ₂ O ₃ | 0.07287 | 0.0380 | 191.38 |
| (2.8) W _A /Al ₂ O ₃ | 0.03855 | 0.0761 | 50.62 |
| (3.5) W _A /Al ₂ O ₃ | 0.04740 | 0.0951 | 49.79 |
| (1.4) W _w /Al ₂ O ₃ | 0.05454 | 0.0380 | 143.24 |
| (2.8) W _M /Al ₂ O ₃ | 0.05760 | 0.0761 | 75.64 |
| (4.2) W _N /Al ₂ O ₃ | 0.04742 | 0.1142 | 41.51 |

TABLA 3.2.B % GST PARA CATALIZADORES CON UNA MEZCLA DE H₂S/H₂ DE 5%.

| Catalizador | Consumo de H₂S_{EXP} (mmol) | Consumo de H₂S_{TEO} (mmol) | GST (%) Grado de sulfuración total |
|--|--|--|--|
| (1.4) W _A /Al ₂ O ₃ | 0.0413 | 0.0380 | 108.57 |
| (2.8) W _A /Al ₂ O ₃ | 0.0471 | 0.0761 | 61.89 |
| (3.5) W _A /Al ₂ O ₃ | 0.0473 | 0.0951 | 49.75 |
| (1.4) W _w /Al ₂ O ₃ | 0.0407 | 0.0380 | 107.00 |
| (2.8) W _M /Al ₂ O ₃ | 0.0407 | 0.0761 | 53.56 |
| (4.2) W _N /Al ₂ O ₃ | 0.0487 | 0.1142 | 42.71 |

TABLA 3.2C % GST PARA CATALIZADORES DESPUÉS DE REACCIÓN.

| Catalizador | Consumo de H_2S_{EXP} (mmol) | Consumo de H_2S_{TED} (mmol) | GST (%) Grado de sulfuración total |
|---------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|
| (1.4) W_N/Al_2O_3 | 0.0319 | 0.0380 | 83.94 |
| (2.8) W_N/Al_2O_3 | 0.0345 | 0.0761 | 45.37 |
| (3.5) W_N/Al_2O_3 | 0.0439 | 0.0951 | 46.16 |
| (1.4) W_W/Al_2O_3 | 0.0214 | 0.0380 | 56.33 |
| (2.8) W_W/Al_2O_3 | 0.0215 | 0.0761 | 28.33 |
| (4.2) W_M/Al_2O_3 | 0.031 | 0.1142 | 27.13 |

De los resultados que se presentan en las tablas 3.2A, 3.2B Y 3.2C se puede concluir lo siguiente: que el GST depende fuertemente de la carga y si comparamos las tablas, vemos que los catalizadores con una mezcla de H_2S/H_2 al 15% tienen un GST mayor; y que los catalizadores después de reacción presentan el grado de sulfuración total menor. Estos resultados muestran que en condiciones de reacción el grado de sulfuración se ve disminuido, posiblemente por envenenamiento del catalizador.

Otra observación que cabe destacar es que en ambas series, con ambas mezclas se observa que el grado de sulfuración disminuye al ir aumentando la carga de W. Además si comparamos ambas series de una misma mezcla tenemos que para la serie preparada a partir de ácido tungstico presenta un mayor grado de sulfuración.

Por lo tanto vemos: que se obtiene un GST mayor para la serie de catalizadores preparados a partir de ácido tungstico, y que éste GST disminuye conforme aumentamos la carga de W en la serie. Los catalizadores preparados a partir de MTA presentan la misma tendencia pero el GST es menor.

3.2.5 RESULTADOS CUANTITATIVOS DE TPS Y TPR-S.

También de los TPS analizados anteriormente se obtienen las mmoles de H_2S para la producción y consumo. A continuación se presenta la tabla 3.2D que corresponden a producción y consumo de H_2S para TPS hasta $1000^\circ C$.

TABLA 3.2D TPS HASTA $1000^\circ C$

| Catalizador | C $_{1025}$ (g) | C mmol H_2S | P $_{1025}$ (g) | P mmol H_2S |
|---------------------|-----------------|---------------|-----------------|---------------|
| (1.4) W_1/Al_2O_3 | 0.1530 | 1.1393 | 0.0086 | 0.0821 |
| (2.8) W_1/Al_2O_3 | 0.3601 | 1.9995 | 0.0061 | 0.0581 |
| (3.5) W_1/Al_2O_3 | 0.6309 | 2.5186 | 0.0057 | 0.0543 |
| (1.4) W_2/Al_2O_3 | 0.0905 | 0.7418 | 0.0130 | 0.1254 |
| (2.8) W_2/Al_2O_3 | 0.3306 | 1.9096 | 0.0060 | 0.0570 |
| (4.2) W_2/Al_2O_3 | 0.6405 | 2.5300 | 0.0046 | 0.0439 |

De la tabla anterior, tabla 3.2D, podemos decir para ambas series el consumo de H_2S aumenta conforme va aumentando la carga, esto es que con una mayor cantidad de W en el catalizador obtenemos una mayor cantidad de consumo de H_2S . En cambio para la producción de H_2S podemos decir que conforme aumenta la cantidad de W en un catalizador la producción de H_2S disminuye.

A continuación se presenta la tabla 3.2E que corresponde a TPS hasta $400^\circ C$, y de la cual podemos decir lo siguiente: que las mmol de H_2S en el consumo aumentan conforme aumenta la carga de W en el catalizador. Y por otro lado las mmoles de H_2S producidas disminuyen conforme aumenta la carga en el catalizador.

TABLA 3.2E TPS HASTA 400°C

| Catalizador | C $_{H_2S}$ (g) | C mmol H ₂ S | P $_{H_2S}$ (g) | P mmol H ₂ S |
|--|-----------------|-------------------------|-----------------|-------------------------|
| (1.4) W _N /Al ₂ O ₃ | 0.1183 | 0.9289 | 0.0025 | 0.0234 |
| (2.8) W _N /Al ₂ O ₃ | 0.0788 | 0.6579 | 0.0073 | 0.0698 |
| (3.5) W _N /Al ₂ O ₃ | 0.0767 | 0.6424 | 0.0069 | 0.0659 |
| (1.4) W _W /Al ₂ O ₃ | 0.0160 | 0.1476 | 0.0088 | 0.0843 |
| (2.8) W _W /Al ₂ O ₃ | 0.0620 | 0.5316 | 0.0079 | 0.0754 |
| (4.2) W _N /Al ₂ O ₃ | 0.0936 | 0.7635 | 0.0048 | 0.0454 |

La siguiente tabla, la 3.2F muestra las mmol de H₂ consumido para las diferentes caracterizaciones por TPR-S con una mezcla de H₂S/H₂ del 15% y al 5% y después de reacción.

TABLA 3.2F TPR-S. RESULTADOS DE C_{H₂} (mmol) PARA UNA MEZCLA DEL 15%, 5% Y DESPUES DE REACCION (SEÑAL TCD).

| Catalizador | mezcla del 15% | mezcla del 5% | después de reacción |
|--|----------------|---------------|---------------------|
| (1.4) W _N /Al ₂ O ₃ | 0.2186 | 0.1002 | 0.1181 |
| (2.8) W _N /Al ₂ O ₃ | 0.2552 | 0.2554 | 0.1504 |
| (3.5) W _N /Al ₂ O ₃ | 0.2629 | 0.2169 | 0.1167 |
| (1.4) W _W /Al ₂ O ₃ | 0.1414 | 0.1063 | 0.1068 |
| (2.8) W _N /Al ₂ O ₃ | 0.2156 | 0.2155 | 0.2251 |
| (4.2) W _N /Al ₂ O ₃ | 0.2652 | 0.3010 | 0.1856 |

En esta tabla se observa que no hay una tendencia clara del consumo de H_2 con la carga de W ó con las diferentes caracterizaciones. Para el TPR-S con una mezcla H_2S/H_2 al 15% se obtiene un mayor C_{12} a medida que se incrementa la carga de W, pero esto no sucede para las otras dos caracterizaciones. Esto puede ser debido a que el H_2 participa en la reducción de diferentes especies presentes en el catalizador como son: S adsorbido sobre los CUS, grupos S-H superficiales, WO_3 , WO_2 , y WS_2 y los cuales dependiendo del precursor o de la cantidad de W se encuentran presentes en diferentes proporciones como lo observamos en el análisis de los termogramas

3.3 RESULTADOS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA.

Las pruebas de actividad catalítica para la reacción de HDS de tiofeno fueron llevadas a cabo en un reactor diferencial a temperaturas constantes (300, 320, 340, 360, 380, 390 y 400°C) hasta alcanzar las condiciones de estado estacionario en la reacción. En la tabla 3.3.A se presenta la conversión total de tiofeno para las dos series de catalizadores la cual se midió por medio de un cromatograma

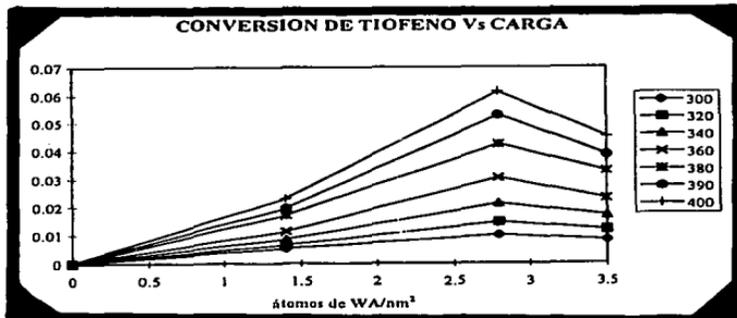
TABLA 3.3.A CONVERSIONES DE TIOFENO A CADA TEMPERATURA ESPECIFICA Y PARA CADA CATALIZADOR.

| Catalizador | Xtiofeno T=300°C | Xtiofeno T=320°C | Xtiofeno T=340°C | Xtiofeno T=360°C | Xtiofeno T=380°C | Xtiofeno T=390°C | Xtiofeno T=400°C |
|------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| (1.4) W_N/Al_2O_3 | 0.0053 | 0.0064 | 0.0086 | 0.0113 | 0.0170 | 0.0194 | 0.0228 |
| (2.8) W_N/Al_2O_3 | 0.0099 | 0.0145 | 0.0211 | 0.0302 | 0.0423 | 0.0527 | 0.0612 |
| (3.5) W_N/Al_2O_3 | 0.0082 | 0.0119 | 0.0169 | 0.0228 | 0.0327 | 0.0385 | 0.0450 |
| (1.4) W_M/Al_2O_3 | 0.0050 | 0.0060 | 0.0100 | 0.0120 | 0.0150 | 0.0170 | 0.0200 |
| (2.8) W_M/Al_2O_3 | 0.0095 | 0.0140 | 0.0200 | 0.0270 | 0.0330 | 0.0350 | 0.0380 |
| (4.2) W_M/Al_2O_3 | 0.0090 | 0.0120 | 0.0180 | 0.0250 | 0.0370 | 0.0460 | 0.0560 |

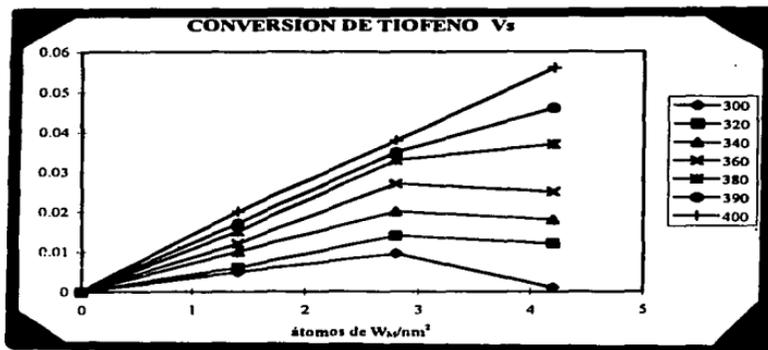
En la tabla 3.3.A observamos que en la primera serie que corresponden a catalizadores preparados a partir de ácido tungstico; el que presenta mayor conversión de tiofeno en todas las temperaturas es el de carga intermedia esto es, para un catalizador con carga de 2.8 átomos de W/nm^2 . Lo anterior se repite si observamos la serie preparada a partir de metatungstato de amonio que para un catalizador con carga de 2.8 átomos de W/nm^2 la conversión aumenta comparada con los otros dos catalizadores.

Todo lo anterior lo podemos resumir que para la serie de W_n /alúmina existe un máximo en cuanto a la conversión de tiofeno en una carga intermedia de la serie que en nuestro caso es de 2.8 átomos de W/nm^2 . Estos datos se presenta a continuación en las gráficas 3.3.A y 3.3.B:

GRÁFICA 3.3.A. CONVERSIÓN DE TIOFENO VS CARGA A TEMPERATURAS ESPECÍFICAS PARA CATALIZADORES W_n/Al_2O_3 .



GRÁFICA 3.3.B CONVERSIÓN DE TIOFENO V₂ CARGA A TEMPERATURAS ESPECÍFICAS PARA CATALIZADORES W_M/Al₂O₃



Además de las conversiones obtenidas, la columna cromatográfica permite la separación de todos los productos de reacción y por lo tanto pueden ser cuantificados. Estos resultados se presentan en las tablas: 3.3.C, 3.3.D, 3.3.E, 3.3.F, 3.3.G, 3.3.H.

TABLA 3.3.C MOLES DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS DURANTE LA REACCIÓN A DIFERENTES TEMPERATURAS PARA EL CATALIZADOR (1.4)W₄/Al₂O₃

| Temperatura (°C) | nanomoles de 1-buteno | nanomoles de butano | nanomoles del trans 2-buteno | nanomoles del cis 2- buteno |
|------------------|-----------------------|---------------------|------------------------------|-----------------------------|
| 300 | 0.0820 | 0.9127 | 0.0876 | 1.1766 |
| 320 | 0.1429 | 1.4801 | 0.1449 | 0.9702 |
| 340 | 0.2349 | 2.3420 | 0.2334 | 0.8782 |
| 360 | 0.3497 | 3.3581 | 0.3395 | 0.7940 |
| 380 | 0.5909 | 5.2698 | 0.5417 | 0.8708 |
| 390 | 0.6964 | 6.1240 | 0.6313 | 0.8563 |
| 400 | 0.8569 | 7.2677 | 0.7498 | 0.8597 |

TABLA 3.3.D MOLES DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS DURANTE LA REACCIÓN A DIFERENTES TEMPERATURAS PARA EL CATALIZADOR 2.8 W₄/Al₂O₃

| Temperatura (°C) | nanomoles de 1-buteno | nanomoles de butano | nanomoles del trans 2-buteno | nanomoles del cis 2- buteno |
|------------------|-----------------------|---------------------|------------------------------|-----------------------------|
| 300 | 0.0699 | 2.9003 | 0.7553 | 0.4990 |
| 320 | 0.1126 | 4.3682 | 1.0424 | 0.6964 |
| 340 | 0.1743 | 6.5337 | 1.3764 | 0.9395 |
| 360 | 0.0340 | 9.7794 | 1.8288 | 1.2682 |
| 380 | 0.0713 | 14.0923 | 2.2905 | 1.6060 |
| 390 | 0.1097 | 17.7834 | 2.6834 | 1.8913 |
| 400 | 0.1514 | 20.9720 | 2.9109 | 2.0627 |

TABLA 3.3.E MOLES DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS DURANTE LA REACCIÓN A DIFERENTES TEMPERATURAS PARA EL CATALIZADOR (3.5) W_A/Al_2O_3

| Temperatura (°C) | nanomoles de 1-buteno | nanomoles de butano | nanomoles del trans 2-buteno | nanomoles del cis 2- buteno |
|------------------|-----------------------|---------------------|------------------------------|-----------------------------|
| 300 | 0.1832 | 2.2943 | 0.2175 | 0.8057 |
| 320 | 0.2481 | 3.9690 | 0.2804 | 0.5751 |
| 340 | 0.4975 | 5.4859 | 0.5447 | 0.6885 |
| 360 | 0.7635 | 7.5282 | 0.7584 | 0.6871 |
| 380 | 1.2426 | 10.85082 | 1.10096 | 0.7430 |
| 390 | 1.5634 | 12.8058 | 1.3048 | 0.7712 |
| 400 | 1.9560 | 14.9414 | 1.5287 | 0.7766 |

TABLA 3.3.F MOLES DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS DURANTE LA REACCIÓN A DIFERENTES TEMPERATURAS PARA EL CATALIZADOR (1.4) W_M/Al_2O_3

| Temperatura (°C) | nanomoles de 1-buteno | nanomoles de butano | nanomoles del trans 2-buteno | nanomoles del cis 2- buteno |
|------------------|-----------------------|---------------------|------------------------------|-----------------------------|
| 300 | 0.0713 | 0.7679 | 0.0758 | 0.8958 |
| 320 | 0.1105 | 1.1453 | 0.4417 | 0.8024 |
| 340 | 0.2111 | 2.1384 | 0.2133 | 1.0590 |
| 360 | 0.2991 | 2.7102 | 0.2723 | 1.0646 |
| 380 | 0.4061 | 3.5335 | 0.3596 | 1.1335 |
| 390 | 0.4902 | 4.0792 | 0.4181 | 1.1696 |
| 400 | 0.5996 | 4.9080 | 0.5116 | 1.2245 |

TABLA 3.3.G MOLES DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS DURANTE LA REACCIÓN A DIFERENTES TEMPERATURAS PARA EL CATALIZADOR (2.8) W_M/Al_2O_3

| Temperatura (°C) | nanomoles de 1-buteno | nanomoles de butano | nanomoles del trans 2-buteno | nanomoles del cis 2- buteno |
|------------------|-----------------------|---------------------|------------------------------|-----------------------------|
| 300 | 0.2207 | 2.8889 | 0.2893 | 0.6489 |
| 320 | 0.3792 | 4.5210 | 0.4581 | 0.6070 |
| 340 | 0.6108 | 6.6460 | 0.6846 | 0.5804 |
| 360 | 0.9119 | 8.9793 | 0.9317 | 0.6816 |
| 380 | 1.2163 | 10.9014 | 1.1467 | 0.7968 |
| 390 | 1.3393 | 11.4856 | 1.2177 | 0.8708 |
| 400 | 1.5033 | 12.3939 | 1.3181 | 0.9763 |

TABLA 3.3.H MOLES DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS DURANTE LA REACCIÓN A DIFERENTES TEMPERATURAS PARA EL CATALIZADOR (4.2) W_M/Al_2O_3

| Temperatura (°C) | nanomoles de 1-buteno | nanomoles de butano | nanomoles del trans 2-buteno | nanomoles del cis 2- buteno |
|------------------|-----------------------|---------------------|------------------------------|-----------------------------|
| 300 | 0.2284 | 2.8431 | 0.2738 | 0.8730 |
| 320 | 0.0629 | 3.6297 | 0.8518 | 0.5686 |
| 340 | 0.1106 | 5.5621 | 1.1899 | 0.8070 |
| 360 | 0.1627 | 7.9319 | 1.5128 | 1.0450 |
| 380 | 0.0485 | 12.2501 | 2.0410 | 1.4258 |
| 390 | 0.0813 | 15.4768 | 2.3748 | 1.6675 |
| 400 | 0.1223 | 19.1260 | 2.7009 | 1.9122 |

De las tablas anteriores podemos decir que: conforme aumenta la temperatura aumentan las moles para cada producto dado que la conversión total se incrementa. También se observa una mayor cantidad de butano para ambas series.

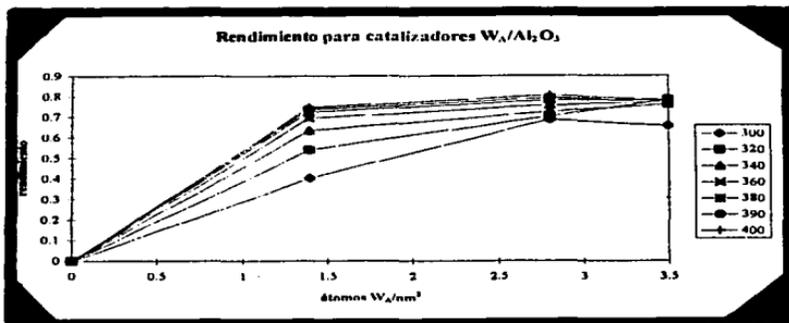
Por otra parte también se obtuvo la relación de butano entre la sumatoria de los productos (rendimiento a butano), a las diferentes temperaturas de trabajo y son los datos que se presentan en las tablas: 3.3 I, 3.3.K.

TABLA 3.3.I RENDIMIENTO A BUTANO PARA LA SERIE DE CATALIZADORES W_N/Al_2O_3 .

| Temperatura (°C) | Rendimiento de Butano / Σ productos 1.4 W_N/Al_2O_3 | Rendimiento de Butano / Σ productos 2.8 W_N/Al_2O_3 | Rendimiento de Butano / Σ productos 3.5 W_N/Al_2O_3 |
|------------------|---|---|---|
| 300 | 0.4040 | 0.6865 | 0.6553 |
| 320 | 0.5405 | 0.7023 | 0.7824 |
| 340 | 0.6349 | 0.7240 | 0.7601 |
| 360 | 0.6936 | 0.7574 | 0.7731 |
| 380 | 0.7245 | 0.7802 | 0.7785 |
| 390 | 0.7371 | 0.7915 | 0.7786 |
| 400 | 0.7466 | 0.8036 | 0.7780 |

De la tabla anterior se hace una gráfica para una mejor visualización, esta corresponde a la gráfica 3.3.J; en donde se puede ver más claramente lo que en la tabla se observa que la relación de butano/ Σ productos para la serie de W_A/Al_2O_3 va aumentando con respecto a la temperatura y con respecto a la carga del catalizador. Aunque llega a una relación máxima con el catalizador con carga de 2.8 y parcialmente para los datos estudiados decae.

GRÁFICA 3.3.J RENDIMIENTO A BUTANO PARA CATALIZADORES W_A/Al_2O_3 .



Resultados Experimentales

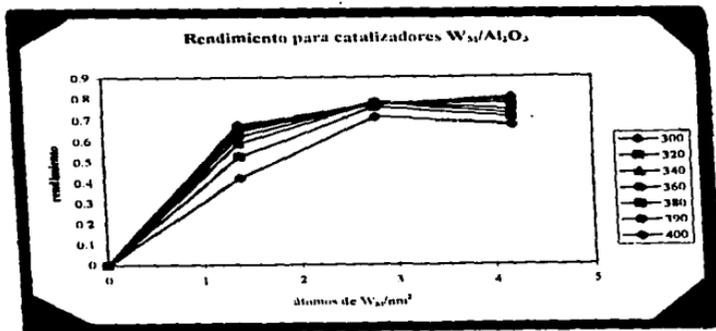
A continuación se hace presente el rendimiento a butano para la serie de catalizadores W_M/Al_2O_3 en la tabla: 3.3.K.

TABLA 3.3.K RENDIMIENTO A BUTANO PARA LA SERIE DE CATALIZADORES W_M/Al_2O_3 .

| Temperatura (°C) | Rendimiento de Butano / Σ productos $1.4 W_M/Al_2O_3$ | Rendimiento de Butano / Σ productos $2.8 W_M/Al_2O_3$ | Rendimiento de Butano / Σ productos $4.2 W_M/Al_2O_3$ |
|------------------|--|--|--|
| 300 | 0.4240 | 0.7136 | 0.6739 |
| 320 | 0.5270 | 0.7578 | 0.7098 |
| 340 | 0.5904 | 0.7798 | 0.7252 |
| 360 | 0.6235 | 0.7804 | 0.7446 |
| 380 | 0.6503 | 0.7757 | 0.7770 |
| 390 | 0.6625 | 0.7701 | 0.7896 |
| 400 | 0.6775 | 0.7654 | 0.8015 |

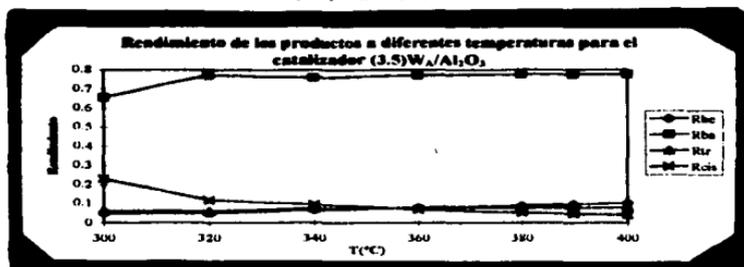
Al igual que para la serie de catalizadores W_M/Al_2O_3 se presenta a continuación una gráfica la cual expresa los datos de las tablas anteriores, esta grafica corresponde a la 3.3.L.

GRÁFICA 3.3.L RELACION DE BUTANO/ Σ PRODUCTOS PARA CATALIZADORES W_M/Al_2O_3 .

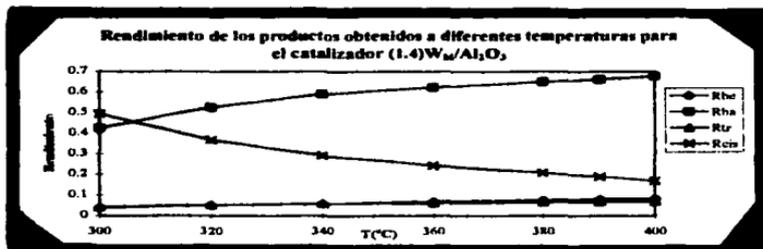


A continuación se presentan gráficas de la 3.3M a la 3.3P que corresponden al rendimiento de los productos durante toda la reacción:

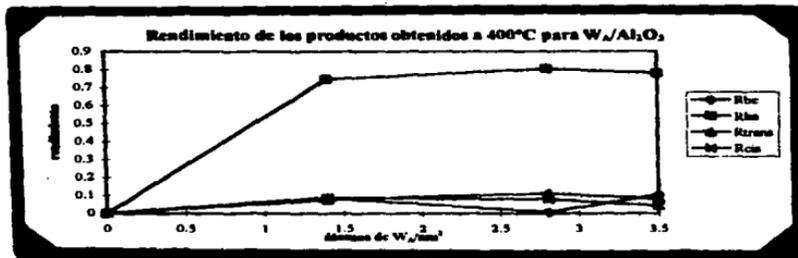
GRÁFICA 3.3.M RENDIMIENTO (SELECTIVIDAD) DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS A DIFERENTES TEMPERATURAS, PARA EL CATALIZADOR (3.5)W₄/Al₂O₃.



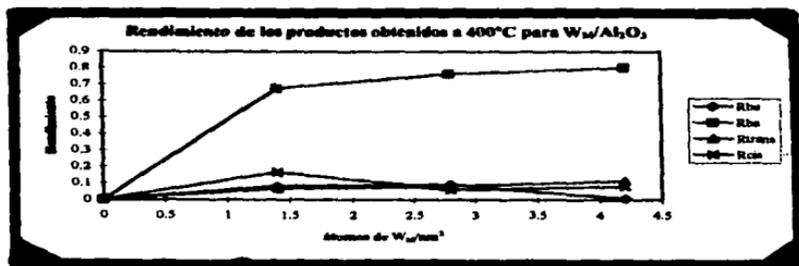
GRÁFICA 3.3.N RENDIMIENTO (SELECTIVIDAD) DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS A DIFERENTES TEMPERATURAS, PARA EL CATALIZADOR (1.4)W₄/Al₂O₃.



GRÁFICA 3.3.O RENDIMIENTO (SELECTIVIDAD) DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS A UNA TEMPERATURA DE 400° C. PARA LA SERIE DE CATALIZADORES W_A/Al_2O_3 .



GRÁFICA 3.3.P RENDIMIENTO (SELECTIVIDAD) DE LOS PRODUCTOS OBTENIDOS A UNA TEMPERATURA DE 400° C. PARA LA SERIE DE CATALIZADORES W_M/Al_2O_3 .



De las gráficas de rendimiento o selectividad se puede observar que para el n-butano existe un mayor rendimiento con respecto a los demás productos lo que muestra el poder hidrogenante del catalizador de W que permite llegar preferentemente al producto totalmente hidrogenado.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

Se prepararon dos series de catalizadores de W para Hidrotratamiento:

- Ambas series preparadas por el método de impregnación de poros.
- La primera serie, preparada a partir de ácido tungstico con diferentes cargas de W ($x=1.4, 2.8$ y 3.5 átomos de W/nm^2) sobre un soporte de Al_2O_3 , (x) W_A .
- La segunda serie, preparada a partir de metatungstato de amonio con diferentes cargas de W ($x=1.4, 2.8,$ y 4.2 átomos de W/nm^2) sobre un soporte de Al_2O_3 , serie (x) W_M .

Las dos series de catalizadores fueron caracterizadas por las siguientes técnicas: sulfuración a temperatura programada (TPS), reducción de sulfuros a temperatura programada (TPR-S) y prueba de actividad catalítica en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno.

Empezaremos por concluir las pruebas de sulfuración a temperatura programada:

En las series de TPS hasta $1000^\circ C$ encontramos lo siguiente: el consumo de H_2S se incrementa conforme vamos aumentando la carga de W en el catalizador y esto se cumple para ambas series. Además, conforme aumenta la cantidad de W en el catalizador la producción de H_2S disminuye y esto se cumple para ambas series. Esto puede ser debido a que el W que recubre la superficie del soporte, impide la adsorción de H_2S y por lo tanto, la producción de H_2S que se presenta es menor.

Para TPS hasta 400°C se observa el mismo comportamiento descrito anteriormente. Cuando comparamos ambas series de catalizadores sulfurados a condiciones distintas, tenemos: que los catalizadores sulfurados hasta 1000°C presentan consumos de H₂S mayores que los sulfurados a 400°C. El mismo comportamiento lo observamos para la producción de H₂S. Con lo cual obtenemos que los catalizadores no se sulfuran completamente, en las condiciones normales de sulfuración.

Si analizamos ahora los resultados de la prueba de reducción de sulfuros a temperatura programada, de la misma manera que en TPS, en TPR-S encontramos un comportamiento casi igual para los catalizadores de una misma serie y comportamientos similares para las dos series.

Se concluye que la reducción de sulfuros de catalizadores de W/Al₂O₃ ocurren a altas temperaturas (1000°C) debido a que el W es muy difícil para reducir.

Las primeras reducciones que se presentan a bajas temperaturas son debidas a S quimisorbido en la superficie del soporte catalítico.

Las especies que se reducen a temperaturas medias se deben a la reducción de grupos S-H y oxisulfuros O-S.

Las últimas especies se deben principalmente a la reducción del WS_2 , WO_3 , WO_2 aunque no se reducen totalmente a los $1000^\circ C$.

Si comparamos ambas series, los catalizadores con carga de 2.8 átomos de W presentan una mayor conversión de tiofeno, y el catalizador (2.8) W_M/Al_2O_3 presenta mayores conversiones de tiofeno que el catalizador W_M/Al_2O_3 .

Si hablamos de la rapidez de reacción decimos que esta va aumentando conforme aumenta la temperatura y aumenta uniformemente para cada carga de catalizador, y que igualmente presenta un máximo relativo con una carga de 2.8 átomos de W y con una carga mayor la rapidez de reacción decrece.

En relación al poder hidrogenante que presentan los catalizadores (rendimiento a butano) podemos decir que a mayor temperatura aumenta el poder hidrogenante del catalizador, y que para una misma serie, el poder hidrogenante tiene su máximo en catalizadores con carga de 2.8 átomos de W.

NOMENCLATURA

| | |
|-------------------------------------|---|
| TPRS | Sulfuración a temperatura programada. |
| TPR-S | Reducción de catalizadores sulfurados a temperatura programada. |
| HDT | Hidrotratamiento. |
| HDS | Hidrodesulfuración. |
| HDN | Hidrogenitrogenación. |
| HYD | Hidrogenación. |
| MTBE | Metilterbutil eter |
| ETBE | Etilterbutil eter |
| TCD | Detector de termo-conductividad. |
| MTA | Metatungstato de amonio. |
| W_A | Catalizador preparado a partir de ácido tungstico. |
| W_M | Catalizador preparado a partir de metatungstato de amonio. |
| TP | Temperatura programada. |
| UV | Ultra-violeta. |
| GST | Grado de sulfuración total. |
| β | Velocidad de calentamiento. |
| nm² | Nanómetro al cuadrado |
| H₂S_{EXP} | Acido sulfhídrico experimental. |
| H₂S_{TEO} | Acido sulfhídrico teórico. |
| C_{12s} | Consumo de ácido sulfhídrico. |

| | |
|---|---|
| P_{H_2S} | Producción de ácido sulfhídrico. |
| $A \cdot \text{cm}$ | Absorbancia * centímetro. |
| C_{H_2} | Consumo de hidrógeno. |
| X_{tiofeno} | Conversión de tiofeno. |
| $\Sigma \text{productos}$ | (2buteno + butano + (cis)2-buteno + (trans)2-buteno). |
| g/mol | gramo-mol. |
| P_{man} | Presión manométrica. |
| P_{atm} | Presión atmosférica. |
| P°_{tiof} | Presión parcial de tiofeno. |
| F_{AO} | Flujo de alimentación de tiofeno. |
| R_A | Rapidez de reacción. |
| X_A | Conversión de "A". |
| E_A | Energía de activación. |
| R | Constante de los gases. |

ANEXOS

En esta sección se presentan los cálculos de varios conceptos que se mencionan durante el desarrollo de este trabajo.

ANEXO I

Cálculos para la cantidad de solución impregnante de W.

A) Cuando el precursor es Ácido Tungstico (H_2WO_4)

A continuación se presenta el cálculo de la cantidad de W necesaria para preparar un catalizador con una carga de 2.8 átomos de W/nm² sobre una alúmina con un área superficial de 191 m²/g y con un volumen de poro de 1.4 cm³/g.

Todo lo anterior se refiere a la cantidad de solución impregnante necesaria para 5 g del soporte, que en este trabajo fue lo que se preparó.

Peso molecular del (H_2WO_4) = 249.85 g/mol

$$(2.8 \text{ átomos W/nm}^2) \cdot (1 \text{ nm}^2 / 1 \times 10^{-9} \text{ m}) = 2.8 \times 10^{18} \text{ átomos W/m}^2$$

$$(2.8 \times 10^{18} \text{ átomos W/m}^2) \cdot (1 \text{ molécula } H_2WO_4 / 1 \text{ átomo de W}) \cdot (1 \text{ mol } H_2WO_4 / 6.023 \times 10^{23} \text{ moléculas}) \cdot (249.85 \text{ g } H_2WO_4 / 1 \text{ mol}) = 1.1615 \times 10^{-3} \text{ g } H_2WO_4 / \text{m}^2$$

$$\text{Volumen de Impregnación } (1.4 \text{ cm}^3 / \text{g}) (5 \text{ g}) = 7 \text{ cm}^3$$

$$(1.161 \times 10^{-3} \text{ g } H_2WO_4 / \text{m}^2) \cdot (191 \text{ m}^2 / \text{g}) \cdot (5 \text{ g}) = 1.109 \text{ g } H_2WO_4 = 4.439 \times 10^{-3} \text{ moles } H_2WO_4$$

$$(1.109 \text{ g H}_2\text{WO}_4 / 7 \text{ cm}^3) (5 \text{ cm}^3) = 0.7923 \text{ g H}_2\text{WO}_4 / \text{cm}^3$$

Se requieren 0.7923 g de H_2WO_4 para preparar 5 cm^3 , una carga promedio de 2.8 átomos de W/nm^2 .

B) Para el precursor de Metatungstato de Amonio ($\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$)

Es el mismo procedimiento.

ANEXO II

Cálculo de la Energía de Activación.

Laboramos con un reactor diferencial, esto es debido a que trabaja a bajas conversiones, en el cual el balance de materia es:

$$R_A = (F_{AD} / W) * X_A$$

- en donde: R_A = Rapidez de reacción (gmol tiofeno / g de catalizador * s)
 F_{AD} = rapidez de alimentación de tiofeno (gmol/s)
 X_A = Conversión de tiofeno a la salida del reactor.
 W = masa del catalizador (g)

F_{AD} se calcula a partir de: $F_{AD} = Q * C_{AD}$, donde Q es el flujo volumétrico de la mezcla reactiva en ml/s, y C_{AD} es la concentración del flujo de alimentación de tiofeno.

La fracción mol de tiofeno (Y_A) se puede calcular de la siguiente manera:

$$Y_A = \frac{P^{\circ} \text{ tiofeno}}{P^{\circ} \text{ total}} = \frac{P^{\circ} \text{ tiofeno}}{P_{\text{MAN}} + P_{\text{atm}}}$$

Como se menciona en la descripción del equipo, los saturadores de tiofeno se encuentran sumergidos en un baño de hielo, en el cual se mantiene al tiofeno a una temperatura de 2°C.

Con la ecuación de Antoine a esta temperatura se calcula la presión de vapor del tiofeno, el cual da un valor de 21.91 mm Hg.

Sustituyendo este valor en la ecuación obtenemos:

$$Y_A = \frac{21.92}{P_{\text{MAN}} + 585}$$

Donde el flujo de alimentación de tiofeno (F_{AD}) es igual a:

$$F_{AD} = 4.261 \text{ E-7 g/mol de tiofeno / segundo}$$

Sustituyendo el valor de F_{AD} en la ecuación de balance de materia, obtenemos la constante de la rapidez de reacción:

$$R_A = 4.261\text{E-7} \cdot (X_A / W)$$

Por lo que resulta sencillo calcular la constante de velocidad de reacción, ya que solo se necesita conocer los valores de X_A y W .

Se hace una gráfica de conversión de tiofeno contra tiempo; y de esta gráfica se ve la conversión de tiofeno a cada temperatura.

En la tabla II.i se presentan los datos que obtuvimos para el catalizador analizado y podemos mencionar lo siguiente: que la conversión de tiofeno aumenta con respecto a la temperatura. Obtuvimos su rapidez de reacción y la correlacionamos con el inverso de la temperatura.

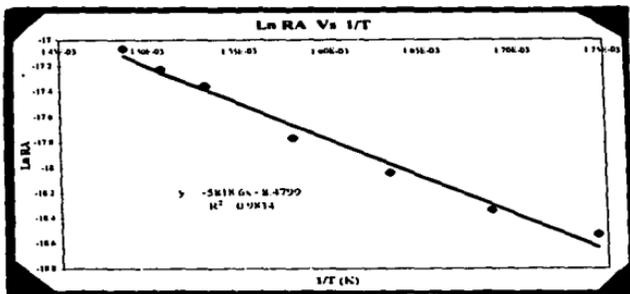
TABLA II.1 Datos obtenidos para el catalizador 1.4 W_A/Al₂O₃

| Temperatura (°C) | Convers. tiofeno | R _A (gmol tiof / g catalizador * s) | Ln R _A | 1/T (K) |
|------------------|------------------|--|-------------------|--------------|
| 300 | 0.00530176 | 8.9751862E-9 | -18.528802 | 1.744744E-3 |
| 320 | 0.00642662 | 1.0879516E-8 | -18.336384 | 1.6859142E-3 |
| 340 | 0.00865684 | 1.4654996E-8 | -18.038485 | 1.6309223E-3 |
| 360 | 0.0113623 | 1.9235105E-8 | -17.766529 | 1.5794046E-3 |
| 380 | 0.0170698 | 2.8897266E-8 | -17.359519 | 1.5310419E-3 |
| 390 | 0.0194984 | 3.3008614E-8 | -17.226497 | 1.5079545E-3 |
| 400 | 0.0228453 | 3.8674542E-8 | -17.068084 | 1.485553E-3 |

Con los datos anteriores se grafica Ln R_A contra 1/T, y por medio de ésta gráfica obtenemos una ecuación a la cual corresponde la siguiente pendiente: m = -5821, con una correlación de 0.9836.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

GRAFICA II.1 Ln RA Vs 1/T



Teniendo ya la pendiente se multiplica por la constante de los gases $R=Kcal/mol\ K$, para entonces poder obtener el valor de la energía de activación (E_A). De lo antes mencionado tenemos que:

$$E_A = (5821) \cdot (0.001987\ Kcal/mol\ ^\circ K) = 11.5663\ Kcal/mol$$

A continuación se presenta en la tabla II.ii los valores de Energías de Activación obtenidos.

TABLA II.ii ENERGÍAS DE ACTIVACIÓN.

| Catalizador | Energía de Activación (Kcal/mol) |
|---------------------|-------------------------------------|
| (1.4) W_2/Al_2O_3 | 11.5 |
| (2.8) W_2/Al_2O_3 | 14.0 |
| (3.5) W_2/Al_2O_3 | 13.0 |
| (1.4) W_3/Al_2O_3 | 10.7 |
| (2.8) W_3/Al_2O_3 | 10.6 |
| (4.2) W_3/Al_2O_3 | 13.6 |

Estos resultados nos muestran que no existen problemas difusionales de Transporte de materia sobre la rapidez ó velocidad de reacción.

ANEXO III**Cálculo del Grado de Sulfuración Total (% GST)**

Ejemplo para el catalizador $W_A(1.4)/Al_2O_3$ con mezcla de H_2S al 5%.

1) Del termograma de TPR-S obtenido, recortar el área bajo la curva para la señal de UV y pesarla. Sacar un recorte de un cuadrado que servirá como peso de referencia.

0.2

5 cm $W_{referencia} = 0.2381$ g que son $1 \text{ cm}^2 \cdot A$
donde W es el peso de la referencia

0.2381 g corresponden a $1 \text{ cm}^2 \cdot A$

0.2356 g a ¿cuantos $\text{cm}^2 \cdot A$ corresponden? $a = 0.9895 \text{ cm}^2 \cdot A$

2) Cálculo de A. $A = a / v$; donde v = velocidad de carta

A = absorbancia

a = area bajo la curva del termograma

$$A = 0.9898 \text{ cm} / (12 \text{ cm/hr}) = 0.08245 \text{ hr}$$

3) Cálculo de Y. (A partir de una curva de calibración):

donde Y = fracción mol de H_2S

$$Y = (0.012 * e^{(1.8868 * A)})$$

$$Y = (0.012 * e^{(1.8868 * 0.08245)})$$

$$Y = 0.0014019 \text{ hr}$$

4) Cálculo de F_M . $F_M = ((P * F_V) / (R * T))$

donde:

F_M = flujo molar usado en cada prueba en mmoles/hr.

P = presión en atm

F_V = flujo volumétrico en cm^3/min

R = constante de los gases en $(\text{cm}_3 \cdot \text{atm}) / (\text{mmol K})$

T = temperatura en K

$$F_M = ((0.7697 \text{ atm} \cdot 10 \text{ cm}^3/\text{min}) / (0.0825 \text{ cm}^3 \cdot \text{atm}/\text{mmol} \cdot \text{K})(293.15 \text{ K}))$$

$$F_M = (0.32 \text{ mmol}/\text{min}) (60 \text{ min}/\text{hr})$$

$$F_M = 19.20 \text{ mmol}/\text{hora}$$

5) Cálculo de $\eta_{\text{H}_2\text{S}}$

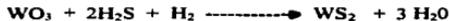
donde $\eta_{\text{H}_2\text{S}}$ = es el número de moles de H_2S .

$$\eta_{\text{H}_2\text{S}} = Y_M \cdot F_M$$

$$\eta_{\text{H}_2\text{S}} = (0.0014019 \text{ hr}) \cdot (19.20 \text{ mmol}/\text{hr})$$

$$\eta_{\text{H}_2\text{S}} = 0.0269166 \text{ mmol de H}_2\text{S}$$

6) Para sacar el GST (Grado de sulfuración total):



Peso molecular del W = 183.85 mg/mmol

$$C_{\text{H}_2\text{S}} \text{ EXPERIMENTAL} = \eta_{\text{H}_2\text{S}} = 0.0269166 \text{ mmol de H}_2\text{S}$$

$$W_{\text{catalizador}} = 0.25000 \text{ gramos} = 250 \text{ mg}$$

1 mg de W corresponde a 1 mmol de W

$$2.5 \text{ mg de W a } \zeta \text{ cuantas mmol de W corresponden? } x = 0.013598 \text{ mmol W}$$

De la reacción:

1 mmol W corresponden a 2 $\text{mmol de H}_2\text{S}$

$$0.013598 \text{ mmol de W a } \zeta \text{ cuantas mmol de H}_2\text{S corresponden? } x = 0.027196 \text{ mmol H}_2\text{S}$$

Lo que se obtiene anteriormente es el consumo de $\text{H}_2\text{S}_{\text{TEORICO}}$.

Por último para obtener el (%) GST= $((C_{H_2S\ EXP} / C_{H_2S\ TEOR}) * 100$

$$(\% \text{ GST} = ((0.0269166 \text{ mmol de H}_2\text{S}) / (0.027196 \text{ mmol de H}_2\text{S})) * 100$$

$$(\% \text{ GST} = 70.6929 \%$$

Este número corresponde al porcentaje, esto es el grado de sulfuración total del catalizador.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA**1. NUEVOS DESAFIOS TÉCNICOS Y RECIENTES AVANCES EN LA CATALISIS DE HIDROTRATAMIENTO.**

Bernard Delmon.

Actas del XII Iberoamericano de Catálisis (I), pp 1-25. Segovia España, 1992.

2. CHEMICAL TECHNOLOGY OF PETROLEUM.

W.A. Gruse and D.R. Stevens

3ª edición, pp 117-121, 306-309

McGraw-Hill Book Company, New York, 1960.

3. A TEMPERATURE-PROGRAMMED SULFIDING STUDY OF NiO-WO₃/Al₂O₃ CATALYSTS.

B. Scheffer, P.J. Mangnus, and J.A. Moulijn.

Journal of Catalysis, Vol. 121, pp 18-30 (1990).

4. TITANIA-MODIFIED HYDRODESULPHURIZATION CATALYST.I. Effect of preparation techniques on morphology and properties of TiO₂-Al₂O₃ carrier.

Applied Catalysis

Wei Zhaobin, Xin, Guo Xiesian, Delmon y Grange.

Vol. 63, pp 305-317, 1990

5. TITANIA-MODIFIED HYDRODESULPHURIZATION CATALYST.

II. Dispersion state and catalytic activity of molybdena supported on Titania-alumina carrier.

Applied Catalysis

Wei Zhaobin, Xin, Guo mXiexan

Vol. 75, pp 179-191, 1991.

**6. CARACTERIZACION DE CATALIZADORES DE W PARA
HIDROTRATAMIENTO. EFECTO DEL METODO DE PREPARACION.**

L. Cedeño, M. Piña, R. Cuevas, P. Castillo, J. Ramirez.

Avances en Ingeniería Química, 1995.

pp 25-28, vol. 5, No. 1

7. CARACTERIZACION DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS.

Lemaitre J.L.

McGraw-Hill, México 1985.

**8. TEMPERATURE - PROGRAMMED REDUCTION OF OXIDIC AND
SULFIDIC ALUMINA-SUPPORTED NiO, WO₃ AND NiO-WO₃
CATALYSTS.**

P.J. Mangnus, A. Bos, and J.A. Moulijn.

Journal of catalysis, Vol. 146, pp 437-448, 1994.

9. TEMPERATURE-PROGRAMMED METHODS.

Jacques L. Lemaitre

Université Cathlique de Louvain, Louvain-la-Nueve, Belgium.

Caracterización en Catalizadores Heterogéneos. Mc Graw Hill 1985.

**10. EFECTO SUPERFICIAL DEL PROMOTOR BORO EN
CATALIZADORES DE Mo Y CoMo.**

Cedeño C.L., Castillo P., Cuevas G.R. y Ramirez S.J.

Avances en Ingeniería Química, pp 47-50, (1994).

11. INFLUENCIA DE LA PREPARACION SOBRE LOS PERFILES TPR Y ACTIVIDAD PARA HDS DE CATALIZADORES $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Lopez Cordero, J. Lázaro, Fierro.

Centro de investigaciones químicas, La Habana Cuba.

Instituto de catálisis y petroquímica, CSIC, Madrid, España.

XI Simp. Iberoamericano Cat. Guanajuato, Mex. Junio (1988).

12. A TEMPERATURE-PROGRAMMED REDUCTION STUDY OF SULFIDED $\text{Co-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ HYDRODESULFURIZATION, CATALYSTS.

B. Scheffer, N.J.J. Dekker, Mangus, Moulijn.

Journal of Catalysis, Vol. 121, pp 31-46, 1990.

13. BASES PARA LA PREPARACION Y EMPLEO DE CATALIZADORES SOLIDOS.

Jean Miquel, Hernández Luna M., Herce Vigil J. Luis.

U.N.A.M., Facultad de Química, México 1983.

14. A TEMPERATURE-PROGRAMMED REDUCTION STUDY OF $\text{NiO-WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ HDS CATALYSTS.

Arnoldy, P., Van Den Heijkant, J.A.M., De Bok, G.D., and Moulijn, J.A.

Journal of Catalysis, vol. 92, pp 35-55, (1985).

15. TEMPERATURE-PROGRAMMED SULFIDING OF $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ CATALYSTS.

Arnoldy, J.A.M. Van den Heijkant, G.D. de Bok and Moulijn.

Journal of Catalysis Vol. 92, pp 35-55, 1985.