

122
2ef.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**ESTUDIO DEL GRADO DE SULFURACION-
ACTIVACION DE CATALIZADORES DE Mo y NiMo
SOPORTADOS SOBRE Al₂O₃ y TiO₂**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
LUIS CARLOS ORDOÑEZ LOPEZ**

ASESOR: M.C. LUIS CEDENO CAERO.



MEXICO, D. F.



260036
1998.

**EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA**

**TESIS CON
FALLA DE CRICEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente	CETINA ROSADO RAUL
Vocal	RAMÍREZ SOLIS JORGE
Secretario	CEDEÑO CAERO LUIS
1er. suplente	CUEVAS GARCÍA ROGELIO
2do. suplente	KLIMOVA BERESTNEVA TATIANA EUGENIUVE

Sitio donde se desarrolló el tema:

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

Asesor del Tema:



M.C. Luis Cedeño Caero.

Sustentante:



Ordóñez López Luis Carlos

AGRADECIMIENTOS

Al **M. C. Luis Cedeño Caero** por su apoyo tanto profesional como personal para poder elaborar esta tesis.

Al equipo de trabajo de la UNICAT: **Dr Jorge Ramírez Solís, Dra Tatiana Klimova, I. Q. Perla Castillo, M. C. Rogelio Cuevas** , por compartir con cada uno de los estudiantes que ingresan a él, sus conocimientos y su tiempo.

A la **LQ. Marcela Piña Sandoval** y al **LQ. Marco Antonio Castillo** así como a todos los estudiantes de la UNICAT por sus asesorías y su apoyo personal.

Al proyecto **PEMEX-Refinación** por el apoyo para la realización de éste trabajo.

Al convenio **UNAM-PEMEX-IMP** por el apoyo económico.

ÍNDICE

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades.	1
1.2 Catalizadores usados en HDT.	2
1.3 Caracterización de catalizadores por medio de técnicas termoanalíticas.	3
1.4 Objetivos generales.	5

CAPÍTULO II

TRABAJO EXPERIMENTAL

2.1 Preparación de catalizadores.	6
2.1.1 Catalizadores de Mo.	6
2.1.2 Catalizadores de NiMo.	7
2.1.3 Extracción con agua.	7
2.2 Actividad catalítica.	9
2.2.1 Equipo utilizado.	9
2.2.2 Activación de los catalizadores.	11
2.2.3 Pruebas de actividad.	11
2.3 Pruebas de temperatura programada.	13
2.3.1 Sulfuración a temperatura programada (TPS).	15
2.3.2 Reducción de sulfuros a temperatura programada (TPR-S).	16
2.3.3 Reducción a temperatura programada (TPR).	17

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

3.1 Sulfuración a temperatura programada (TPS).	19
---	----

3.1.1 TPS realizados con una mezcla de sulfuración (MS) del 5% y una temperatura de sulfuración (TS) de 400 °C.	20
3.1.2 TPS realizados con una mezcla de sulfuración (MS) del 15% y una temperatura de sulfuración (TS) de 400 °C.	26
3.1.3 TPS realizados con una mezcla de sulfuración (MS) del 5% y una temperatura de sulfuración (TS) de 350 y de 250 °C.	29
3.2 Pruebas de actividad.	30
3.3 Reducción a temperatura programada de los catalizadores sulfurados (TPR-S).	34
3.3.1 TPR-S de los catalizadores provenientes de TPS (MS de 5% de H ₂ S y una TS de 400 °C).	34
3.3.2 TPR-S de los catalizadores provenientes de TPS (MS de 15% de H ₂ S y una TS de 400 °C).	41
3.3.3 TPR-S de los catalizadores provenientes de TPS (MS de 5% de H ₂ S y una TS de 350 °C).	43
3.3.4 TPR-S de los catalizadores provenientes de TPS (MS de 5% de H ₂ S y una TS de 250 °C).	46
3.3.5 TPR-S de los catalizadores provenientes de las pruebas de actividad catalítica.	48
3.4 Reducción a temperatura programada.	53
3.5 Discusión general.	57
CONCLUSIONES.	60
BIBLIOGRAFÍA	62
APÉNDICE A	
Cálculo para la preparación de catalizadores	1-A

APÉNDICE B

Determinación del consumo y producción de H_2S para TPS y TPR-S. 1-B

APÉNDICE C

Determinación del consumo de H_2 . 1-C

APÉNDICE D

Actividad catalítica específica. 1-D

APÉNDICE E

Cálculo de la energía de activación. 1-E

APÉNDICE F

Cálculo de la actividad intrínseca. 1-F

ANEXO I.

1-I

ANEXO II.

1-II

ANEXO III.

1-III

ANEXO IV.

1-IV

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

Este capítulo tiene como finalidad dar un panorama general acerca de las técnicas de caracterización termoanalíticas, como lo son la TPS, TPR y TPR-S, así como de pruebas de actividad catalítica. Además de la importancia que tienen los procesos de hidrotreatmento hoy en día.

1.1 GENERALIDADES

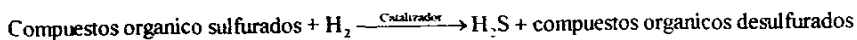
De acuerdo a las exigencias por disminuir el deterioro del medio ambiente, la industria del petróleo se enfrenta al reto de disminuir el contenido de azufre, nitrógeno, aromáticos y metales pesados del petróleo y sus derivados. Los procesos enfocados a eliminar estos componentes indeseados, son denominados procesos de hidrotratamiento (HDT), los cuales reciben distintos nombres según sea la reacción empleada para eliminar al componente no deseado.

PROCESO	ABREVIATURA	COMPONENTE A ELIMINAR
Hidrodesulfuración	HDS	Azufre
Hidrodesnitrogenación	HDN	Nitrógeno
Hidrodemetalización	HDM	Metales (V, Ni, etc.)
Hidrodesoxigenación	HDO	Oxígeno
Hidrogenación	HYD	Aromáticos, olefinas

Tabla 1.1 Procesos de hidrotratamiento.

El proceso de HDS es aquél en que se remueve el azufre del petróleo y sus derivados, por la conversión de éste a H_2S (el cual es enviado a la planta productora de azufre) e hidrocarburos.

Las reacciones de HDS son aquellas que siguen la siguiente forma:



Con la eliminación de azufre se logra:

- Reducción de las emanaciones de SO_2 a la atmósfera, por la ignición de combustibles fósiles, atenuando así a las lluvias ácidas.
- Productos de olor aceptable.

- En el gas. se evita la formación de productos sulfurados durante las operaciones de craqueo. e imparte estabilidad y adecuadas características para su uso como combustible.

El catalizador toma un papel fundamental en el proceso de HDS. ya que afecta el comportamiento de la rapidez de la reacción. además de que favorece la selectividad hacia un producto específico. Es por esto. que se hace necesario el estudio de nuevos catalizadores para poder hacer más eficiente los proceso de HDT.

Algunos de los métodos que se utilizan para la caracterización de los catalizadores son los métodos de temperatura programada. Estas técnicas son económicas y sencillas. ya que con el mismo equipo se puede hacer una sulfuración (TPS), reducción de óxidos (TPR) o reducción de sulfuros a temperatura programada (TPR-S).

El petróleo contiene azufre elemental así como distintos compuestos organosulfurados. entre los cuales se encuentran los tioles, disulfuros. sulfuros, tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos. etc. Pero no todos presentan la misma reactividad. El tiofeno, por ejemplo, es un compuesto poco reactivo. por lo que muy a menudo es empleada su HDS como reacción prueba de actividad catalítica de los catalizadores.

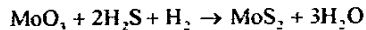
1.2 CATALIZADORES USADOS EN HDT

Los catalizadores de hidrotratamiento fueron desarrollados en Alemania a principios de siglo para licuar la hulla. Actualmente. el aumento en las necesidades de ahorro de energía, así como las limitaciones impuestas a los combustibles por ser menos agresivos al medio ambiente, han dado un gran auge a los procesos de hidrotratamiento y a la mejora de los catalizadores que participan en ellos.

Los catalizadores más empleados en los proceso de HDT. son preparados con un metal base de la familia VI B (Mo o W). acompañados por un promotor de la familia VIII (Ni o Co).

De tal manera, las parejas metal promotor - metal base utilizadas son: CoMo, NiMo y NiW siendo el soporte tradicional la γ -alúmina (γ -Al₂O₃).

Los precursores de los catalizadores (que es la forma en que se manejan comercialmente) son los óxidos. Estos se sulfuran "in situ" dentro del reactor, obteniéndose así los catalizadores en su fase activa (forma sulfurada). Por ejemplo, para MoO₃, la reacción de sulfuración es la siguiente:



Recientemente la titania (TiO₂) ha atraído la atención como soporte, debido a que los catalizadores soportados en TiO₂ presentan una actividad superior a los soportados en alúmina. Sin embargo la titania tiene dos desventajas, una es que su área específica es pequeña, usualmente de 10 a 50 m²/g y preparada por métodos especiales sólo puede crecer algunas decenas de m²/g; la otra desventaja es su poca resistencia mecánica la cual es cinco veces menor comparada con la de γ -Al₂O₃.

Claramente, la γ -Al₂O₃ y la TiO₂, tienen ventajas y desventajas como soportes. Muchos estudios^(1,3) han enfocado sus esfuerzos en combinar las propiedades de ambos soportes, por ejemplo haciendo un recubrimiento de TiO₂ a la γ -Al₂O₃.

1.3 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES POR MEDIO DE TÉCNICAS TERMOANALÍTICAS

La idea básica de las técnicas termoanalíticas es el monitorear la superficie de reacción del catalizador o del seno del fluido en un medio heterogéneo gas-sólido o sólido-gas, por medio de un análisis continuo de la fase gaseosa a través de un detector (termoconductividad, espectrofotómetro, etc.), dentro de un perfil de temperaturas lineal, controlado y constante.

Generalmente estas técnicas son aplicadas en catálisis heterogénea, en donde es imprescindible controlar factores como son la cantidad de muestra, tratamientos de limpieza, grado de oxidación, flujo del gas efuente, rapidez de calentamiento, problemas de transferencia de calor y de masa a través del catalizador o en la interfase.

Dentro de estas técnicas se encuentran: la reducción a temperatura programada (TPR), sulfuración a temperatura programada (TPS) y de reducción de sulfuros a temperatura programada (TPR-S), entre otras.

La técnica TPR necesita que la muestra de catalizador se encuentre limpia y completamente oxidada. Para su consiguiente reducción se le hace pasar una corriente de una mezcla reductora (H_2/Ar) sobre su superficie. Paralelamente se incrementa la temperatura del medio a una velocidad constante, controlada y gradual.

La TPS ha sido utilizada para estudiar la sulfuración de los catalizadores, ya que proporciona información de la sulfuración de especies diferentes, y con esto es más representativo que los procedimientos de sulfuración isotérmica.

Arnoldy⁽⁶⁾ hizo estudios de TPS a catalizadores de Mo/Al_2O_3 y pudo notar en los perfiles las siguientes regiones: primero una pequeña evolución de producción de H_2S (desorción de H_2S), seguida de una región de consumo de H_2S (320 - 450 K). Luego aparece una zona de producción de H_2S (400 - 500 K) y por último una región de consumo de H_2S (arriba de 500 K). En estos estudios se menciona que la forma del perfil se ve afectada por el pretratamiento o limpieza que se le realiza previamente a la muestra, el tamaño de la muestra utilizado y en menor grado, por el programa de calentamiento seguido.

En la técnica TPR-S, se somete a la fase activa del catalizador (sulfuro del metal soportado) a una elevación de temperatura programada, mientras una cantidad de gas reductor (H_2/Ar) está pasando a lo largo de éste. La rapidez de reducción es continuamente monitoreada por análisis de la corriente gaseosa a la salida del reactor⁽⁹⁾.

1.4 OBJETIVOS GENERALES

Comparar el grado de sulfuración-activación de catalizadores de Mo y NiMo soportados en alúmina o en titania, por las técnicas de sulfuración a temperatura programada (TPS) y de reducción de catalizadores sulfurados a temperatura programada (TPR-S).

Estudiar la distribución de especies presentes en los catalizadores durante el proceso de activación, después de ser sometidos a TPS y después de las pruebas de actividad catalítica en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno.

CAPÍTULO II

TRABAJO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe la forma en que se realizó las distintas series de catalizadores, las técnicas experimentales utilizadas para su caracterización y las pruebas de actividad catalítica.

2.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

2.1.1 CATALIZADORES DE Mo

El Método utilizado para la preparación de los catalizadores de Mo fue el de impregnación en seco⁽¹⁻⁴⁾. Este consiste en añadir un volumen de solución impregnante igual al volumen de poros del soporte empleado multiplicado por la cantidad de catalizador requerida. Los soportes utilizados fueron γ -Al₂O₃ Gilder (área específica: 188 m²/g y un volumen de poro: 0.7 cm³/g) y TiO₂ DT51 R. Prône Poulenc (área específica: 90 m²/g y un volumen de poro: 0.5 cm³/g). Esquemáticamente el método para la preparación de la serie Mo(x)/ γ -Al₂O₃ y Mo(x)/TiO₂, con diferentes cargas (x=1.4, 2.8 y 4.2 átomos de Mo/nm²) se muestra en la siguiente figura (ver cálculos en el apéndice A):

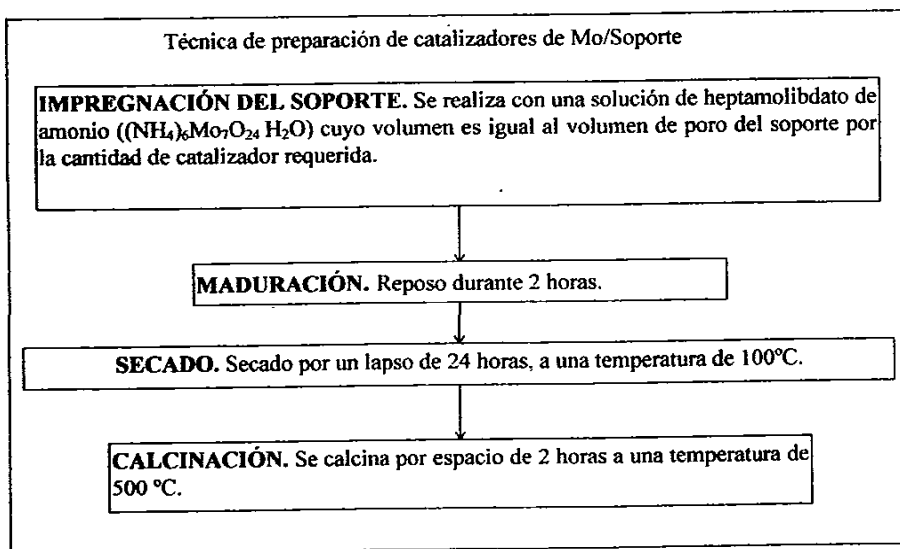


Figura 2.1.1. Pasos del método de impregnación en seco.

2.1.2 CATALIZADORES DE NiMo

Los catalizadores Ni(R)Mo. se prepararon a partir del catalizador Mo(2.8)/ γ -Al₂O₃ ó Mo(2.8)/TiO₂, por medio del método de impregnación sucesiva. el cual sigue los mismos pasos de la figura 2.1.1.1. Con soluciones de Ni(NO₃)₂ · 6H₂O. cuya concentración se calculó tomando la relación $R=(Ni/(Ni+Mo))= 0.15$ y 0.30 (ver cálculos en el apéndice A).

2.1.3 EXTRACCIÓN CON AGUA

La extracción, o lavado fue aplicada sólo a los catalizadores Mo(4.2)/ γ -Al₂O₃ y Ni(0.3)Mo(2.8)/ γ -Al₂O₃. Se siguió el siguiente procedimiento:

- Agitación por 24 horas de los catalizadores inmersos en agua.
- Filtrado de la solución anterior y obtención de los precipitados correspondientes.
- Secado de los precipitados por un lapso de 24 horas a una temperatura de 100°C.

Todos los catalizadores fueron molidos y tamizados en malla 100-150.

En la tabla 2, se presentan los soportes utilizados, así como los distintos catalizadores preparados, ordenados en distintas series:

Serie	Muestra	Carga de Mo (átomos/nm ²)	Ni/(Ni+Mo)
Soportes			
(S)	γ -Al ₂ O ₃	-	-
	TiO ₂	-	-
Catalizadores soportados en γ-Al₂O₃			
(Mo/Al)	Mo(1.4)/ γ -Al ₂ O ₃	1.4	-
	Mo(2.8)/ γ -Al ₂ O ₃	2.8	-
	Mo(4.2)/ γ -Al ₂ O ₃	4.2	-
(NiMo/Al)	Ni(0.15)Mo/ γ -Al ₂ O ₃	2.8	0.15
	Ni(0.30)Mo/ γ -Al ₂ O ₃	2.8	0.30
Catalizadores soportados en TiO₂			
(Mo/Ti)	Mo(1.4)/TiO ₂	1.4	-
	Mo(2.8)/TiO ₂	2.8	-
	Mo(4.2)/TiO ₂	4.2	-
(NiMo/Ti)	Ni(0.15)Mo/TiO ₂	2.8	0.15
	Ni(0.30)Mo/TiO ₂	2.8	0.30
Catalizadores lavados con agua por 24 horas			
(L-24)	Mo(4.2)/ γ -Al ₂ O ₃	4.2	-
	Ni(0.30)Mo/ γ -Al ₂ O ₃	2.8	0.30

Tabla 2.1. Series de catalizadores y soportes.

2.2 ACTIVIDAD CATALÍTICA

La reacción prueba que se utiliza para la medición de la actividad de los catalizadores preparados, es hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno. La reacción que se lleva a cabo es la que se presenta en la siguiente figura siguiente:

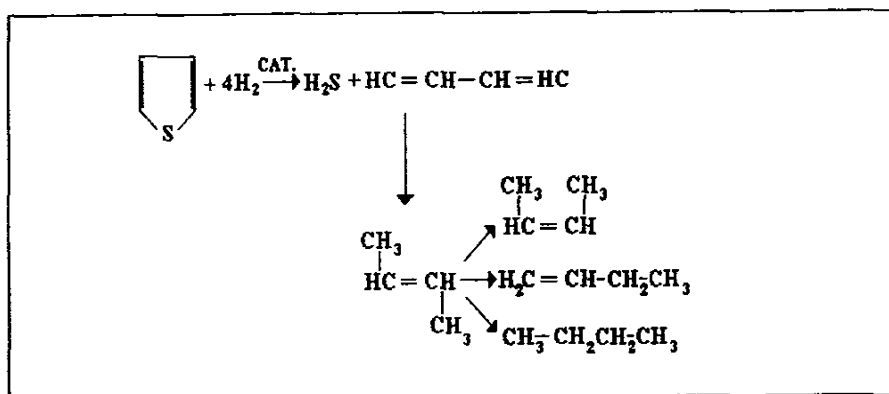


Figura 2.2.1 Esquema de reacción de la HDS de tiofeno.

2.2.1 EQUIPO UTILIZADO

El equipo en donde se realizaron las pruebas de actividad catalítica está representado en la figura 2.2.2 y se puede dividir en tres partes principales: sistema de alimentación, reactor y sistema de análisis de productos.

El sistema de alimentación consta de valvulas de paso, dos saturadores de tiofeno⁽¹⁻³⁾ sumergidos en un baño de hielo (a 3° C) y un controlador de flujo másico marca LINDE, el cual proporciona un flujo de H₂ constante.

El reactor es un tubo de vidrio en forma de "U" con un plato poroso en donde se deposita el catalizador. En él se encuentra un termopozo, donde se coloca el termopar que va al controlador de temperatura del horno.

El análisis de los productos se realizó en un cromatógrafo (HP 5890) con una columna capilar ultra 1 de 25 m.

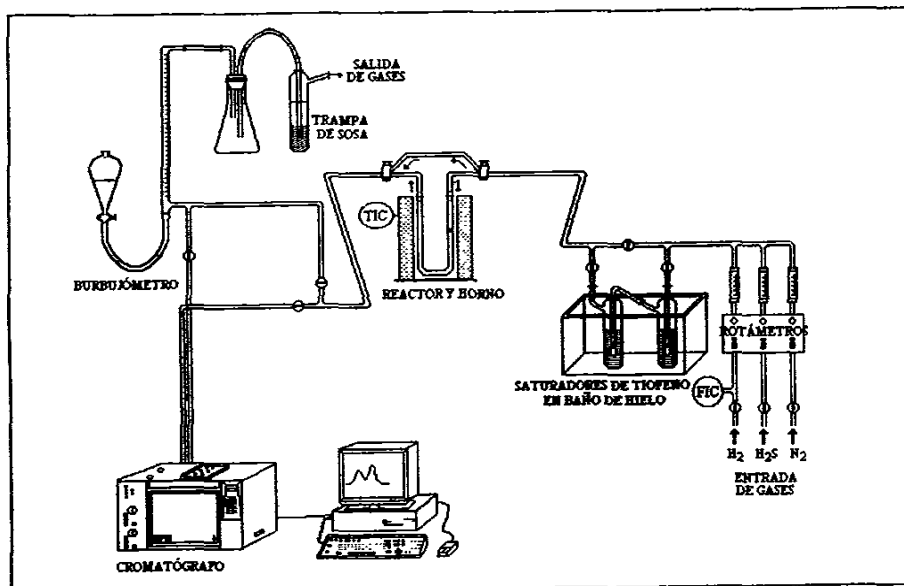
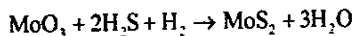


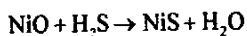
Figura 2.2.2. Equipo utilizado para la reacción de HDS de tiofeno.

2.2.2 ACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Los catalizadores antes de ser sometidos a la reacción prueba de tiofeno. deben ser sulfurados para dar lugar a la especie activa que es el sulfuro metálico. Esto se logra mediante el cambio de estado de oxidación de Mo^{VI} a Mo^{IV} , de acuerdo a la reacción siguiente:



Para los catalizadores promovidos. el níquel presente como NiO es sulfurado de acuerdo con la siguiente reacción:



La activación también se da en el desarrollo de la técnica de sulfuración a temperatura programada (TPS).

2.2.3 PRUEBAS DE ACTIVIDAD

En las pruebas de actividad se analiza el comportamiento catalítico del catalizador para las distintas temperaturas (240, 260, 280, 300, 320).

En el trabajo de Gonzalez Cruz⁽³⁾ se presentan algunos perfiles de conversión vs flujo molar, de conversión vs flujo volumétrico, así como de conversión vs tamaño de partícula de catalizador. Estos perfiles indican que a las condiciones en que se trabajó (descritas en la figura 2.2.3), las resistencias a la transferencia de masa interna (dentro del catalizador) y externa (interfase) son despreciables. De tal manera que la expresión cinética de la reacción puede expresarse de la forma:

$$R_a = kC_{\text{H}_2}C_{\text{tof}}$$

Si el H_2 se encuentra en exceso, durante la reacción la concentración de éste componente no varía significativamente, de tal forma que se puede considerar constante. Entonces, la ecuación anterior toma la forma de una expresión de rapidez de pseudo primer orden:

$$R_a = k_1C_{\text{tof}}$$

donde k_1 es la constante de pseudo primer orden y es igual al producto de la constante cinética por la concentración de H_2 .

El análisis de los datos se hizo tomando el modelo de un reactor integral. Esto es descrito en el apéndice D.

En la siguiente figura se muestra la técnica empleada en las pruebas de actividad:

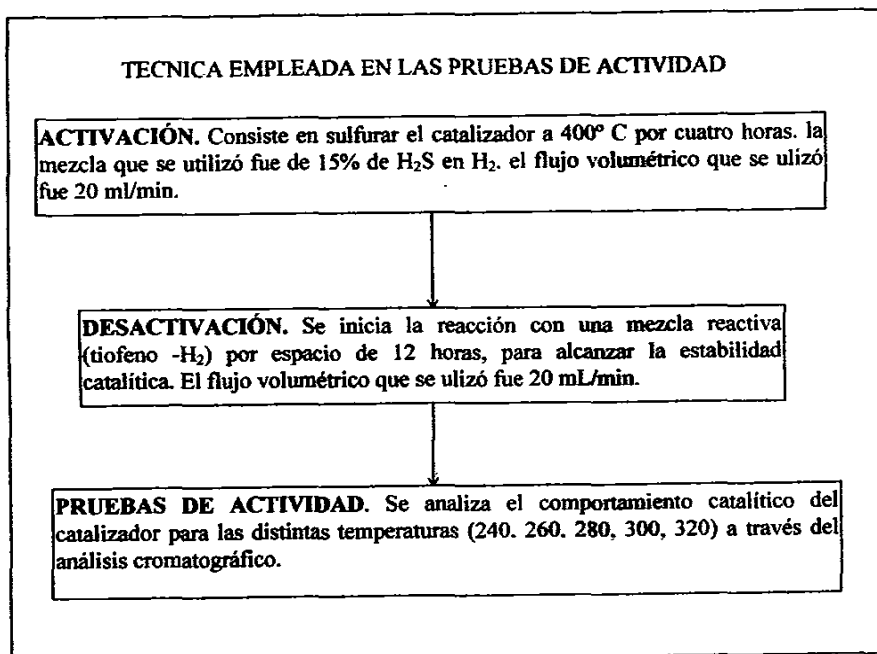


Figura 2.2.3. Técnica Pruebas de actividad.

2.3 PRUEBAS DE TEMPERATURA PROGRAMADA

Estas pruebas, también llamadas técnicas termoanalíticas, se basan en el monitoreo de la superficie de reacción de un sólido en un medio heterogéneo (gas-sólido) por medio de un análisis continuo de la fase gaseosa a través de algún detector. Estas técnicas son muy económicas, ya que con el mismo equipo se pueden hacer varias de ellas sólo con un simple cambio de dirección de las distintas válvulas que integran el equipo. Las técnicas que se realizaron en este trabajo fueron la técnica de reducción a temperatura programada (TPR), sulfuración a temperatura programada (TPS) y la técnica de reducción de sulfuros a temperatura programada (TPR-S).

El esquema simplificado del aparato en donde se realizaron las pruebas de temperatura programada, es mostrado en la figura 2.3.1.

Este aparato está formado por los siguientes componentes:

- Reactor de cuarzo (6 mm de diámetro interno).
- Horno tubular Sybron/thermolyne F25815,
- Control de temperatura West 3750, que regula el horno tubular.
- Espectrofotómetro UV-Vis Perkin Elmer 552
- Detector de conductividad térmica (TCD) Gow-Mac 20-270.
- Graficador Linseis L6512 Recibe la señal del TCD y UV-VIS.
- Controlador de flujo másico MKS de dos canales.

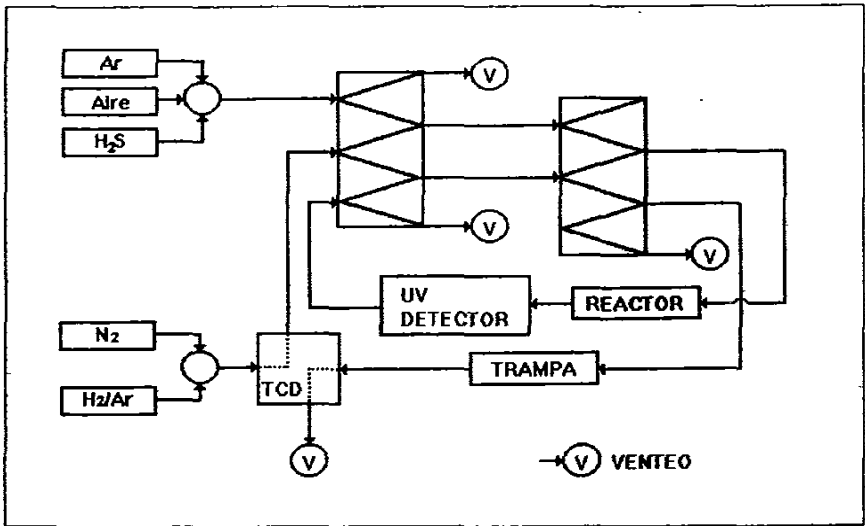


Figura 2.3.1. Diagrama simplificado del equipo de temperatura programada.

2.3.1 SULFURACIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPS)

La TPS es una técnica que da información de las distintas especies que se sulfuran en el proceso de activación (sulfuración) de los catalizadores. Los experimentos de esta técnica se realizaron bajo dos mezclas de sulfuración (MS), una de 5% en volumen de H_2S/H_2 y otra de 15%. También se varió la temperatura de sulfuración (TPS). Las TPS que se utilizaron fueron de 250, 350 y 400°C. Para un MS de 5% el flujo volumétrico que se utilizó fue de 19.6 cm^3/min , para una MS de 15% fue de 13.5 cm^3/min . La TPS sigue los pasos mostrados en la figura TPS.

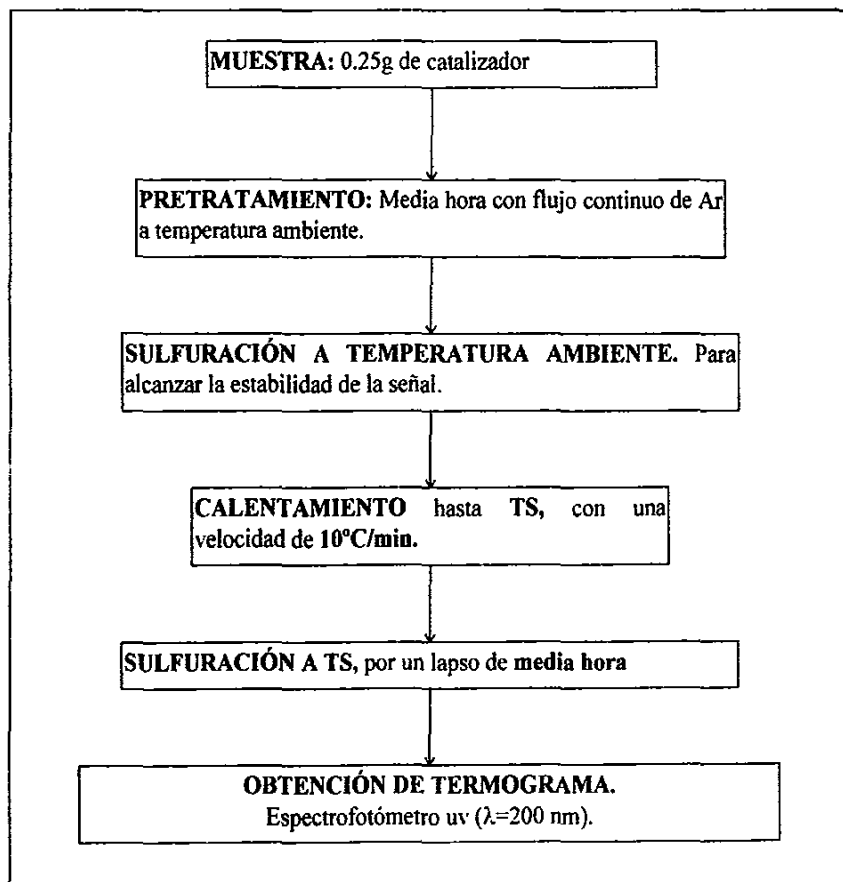


Figura 2.3.2. Descripción de la técnica TPS.

2.3.2 REDUCCIÓN DE SULFUROS A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR-S)

Esta técnica fue aplicada a los catalizadores sulfurados a distintas condiciones en TPS. También a los catalizadores después de las pruebas de actividad catalítica. La metodología se presenta en la figura siguiente:

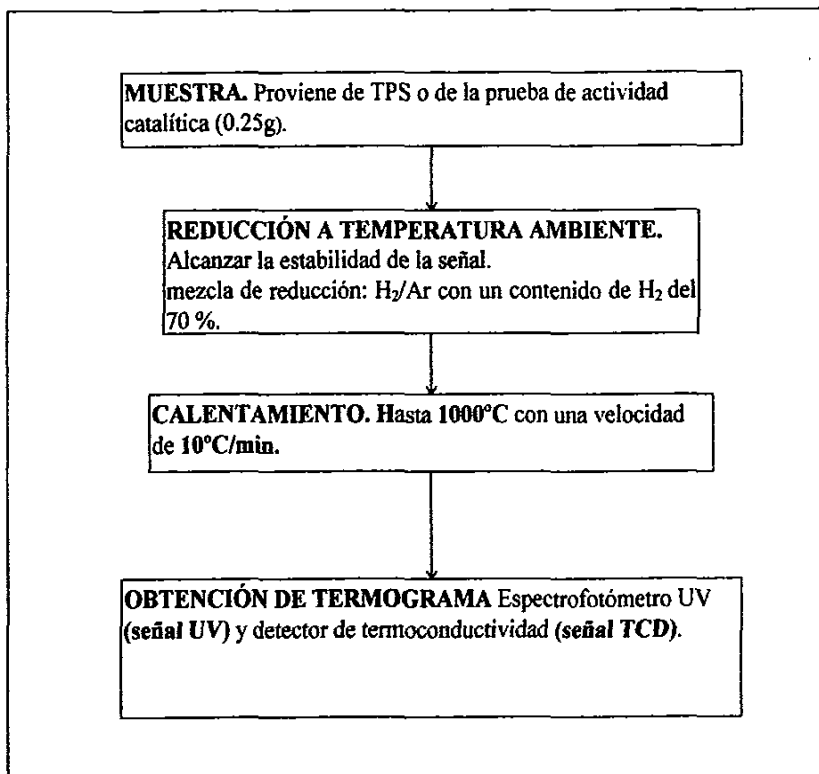


Figura 2.3.3. Descripción de la técnica TPR-S.

2.3.3 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA

La reducción a temperatura programada (TPR) es una técnica sencilla que se utiliza para obtener información estructural acerca del tipo de especies presentes en los precursores de los catalizadores (óxidos metálicos) de HDS.

La naturaleza y distribución de estas especies presentes en los catalizadores influyen decisivamente sobre la actividad catalítica que estos presentan, como lo muestra López Cordero⁽¹⁰⁾ donde se explica que la actividad para HDS está asociada a especies de reducibilidad intermedia, que presumiblemente son especies poliméricas en multicapas y monocapa con distinto grado de segregación.

De acuerdo a dichos trabajos, se hace la distribución de tres especies reducidas del metal: El Mo en multicapas denominado Mo octaédrico, el cual se presenta a temperaturas bajas (T amb. - 450 °C), el Mo octaédrico del tipo polimérico que se presenta a temperaturas medias (entre 450 a 650 °C) y por último el Mo tetraédrico relativamente disperso y unido fuertemente al soporte que se presenta a altas temperaturas entre (650-1000 °C).

Esta técnica sólo fue aplicada a los catalizadores soportados en TiO₂ (de gran área específica) debido a que en la literatura se encuentran publicados perfiles de TPR para los catalizadores de Mo y NiMo soportados en Al₂O₃.

Los cálculos para determinar los consumos de H₂ así como el Grado de reducción total (GRT) se presentan en el apéndice C.

La técnica de TPR sigue los pasos mostrados en la figura 2.3.4.

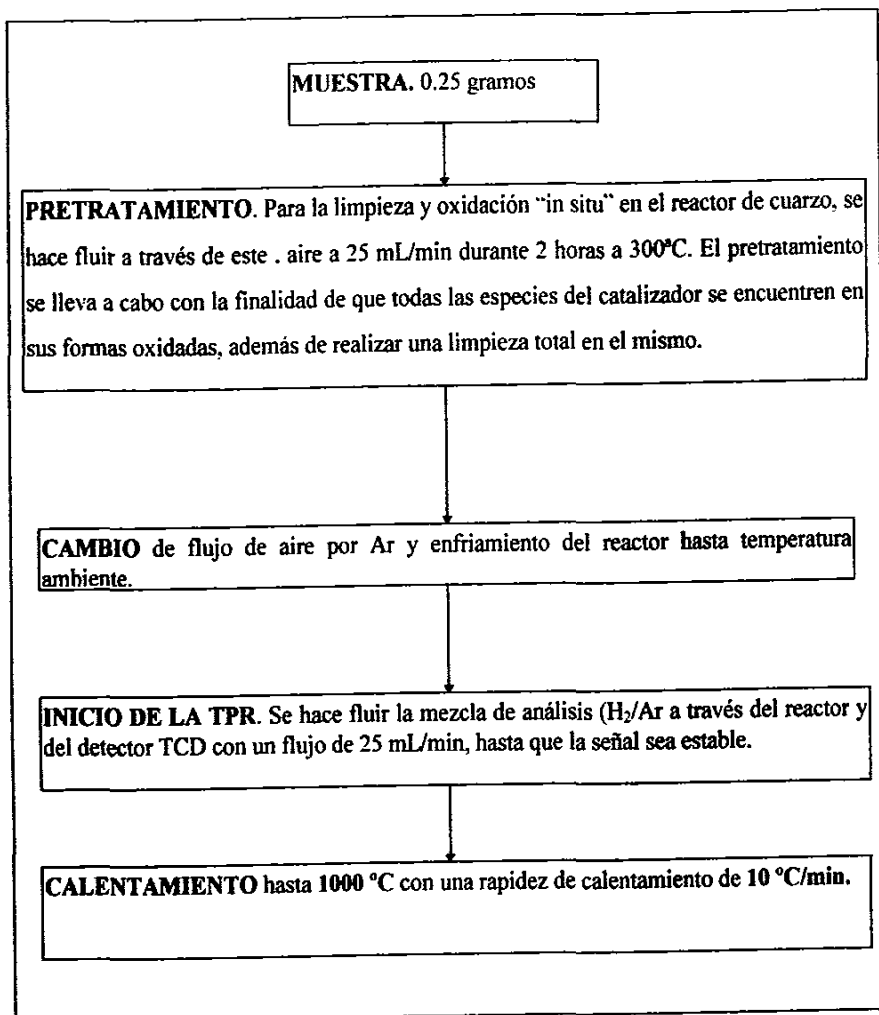


Figura 2.3.4 Descripción de la técnica TPR

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

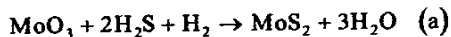
En este capítulo se presenta los resultados experimentales de las pruebas de sulfuración a temperatura programada, reducción de sulfuros a temperatura programada, reducción de óxidos a temperatura programada y los resultados de actividad catalítica.

3.1 SULFURACIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPS)

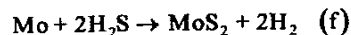
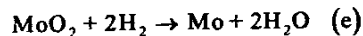
A continuación se presentan los resultados obtenidos para las distintas series de catalizadores con diferentes mezclas de sulfuración (5 % y 15 % de H_2S/H_2) y a diferentes temperaturas de sulfuración (400, 350 y 250°C). En todos los experimentos se inició la sulfuración a temperatura ambiente con la finalidad de que se alcanzara la estabilidad de la señal del detector (espectrofotómetro UV) y poder tener de esta manera una referencia a la cual comúnmente se le llama línea base. Se presenta esta línea en todos los termogramas y los divide en dos partes. La parte de superior a la línea base es la zona de producción de ácido sulfhídrico (H_2S), y la sección por debajo de esta línea base, es la zona de consumo de H_2S .

Arnoldy^(6,7) menciona que para MoO_3 , las reacciones que ocurren durante un experimento de sulfuración a temperatura programada son las que se presentan en el cuadro 3.1.1. Para los catalizadores Mo/Al_2O_3 , propone un esquema de reacción que se presenta en el cuadro 3.1.2.

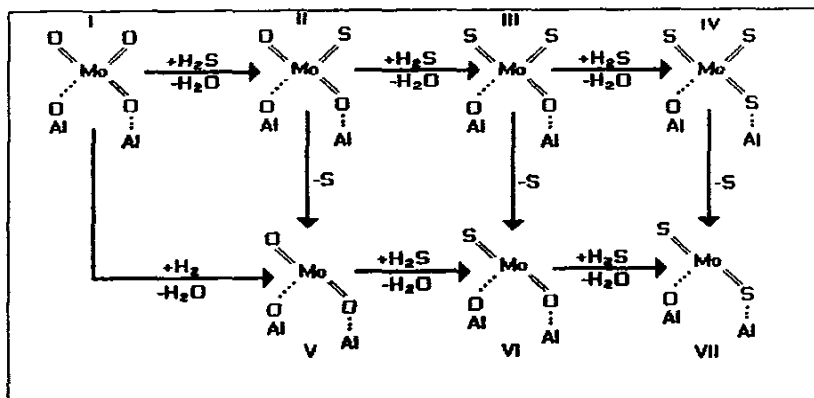
REACCIONES QUE OCURREN DURANTE TPS:



ESQUEMA DE REACCIÓN:



Cuadro 3.1.1. Reacciones que ocurren en TPS.



Cuadro 3.1.2. Esquema de reacción para los catalizadores Mo/Al₂O₃ sometidos a TPS.

3.1.1 TPS REALIZADOS CON UNA MEZCLA DE SULFURACIÓN (MS) DEL 5% Y UNA TEMPERATURA DE SULFURACIÓN (TS) DE 400 °C

En la figura 3.1.1 se muestran los termogramas de TPS para la serie Mo(X)/Al₂O₃, y se puede notar lo siguiente:

A baja temperatura se distingue una pequeña producción de H₂S, esta se debe a una desorción de H₂S fisisorbido, la cual ocurre cuando comienza el programa de calentamiento.

Después de esta primera zona de producción, viene la primera región de consumo de H₂S, donde ocurre la trayectoria I-II-III (presentada en el cuadro 3.1.2.). Es decir la sulfuración del Mo^{VI} por intercambio O-S.

Posteriormente aparece una segunda zona de producción de H₂S (entre 250 y 300 °C), la cual se debe a la reducción de Mo^{VI} a Mo^{IV} (paso III-VI del cuadro 3.1.2), en la cual el azufre que es desprendido reacciona con el hidrógeno de la mezcla de gases utilizada (H₂S/ H₂), para dar H₂S.

Por último se distingue una segunda zona de consumo de H₂S. Esta se atañe a la trayectoria VI-VII. Es decir la sulfuración del Mo^{IV}. Esta segunda zona de consumo de H₂S va creciendo conforme se incrementa la carga de Mo.

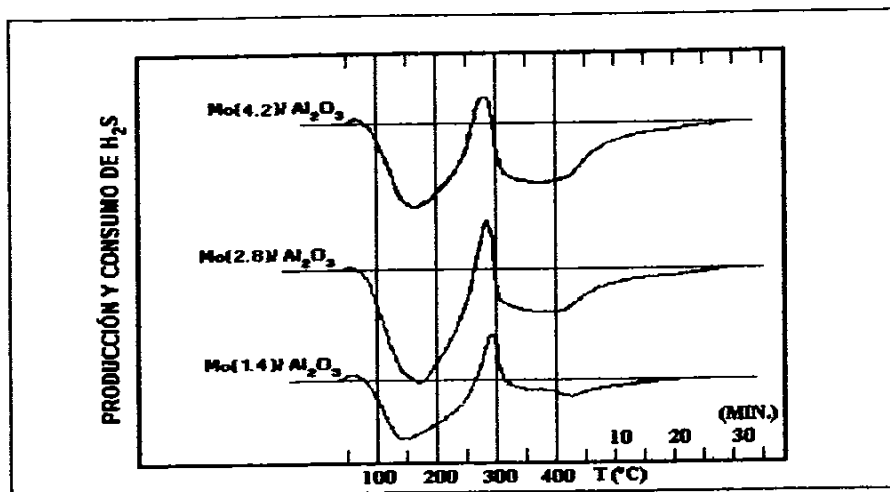


Figura 3.1.1 Serie Mo/Al a una TS de 400° C y una MS de 5%.

En la figura 3.1.2. se presentan los TPS de la serie de NiMo/Al. En dichos termogramas se puede notar las mismas zonas que para la serie Mo/Al: a baja temperatura se presenta la desorción del H₂S, luego aparece la primera zona de consumo de H₂S, en donde además de la formación de los intermediarios (oxisulfuros de Mo), comienza la sulfuración del NiO y NiAl₂O₄. La sulfuración del NiO se realiza de acuerdo a la siguiente reacción^(6,12):



Después se presenta la segunda zona de producción de H₂S, la cual, como se dijo anteriormente se da por la reacción del azufre elemental con el H₂ de la mezcla reactiva (H₂S/ H₂) y además de la reducción de Ni₃S₂ a NiS⁽¹²⁾. Por último aparece la segunda de consumo de H₂S.

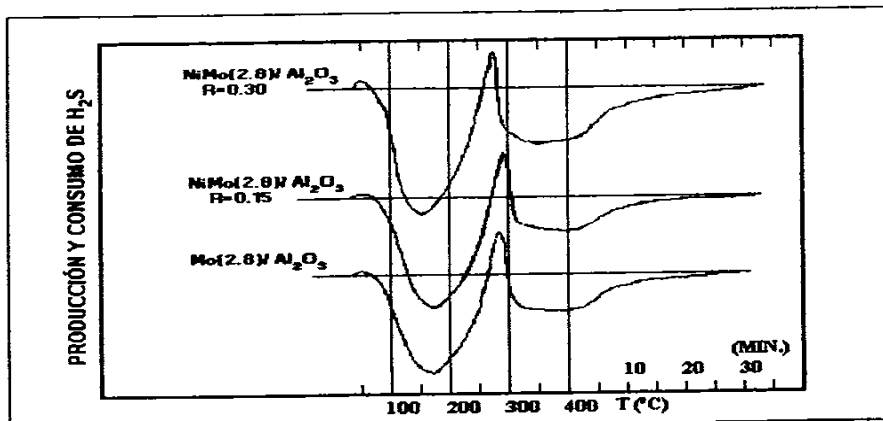
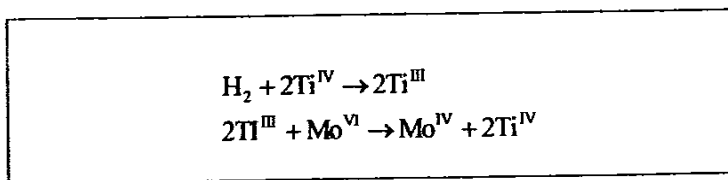


Figura 3.1.2 Serie NiMo/Al a una TS de 400° C y una MS de 5%.

Para la serie Mo(X)/TiO₂ se presentan los termogramas de TPS en la figura 3.1.3. En estos termogramas se puede observar que aparece a baja temperatura una pequeña producción de H₂S, la cual, al igual que para las series soportadas sobre alúmina, es consecuencia de la desorción de H₂S fisisorbido. Después, se puede destacar una amplia región de consumo de H₂S. Esto podría explicarse debido a cambios de oxidación que sufriría la titanía (Ti^{IV} a Ti^{III}) en una atmósfera reductora (mezcla de sulfuración: 5% H₂S/95% H₂), como se muestra en las reacciones presentadas en el cuadro 3.1.3.



Cuadro 3.1.3. Esquema de cambios de estado de oxidación de la titanía y el molibdeno.

Cuando la titanía se encuentra en estado de oxidación Ti^{III}, cataliza la reducción de Mo^{VI} a Mo^{IV} (17). De tal manera que la formación del MoS₂ es muy rápida y es por esto que en el cuadro 3.1.2, los catalizadores soportados en titanía, aparentemente, a estas condiciones, pasarían de I a VII.

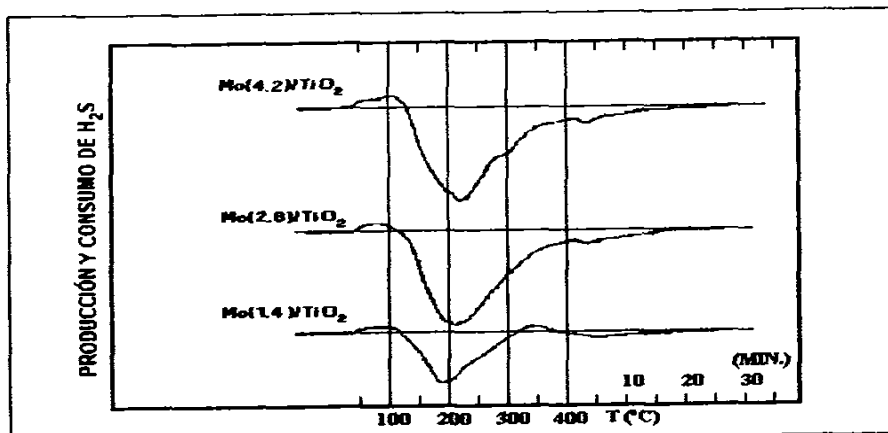


Figura 3.1.3. Serie Mo/Ti a una TS de 400° C y una MS de 5%.

En los termogramas para la serie NiMo/TiO₂ (figura 3.1.4) se distingue las mismas regiones que para la serie Mo/TiO₂. En la zona de consumo de H₂S, se observa un pequeño hombro alrededor de 210°C, y es más claro a medida que aumenta la carga de Ni. De esto se concluye que es debido a la sulfuración de Ni.

Bajo estas condiciones experimentales (MS 5% y TS 400°C) se realizaron los TPS de los soportes, los cuales son presentados en la figura 3.1.5. Para la alúmina se puede ver que no existen cambios significativos. Para la titania se pueden notar algunas regiones de consumo y producción de H₂S, que quizás estén relacionadas a los cambios de estado de oxidación de Ti, mencionados anteriormente.

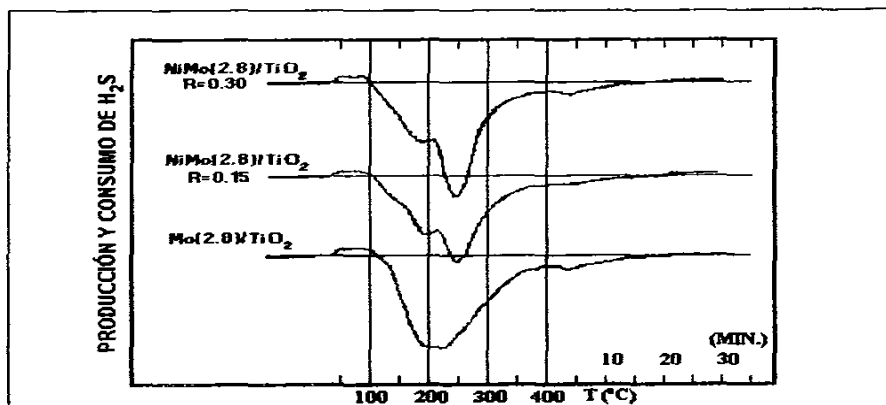


Figura 3.1.4. Serie NiMo/Ti a una TS de 400° C y una MS de 5%.

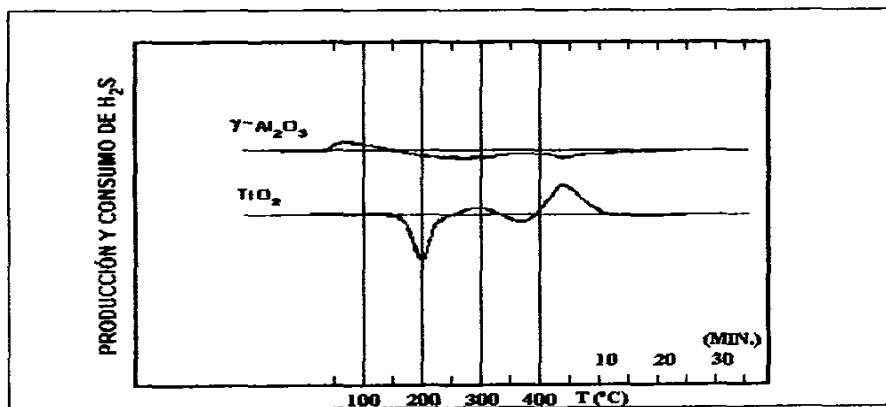


Figura 3.1.5. Serie Soportes a una TS de 400° C y una MS de 5%.

En la figura 3.1.6 se muestran los termogramas de TPS de los catalizadores que fueron lavados por espacio de 24 horas con agua. Al compararlos con los catalizadores que no fueron lavados, se puede apreciar que en la primera región de consumo de H_2S existe un desaparición de especies que se sulfuran a baja temperatura, es decir el lavado quita el Mo segregado y de esta manera sólo se sulfuran las especies dispersas en la superficie.

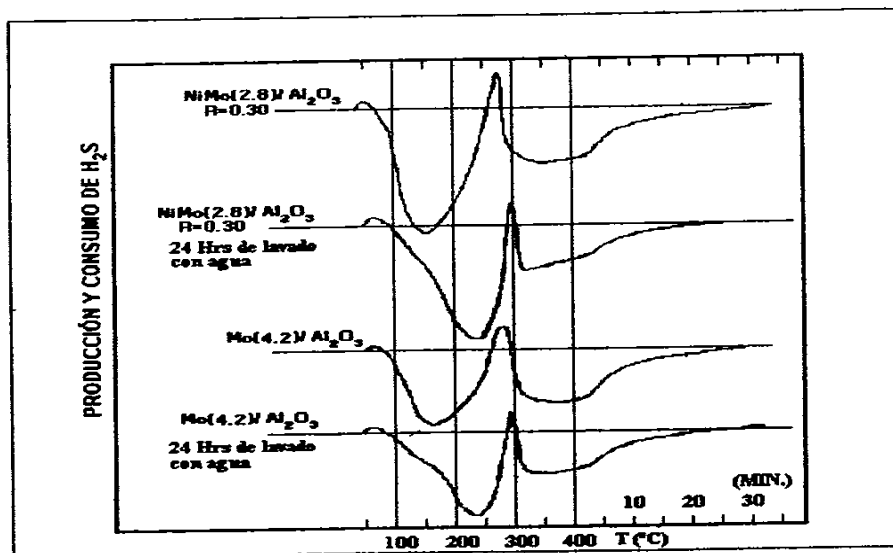


Figura 3.1.6. Serie D24 a una TS de 400° C y una MS de 5%.

En la tabla 3.1.1 se muestran los cálculos para las dos regiones de consumo de H_2S , así como el grado de sulfuración alcanzado. La forma en que se realizaron los cálculos es explicada en el apéndice B. En esta tabla se distingue que el grado de sulfuración en las series Mo/Al y Mo/Ti, disminuye con la el incremento de la cantidad de Mo presente en el catalizador. Esto quizás se deba a que con el incremento de la carga de Mo, existe una mayor cantidad de Mo segregado que impide la sulfuración de las capas interiores. Para las series que contienen Ni, el cálculo de grado de sulfuración se realizó tomando sólo en cuenta el consumo de H_2S teórico del catalizador Mo(2.8), debido a que una cantidad de Ni se pierde en la red de la alúmina en forma de $NiAl_2O_4$, el cual no es sulfurable⁽¹²⁾. Los cálculos de producción de H_2S , se presentan en el anexo I.

Catalizador	Consumo mmol H ₂ S		Experimental	Teórico	GST Mo (%)
	Zona 1	Zona 2	$\Sigma \eta H_2S$	$\Sigma \eta H_2S$	
Series Mo y NiMo soportados en Al₂O₃					
Mo(1.4)/Al ₂ O ₃	0.1203	0.0807	0.2010	0.2185	91.9909
Mo(2.8)/Al ₂ O ₃	0.1736	0.1201	0.2938	0.4370	67.2306
Mo(4.2)/Al ₂ O ₃	0.1431	0.1531	0.2963	0.6555	45.1956
Series Mo y NiMo soportados en TiO₂					
Ni(0.15)Mo/Al ₂ O ₃	0.1922	0.1131	0.3054	0.4370	69.8856
Ni(0.30)Mo/Al ₂ O ₃	0.2046	0.1616	0.3661	0.4370	83.7757
Serie DH24					
Mo(1.4)/TiO ₂	0.1088	0.0682	0.1770	0.1046	169.2484
Mo(2.8)/TiO ₂	0.2134	0.0000	0.2134	0.2092	102.0277
Mo(4.2)/TiO ₂	0.2102	0.0000	0.2102	0.3138	66.9795
Serie DH24					
Ni(0.15)Mo/TiO ₂	0.1888	0.0000	0.1888	0.2092	90.2486
Ni(0.30)Mo/TiO ₂	0.2106	0.0000	0.2106	0.2092	100.0067
Serie DH24					
Mo(4.2)/Al ₂ O ₃	0.1858	0.1222	0.3080	0.6555	46.9862
Ni(0.30)Mo/Al ₂ O ₃	0.1449	0.1307	0.2756	0.4370	51.9405
Soportes					
Al ₂ O ₃	0.0754	0.0576	0.1330	-	-
TiO ₂	0.0767	0.0606	0.1373	-	-

Tabla 3.1.1 Cálculos de Consumo de H₂S y grado de sulfuración total (GST).

3.1.2 TPS REALIZADOS CON UNA MEZCLA DE SULFURACIÓN (MS) DEL 15% Y UNA TEMPERATURA MÁXIMA DE SULFURACIÓN (TS) DE 400 °C

En las figuras 3.1.7 a 3.1.10 se muestran los termogramas de TPS para las series de Mo/Al, NiMo/Al, Mo/Ti y NiMo/Ti, realizados con una MS de 15% de contenido de H₂S. Estos perfiles muestran las mismas zonas de consumo y de producción de H₂S, que los termogramas realizados con una MS de 5%. sólo que no se definen claramente.

Los cálculos de producción y consumo de H₂S, se presentan en el anexo I.

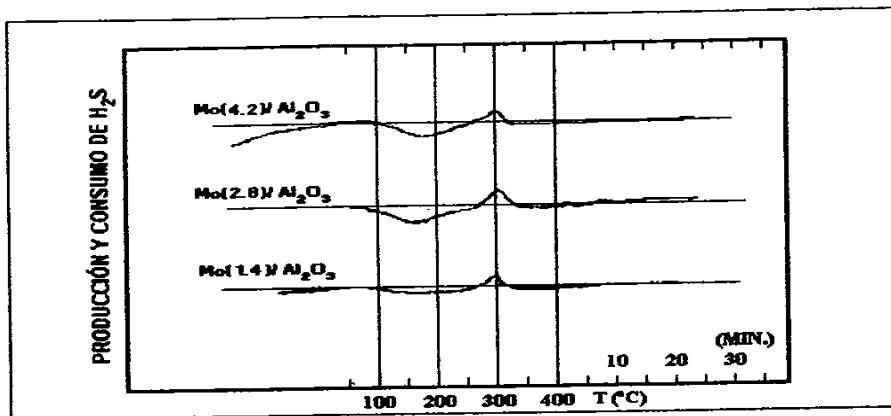


Figura 3.1.7. Serie Mo/Al a una TS de 400° C y una MS de 15%.

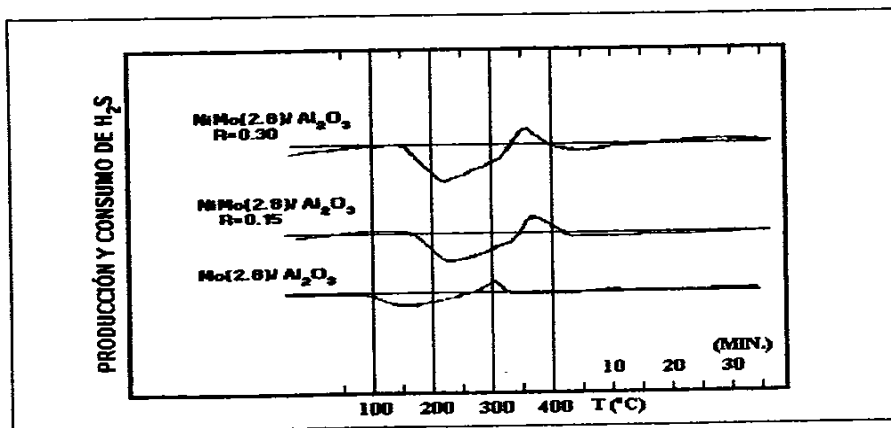


Figura 3.1.8. Serie NiMo/Al a una TS de 400° C y una MS de 15%.

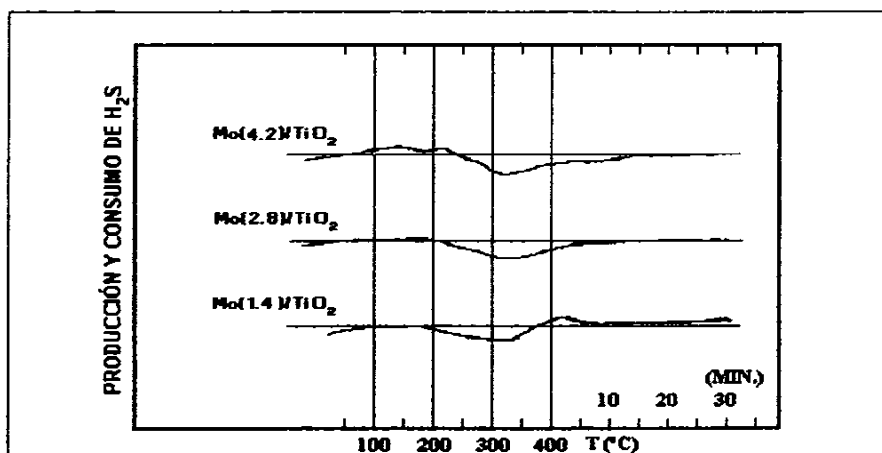


Figura 3.1.9. Serie Mo/Ti a una TS de 400° C y una MS de 15%.

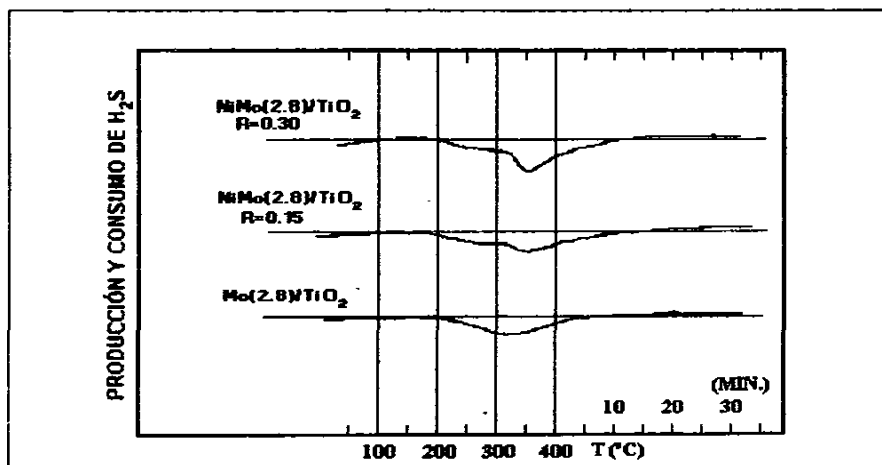


Figura 3.1.10. Serie NiMo/Ti a una TS de 400° C y una MS de 15%.

3.1.3 TPS REALIZADOS CON UNA MEZCLA DE SULFURACIÓN (MS) DEL 5% Y UNA TEMPERATURA MÁXIMA DE SULFURACIÓN (TS) DE 350 y DE 250°C

A estas condiciones no se presentan perfiles de TPS, ya que estos presentan el mismo comportamiento de los experimentos realizados a una TS de 400 °C y una MS de 5%. En la tabla 3.1.2, se presentan el consumo y la producción de H₂S para las diferentes temperaturas de sulfuración.

T (°C)	Consumo (mmol H ₂ S)		Producción (mmol H ₂ S)	
	Zona 1	Zona 2	Zona 1	Zona 2
250	0.18776	0.08048	0.01933	0.02610
350	0.22653	0.11238	0.01805	0.02815
400	0.17365	0.12014	0.01754	0.02572

Tabla 3.1.2. Cálculos de Consumo y producción de H₂S de Mo(2.8)/Al₂O₃ a diferentes TS.

3.2 PRUEBAS DE ACTIVIDAD.

Las pruebas de actividad catalítica para la reacción de HDS de tiofeno fueron llevadas a cabo a temperaturas constantes (320, 300, 280, 260 y 240 °C) hasta alcanzar las condiciones de estado estacionario. La actividad catalítica fue expresada como una constante cinética de pseudo primer orden (ver apéndice D).

En la tabla 3.2.1, se muestra la actividad específica para las distintas series. Para la serie Mo/Al, se puede destacar que en la carga de 2.8 átomos de Mo/nm² se obtiene un máximo en dicha actividad. Esto mismo sucede en la serie Mo(X)/Ti.

Para la serie Ni(R)Mo(2.8)/Al, se distingue un aumento de actividad relacionada a un incremento en el contenido de Ni. Esto se puede atribuir a que el Ni favorece, por su efecto promotor, la dispersión del Mo en la superficie del catalizador. Este efecto en la actividad ocurre de manera similar en la serie Ni(R)Mo(2.8)/Ti.

TEMPERATURA		ACTIVIDAD ESPECÍFICA $K_2 \cdot 10^4$ (gmol tiofeno/g _{cat} S)			
Series soportadas en Al ₂ O ₃					
T (°C)	Mo(1.4)	Mo(2.8)	Mo(4.2)	NiMo(0.15)	NiMo(0.30)
320	1.5614	2.7582	2.4311	6.8768	14.2420
300	1.0433	1.7766	1.5393	4.6493	10.1610
280	0.6791	1.1451	0.9784	3.0342	6.4233
260	0.4419	0.7371	0.6171	1.8103	4.4050
240	0.2848	0.4526	0.4002	0.9571	2.0588
Series soportadas en TiO ₂					
T (°C)	Mo(1.4)	Mo(2.8)	Mo(4.2)	NiMo(0.15)	NiMo(0.30)
320	2.0481	3.1494	3.3261	15.3710	16.3140
300	1.2432	1.9422	2.0302	9.9078	10.5840
280	0.7600	1.1875	1.2463	5.9971	6.2167
260	0.4817	0.7134	0.7498	3.2848	3.5130
240	0.3336	0.4749	0.4544	1.6854	2.0149

Tabla 3.2.1 Actividad específica a distintas temperaturas (g mol tiofeno/g_{cat} S).

En la tabla 3.2.2 se presenta la actividad intrínseca o turnover (TOF) para las distintas temperaturas a las que se realizaron los experimentos (ver apéndice F). En esta tabla se nota lo siguiente:

Para las series Mo/Al y MoTi se aprecia (a cualquier temperatura) que al aumentar la carga de Mo disminuye el TOF. Probablemente este comportamiento se deba a que el catalizador con menor carga de Mo, presenta una mayor distribución (y tal vez más homogénea) de la fase activa en su superficie; permitiendo con ello una mayor conversión del tiofeno por átomo de Mo; mientras que en los catalizadores con mayor carga (2.8 y 4.2 átomos de Mo/nm²) una acumulación de la fase activa (probablemente en pequeños bloques) se presenta en la superficie de estos últimos.

Comparativamente el TOF de la serie MoTi es mayor que el TOF que presenta la serie Mo(x)/Al, esto implica que la actividad por átomo de Mo es mayor en los catalizadores soportados en titania, que los soportados en alúmina.

Para las series Ni(R)Mo/Al y Ni(R)Mo/Ti, un aumento en el contenido de Ni implica un aumento en el TOF, lo cual se atribuye a un incremento en los sitios activos en la superficie del catalizador como consecuencia de un cambio en la estructura de la superficie de catalizador provocado por el efecto promotor del Ni. Al igual que para la series Mo/Al y Mo/Ti, los catalizadores de NiMo soportados en titania presentan un TOF mayor.

TEMPERATURA		CÁLCULO DE LA ACTIVIDAD INTRINSECA TOF $\cdot 10^3$ (Molécula de tiofeno/átomo de Mo S)			
Series soportadas en Al_2O_3					
T (°C)	Mo(1.4)	Mo(2.8)	Mo(4.2)	NiMo(0.15)	NiMo(0.30)
320	3.5731	3.1559	1.8544	9.0781	19.1290
300	2.3874	2.0328	1.1741	6.1376	13.6480
260	1.5541	1.3102	0.7463	4.0055	8.6274
260	1.0112	0.8434	0.4707	2.3897	5.9165
240	0.6518	0.5178	0.3053	1.2634	2.7653
Series soportadas en TiO_2					
T (°C)	Mo(1.4)	Mo(2.8)	Mo(4.2)	NiMo(0.15)	NiMo(0.30)
320	9.7902	7.5274	5.2997	3.9441	42.2380
300	5.9426	4.6420	3.2349	2.5423	27.4030
280	3.6330	2.8381	1.9859	1.5388	16.0950
260	2.3021	1.7051	1.1947	8.4289	9.0953
240	1.5945	1.1351	0.7240	4.3249	5.2167

Tabla 3.2.2. Actividad intrínseca a distintas temperaturas (Molécula de tiofeno/átomo de Mo S).

En la Tabla 3.2.3 se muestra la fracción molar de butano para los distintos catalizadores. Para la serie Mo/Al se distingue un aumento de la fracción de butano, relacionado a un aumento de temperatura; además se puede notar que dicha fracción alcanza un máximo para la carga de 2.8 átomos de Mo/nm². Para la serie Mo/Ti no se destaca una diferencia significativa entre la fracción de butano alcanzada con el catalizador Mo(2.8)/TiO₂ y el catalizador Mo(4.2)/TiO₂.

En la serie NiMo/Al, la fracción de butano presenta un mínimo en el catalizador Ni(0.15)Mo/Al₂O₃. Lo mismo sucede en la serie NiMo/TiO₂.

Las desviaciones que se observan para las distintas series en la temperatura de 240 °C, pueden ser explicadas por un incremento en la fracción mol que sufren los demás productos (ver anexo II), es decir, la selectividad para la formación de butano no es tan pronunciada a bajas temperaturas.

CATALIZADOR	FRACCIÓN DE BUTANO				
	T=320 °C	T=300 °C	T=280 °C	T=260 °C	T=240 °C
Mo(1.4)/Al ₂ O ₃	0.5479	0.4816	0.4146	0.4495	0.3945
Mo(2.8)/ Al ₂ O ₃	0.7240	0.6467	0.5787	0.5141	0.5223
Mo(4.2)/ Al ₂ O ₃	0.6644	0.6057	0.5346	0.4708	0.4345
Ni(0.15)Mo/Al ₂ O ₃	0.6860	0.6369	0.5764	0.5034	0.4252
Ni(0.30)Mo/Al ₂ O ₃	0.7834	0.7620	0.6969	0.6402	0.5417
Mo(1.4)/TiO ₂	0.6486	0.5850	0.5305	0.4865	0.7261
Mo(2.8)/ TiO ₂	0.6989	0.6307	0.5652	0.4976	0.6792
Mo(4.2)/ TiO ₂	0.7027	0.6333	0.5666	0.5109	0.4720
Ni(0.15)Mo/TiO ₂	0.7092	0.6038	0.4728	0.3263	0.2638
Ni(0.30)Mo/TiO ₂	0.7115	0.6038	0.4642	0.5667	0.5627

Tabla 3.2.3. Fracción de butano alcanzada a diferentes temperaturas y con diferente catalizador.

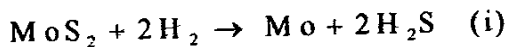
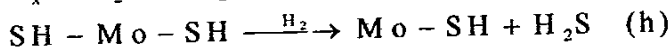
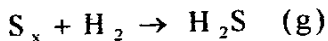
3.3 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA DE LOS CATALIZADORES SULFURADOS (TPR-S)

La técnica de reducción de sulfuros a temperatura programada (TPR-S) fue aplicada a los catalizadores que fueron sulfurados (activados) tanto en la técnica TPS como en las pruebas de actividad catalítica

3.3.1 TPR-S DE LOS CATALIZADORES PROVENIENTES DE TPS (MEZCLA DE SULFURACIÓN DE 5% DE H₂S Y UNA TEMPERATURA DE SULFURACIÓN DE 400 °C)

En la técnica de TPR-S, se obtienen dos señales, una que es consumo de H₂ (señal TCD), y otra que es producción de H₂S (señal UV). Como se puede observar en las reacciones⁽⁵⁾ presentadas en el cuadro 2, el consumo de H₂ implica la producción de H₂S, excepto para la reacción j. Esto es perceptible en las figuras 3.3.1 y 3.3.2 (serie Mo/Al), ya que ambas señales tienen el mismo patrón.

REACCIONES QUE OCURREN EN TPR-S:



Cuadro 3.3.1. Reacciones que ocurren en TPR-S.

En las figuras 3.3.1 y 3.3.2 se muestran los termogramas para la serie Mo/Al, de la señal TCD y UV respectivamente. Todos los termogramas se pueden dividir en tres regiones. La

región I, que va de temperatura ambiente a 400 °C, la región II, de 400 a 700 °C y la región III de 700 a 1000 °C.

La región I, se debe a la reducción de azufre quimisorbido a H_2S (reacción g), produciendo los sitios activos o también llamados sitios de coordinación, que son los responsables de la actividad catalítica^(1,6). En la región II suceden las reacciones h y j.

En la figura 3.3.1 (señal TCD), se puede observar la presencia de un pico alrededor de 650 °C, creciente con la carga de Mo. Esto indica la reducción de MoO_3 , y se corrobora por la ausencia de producción de H_2S en la señal UV (figura 3.3.2).

Por último, en la tercera región, se puede ver que ambas señales van creciendo de la forma característica de la reducción de MoS_2 , por lo que en esta zona se realiza la reacción y.

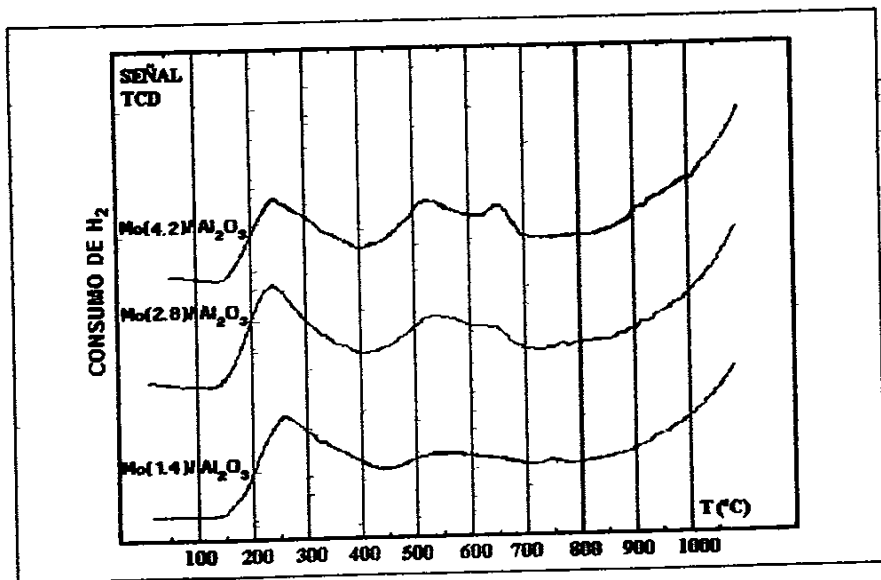


Figura 3.3.1. Señal TCD para la serie Mo/Al proveniente de TPS (MS 5% y TS 400 $^{\circ}C$).

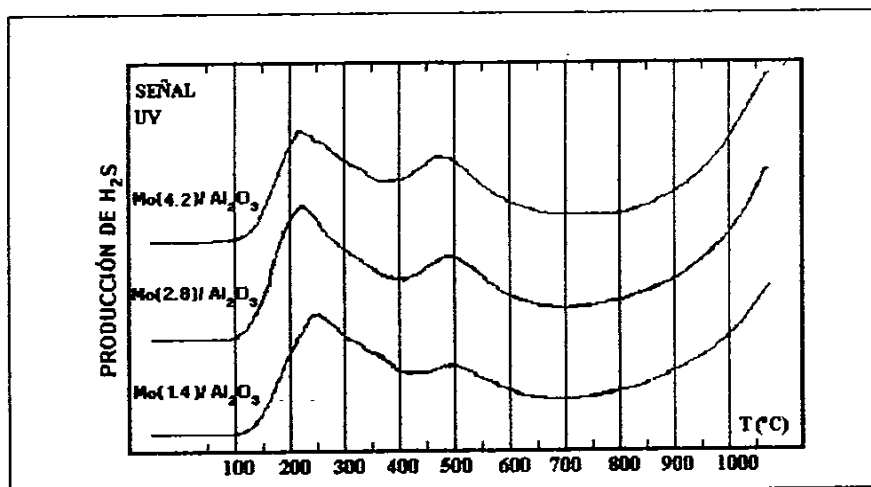


Figura 3.3.2. Señal UV para la serie Mo/Al proveniente de TPS (MS 5% y TS 400 °C).

Como los perfiles de ambas señales son similares, sólo se presentaran en este capítulo las figuras de la señal TCD. Las termogramas de la señal UV se presentan en el anexo III.

Los perfiles de TPR-S para la serie NiMo/Al (figura 3.3.3) muestran las mismas zonas que para la serie Mo/Al. En la primera región se puede ver que la temperatura del máximo del pico, se desplaza a hacia menores temperaturas conforme aumenta la carga del Ni. Esto puede implicar que el Ni facilita la formación de los sitios activos.

Para las series Mo/Ti y NiMo/Ti (figura 3.2.4 y 3.2.5) no se aprecia alguna diferencia con los catalizadores soportados en alúmina.

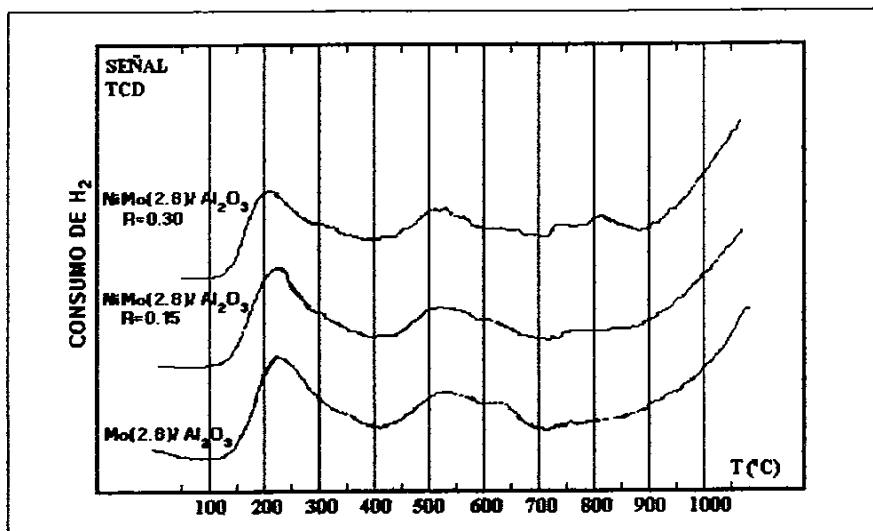


Figura 3.3.3. Señal TCD para la serie NiMo/Al proveniente de TPS (MS 5% y TS 400 °C).

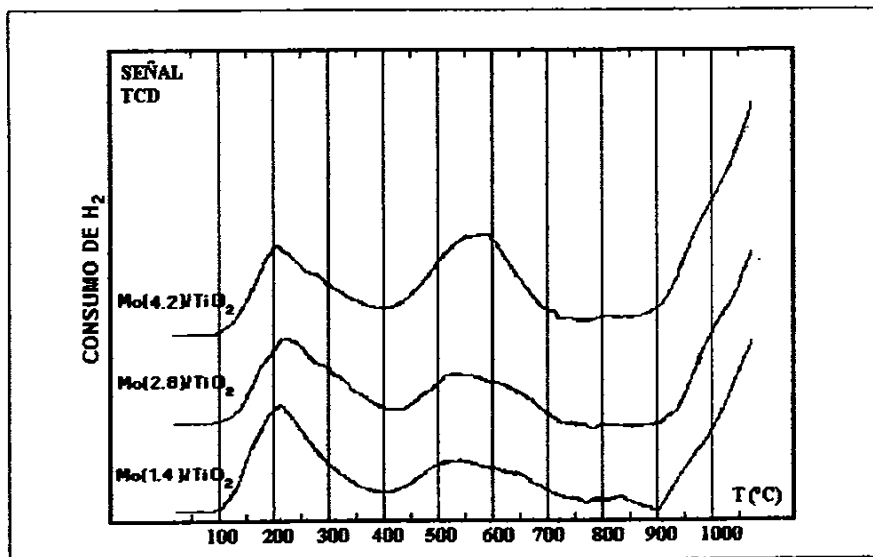


Figura 3.3.4. Señal TCD para la serie Mo/Ti, proveniente de TPS (MS 5% y TS 400 °C).

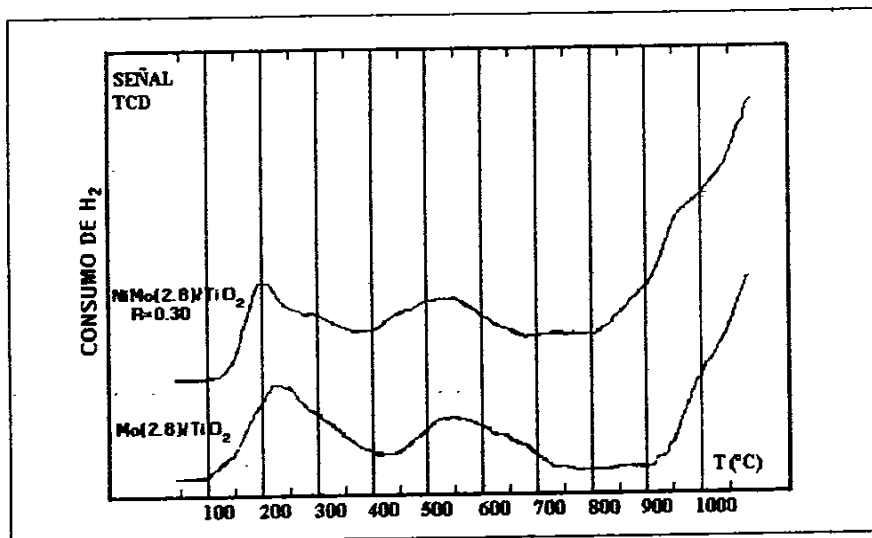


Figura 3.3.5. Señal TCD para la serie NiMo/Ti, proveniente de TPS (MS 5% y TS 400 °C).

En la figura 3.3.6, se presentan los resultados obtenidos para ambos soportes. A baja temperatura se puede notar, una gran franja de consumo de H₂. Para explicar estos resultados se realizó el TPD de los soportes sulfurados antes de realizar un TPR-S. Los resultados se encuentran en el anexo IV. Para ambos soportes se observa (en TPD) una gran cantidad de H₂S el cual es desorbido en esta etapa, sin consumo de H₂. En el TPR-S (después del TPD) de alúmina sólo se observan dos pequeños picos entre 450 y 850 °C los cuales son asociadas a una formación de azufre elemental, debido a que esta cataliza el proceso Claus. Para la titania se presenta una amplia región (200-900 °C) de producción de H₂S con consumo de H₂, esto puede ser debido a cambios de estados de oxidación que sufre la titania en una atmósfera reductora⁽¹⁷⁾.

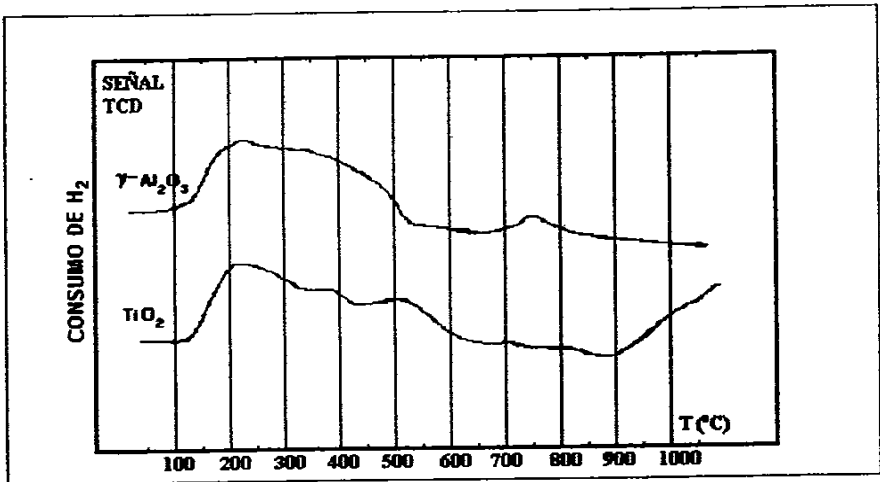


Figura 3.3.6. Señal TCD para la serie Soportes, proveniente de TPS (MS 5% y TS 400 °C).

Los termogramas de la señal TCD para los catalizadores lavados por 24 horas con agua son presentados en la figura 3.3.7.

Para el catalizador $\text{Mo}(4.2)/\text{Al}_2\text{O}_3$, estos perfiles presentan una **disminución** en el tamaño del pico que aparece en la primera región como producto de la eliminación de las especies de Mo segregado.

Para el catalizador $\text{Ni}(0.3)\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, al comparar los TPR-S (lavado y no lavado), no se aprecia una diferencia significativa. Esto quiere decir que el Mo y el Ni están interactuando. Una manera posible de interacción podría ser la fase $\text{NiMoS}^{(13)}$. Estos efectos se pueden observar en la tabla 3.3.1.

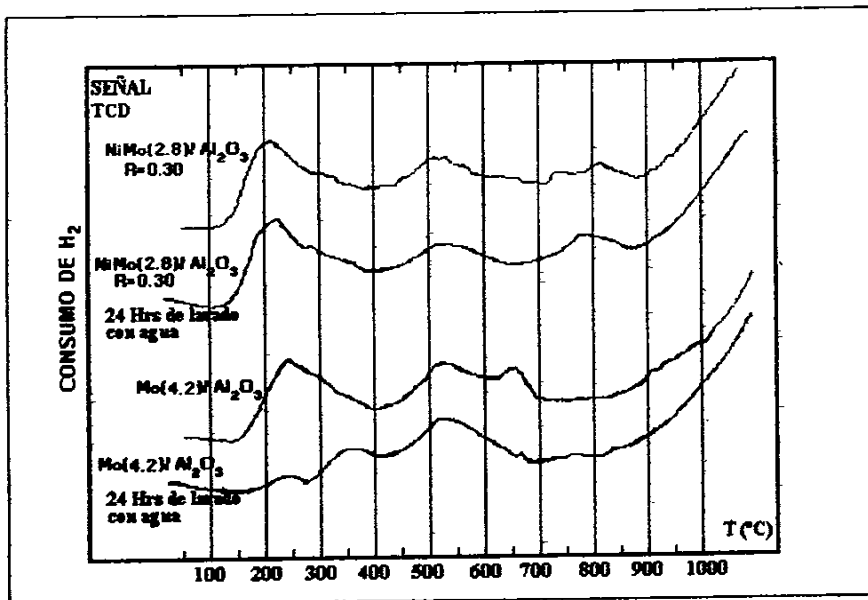


Figura 3.3.7. Señal TCD para la serie de catalizadores lavados por 24 horas (TPS: MS 5% y TS 400 °C).

CATALIZADOR	Consumo mmol H ₂	
	Región 1	Total
Serie Mo/Al		
Mo(1.4)/Al ₂ O ₃	0.0880	0.2380
Mo(2.8)/Al ₂ O ₃	0.0699	0.2174
Mo(4.2)/Al ₂ O ₃	0.0612	0.1725
Serie NiMo/Al		
Ni(0.15)Mo/Al ₂ O ₃	0.0819	0.2077
Ni(0.30)Mo/Al ₂ O ₃	0.0742	0.2504
Serie Mo/Ti		
Mo(1.4)/TiO ₂	0.0850	0.1860
Mo(2.8)/TiO ₂	0.0866	0.1805
Mo(4.2)/TiO ₂	0.7501	0.2325
Serie NiMo/Ti		
Ni(0.30)Mo/TiO ₂	0.0804	0.3048
Serie DH24		
Mo(4.2)/Al ₂ O ₃	0.0287	0.1767
Ni(0.30)Mo/Al ₂ O ₃	0.0780	0.2542
Soportes		
Al ₂ O ₃	0.1800	0.2028
TiO ₂	0.1593	0.1806

Tabla 3.3.1. Consumo de H₂ para la región I y total, de los catalizadores (MS 5% y TS 400 °C).

3.3.2 TPR-S DE LOS CATALIZADORES PROVENIENTES DE TPS (MEZCLA DE SULFURACIÓN DE 15% DE H₂S Y UNA TEMPERATURA DE SULFURACIÓN DE 400 °C)

En las figuras 3.2.3 a 3.3.11 se muestran los termogramas de las series Mo/Al, NiMo/Al, Mo/Ti y NiMo/Ti. En todas estas figuras se puede apreciar que no existe una diferencia significativa con los termogramas de las muestras hechas con una mezcla de 5% de H₂S en los experimentos de TPS.

En el anexo III se presentan los termogramas para la señal UV, así como los cálculos de consumo de H₂ (señal TCD) y de producción de H₂S (señal UV). La forma en que se realizó el cálculo de dicho consumo de H₂ se muestra en el apéndice C, y para la producción de H₂S, en el apéndice B.

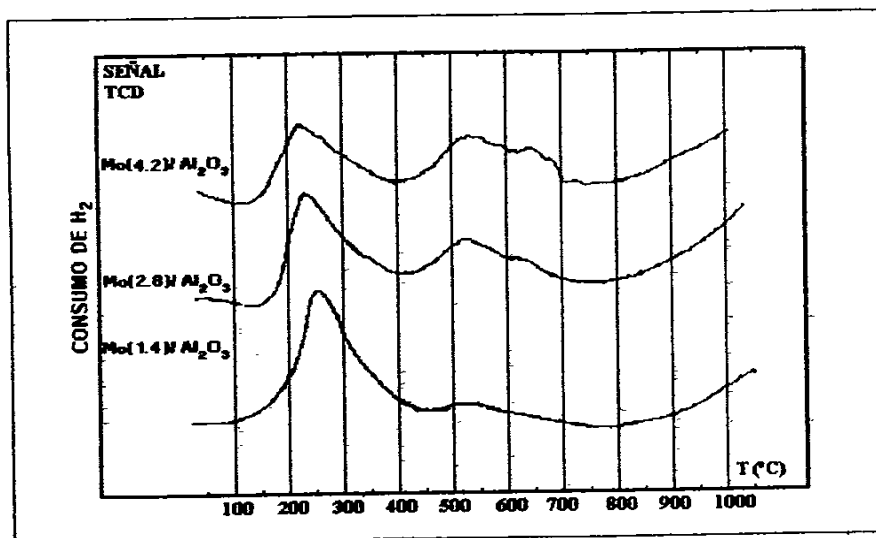


Figura 3.3.8. Señal TCD para la serie Mo/Al proveniente de TPS (MS 15% y TS 400 °C).

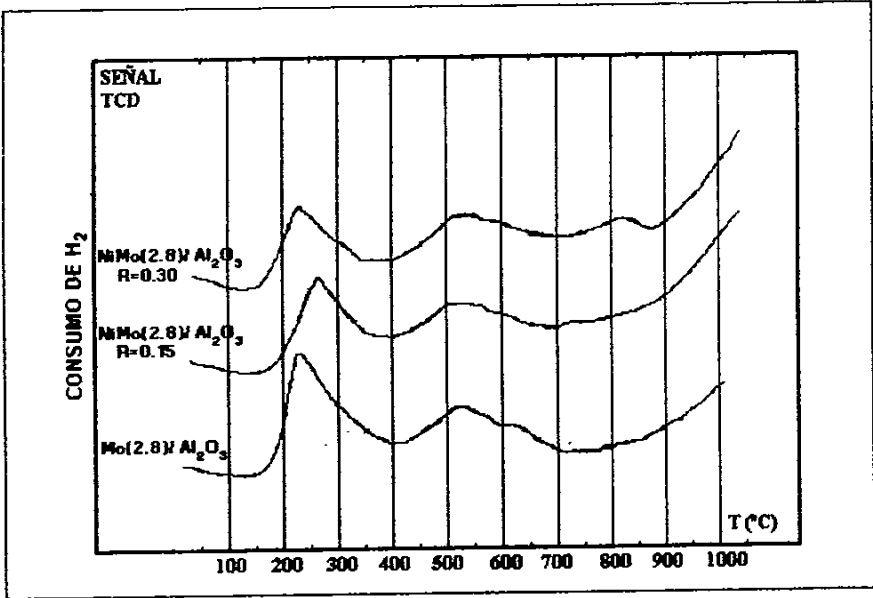


Figura 3.3.9. Señal TCD para la serie NiMo/Al proveniente de TPS (MS 15% y TS 400 °C).

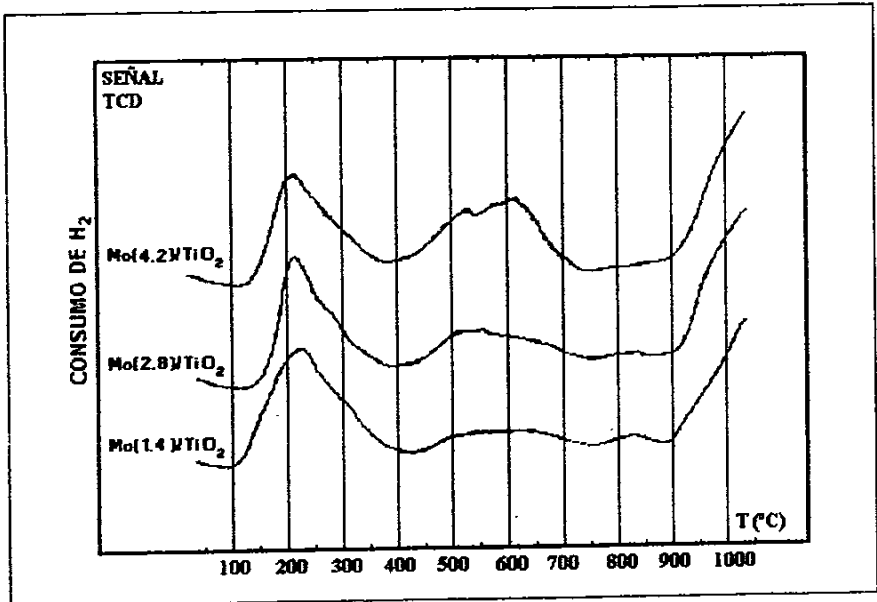


Figura 3.3.10. Señal TCD para la serie Mo/Ti, proveniente de TPS (MS 15% y TS 400 °C).

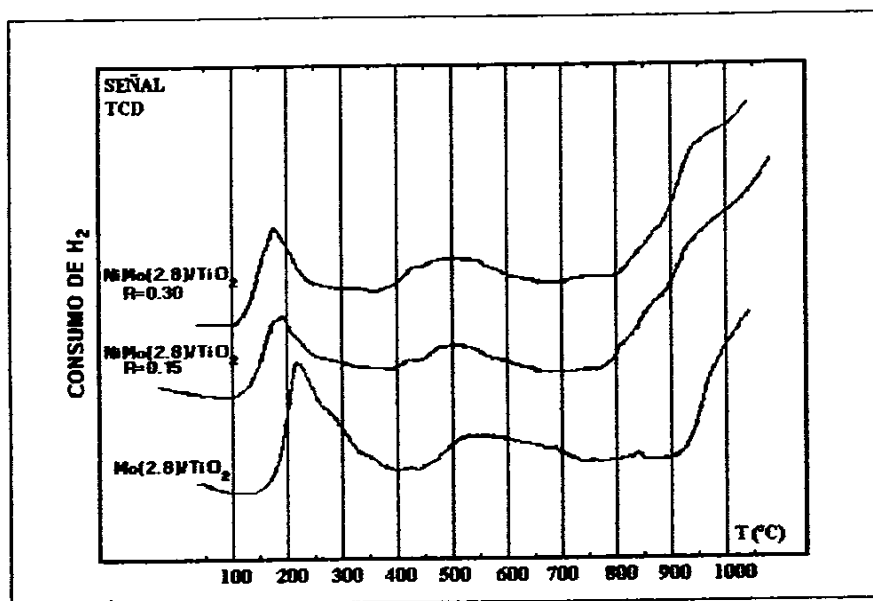


Figura 3.3.11. Señal TCD para la serie NiMo/Ti, proveniente de TPS (MS 15% y TS 400 °C).

3.3.3 TPR-S DE LOS CATALIZADORES PROVENIENTES DE TPS (MEZCLA DE SULFURACIÓN DE 5% DE H₂S Y UNA TEMPERATURA DE SULFURACIÓN DE 350 °C)

Al examinar la serie Mo/Al (figura 3.3.12) se distinguen más especies en comparación de los experimentos de TPRS explicados anteriormente. Este efecto se debe (como se había mencionado en los experimentos de TPS) quizás, a una disminución de la cinética de los distintos pasos que se muestran en la figura 3.1.3, por el efecto de la disminución de la temperatura de sulfuración (TS = 350 °C). De tal manera que dichas etapas, no se realizan completamente y se presenta la reducción parcial de estas especies.

Para la serie NiMo/Al (figura 3.2.14), se puede ver el mismo efecto.

Para las series Mo/Ti (figura 3.2.15) y NiMo/Ti (figura 3.2.16), también se presenta el mismo efecto que para las series soportadas en Al₂O₃.

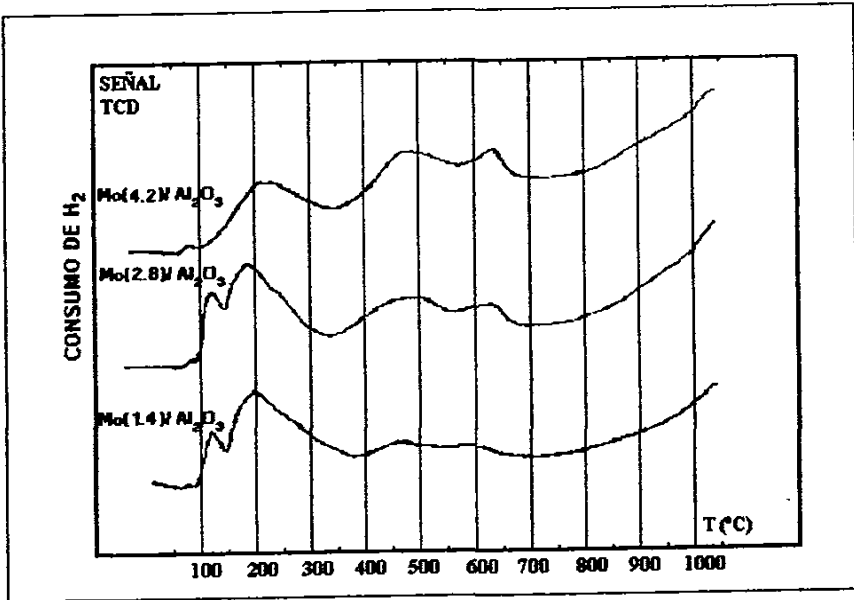


Figura 3.3.12 Señal TCD para la serie Mo/Al proveniente de TPS (MS 5% y TS 350 °C).

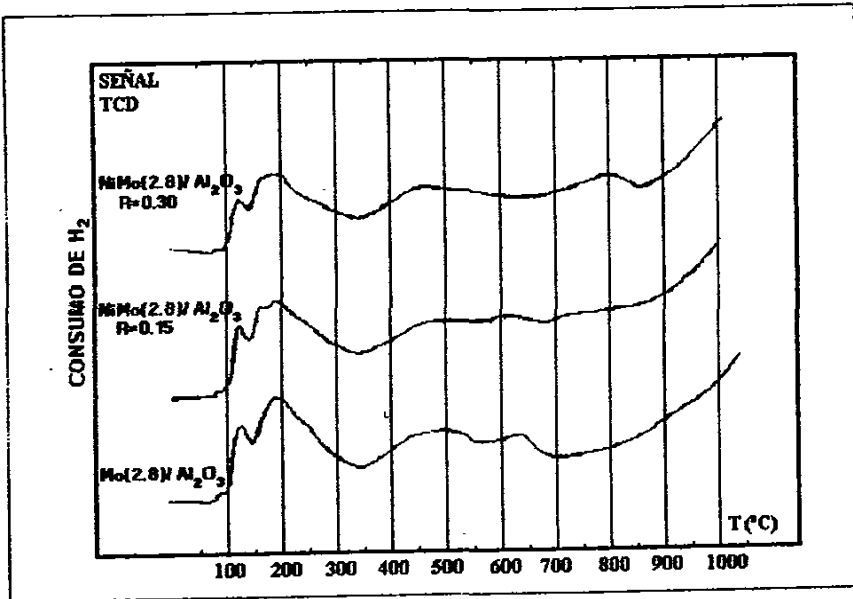


Figura 3.3.13. Señal TCD para la serie NiMo/Al proveniente de TPS (MS 5% y TS 350 °C).

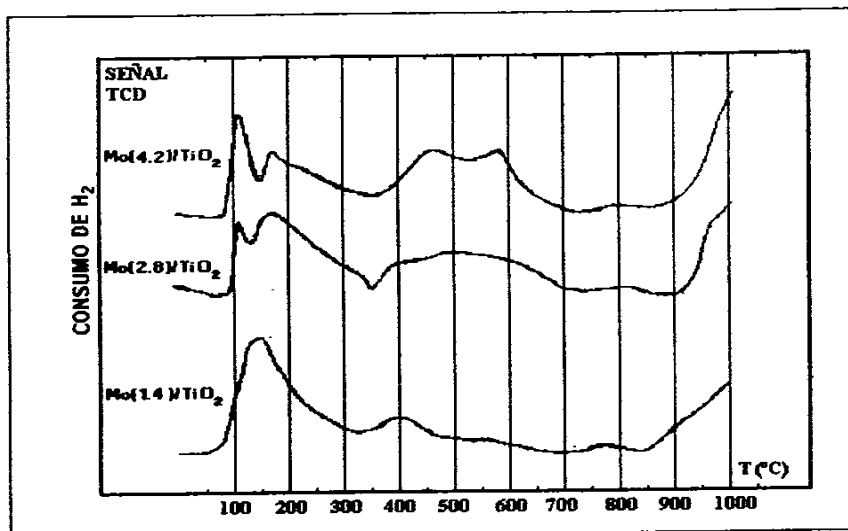


Figura 3.3.14 Señal TCD para la serie Mo/Ti, proveniente de TPS (MS 5% y TS 350 °C).

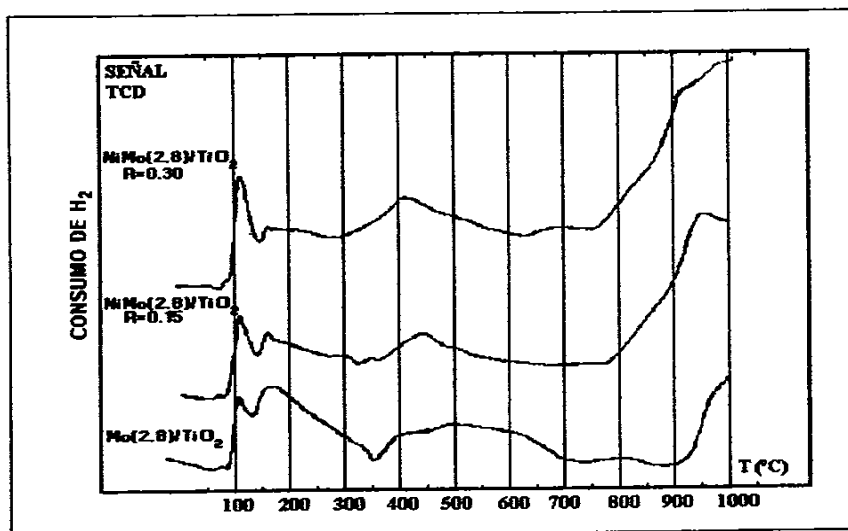


Figura 3.3.15. Señal TCD para la serie NiMo/Ti, proveniente de TPS (MS 5% y TS 350 °C).

3.3.4 TPR-S DE LOS CATALIZADORES PROVENIENTES DE TPS (MEZCLA DE SULFURACIÓN DE 5% DE H₂S Y UNA TEMPERATURA DE SULFURACIÓN DE 250 °C)

En la figura 3.3.16 se muestran los termogramas del catalizador Mo(2.8)/Al₂O₃ realizados a distintas condiciones experimentales.

Al comparar el perfil de la muestra sulfurada en la técnica TPS a una TS de 250 °C y con una MS de 5 % de contenido de H₂S; contra los perfiles de las muestras realizados con la mezcla de 5 % (TS= 350 °C y 400 °C) y la de 15 % (TS= 400 °C) de contenido de H₂S; se puede notar un desplazamiento en el pico que aparece en la primera región, hacia mayores temperaturas. Un aumento en las especies presentes en la región II, también se puede notar

En la TS de 250 °C, por el ancho del pico de la primera región, se puede decir que existe una mayor cantidad de especies sulfurables. Cuando la TS aumenta a 350 °C, se presenta un pequeño pico alrededor de los 130 °C. A TS de 400 °C y con una MS de 5 %, ya sólo se nota un pico, el cual, para la mezcla de 15 % es más agudo. Esto quiere decir que entre más alta sea la temperatura y la mezcla de sulfuración, se favorece la presencia de un menor número de especies sulfuradas.

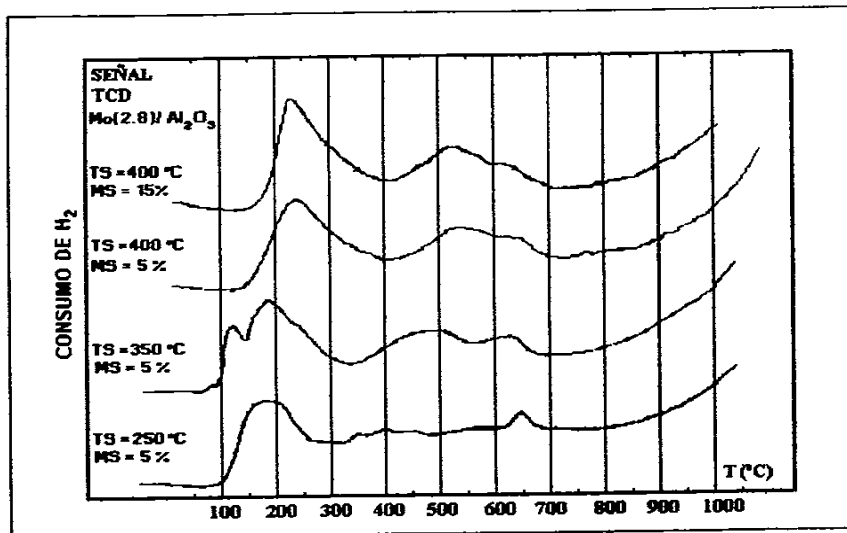


Figura 3.3.16. Señal TCD para el catalizador Mo(2.8)/Al₂O₃ proveniente de TPS adiferentes condiciones experimentales.

3.3.5 TPR-S DE LOS CATALIZADORES PROVENIENTES DE LAS PRUEBAS DE ACTIVIDAD CATALÍTICA

Estos experimentos se realizaron a catalizadores que fueron activados (sulfurados) con una mezcla de contenido de 15 % de H_2S , y posteriormente usadas en las pruebas de actividad catalítica, utilizando la reacción de HDS de tiofeno, como reacción prueba. Cabe notar, que las condiciones de sulfuración son muy parecidas a la de los experimentos de TPS en los que la temperatura de sulfuración fue de 400 °C y la mezcla de sulfuración tenía un contenido de H_2S del 15%.

Los perfiles de TPRS de la serie Mo(X)/Al (después de reacción), se muestran en la figura 3.3.17. Al compara dichos perfiles con los obtenidos de las muestras provenientes de la técnica TPS (figura 3.3.8), se puede ver una gran diferencia en la morfología de los termogramas.

Como se aprecia en la figura 3.3.17, el pico de la región I (atribuido a los sitios activos) aumentó de tamaño, siendo más grande para el catalizador con carga 2.8, el cual es más activo de la serie (ver la tabla 3.2.1). Es decir, este catalizador tiene una mayor cantidad de sitios activos.

Para la serie Ni(R)Mo/Al₂O₃ (Figura 3.3.18), se observa que en la primera zona aparecen dos o más picos, los cuales podrían ser especies de Mo, la fase NiMoS y, en el caso de un tercer pico a sulfuros de níquel segregados. La actividad en esta serie aumenta con el aumento de níquel.

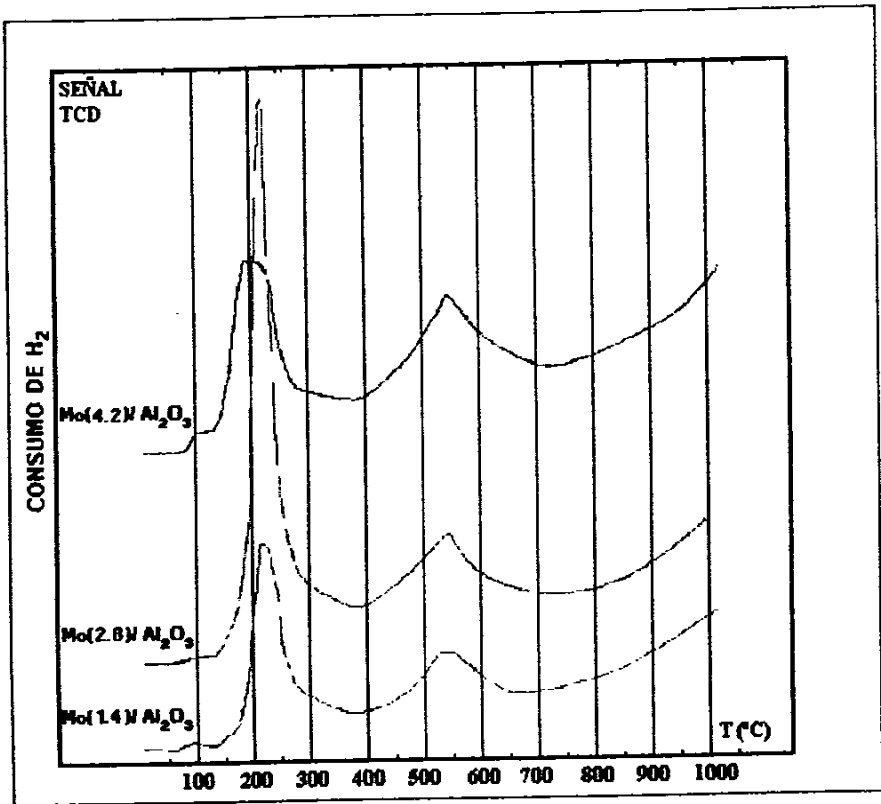


Figura 3.3.17 Señal TCD para la serie Mo/Al proveniente de las pruebas de actividad catalítica.

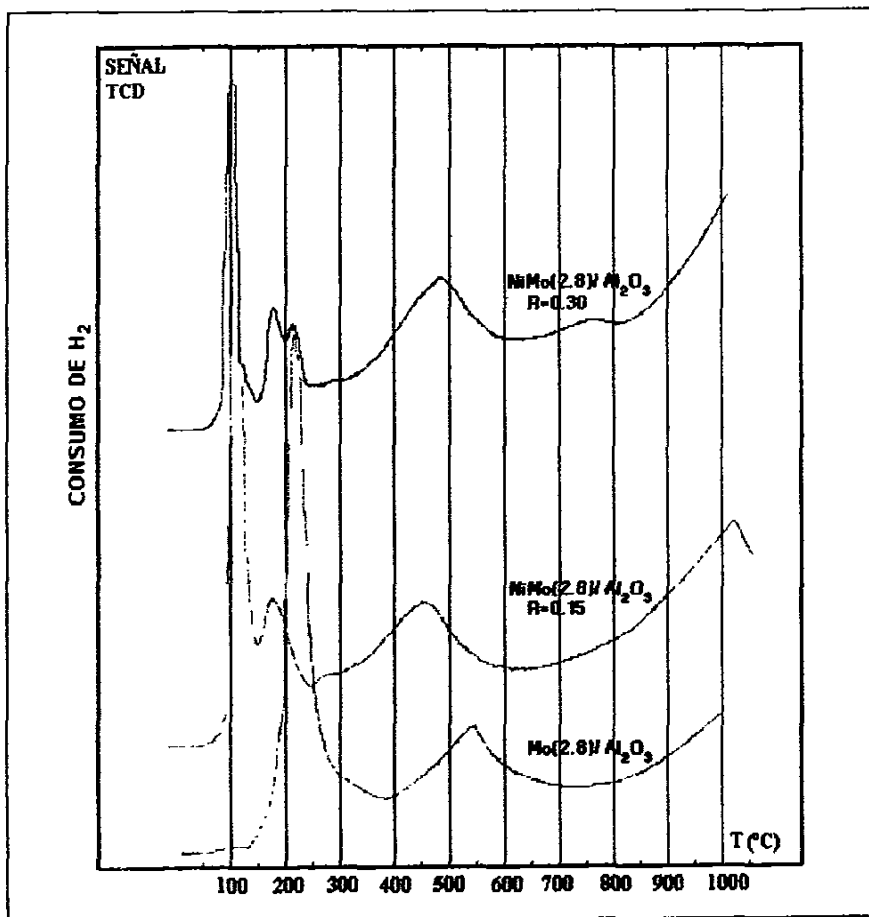


Figura 3.3.18. Señal TCD para la serie NiMo/Al proveniente de las pruebas de actividad catalítica.

Los perfiles de TPRS de las muestras de los catalizadores soportados en titanía (figura 3.3.19 y 3.3.20), al igual que las series de catalizadores soportados en alúmina; presentan una mayor definición de especies con respecto a los perfiles de las muestras examinadas en la técnica TPS (figuras 3.3.10 y 3.3.11).

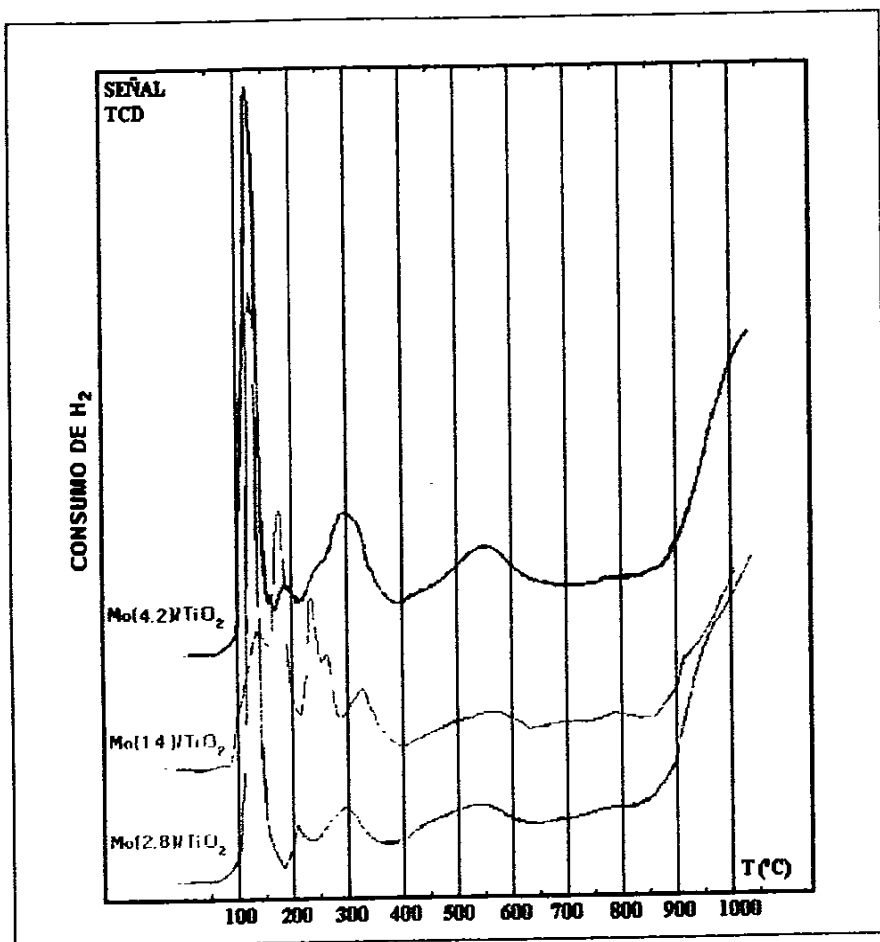


Figura 3.3.19. Señal TCD para la serie Mo/Ti proveniente de las pruebas de actividad catalítica.

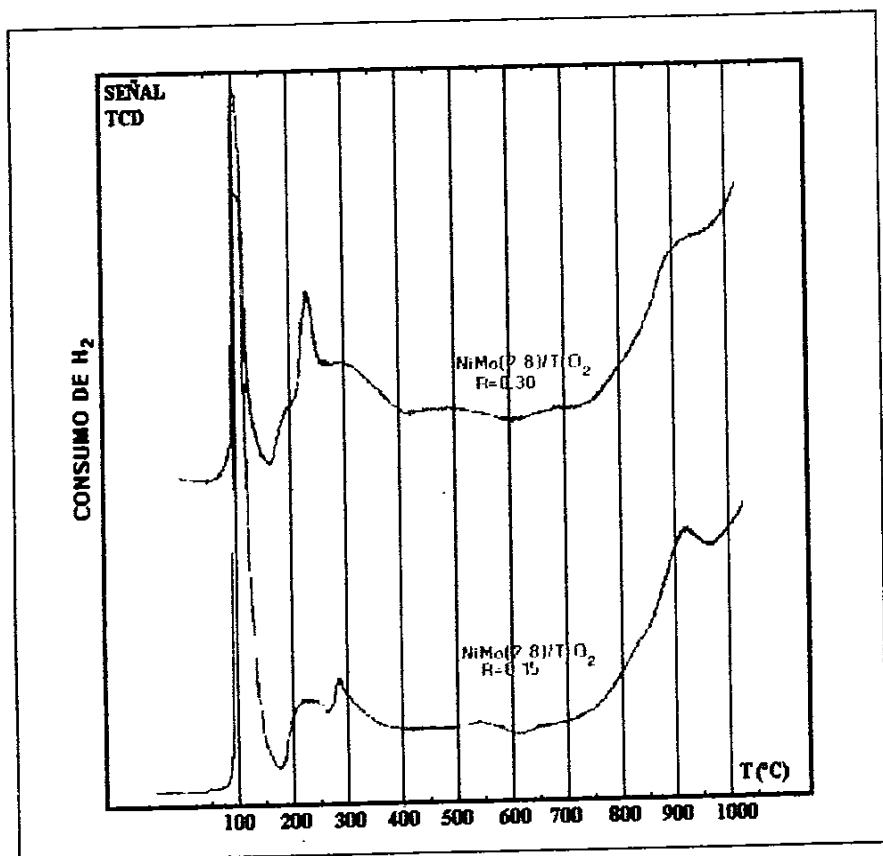


Figura 3.3.20. Señal TCD para la serie NiMo/Ti proveniente de las pruebas de actividad catalítica.

3.4 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

Debido a que en trabajos anteriores^(4,5,10) se han realizado experimentos de TPR de catalizadores soportados en alúmina, en esta sección se presentan sólo los resultados obtenidos para las series de catalizadores Mo/TiO₂ y NiMo/TiO₂ preparadas en este trabajo. Por medio de la comparación de los resultados obtenidos en trabajos anteriores^(3,4,5,10) se puede hacer una identificación (por similitud en el comportamiento) de las especies obtenidas en los diferentes termogramas.

Tanto para la serie Mo/TiO₂ (figura 3.4.1), como para la serie NiMo(X)/TiO₂ (figura 3.4.2), se distinguen tres regiones importantes que son:

Región I. Que comprende de temperatura ambiente a los 450 °C, la cual está asociada a especies fáciles de reducir que son las de coordinación octaédrica.

Región II. Esta abarca de los 450 °C a los 650 °C y es donde se localizan las especies de Mo poliméricas o segregadas. En ésta región se presenta también la reducción del Ni.

Región III. Abarca de los 650 °C a los 1000 °C y es en esta región en donde se encuentran las especies más difíciles de reducir, que son las de coordinación tetraédrica.

En los termogramas de la serie Mo(X)/TiO₂, se puede observar un corrimiento de la temperatura del máximo del pico de la primera y tercera región (tabla 3.4.1), conforme aumenta la carga de Mo. Esto se explica por que entre menor sea la cantidad de Mo en la superficie del soporte más disperso se encuentra, y por ende, es más fácil su reducción. Por el contrario, a cargas de Mo mayores, la cantidad de especies segregadas es mayor y la reducción de las capas internas es más difícil.

En la serie de NiMo(X)/TiO₂ se aprecia la aparición de un hombro entre los 350 °C y los 450 °C, el cual se aumenta con el contenido de Ni. Es por eso que puede ser asociado a alguna especie de óxido de Ni que se reduce.

En la tabla 3.4.2 se puede ver el consumo de H₂ para la primera región, y se puede distinguir que para la región I, dicho consumo es mayor para los catalizadores promovidos con Ni.

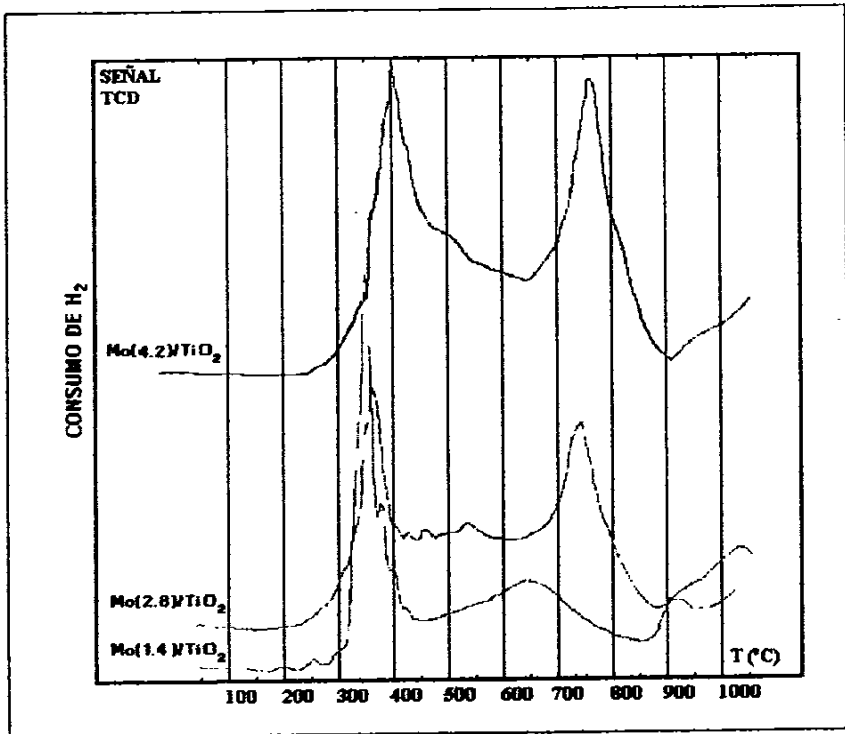


Figura 3.4.1 Termogramas TPR de la serie Mo(x)/Ti.

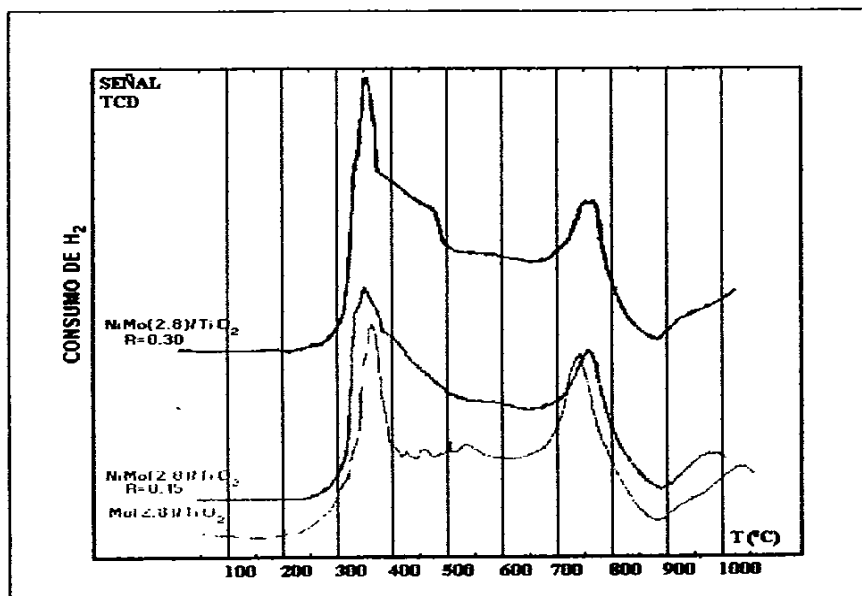


Figura 3.4.2. Termogramas TPR de la serie Ni(R)Mo(2.8)/Ti.

Catalizador	Temperatura del máximo del pico (°C)	
	Pico 1	pico 2
Mo(1.4)/TiO ₂	350	650
Mo(2.8)/TiO ₂	365	750
Mo(4.2)/TiO ₂	400	765
Ni(0.15)Mo/TiO ₂	345	870
Ni(0.30)Mo/TiO ₂	345	870

Tabla 3.4.1 Temperatura del máximo del pico.

Catalizador	Consumo de H ₂ (mmol de H ₂)			
	Región 1	Total	C. Teórico	GRT= Cexp/Cteo*100
Mo(1.4)/TiO ₂	0.2570	0.3004	0.1569	191.4583
Mo(2.8)/TiO ₂	0.2123	0.3882	0.3138	123.7247
Mo(4.2)/TiO ₂	0.2737	0.4914	0.4707	104.3932
Ni(0.15)Mo/TiO ₂	0.2873	0.4311	0.3321	129.8282
Ni(0.30)Mo/TiO ₂	0.3205	0.4642	0.3586	129.4431

Tabla 3.4.2. Termogramas TPR de la serie Mo(x)/Ti y Ni(R)Mo(2.8)/Ti.

Los grados de reducción tan elevados se explican por los cambios de oxidación que presenta la titanía en una atmósfera reductora (ver cuadro 3.1.2).

3.5 DISCUSIÓN GENERAL

Efecto del promotor.

Con el objeto de analizar el papel del promotor (Ni) en los catalizadores se realizaron experimentos de TPR-S adicionales, con los catalizadores $\text{Mo}(4.2)/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Ni}(0.3)\text{Mo}(2.8)/\text{Al}_2\text{O}_3$, a los cuales se les hizo un lavado con agua por espacio de 24 horas. Para el catalizador sin promotor se pudo notar en los perfiles de TPR-S, que las especies de azufre quimisorbido que aparecen en la primera región (temperaturas $\leq 400^\circ\text{C}$) desaparecieron, mientras que el perfil del catalizador promovido, a pesar de tener menos Mo, permaneció sin una alteración significativa. Esto implica que el Ni y el Mo pueden estar interactuando de alguna forma, quizás en una fase activa como la fase $\text{NiMoS}^{(13)}$. Es muy posible que la formación de esta fase se vea favorecida en condiciones de reacción ya que los perfiles de TPR-S de la serie NiMo/Al después de reacción mostraron una mayor definición de las especies presentes en el catalizador y se pudo notar que en la primera región de consumo de H_2 existe la presencia de una mayor cantidad de especies. Algunas de ellas aumentan con el incremento de la carga de Ni y esto se ve reflejado en un incremento en la actividad catalítica. También se pudo observar que los catalizadores que contienen Ni presentaron grados de sulfuración mayores que los catalizadores sin promotor. En suma, el efecto del promotor parece que induce una fase activa con el Mo, la cual puede ser la fase NiMoS.

Efecto del soporte.

Para los catalizadores soportados en Al_2O_3 , las distintas zonas de producción y consumo de H_2S que aparecieron en los perfiles de TPS, pueden estar asociadas a distintas especies que se presentan en la sulfuración de las fases activas (sulfuros de Mo^{VI} y de Mo^{IV}). Mientras que los catalizadores soportados en TiO_2 sólo presentan una gran zona de consumo de H_2S , lo que indica que es más fácil su sulfuración. En acuerdo con esto, los grados de sulfuración que presentaron los catalizadores soportados sobre TiO_2 son mayores que los que

presentaron los catalizadores soportados en Al_2O_3 . En forma similar a los resultados de actividad intrínseca.

Las muestras soportadas sobre TiO_2 presentan el primer pico (relacionado con las especies de azufre quimisorbido en los CUS), a más baja temperatura que los catalizadores soportados en Al_2O_3 . Este resultado se obtuvo a cualquier temperatura máxima de sulfuración a la que hayan sido activados los catalizadores. Esto implica que los catalizadores soportados en TiO_2 presentan especies más fácilmente reducibles. Lo cual puede ser atribuido⁽¹⁷⁾ a que la titania en atmósferas reductoras pasa de Ti^{IV} a Ti^{III} y que además estos cambios catalizan la reducción de Mo^{VI} a Mo^{IV} .

Durante la activación, en los catalizadores soportados sobre Al_2O_3 ocurre primero la sulfuración del Mo^{VI} , luego la reducción a Mo^{IV} (la cual involucra una producción de H_2S). Posteriormente la sulfuración total del Mo^{IV} . En los catalizadores soportados en TiO_2 no se observa la presencia de especies intermediarias y posiblemente ocurre primero la reducción del Mo^{VI} a Mo^{IV} y posteriormente la sulfuración del Mo^{IV} .

Efecto de la Temperatura de sulfuración (TS)

Cuando la temperatura máxima de sulfuración en la técnica TPS es de 400°C , se puede distinguir en los perfiles de TPR-S que las especies de azufre quimisorbido presentes en la primera región de consumo de H_2 (temperatura $\leq 400^\circ\text{C}$) son más homogéneas, ya que los picos de consumo de H_2 en esta zona son delgados y bien definidos, independientemente de la mezcla de sulfuración utilizada (5 o 15 % de contenido de H_2S). Conforme se disminuye la temperatura máxima de sulfuración en TPS se puede notar en el perfil de TPR-S el ensanchamiento de estos picos. Esto quiere decir que entre más baja sea la temperatura de sulfuración menos homogénea será la sulfuración. Esto puede redundar en un cambio en la actividad catalítica o en la selectividad.

Efecto de la carga de Mo

Al variar la carga de Mo en los catalizadores soportados en Al_2O_3 , se pudo observar en los perfiles de TPS que la segunda región de consumo de H_2S (aproximadamente de $T > 290^\circ\text{C}$ hasta finalizar el programa de calentamiento) aumenta con el contenido de Mo. Sin embargo el grado de sulfuración disminuye cuando la carga de Mo aumenta. Esto puede ser atribuido a que a altas cargas de Mo este se aglomera y bajo estas condiciones se sulfura sólo el exterior de los cristalitas de Mo.

De los perfiles de TPR-S después de reacción se pudo notar que el catalizador con una carga de 2.8 átomos de Mo/nm^2 , presentó el pico de las especies de azufre quimisorbido (primera región: $T \leq 400^\circ\text{C}$) mucho más grande que las otras dos cargas de Mo utilizadas (1.4 y 4.2 átomos de Mo/nm^2). Esto coincide con que es éste catalizador el que presentó una mayor actividad catalítica y corrobora la sugerencia de que la magnitud de este pico esta asociada a la cantidad de sitios activos.

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

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

De los resultados de la técnica de TPS se puede observar que para las series Mo/Al y Mo/Ti, el grado de sulfuración decrece con el aumento de la carga de Mo. Esto puede ser debido a la presencia de cristalitas más grandes de Mo que no se sulfuran en su interior (capas internas). En las series NiMo/Al y NiMo/Ti, se nota que el grado de sulfuración aumenta con el contenido de Ni, esto se puede explicar por el efecto promotor del Ni, es decir, una mayor dispersión del Mo en la superficie del soporte.

Las series soportadas en titania, muestran grados de sulfuración muy elevados. Este efecto se explica por los cambios de oxidación que sufre la titania en presencia de una atmósfera reductora, y los cuales catalizan la formación del Mo^{IV}.

También se puede notar que la sensibilidad de la señal disminuye a concentraciones elevadas de H₂S en la mezcla de sulfuración.

Al comparar los TPR-S de las muestras provenientes de las pruebas de actividad (después de reacción), con las provenientes de TPS (de cierta manera, antes de reacción), se puede apreciar, una mayor definición en las especies presentes en el catalizador, ya que en condiciones de reacción posiblemente se presente una reconversión de los sitios activos. En todas las series se puede ver que el consumo de H₂, de la región I de los termogramas aumenta con la actividad catalítica, por lo que se reafirma que las especies atribuidas a la primera región son las responsables de la actividad catalítica.

Con las conclusiones de TPR-S alcanzadas, se puede notar que una mejor manera de obtener resultados más cercanos a las condiciones en que se opera un planta de HDS, es el hacer caracterizaciones de catalizadores probados bajo condiciones de reacción.

En relación a la actividad catalítica, se puede mencionar que la rapidez de la reacción aumenta conforme aumenta la temperatura. Esta actividad alcanza un máximo en la carga

Mo(2.8), tanto para la serie soportada en alúmina como en titania. Para las series de NiMo (en ambos soportes), se alcanza un máximo en la carga de Ni(0.30).

Al observar el poder hidrogenante (fracción de butano), se puede mencionar que este aumenta con la temperatura, y en las series de Mo/Al y Mo/Ti alcanza un máximo en la carga Mo(2.8). Para las series de NiMo, en la carga Ni(0.30).

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA.

1. M. Piña, "Actividad hidrodesulfuradora de catalizadores a base de W soportados en óxidos mixtos titania-alúmina preparados por el método sol-gel" ,Tesis, Fac Química,UNAM, México 1995.
2. M. Becerril, "Efecto del método de preparación sobre la activación de catalizadores para hidrodesulfuración", Tesis, Fac. Química,UNAM, México 1997.
3. M. González, " Desarrollo y caracterización de catalizadores de hidrotratamiento soportados en alúmina recubierta con titania", Tesis, Fac. Química, UNAM, México 1996.
4. L. Peña, " Caracterización de catalizadores por métodos de temperatura programada" Tesis, Fac. Química,UNAM, México 1994.
5. J. Rodríguez y J. Tovar, " Caracterización de catalizadores modificados para hidroaromatización (HDA)", Tesis, IPN, México 1996.
6. Arnoldy P., Journal of Catalysis, vol. 92, pp 35-55 (1985).
7. Arnoldy P., Journal of Catalysis, vol. 96, pp 122-138 (1985).
8. Delmot B., Actas del XII iberoamericano de catálisis (Y), pp 1-25, Segovia España (1992).
9. Lemaitre J.L, "caracterización en catalizadores heterogéneos". Mc Graw Hill. México 1985.
10. López C. et al, Actas del XI simposium Iberoamericano de catálisis, Guanajuato, México, Junio (1988).

11. Nag N., *Journal of catalysis*, vol.66, pp 162-170 (1980).
12. Scheffer B., et al, *Journal of Catalysis*, vol. 121, pp 18-30 (1990).
13. Scheffer B., et al, *Journal of Catalysis*, vol. 121, pp 31-46 (1990).
14. Smith . "Ingeniería de la cinética química". 1a de. De C.E.C.S.A. México 1995.
16. Zeuthen P., et al, *Applied Catalysis*, vol. 68, pp 117-130 (1991).
17. Zhaobin W., et al, *Applied Catalysis*, vol 75, pp 179-191 (1991).
18. Gruse and D.R. Stevens. "Chemical Technology of Petroleum. W.A.". 3a edición. De. Mc Graw Hill. New York, 1960.

APÉNDICES

APÉNDICES

APÉNDICE A

CÁLCULOS PARA LA PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.

En este apéndice se muestran los cálculos que se realizaron para la preparación de los catalizadores de Mo y NiMo.

CATALIZADORES DE MOLIBDENO

Los catalizadores de Mo(X), con distinta carga ($x=1.4, 2.8$ y 4.2 átomos de Mo/nm²), fueron preparados por el método de impregnación por volumen de poros, utilizando heptamolibdato de amonio, (NH₄)₆Mo₇*H₂O, HMA como sal impregnante.

Peso molecular HMA es: 1235.86 g/gmol.

Los soportes utilizados presentan las siguientes características:

SOPORTE:	γ -Al ₂ O ₃ (Gilder)	TiO ₂ (DT51 R.P.P)
Área específica (m ² /g)	188	90
Volumen de poro (cm ³ /g)	0.7	0.5
Volumen de impregnación (cm ³)	2.1	1.5

Ejemplificando los cálculos para la elaboración de 3g del catalizador con carga $x=2.8$ átomos de Mo/nm² soportado en γ -Al₂O₃

$$2.8 * 10^{18} \frac{\text{Atomos de Mo}}{\text{m}^2} * \frac{1 \text{ molec. HMA}}{7 \text{ Atomos de Mo}} * \frac{1 \text{ mol HMA}}{6.023 * 10^{23} \text{ molec. HMA}} * \frac{1235.86 \text{ g HMA}}{\text{mol}} =$$
$$= 8.2075 * 10^{-4} \frac{\text{g HMA}}{\text{m}^2}$$

La cantidad de sal impregnante requerida para los catalizadores de Mo se calcula de la siguiente manera:

$$8.2075 \cdot 10^{-4} \frac{\text{g HMA}}{\text{m}^2} \cdot 188 \frac{\text{m}^2}{\text{g}_{\text{scp}}} \cdot 3 \text{ g}_{\text{scp}} \cdot \frac{\text{moles HMA}}{1235.86 \text{ g HMA}} = 3.7456 \cdot 10^{-4} \text{ mol HMA}$$

Con lo cual se necesita preparar:

$$\frac{3.7456 \cdot 10^{-4} \text{ mol HMA}}{2.1 \text{ cm}^3} \cdot 5 \text{ cm}^3 \cdot 1235.86 \frac{\text{g HMA}}{\text{mol HMA}} = 1.1022 \text{ g HMA}$$

en 5 ml de agua destilada, cuya concentración fue 0.1784 M con lo cual al añadir 2.1 cm³ de solución a los 3g de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se obtuvo un catalizador con una carga de 2.8 átomos de Mo/nm².

El volumen de impregnación (V.imp) para 3g de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se obtuvo como:

$$V. \text{ imp} = \left(0.7 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \right) (3\text{g}) = 2.1 \text{ cm}^3$$

CATALIZADORES DE NÍQUEL MOLIBDENO.

Los catalizadores de Ni(R)Mo, fueron preparados con distintos contenidos de níquel:

$$R = \frac{\text{Ni}}{\text{Ni} + \text{Mo}} = 0.3 \text{ y } 0.15$$

La preparación se realizó por el método de impregnación sucesiva sobre el catalizador con un contenido de 2.8 átomos de Mo/nm², utilizando como solución impregnante, nitrato de níquel hexahidratado, $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, cuyo peso molecular es de 290.81 g/gmol.

Ejemplificando los cálculos para 3 gramos de catalizador tenemos; que para el catalizador Ni(R=0.3)Mo/g- Al_2O_3 , se tiene lo siguiente:

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

$$\text{Ni} = 0.4286 \text{ Mo}$$

Si en la solución impregnante se tiene $3.7456 \cdot 10^{-4}$ mol de HMA:

$$3.7456 \cdot 10^{-4} \text{ mol HMA} \cdot 6.023 \cdot 10^{23} \frac{\text{molec.}}{\text{mol HMA}} \cdot 7 \frac{\text{Atomos Mo}}{1 \text{ molec. HMA}} =$$

$$= 1.5792 \cdot 10^{21} \text{ Atomos Mo}$$

y se requieren:

$$\text{Ni} = 0.4286 \text{ Mo} = 0.4286 \left(\frac{\text{Atomos Ni}}{\text{Atomos Mo}} \right) \cdot 1.5792 \cdot 10^{21} \text{ Atomos Mo} = 6.7680 \cdot 10^{20} \text{ Atomos Ni}$$

$$6.7680 \cdot 10^{20} \text{ Atomos Ni} \cdot \left(\frac{1 \text{ molec Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ Atomo de Ni}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol}}{6.023 \cdot 10^{23} \text{ molec.}} \right) \left(\frac{290.822 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \right) =$$

$$= 0.3268 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

donde;

La concentración de la solución la solución de impregnación fue:

$$C = \frac{0.3268 \text{ g}}{2.1 \text{ cm}^3} = 0.1556 \frac{\text{g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{\text{cm}^3} = 0.1556 \text{ M}$$

APÉNDICE B

DETERMINACIÓN DEL CONSUMO Y PRODUCCIÓN DE H₂S PARA TPS Y TPR-S.

Rodriguez y Tovar⁽⁵⁾ calcularon la curva de calibración, en la cual se puede ver la fracción de H₂S en la mezcla gaseosa (H₂S/ H₂) vs Absorbancia. La expresión a la que llegaron es la siguiente:

$$Y_{H_2S} = 0.0012 * e^{(1.8868 * A)} \quad (B.1)$$

donde:

Y_{H₂S}: Es la fracción mol de H₂S en la mezcla gaseosa (H₂S/ H₂).

A: Es la absorbancia.

Las mezclas de sulfuración que se utilizaron, fueron **Y_{H₂S}**=0.05 y 0.15.

Para resolver la ecuación B.1, se necesita conocer **A**, la cual es obtenida de los termogramas correspondientes, y se calcula de la manera siguiente:

TPS.

Para la zona de consumo de H₂S.

$$A = A' - (a / v) \quad (B.2)$$

Para la zona de producción de H₂S.

$$A = A' + (a / v) \quad (B.3)$$

TPR-S

$$A = (a / v) \quad (B.4)$$

A: Es la absorbancia.

A': Es la absorbancia, leída de la curva de calibración, la cual tiene un valor de 2.54 para una **Y_{H₂S}**=0.15, y 1.96 para una **Y_{H₂S}**=0.05.

a: Es el área bajo la curva del termograma.

v: Es la velocidad de la carta (12 cm/h).

Sustituyendo A en la ecuación B.1 se tiene:

TPS.

Para el consumo.

$$y = Y_0 - (0.012 * e^{(1.8868 * A)}) \quad (B.5)$$

Para la producción.

$$y = (0.012 * e^{(1.8868 * A)}) - Y_0 \quad (B.6)$$

TPR-S.

$$y = (0.012 * e^{(1.8868 * A)}) \quad (B.7)$$

donde;

y: Es la fracción mol de H₂S.

Cálculo de las moles de H₂S.

$$\eta_{H_2S} = y_M * F_M \quad (B.8)$$

donde;

η_{H_2S} : Es el número de moles de H₂S.

y_M : Es la fracción mol de H₂S de cualquier muestra.

F_M : Es el flujo molar usado en cada prueba (mmoles H₂S /h).

Si un flujo volumétrico (F_V) es diferente para cada prueba, entonces se puede transformar, a partir de la ley de gases ideales, a F_M de la siguiente manera:

$$F_M = (P * F_V * 60) / (R * T) \quad (B.9)$$

donde;

P: Es la presión atmosférica (atm).

F_V : Es el flujo volumétrico de H₂S usado en cada prueba (cm³/min).

R: Es la constante de los gases ideales (82.06 atm*cm³/mol*K).

T: Es la temperatura ambiente (K).

60: Es el factor de conversión de minutos a horas.

Cálculo del consumo de H₂S experimental.

$$C_{H_2S \text{ exp}} = \sum(\eta_{H_2S})_{\text{consumo}} \quad (\text{B.10})$$

donde;

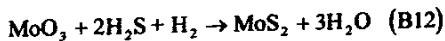
$C_{H_2S \text{ exp}}$: Es el consumo de H₂S experimental de cualquier muestra.

CÁLCULO DEL GRADO DE SULFURACIÓN TOTAL.

El grado de sulfuración total se define como la relación existente entre el consumo total de H₂S experimental ($C_{H_2S \text{ exp}}$) y el consumo total de H₂S teórico ($C_{H_2S \text{ Teo}}$), estos consumos están referidos a H₂S necesario para sulfurar todas las especies sulfurables de catalizadores, expresándose de la forma siguiente:

$$\text{GST}[\%] = (C_{H_2S \text{ exp}} / C_{H_2S \text{ Teo}}) * 100 \quad (\text{B.11})$$

El $C_{H_2S \text{ Teo}}$ se calcula de acuerdo al requerimiento estequiométrico de H₂S, suponiendo que sólo se sulfuran las especies de Mo y Ni, de acuerdo a las siguientes reacciones químicas:



El grado de sulfuración total del molibdeno, se calcula, en las series Mo(X)/soporte, de acuerdo a la fórmula B.11 y la reacción B.11. Para la series Ni(R)Mo(2.8)/soporte, se calcula como el consumo experimental del catalizador Ni(R)Mo(2.8)/soporte de que se trate con respecto al consumo teórico del catalizador Mo(2.8) del soporte correspondiente.

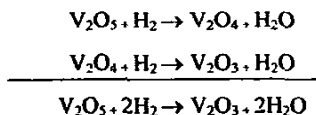
APÉNDICE C

DETERMINACIÓN DEL CONSUMO DE H₂

El cálculo de la cantidad de H₂ consumido en las técnicas TPR y TPR-S, fue determinada mediante una señal absoluta, tomando como patrón de referencia una muestra de pentóxido de vanadio (V₂O₅), tal y como lo describe Peña Olguín ⁽⁴⁾:

- Se pesan 0.25g de pentóxido de vanadio (grado reactivo).
- Se precalina la muestra por dos horas para efectuar la oxidación y limpieza total de la muestra.
- Se realiza un precalentamiento "in situ", por una hora, con aire seco a un flujo de 25ml/min y temperatura de 500°C.
- Se enfría la muestra hasta temperatura ambiente.
- Finalmente, se hace la reducción de la muestra por medio de una mezcla de gases de H₂ / Ar (70/30 % v/v), con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, desde temperatura ambiente hasta 1000°C, con una velocidad de carta de 10cm/h y calibración del TCD al 50%, 150 mA y 20mV en el registrador.

De la reducción del V₂O₅, cuya reacción se muestra a continuación, se obtiene un pico simétrico y característico en el termograma de la técnica de reducción a temperatura programada donde, se observa que por cada mol de V₂O₅ se consumen 2 moles H₂.



De esta manera, se puede medir la cantidad de H₂ consumido por unidad de área (m V cm) de cada termograma. Con esto, es posible relacionar la cantidad de H₂ consumido por una muestra de soporte o catalizador y con ello determinar el grado de reducción de los mismos.

Para el cálculo del consumo de H₂ para cualquier termograma (señal de TCD) de TPR ó TPR-S se tiene:

$$\frac{A_{\text{Termograma}}(\text{mVcm})}{A_{\text{H}_2}\left(\frac{\text{mVcm}}{\text{mmoles H}_2}\right)} [=] \text{mmoles H}_2$$

$$A_{\text{H}_2} = 10.34 \left(\frac{\text{mVcm}}{\text{mmoles H}_2} \right)$$

APÉNDICE D

ACTIVIDAD CATALÍTICA ESPECÍFICA.

Partiendo de la ecuación cinética para la reacción de HDS de tiofeno ⁽¹⁸⁾:

$$R_a = k C_{H_2} C_{tiof} \quad (D.1)$$

donde;

R_a : velocidad de reacción ($\frac{\text{gmol.tiof}}{\text{gcat s}}$)

C_{H_2} : Concentración de hidrógeno.

C_{tiof} : Concentración de tiofeno.

y, sabiendo que el H_2 se encuentra en gran exceso, se puede decir que la concentración de H_2 , al reaccionar con el tiofeno, permanece constante. De tal forma que el producto de la constante cinética (k) por la concentración de H_2 puede tomarse como otra constante:

$$k_1 = k C_{H_2} \quad (D.2)$$

De tal forma que la expresión cinética queda:

$$R_a = k_1 C_{tiof} \quad (D.3)$$

Sustituyendo la expresión de rapidez en la ecuación de diseño de un reactor integral :

$$\frac{W}{F_{A0}} = \int_{x_{A0}}^{x_A} \frac{dx_A}{R_a} = \int_{x_{A0}}^{x_A} \frac{dx_A}{k_1 C_{tiof}^0} \quad (D.4)$$

como la concentración a la salida del reactor es:

$$C_{tiof} = C_{tiof}^0 (1 - x_A) \quad (D.5)$$

se tiene:

$$\frac{W}{F_{A0}} = \int_{x_{A0}}^{x_A} \frac{dx_A}{R_a} = \int_{x_{A0}}^{x_A} \frac{dx_A}{k_1 C_{tiof}^0 (1 - x_A)} \quad (D.6)$$

Como la concentración inicial de tiofeno (C_{tiof}^0) es constante, se puede obtener una nueva constante k_2 al multiplicar C_{tiof}^0 :

$$k_2 = k_1 C_{tiof}^0 \quad (D.7)$$

Resolviendo la integral y despejando k_2 se tiene:

$$k_2 = -\frac{\ln(1-x_A)F_{A0}}{W} \quad (D.8)$$

donde;

k_2 : Constante cinética de pseudo primer orden. Medida de la actividad catalítica específica.

W : Cantidad de catalizador presente en el reactor (0.25g).

F_{A0} : Flujo molar de tiofeno.

CÁLCULO DE F_{A0} .

Para calcular el flujo de alimentación de tiofeno (F_{A0}) se utiliza la siguiente relación:

$$F_{A0} = Q_{A0} C_o = \frac{Q_{A0} P}{RT} \quad (D.9)$$

donde;

Q_{A0} : Flujo volumétrico de tiofeno en cm^3/s .

Para calcular el flujo volumétrico de tiofeno (Q_{A0}) se utiliza la siguiente relación:

$$Q_{A0} = Y_A Q_T \quad (D.10)$$

donde;

Q_T : Flujo total de gas que se mide en la corrida, el cual es estable en cada una de ellas, teniendo

un valor de $20 \text{ cm}^3/\text{min}$, a las condiciones de la ciudad de México.

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

$$Y_A = \frac{P^\circ \text{tiofeno}}{P \text{ total}} = \frac{P^\circ \text{tiofeno}}{P_{\text{man}} + P_{\text{atm}}} \quad (D.11)$$

donde;

$P^\circ \text{tiofeno}$: Presión de vapor del tiofeno.

P_{man} : Presión manométrica.

P_{atm} : Presión atmosférica.

Para calcular la presión de vapor del tiofeno ($P^\circ \text{tiofeno}$) a la temperatura de 3°C (temperatura del baño de hielo), de acuerdo a la ecuación de Antoine como:

$$\ln P^\circ = A + \frac{B}{C - T(K)} = 16.0243 + \frac{2869.07}{51.8 - 276.15K} = 3.2359$$

$$P^\circ = 25.4301 \text{ mm Hg}$$

sustituyendo este valor en la ecuación se obtiene:

$$Y_A = \frac{25.4301}{P_{\text{man}} + 583} = \frac{25.4301}{P_{\text{tot}}} \left(\frac{\text{mm Hg}}{\text{mm Hg}} \right)$$

$$Q_T = 20 \left(\frac{\text{mL mezcla}}{\text{min}} \right) * \left(\frac{1 \text{ L mezcla}}{1000 \text{ mL mezcla}} \right) * \left(\frac{1 \text{ min}}{60 \text{ s}} \right) = 3.33 * 10^{-4} \frac{\text{L mezcla}}{\text{s}}$$

$$C_o = P_{\text{tot}} * \left(\frac{1}{276.15K} \right) * \left(\frac{\text{mol K}}{0.08205 \text{ L atm}} \right) = 0.0441 * P_{\text{tot}} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right)$$

$$F_{A_o} = 3.33 * 10^{-4} \left(\frac{\text{L mezcla}}{\text{s}} \right) * \frac{25.4301}{P_{\text{tot}}} \left(\frac{\text{moles tiof.}}{\text{moles mezcla}} \right) * 0.0441 * P_{\text{tot}} \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) =$$

$$F_{A_o} = 4.923 * 10^{-7} \frac{\text{mol tiofeno}}{\text{s}}$$

APÉNDICE E

CÁLCULO DE LA ENERGÍA DE ACTIVACIÓN.

De la ecuación de diseño para un reactor integral (apéndice D), se tiene:

$$k_2 = -\frac{\ln(1-x_A)F_{A0}}{W}$$

La forma linealizada de la ecuación de Arrhenius es:

$$\ln k_2 = \ln A + \left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

entonces al graficar $\ln(k_2)$ vs $1/T$ y hacer un análisis de regresión lineal, se puede obtener la energía de activación multiplicando la pendiente por la constante de los gases. La tabla E.1 muestra los resultados de las energías de activación (E_a) obtenidas para cada catalizador preparado.

CATALIZADOR	EA (Kcal/mol)
Mo(1.4)/Al ₂ O ₃	12.88
Mo(2.8)/Al ₂ O ₃	13.59
Mo(4.2)/Al ₂ O ₃	13.66
Ni(0.15)Mo/Al ₂ O ₃	14.83
Ni(0.30)Mo/Al ₂ O ₃	14.29
MO(1.4)/TiO ₂	13.80
Mo(2.8)/TiO ₂	14.44
Mo(4.2)/TiO ₂	15.04
Ni(0.15)Mo/TiO ₂	16.75
Ni(0.30)Mo/TiO ₂	16.00

Tabla E.1 Energías de activación para los catalizadores preparados.

Como se puede apreciar, los resultados obtenidos para todas las E_a , muestran que la reacción de HDS no está controlada por procesos difusionales, sino por la cinética química de la reacción.

$$Xg \text{ MoS}_2 = Sg * \frac{X}{N} \left[\frac{\text{mol Mo}}{\text{m}^2} \right] * PM_{\text{MoS}_2} \quad (\text{F.3})$$

$$Yg \text{ NiS} = Sg * \frac{X}{N} \left[\frac{\text{mol Mo}}{\text{m}^2} \right] * PM_{\text{NiS}} * C_{\text{Ni}} \left[\frac{\text{mol Ni}}{\text{mol Mo}} \right] \quad (\text{F.4})$$

$$C_{\text{Ni}} = 0.4286 \text{ para una } R = \frac{\text{Ni}}{\text{Ni} + \text{Mo}} = 0.30$$

$$C_{\text{Ni}} = 0.1747 \text{ para una } R = \frac{\text{Ni}}{\text{Ni} + \text{Mo}} = 0.15$$

sustituyendo la ecuación (2) en la (1):

$$\text{TOF} = \frac{k_2 * 10^{-18} * N}{X * S_g} \left[1 + \frac{X * PM_{\text{MoS}_2} * S_g}{N} + \frac{X * PM_{\text{NiS}} * S_g}{N} \right] \quad (\text{F.5})$$

reduciendo términos:

$$\text{TOF} = k_2 \left[\frac{N}{X * S_g} + PM_{\text{MoS}_2} + PM_{\text{NiS}} * C_{\text{Ni}} \right] \quad (\text{F.6})$$

en la que:

k_2 : Constante cinética de pseudo primer orden (actividad específica).

N: Número de Avogadro.

S_g : Área específica.

X: Carga de Mo en el catalizador ($1.4 * 10^{18}$, $2.8 * 10^{18}$ y $4.2 * 10^{18}$ átomos de Mo/ m^2).

PM_{MoS_2} : Peso molecular de MoS_2 .

PM_{NiS} : Peso molecular de NiS_2 .

C_{Ni} : Contenido de átomos de Ni por átomos de Mo.

ANEXOS

ANEXO I

En este anexo se presentan las tablas con los resultados de producción, consumo y grado de sulfuración total (GST). para las distintas condiciones a las que se realizaron los experimentos de sulfuración a temperatura programada (TPS).

RESULTADOS PARA TPS A TEMPERATURA DE SULFURACIÓN (TS) DE 400°C Y UTILIZANDO UNA MEZCLA DE SULFURACIÓN (MS) DE 5% DE H₂S

Producción mmol H ₂ S			
CATALIZADOR	Zona 1	Zona 2	ΣP ηH ₂ S
Series Mo y NiMo soportados en Al₂O₃			
Mo(1.4)/Al ₂ O ₃	0.0178	0.0278	0.0456
Mo(2.8)/Al ₂ O ₃	0.0175	0.0257	0.0433
Mo(4.2)/Al ₂ O ₃	0.0179	0.0223	0.0402
Ni(0.15)Mo/Al ₂ O ₃	0.0181	0.0258	0.0439
Ni(0.30)Mo/Al ₂ O ₃	0.0179	0.0218	0.0397
Series Mo y NiMo soportados en TiO₂			
Mo(1.4)/TiO ₂	0.0220	0.0187	0.0407
Mo(2.8)/TiO ₂	0.0223	0.0000	0.0223
Mo(4.2)/TiO ₂	0.0247	0.0000	0.0247
Ni(0.15)Mo/TiO ₂	0.0209	0.0000	0.0209
Ni(0.30)Mo/TiO ₂	0.0209	0.0000	0.0209
Serie DH24			
Mo(4.2)/Al ₂ O ₃	0.0200	0.0192	0.0392
Ni(0.30)Mo/Al ₂ O ₃	0.0196	0.0187	0.0383
Soportes			
Al ₂ O ₃	0.0222	0.0169	0.0391
TiO ₂	0.0199	0.0350	0.0549

RESULTADOS PARA TPS A TEMPERATURA DE SULFURACIÓN (TS) DE 400°C
Y UTILIZANDO UNA MEZCLA DE SULFURACIÓN (MS) DE 15% DE H₂S

Producción mmol H ₂ S			
CATALIZADOR	Zona 1	Zona 2	ΣP ηH ₂ S
Series Mo y NiMo soportados en Al₂O₃			
Mo(1.4)/Al ₂ O ₃	0.00547	0.02101	0.02647
Mo(2.8)/Al ₂ O ₃	0.00329	0.02483	0.02812
Mo(4.2)/Al ₂ O ₃	0.00465	0.01527	0.01992
Series Mo y NiMo soportados en TiO₂			
Mo(1.4)/TiO ₂	0.00846	0.00112	0.00958
Mo(2.8)/TiO ₂	0.00710	0.00003	0.00713
Mo(4.2)/TiO ₂	0.02319	0.00003	0.02322
Ni(0.15)Mo/TiO ₂	0.01146	0.00003	0.01148
Ni(0.30)Mo/TiO ₂	0.00764	0.00003	0.00767

CATALIZADOR	Consumo mmol H ₂ S		Experimental	Teórico	GST Mo [%]
	Zona 1	Zona 2	Σ ηH ₂ S	Σ ηH ₂ S	
Series Mo y NiMo soportados en Al₂O₃					
Mo(1.4)/Al ₂ O ₃	0.16788	0.04749	0.21537	0.21850	98.56876
Mo(2.8)/Al ₂ O ₃	0.36031	0.11687	0.47719	0.43699	109.19847
Mo(4.2)/Al ₂ O ₃	0.24981	0.17515	0.42496	0.65549	64.83042
Ni(0.15)Mo/Al ₂ O ₃	0.33065	0.13710	0.46775	0.43699	107.03906
Ni(0.30)Mo/Al ₂ O ₃	0.30074	0.14129	0.44203	0.43699	101.15334
Series Mo y NiMo soportados en TiO₂					
Mo(1.4)/TiO ₂	0.12345	0.03378	0.15723	0.10460	150.32011
Mo(2.8)/TiO ₂	0.28371	0.00000	0.28371	0.20920	135.61999
Mo(4.2)/TiO ₂	0.37564	0.00000	0.37564	0.31380	119.70740
Ni(0.15)Mo/TiO ₂	0.35572	0.00000	0.35572	0.20920	170.03824
Ni(0.30)Mo/TiO ₂	0.45130	0.00000	0.45130	0.20920	215.72657

RESULTADOS PARA TPS A TEMPERATURA DE SULFURACIÓN (TS) DE 350°C
Y UTILIZANDO UNA MEZCLA DE SULFURACIÓN (MS) DE 5% DE H₂S

Producción mmol H ₂ S			
CATALIZADOR	Zona 1	Zona 2	ΣP ηH ₂ S
Series Mo y NiMo soportados en Al₂O₃			
Mo(1.4)/Al ₂ O ₃	0.01907	0.02636	0.04543
Mo(2.8)/Al ₂ O ₃	0.01805	0.02815	0.04620
Mo(4.2)/Al ₂ O ₃	0.01869	0.02367	0.04236
Series Mo y NiMo soportados en TiO₂			
Ni(0.15)Mo/Al ₂ O ₃	0.01767	0.02520	0.04287
Ni(0.30)Mo/Al ₂ O ₃	0.01818	0.02725	0.04543
Series Mo y NiMo soportados en TiO₂			
Mo(1.4)/TiO ₂	0.02047	0.01703	0.03751
Mo(2.8)/TiO ₂	0.01984	0.00000	0.01984
Mo(4.2)/TiO ₂	0.02738	0.00000	0.02738
Series Mo y NiMo soportados en TiO₂			
Ni(0.15)Mo/TiO ₂	0.02188	0.00000	0.02188
Ni(0.30)Mo/TiO ₂	0.02009	0.00000	0.02009

CATALIZADOR	Consumo mmol H ₂ S		Experimental	Teórico	GST Mo [%]
	Zona 1	Zona 2	Σ ηH ₂ S	Σ ηH ₂ S	
Series Mo y NiMo soportados en Al₂O₃					
Mo(1.4)/Al ₂ O ₃	0.13630	0.07985	0.21615	0.21850	98.92480
Mo(2.8)/Al ₂ O ₃	0.22653	0.11238	0.33891	0.43699	77.55658
Mo(4.2)/Al ₂ O ₃	0.17472	0.13971	0.31442	0.65549	47.96775
Series Mo y NiMo soportados en TiO₂					
Ni(0.15)Mo/Al ₂ O ₃	0.21263	0.12187	0.33449	0.43699	76.54409
Ni(0.30)Mo/Al ₂ O ₃	0.19860	0.12383	0.32243	0.43699	73.78430
Series Mo y NiMo soportados en TiO₂					
Mo(1.4)/TiO ₂	0.11547	0.07342	0.18889	0.10460	180.58171
Mo(2.8)/TiO ₂	0.18942	0.00000	0.18942	0.20920	90.54504
Mo(4.2)/TiO ₂	0.23252	0.00000	0.23252	0.31380	74.09952
Series Mo y NiMo soportados en TiO₂					
Ni(0.15)Mo/TiO ₂	0.22318	0.00000	0.22318	0.20920	106.68260
Ni(0.30)Mo/TiO ₂	0.26800	0.00000	0.26800	0.20920	128.21739

**RESULTADOS PARA TPS A TEMPERATURA DE SULFURACIÓN (TS) DE 250°C
Y UTILIZANDO UNA MEZCLA DE SULFURACIÓN (MS) DE 5% DE H₂S**

Producción mmol H ₂ S						
CATALIZADOR	Zona 1		Zona 2		ΣP ηH ₂ S	
Mo(2.8)/Al ₂ O ₃	0.01933		0.02610		0.04543	
		Consumo mmol H ₂ S		Experimental	Teórico	
CATALIZADOR	Zona 1	Zona 2	Σ ηH ₂ S	Σ ηH ₂ S	GST[%]	
Mo(2.8)/Al ₂ O ₃	0.18777	0.08048	0.26824	0.43699	61.38397	

ANEXO II

RESULTADOS DE CONVERSIÓN DE TIOFENO ALCANZADA, ASÍ COMO DE LAS FRACCIONES MOL DE LOS DISTINTOS PRODUCTOS.

TEMPERATURA		CONVERSIÓN TOTAL DE TIOFENO				
Series soportadas en Al ₂ O ₃						
T (°C)	T (K)	Mo(1.4)	Mo(2.8)	Mo(4.2)	Ni(0.15)Mo	Ni(0.30)Mo
320	593.15	0.07623	0.13070	0.11614	0.2948	0.51482
300	573.15	0.05160	0.08627	0.07519	0.2103	0.40309
280	553.15	0.03390	0.05849	0.04847	0.1428	0.27833
260	533.15	0.02219	0.03674	0.03085	0.0878	0.20044
240	513.15	0.01436	0.02272	0.02012	0.0474	0.09927
Series soportadas en TiO ₂						
T	T (K)	Mo(1.4)	Mo(2.8)	Mo(4.2)	Ni(0.15)Mo	Ni(0.30)Mo
320	593.15	0.09878	0.1478	0.15541	0.54185	0.56328
300	573.15	0.06118	0.09392	0.09796	0.39537	0.41579
280	553.15	0.03786	0.05852	0.06133	0.26254	0.27072
260	533.15	0.02416	0.03558	0.03736	0.15364	0.16339
240	513.15	0.01680	0.02383	0.02281	0.08203	0.09726

Tabla AII.1. Resultados de conversiones de tiofeno para los distintos catalizadores y a diferentes temperaturas.

T (°C)	Y (buteno)	Y (butano)	Y (2-buteno, cis)	Y (2-buteno, trans)
320	0.0794	0.5479	0.223	0.1497
300	0.0909	0.4816	0.255	0.1719
280	0.1030	0.4144	0.2881	0.1939
260	0.0953	0.4495	0.2686	0.1866
240	0.1133	0.3945	0.2931	0.1991

Tabla AII.2. Resultados de la fracción mol (Y) de los distintos productos de reacción utilizando el catalizador Mo(1.4)/Al₂O₃.

T (°C)	Y (buteno)	Y (butano)	Y (2-buteno, cis)	Y (2-buteno, trans)
320	0.05848	0.7240	0.1323	0.0889
300	0.069	0.6467	0.1711	0.1133
280	0.0812	0.5787	0.2056	0.1344
260	0.0937	0.5141	0.2378	0.1545
240	0.0876	0.5223	0.2394	0.1507

Tabla All.3. Resultados de la fracción mol de los distintos productos de reacción utilizando el catalizador Mo(2.8)/Al₂O₃

T (°C)	Y (buteno)	Y (butano)	Y (2-buteno, cis)	Y (2-buteno, trans)
320	0.0688	0.6644	0.1595	0.1073
300	0.0783	0.6057	0.1899	0.1261
280	0.0924	0.5346	0.2251	0.1478
260	0.1064	0.4708	0.256	0.1668
240	0.1165	0.4345	0.2718	0.1772

Tabla All.4. Resultados de la fracción mol de los distintos productos de reacción utilizando el catalizador Mo(4.2)/Al₂O₃

T (°C)	Y (buteno)	Y (butano)	Y (2-buteno, cis)	Y (2-buteno, trans)
320	0.063	0.6860	0.1498	0.1013
300	0.069	0.6369	0.1765	0.1176
280	0.0781	0.5764	0.2087	0.1368
260	0.0904	0.5034	0.2468	0.1593
240	0.1064	0.4252	0.2863	0.1822

Tabla All.5. Resultados de la fracción mol de los distintos productos de reacción utilizando el catalizador Ni(0.15)Mo(2.8)/Al₂O₃.

T (°C)	Y (buteno)	Y (butano)	Y (2-buteno, cis)	Y (2-buteno, trans)
320	0.0407	0.7834	0.1041	0.0718
300	0.0454	0.7620	0.1101	0.0826
280	0.0517	0.6969	0.1524	0.099
260	0.0613	0.6402	0.1817	0.1167
240	0.0753	0.5417	0.2362	0.1467

Tabla AII.6. Resultados de la fracción mol de los distintos productos de reacción utilizando el catalizador Ni(0.30)Mo(2.8)/Al₂O₃.

T (°C)	Y (buteno)	Y (butano)	Y (2-buteno, cis)	Y (2-buteno, trans)
320	0.0824	0.6486	0.1582	0.1108
300	0.1045	0.5850	0.1827	0.1278
280	0.1359	0.5305	0.1966	0.1369
260	0.1738	0.4865	0.2011	0.1386
240	0.1049	0.7261	0.0963	0.0726

Tabla AII.7. Resultados de la fracción mol de los distintos productos de reacción utilizando el catalizador Mo(1.4)/TiO₂.

T (°C)	Y (buteno)	Y (butano)	Y (2-buteno, cis)	Y (2-buteno, trans)
320	0.0643	0.6989	0.1406	0.0963
300	0.0816	0.6307	0.171	0.1167
280	0.1032	0.5652	0.1978	0.1339
260	0.1356	0.4976	0.219	0.1477
240	0.0982	0.6792	0.1305	0.0971

Tabla AII.8. Resultados de la fracción mol de los distintos productos de reacción utilizando el catalizador Mo(2.8)/TiO₂.

T (°C)	Y (buteno)	Y (butano)	Y (2-buteno, cis)	Y (2-buteno, trans)
320	0.0624	0.7027	0.1396	0.0953
300	0.0785	0.6333	0.1720	0.1162
280	0.0988	0.5666	0.2002	0.1344
260	0.1252	0.5109	0.2180	0.146
240	0.1538	0.4720	0.2246	0.1495

Tabla AII.9. Resultados de la fracción mol de los distintos productos de reacción utilizando el catalizador Mo(4.2)/TiO₂.

T (°C)	Y (buteno)	Y (butano)	Y (2-buteno, cis)	Y (2-buteno, trans)
320	0.0564	0.7092	0.14	0.0945
300	0.0749	0.6038	0.1935	0.1278
280	0.0982	0.4728	0.2599	0.1691
260	0.1244	0.3263	0.3356	0.2137
240	0.1368	0.2638	0.3633	0.236

Tabla AII.10. Resultados de la fracción mol de los distintos productos de reacción utilizando el catalizador Ni(0.15)Mo(2.8)/TiO₂.

T (°C)	Y (buteno)	Y (butano)	Y (2-buteno, cis)	Y (2-buteno, trans)
320	0.0559	0.7115	0.1389	0.0937
300	0.0756	0.6038	0.1929	0.1277
280	0.1004	0.4642	0.2639	0.1715
260	0.0819	0.5667	0.2134	0.138
240	0.0813	0.5627	0.2182	0.1379

Tabla AII.11. Resultados de la fracción mol de los distintos productos de reacción utilizando el catalizador Ni(0.30)Mo(2.8)/TiO₂.

ANEXO III

En este anexo se presentan los termogramas de la señal UV para las distintas series de catalizadores a las diferentes condiciones experimentales

También se presentan tablas de consumo de H_2 (señal TDC) y de producción de H_2S (señal UV).

TPR-S DE LOS CATALIZADORES PROVENIENTES DE TPS (MEZCLA DE SULFURACIÓN DE 5% DE H_2S Y UNA TEMPERATURA DE SULFURACIÓN DE 400 °C)

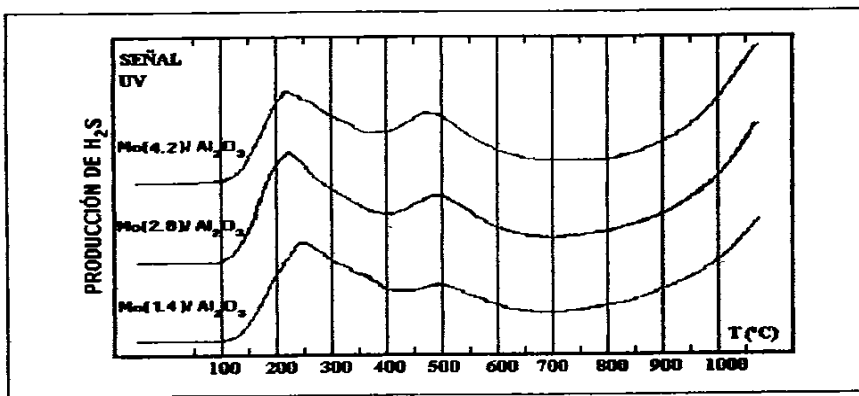


Figura III-1. Señal UV. Serie Mo/Al proveniente de TPS (TS 400 °C y MS de 5%).

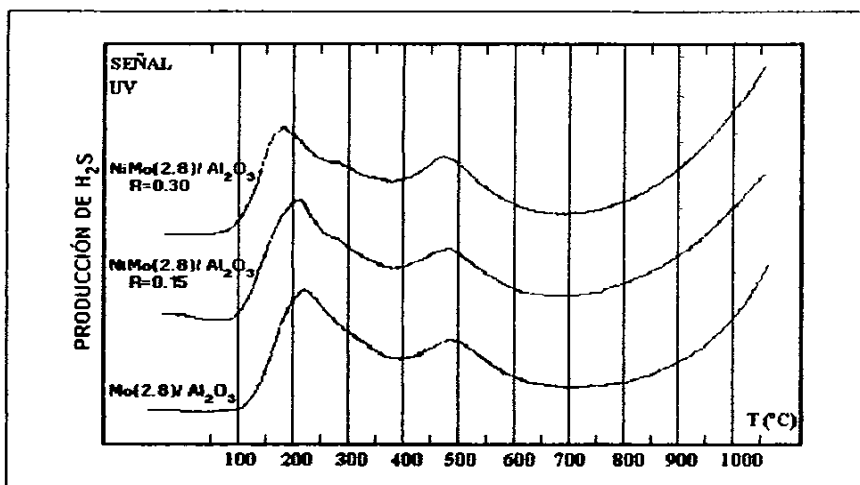


Figura III-2. Señal UV. Serie NiMo/Al proveniente de TPS (TS 400 °C y MS de 5%).

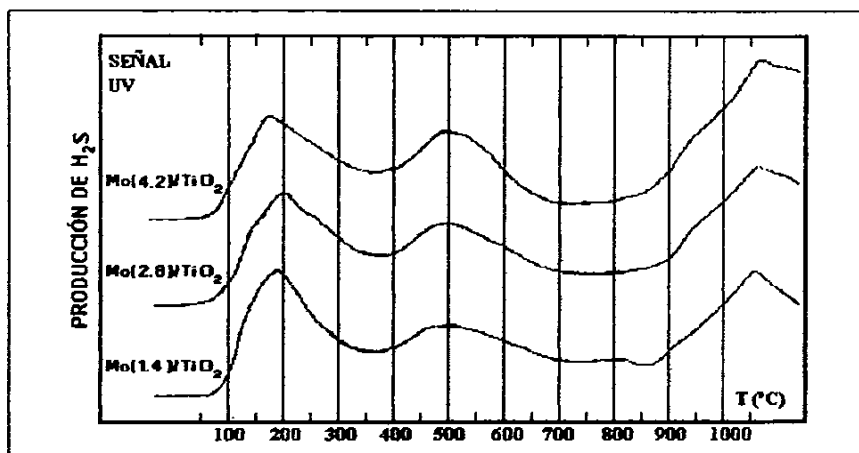


Figura III-3. Señal UV. Serie Mo/Ti proveniente de TPS (TS 400 °C y MS de 5%).

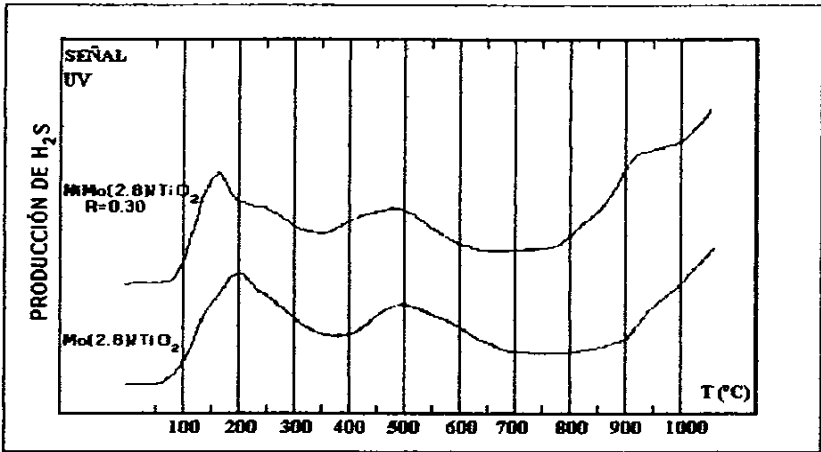


Figura III-4.. Señal UV. Serie NiMo/Ti proveniente de TPS (TS 400 °C y MS de 5%).

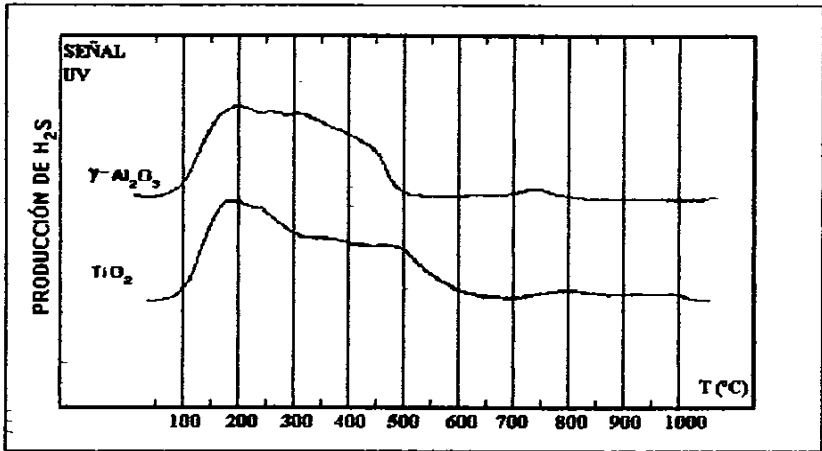


Figura III-5.. Señal UV. Serie soportes proveniente de TPS (TS 400 °C y MS de 5%).

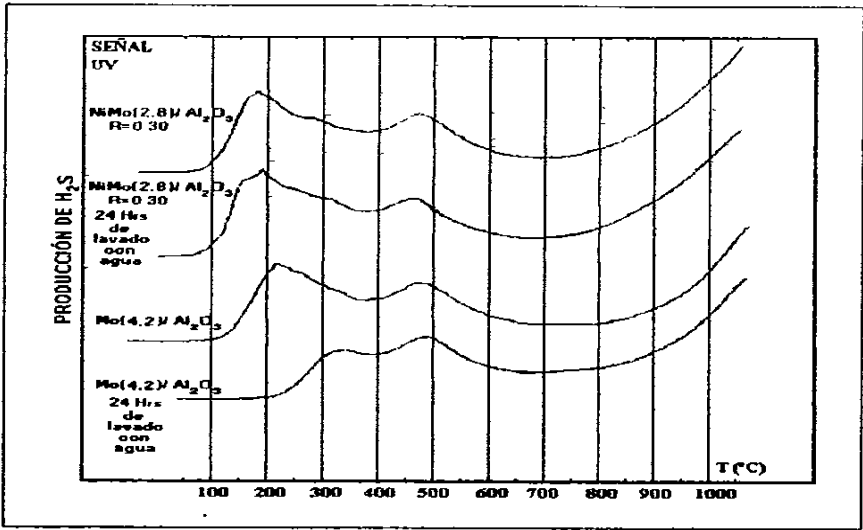


Figura III-6.. Señal UV. Serie D24 proveniente de TPS (TS 400 °C y MS de 5%).

Catalizador	Consumo H ₂ (mmol)		Producción H ₂ S (mmol)	
	Región 1	Total	Región 1	Total
Series soportadas en alúmina				
Mo(1.4)/Al ₂ O ₃	0.0880	0.2380	0.0624	0.0702
Mo(2.8)/Al ₂ O ₃	0.0699	0.2174	0.0629	0.0717
Mo(4.2)/Al ₂ O ₃	0.0612	0.1725	0.0616	0.0696
Ni(0.15)Mo/Al ₂ O ₃	0.0819	0.2077	0.0624	0.0721
Ni(0.30)Mo/Al ₂ O ₃	0.0742	0.2504	0.0622	0.0726
Series soportadas en titania				
Mo(1.4)/TiO ₂	0.0850	0.1860	0.0628	0.0733
Mo(2.8)/TiO ₂	0.0866	0.1805	0.0567	0.0567
Mo(4.2)/TiO ₂	0.7501	0.2325	0.0620	0.0721
Ni(0.15)Mo/TiO ₂	0.0000	0.0000	0.0621	0.0727
Ni(0.30)Mo/TiO ₂	0.0804	0.3048	0.0619	0.0755
Serie DH24				
Mo(4.2)/Al ₂ O ₃	0.0287	0.1767	0.0589	0.0673
Ni(0.30)Mo/Al ₂ O ₃	0.0780	0.2542	0.0625	0.0728
Soportes				
Al ₂ O ₃	0.1800	0.2028	0.0642	0.0648
TiO ₂	0.1593	0.1806	0.0653	0.0661

Tabla III-1. Consumo de H₂ (señal TCD) y producción de H₂S (señal UV), provenientes de tps (MS de 5% y TS de 400 °C).

TPR-S DE LOS CATALIZADORES PROVENIENTES DE TPS (MEZCLA DE SULFURACIÓN DE 15% DE H₂S Y UNA TEMPERATURA DE SULFURACIÓN DE 400 °C)

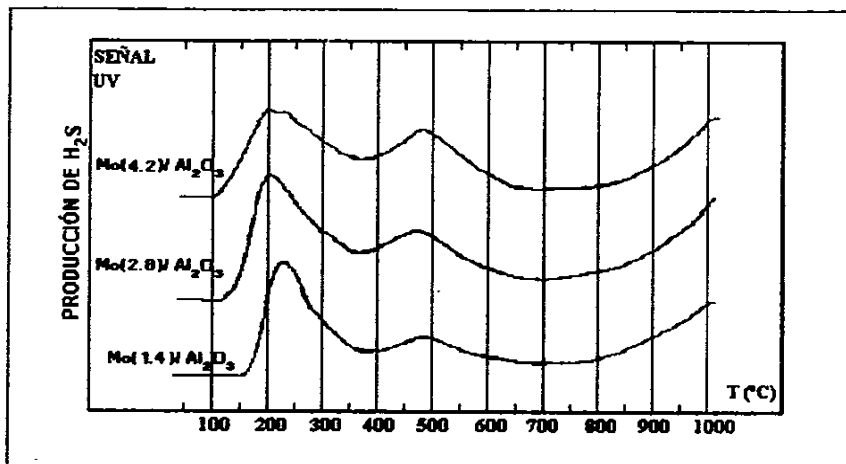


Figura III-7. Señal UV. Serie Mo/Al proveniente de TPS (TS 400 °C y MS de 5%).

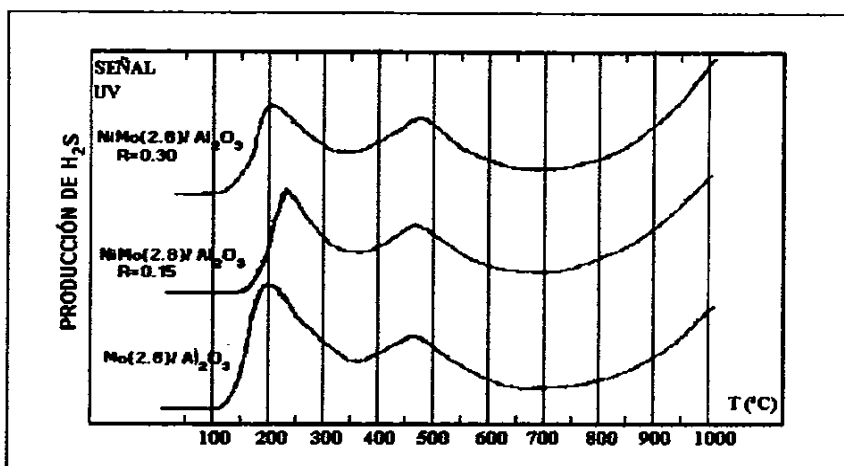


Figura III-8. Señal UV. Serie NiMo/Al proveniente de TPS (TS 400 °C y MS de 15%).

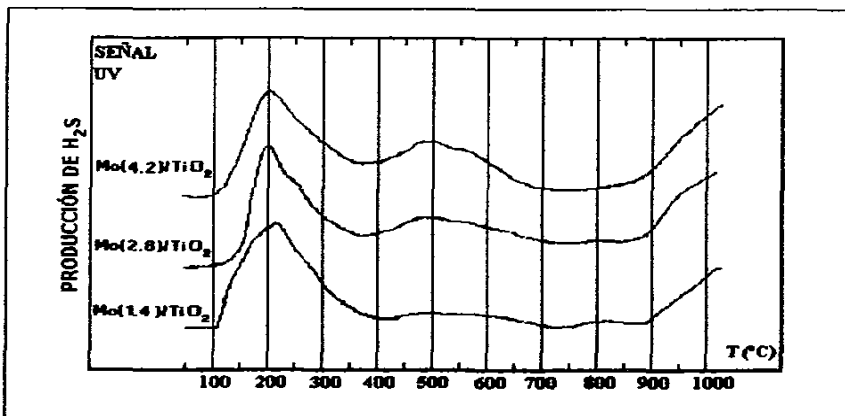


Figura III-9. Señal UV. Serie Mo/Ti proveniente de TPS (TS 400 °C y MS de 15%).

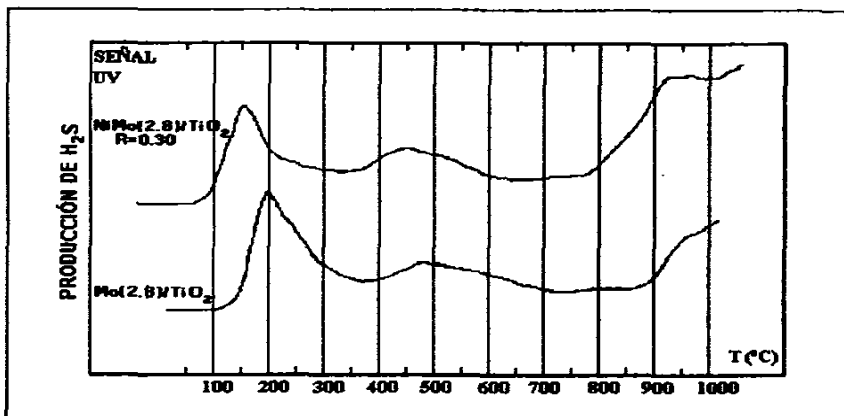


Figura III-10. Señal UV. Serie NiMo/Ti proveniente de TPS (TS 400 °C y MS de 15%).

Catalizador	consumo H ₂ (mmol)		Producción H ₂ S (mmol)	
	Región 1	Total	Región 1	Total
Series soportadas en alúmina				
Mo(1.4)/Al ₂ O ₃	0.1346	0.1994	0.0602	0.0656
Mo(2.8)/Al ₂ O ₃	0.0851	0.1912	0.0615	0.0700
Mo(4.2)/Al ₂ O ₃	0.0650	0.1685	0.0607	0.0670
Ni(0.15)Mo/Al ₂ O ₃	0.0542	0.2319	0.0597	0.0685
Ni(0.30)Mo/Al ₂ O ₃	0.0548	0.2335	0.0598	0.0697
Series soportadas en titania				
Mo(1.4)/TiO ₂	0.0956	0.1942	0.0618	0.0649
Mo(2.8)/TiO ₂	0.0785	0.2229	0.0611	0.0696
Mo(4.2)/TiO ₂	0.0772	0.2219	0.0614	0.0681
Ni(0.15)Mo/TiO ₂	0.0580	0.2636	0.0604	0.0729
Ni(0.30)Mo/TiO ₂	0.0589	0.2752	0.0567	0.0567

Tabla III-2. Consumo de H₂ (señal TCD) y producción de H₂S (señal UV), de muestras provenientes de TPS (MS de 15% y TS de 400 °C).

TPR-S DE LOS CATALIZADORES PROVENIENTES DE TPS (MEZCLA DE SULFURACIÓN DE 5% DE H₂S Y UNA TEMPERATURA DE SULFURACIÓN DE 350 °C)

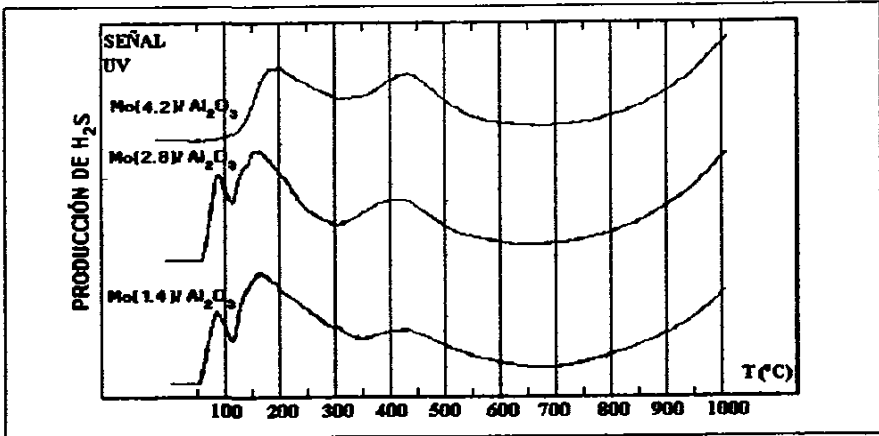


Figura III-11. Señal UV. Serie Mo/Al proveniente de TPS (TS 350 °C y MS de 5%).

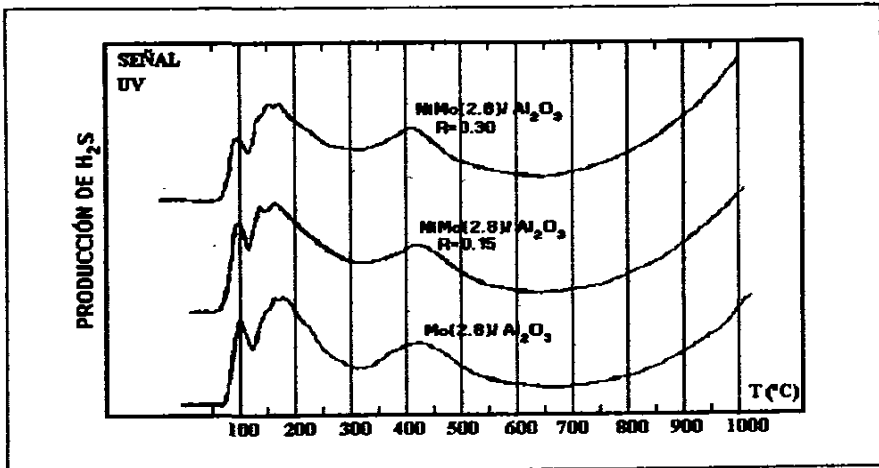


Figura III-12. Señal UV. Serie NiMo/Al proveniente de TPS (TS 350 °C y MS de 5%).

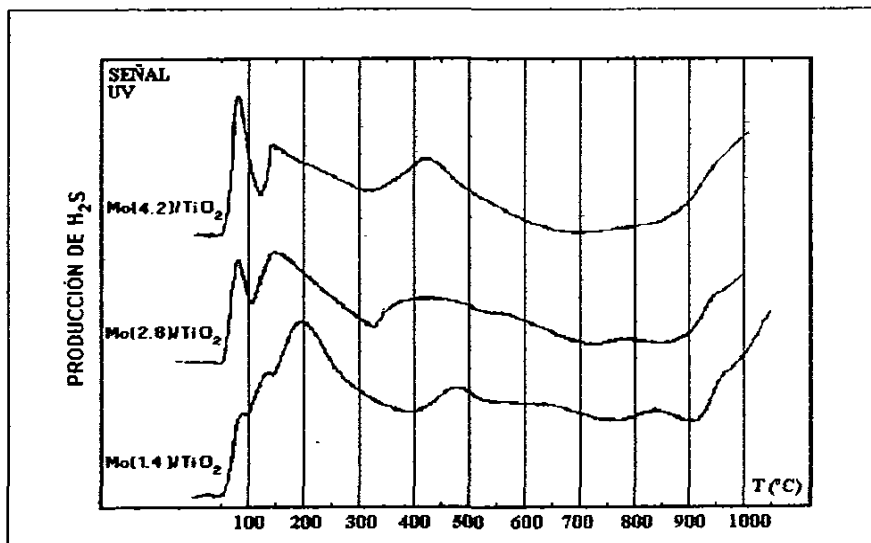


Figura III-13. Señal UV. Serie Mo/Ti proveniente de TPS (TS 350 °C y MS de 5%).

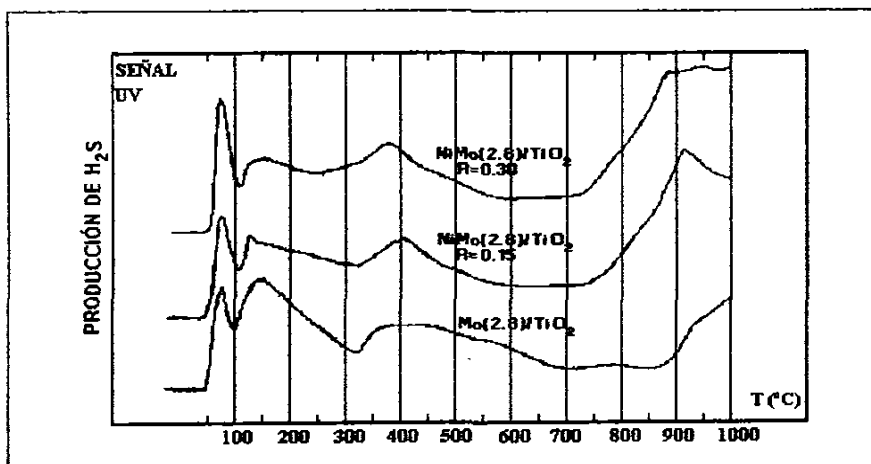


Figura III-14. Señal UV. Serie NiMo/Ti proveniente de TPS (TS 350 °C y MS de 5%).

Catalizador	consumo de H ₂ (mmol)		Producción H ₂ S (mmol)	
	Región 1	Total	Región 1	Total
Series soportadas en alúmina				
Mo(1.4)/Al ₂ O ₃	0.0869	0.2065	0.0623	0.0703
Mo(2.8)/Al ₂ O ₃	0.0779	0.2629	0.0613	0.0691
Mo(4.2)/Al ₂ O ₃	0.0577	0.3448	0.0593	0.0675
Ni(0.15)Mo/Al ₂ O ₃	0.0801	0.3295	0.0615	0.0699
Ni(0.30)Mo/Al ₂ O ₃	0.0667	0.2876	0.0609	0.0720
Series soportadas en titania				
Mo(1.4)/TiO ₂	0.1038	0.2125	0.1335	0.0874
Mo(2.8)/TiO ₂	0.0876	0.2012	0.1239	0.0711
Mo(4.2)/TiO ₂	0.0738	0.1999	0.1184	0.0696
Ni(0.15)Mo/TiO ₂	0.0689	0.3053	0.1134	0.0567
Ni(0.30)Mo/TiO ₂	0.0639	0.4281	0.1134	0.0567

Tabla III-3. Consumo de H₂ (señal TCD) y producción de H₂S (señal UV), de muestras provenientes de TPS (MS de 5% y TS de 350 °C).

**TPR-S DEL CATALIZADOR $\text{Mo}(2.8)/\text{Al}_2\text{O}_3$ PROVENIENTE DE TPS
(DIFERENTES CONDICIONES EXPERIMENTALES)**

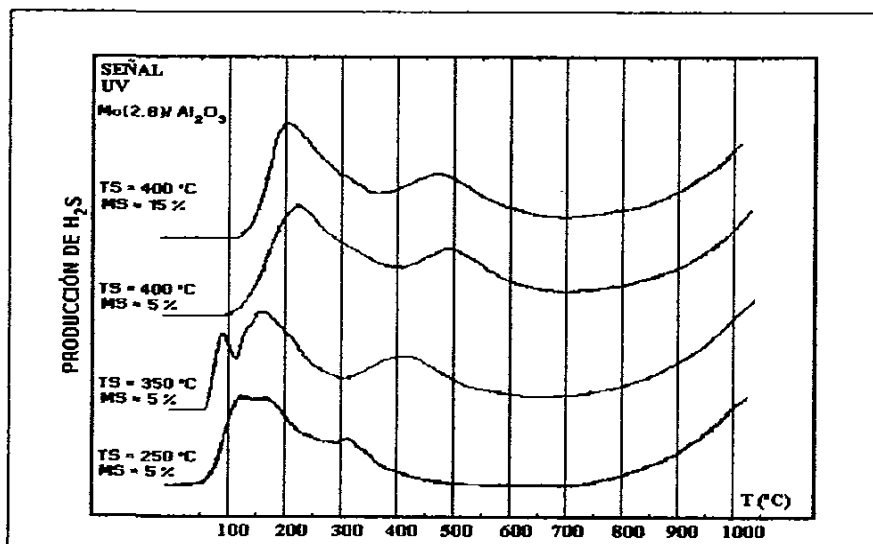


Figura III-15. Señal UV del catalizador $\text{Mo}(2.8)/\text{Al}_2\text{O}_3$ proveniente de TPS (diferentes condiciones).

TPR-S DE LOS CATALIZADORES PROVENIENTES DE LAS PRUEBAS DE ACTIVIDAD

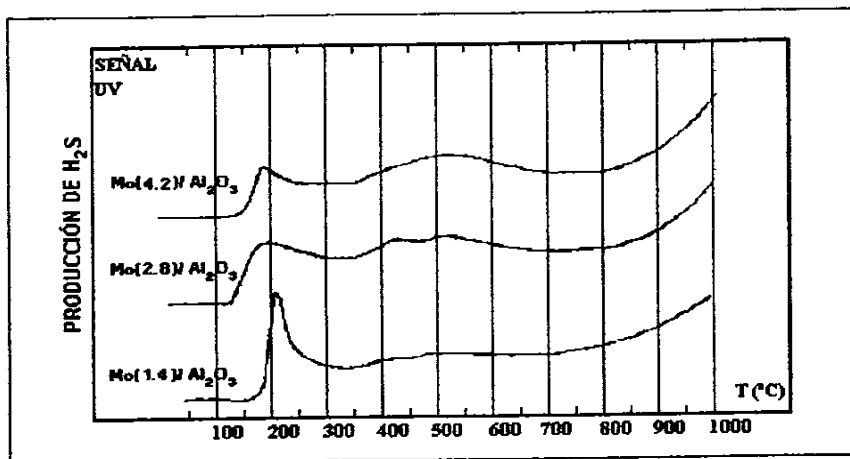


Figura III-16. Señal UV. Serie Mo/Al proveniente de las pruebas de actividad.

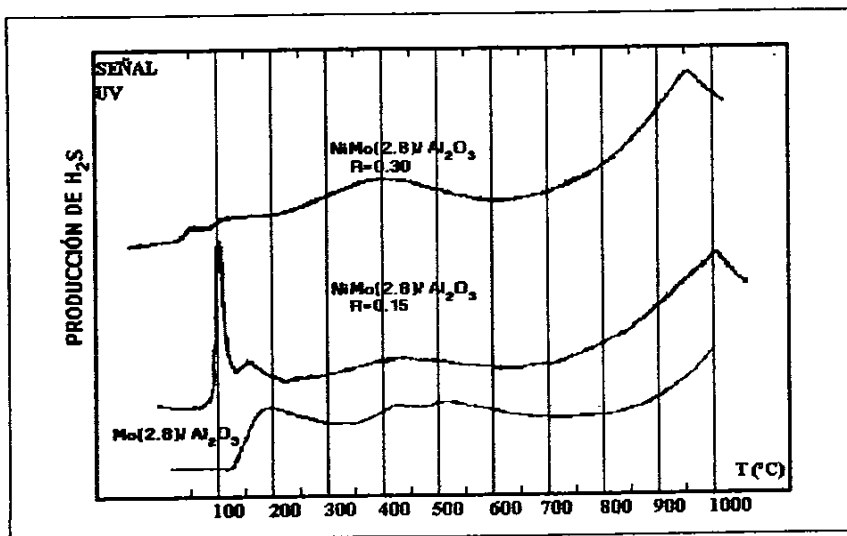


Figura III-17. Señal UV. Serie NiMo/Al proveniente de las pruebas de actividad.

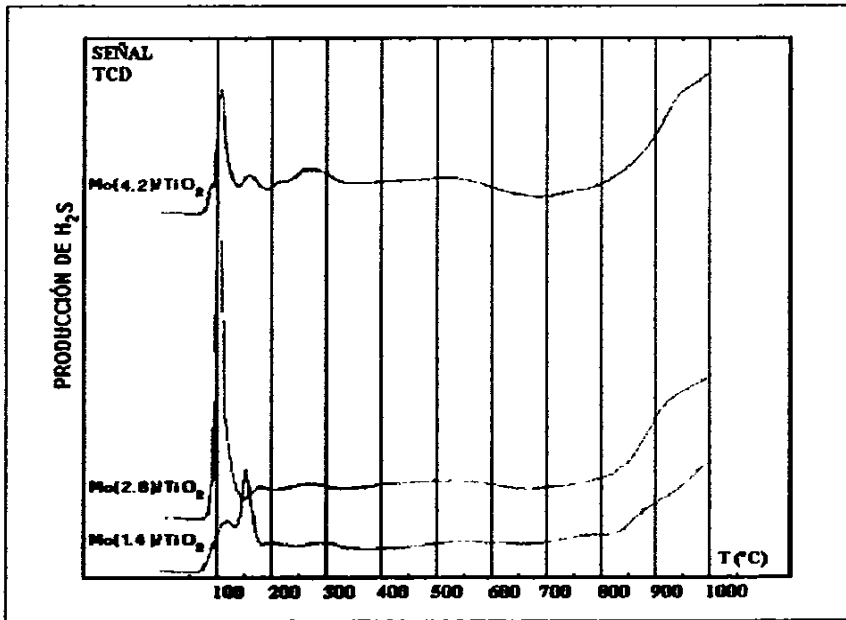


Figura III-18. Señal UV. Serie Mo/Ti proveniente de las pruebas de actividad.

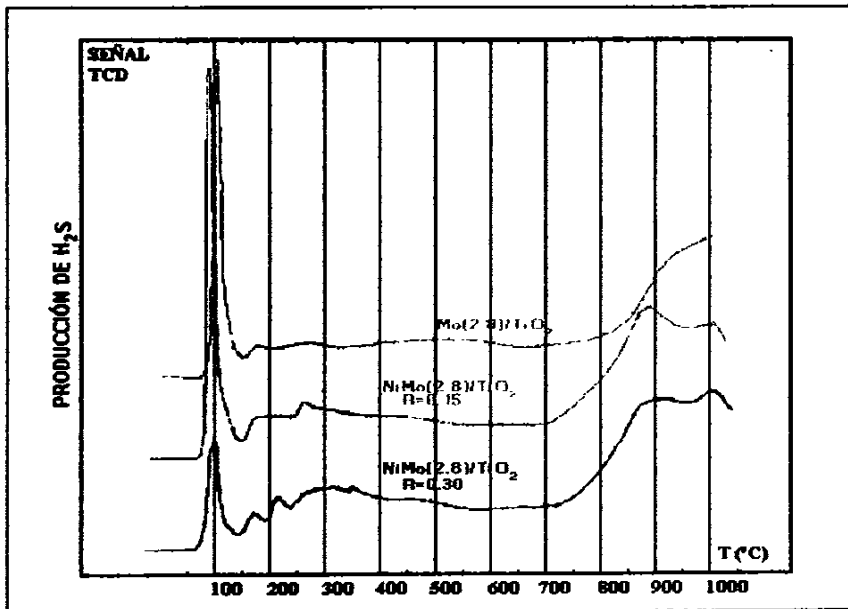


Figura III-19. Señal UV. Serie NiMo/Ti proveniente de las pruebas de actividad.

Catalizador	consumo H ₂ (mmol)		Producción H ₂ S (mmol)	
	Región 1	Total	Región 1	Total
Series soportadas en alúmina				
Mo(1.4)/Al ₂ O ₃	0.0858	0.2952	0.0589	0.0691
Mo(2.8)/Al ₂ O ₃	0.1647	0.4185	0.0597	0.0717
Mo(4.2)/Al ₂ O ₃	0.1193	0.4227	0.0585	0.0681
Ni(0.15)Mo/Al ₂ O ₃	0.1354	0.5370	0.1153	0.0708
Ni(0.30)Mo/Al ₂ O ₃	0.0527	0.4585	0.1147	0.0748
Series soportadas en titania				
Mo(1.4)/TiO ₂	0.1474	0.3161	0.1148	0.0680
Mo(2.8)/TiO ₂	0.1542	0.4598	0.1134	0.0567
Mo(4.2)/TiO ₂	0.1775	0.4536	0.1734	0.0689
Ni(0.15)Mo/TiO ₂	0.1230	0.4669	0.1166	0.0758
Ni(0.30)Mo/TiO ₂	0.1642	0.4592	0.1154	0.0778

Tabla III-4. Consumo de H₂ (señal TCD) y producción de H₂S (señal UV) de las muestras provenientes de las pruebas de actividad.

ANEXO IV

En este anexo se presentan los resultados de TPD y TPR-S de los soportes previamente tratados por medio de la técnica TPS a una temperatura de sulfuración de 400 °C por espacio de 30 minutos.

La técnica de TPD (desorción a temperatura programada) se realizó calentando desde temperatura ambiente hasta 500 °C con una rapidez de 10 °C/min en atmósfera de Ar. Los resultados de la señal UV y TCD son mostrados en las figuras IV.1 y IV.3 respectivamente. Después de realizar el programa de calentamiento en la técnica TPD se enfría a temperatura ambiente y se comienza a fluir la mezcla H₂/Ar a esta temperatura hasta que la señal de los detectores (UV y TCD) se estabilice para luego iniciar el calentamiento hasta una temperatura de 1000 °C con una rapidez de 10 °C/min. Los resultados de este experimento para las señales UV y TCD se presentan en las figuras IV.2 y IV.4 respectivamente.

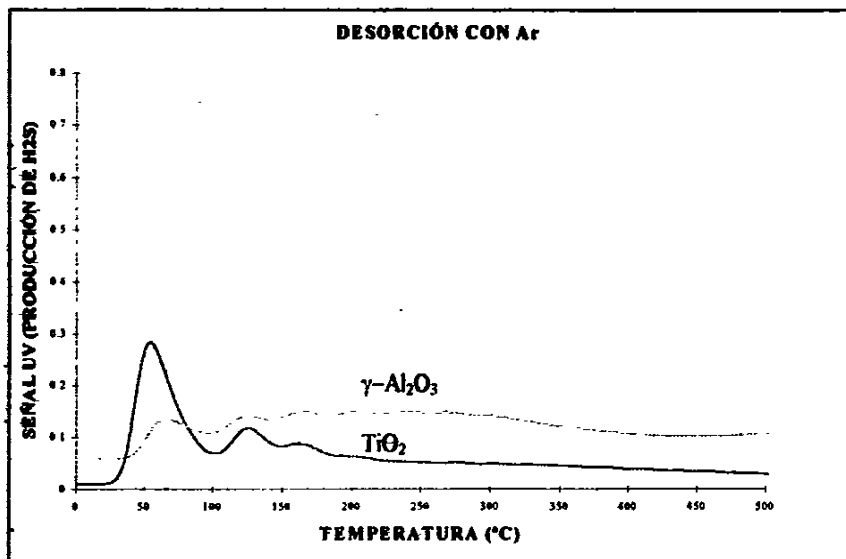


Figura IV.1 Desorción a temperatura programada en atmósfera de Ar de los soportes (Señal UV).

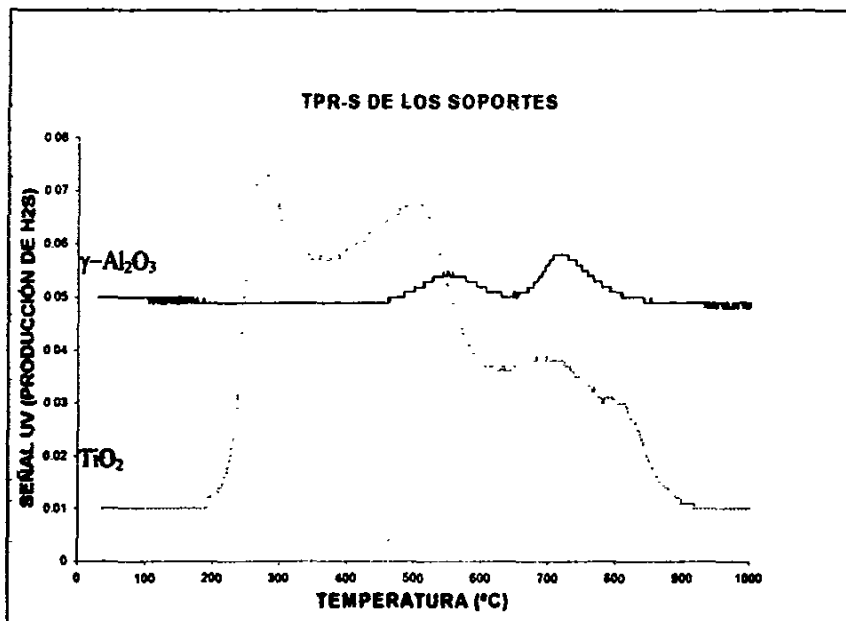


Figura IV.2 TPR-S de los soportes desorbidos (Señal UV).

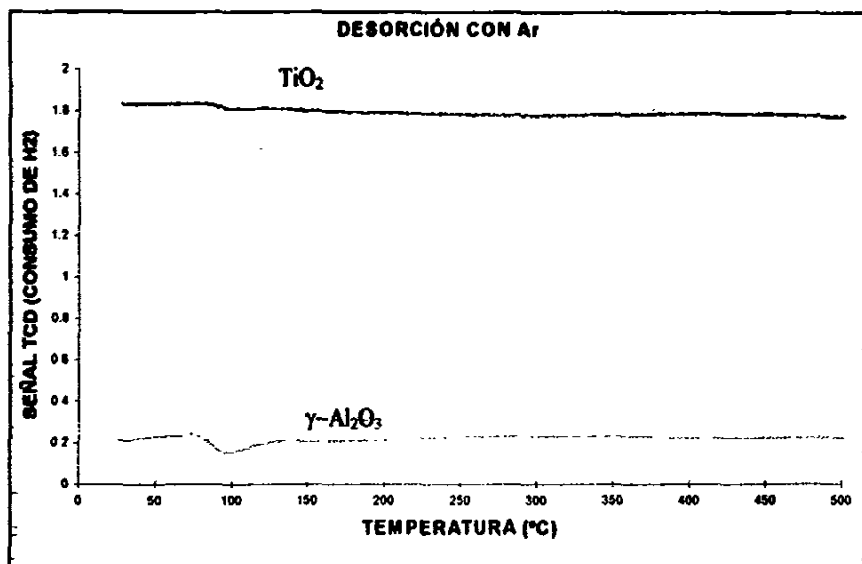


Figura IV.3 Desorción a temperatura programada en atmósfera de Ar de los soportes (Señal TCD).

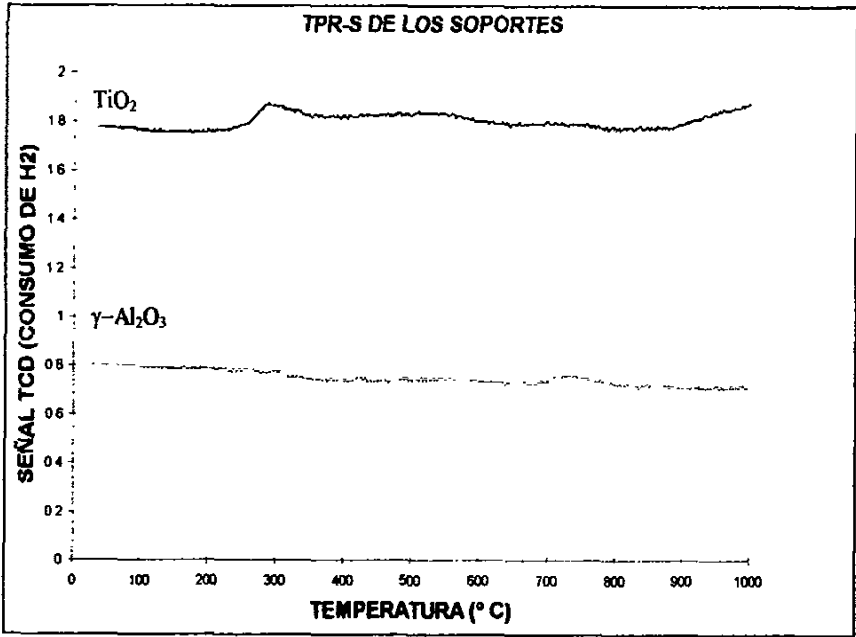


Figura IV.2 TPR-S de los soportes desorbidos (Señal TCD).