

15 ~~15~~ 25
29 28



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN**

**EFFECTO DE LA TITANIA SOBRE LA ACTIVACION
DE CATALIZADORES NiMo PARA HDS**

**T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
RODOLFO ZANELLA SPECIA**

ASESOR: M. EN C. LUIS CEDEÑO CAERO

CUAUTITLÁN IZCALLI, EDO. DE MEX.

1998

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

266382



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLÁN



Departamento de
Exámenes Profesionales

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
P R E S E N T E

AT'N: Q. Ma. del Carmen García Mijares
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

Efecto de la titanía sobre la activación de catalizadores NiMo para HDS

que presenta el pasante: Rodolfo Zanella Specia
con número de cuenta: 9459957-4 para obtener el TÍTULO de:
Ingeniero Químico

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO

A T E N T A M E N T E.

"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 9 de Junio de 1998

PRESIDENTE Q.M. Cecilia González Ibarra
VOCAL Q. Ana Ma. Velázquez Sánchez
SECRETARIO M. en C. Luis Cedeño Caero
PRIMER SUPLENTE Dra. Suemi Rodríguez Romo
SEGUNDO SUPLENTE Dr. Juan Manuel Aceves Hernández

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, por su apoyo en todos los aspectos.

A mi asesor M. en C. Luis Cedeño Caero, por su amistad y apoyo en la realización de este trabajo.

A mis Sinodales:

Q. M. Cecilia González Ibarra

Q. Ana Ma. Velázquez Sánchez

M en C. Luis Cedeño Caero

Dra. Suemi Rodríguez Romo

Dr. Juan Manuel Aceves Hernández

por su paciencia en la revisión de este trabajo.

A los profesores, estudiantes y trabajadores del UNICAT por su amistad y colaboración.

A mis compañeros y amigos de la FES-Cuautitlán porque juntos sigamos realizando nuestros sueños.

A la Coordinación de Programas Académicos, por el apoyo recibido.

Al convenio UNAM-IMP-PEMEX Refinación por el apoyo otorgado.

DEDICATORIAS

A mis padres, Rodolfo e Irene, porque con su cariño y ejemplo, me han impulsado para llegar hasta aquí, porque con sus consejos me han sabido guiar, porque siempre están dispuestos a dar todo a cambio de nada, por todos esos momentos felices que juntos hemos vivido, por mil cosas mas...

A mis hermanos Paola, Miguel y Oliver por su apoyo, cariño y comprensión; porque juntos, en las buenas y en las malas seguiremos adelante.

A mis nonnos: Domingo y Miguel y a mis nonnas: Margarita y Guadalupe por toda una vida de esfuerzo, trabajo y ejemplo.

A mi tío Marcelo y a mi tía Luisa, por abrimos las puertas de su casa y de su corazón, año con año.

A mi tía Silvia, por su apoyo incondicional y desinteresado en los momentos en que lo he necesitado.

ÍNDICE

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

1.1 Introducción	1
1.2 Objetivos	4

CAPÍTULO II

GENERALIDADES

2.1 Procesos de hidrot ratamiento	5
2.2 Catalizadores de hidropurificación	7
2.3 Soportes mixtos	8
2.4 Métodos de temperatura programada	11
2.5 La reacción y la activación del catalizador	12
2.6 Carga óptima de Níquel y Molibdeno	14

CAPÍTULO III

TRABAJO EXPERIMENTAL

3.1 Antecedentes	15
3.2 Prueba de actividad catalítica	16
3.2.1 Descripción del equipo	16
3.3 Activación del catalizador	19

3.4 Reacción de hidrodesulfuración de tiofeno	20
3.5 Caracterización de los catalizadores	21
3.5.1 Sulfuración a temperatura programada (TPS)	22
3.5.2 Reducción de sulfuros a temperatura programada (TPR-S)	24

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

4.1 Sulfuración a temperatura programada (TPS)	26
4.2 Reducción de sulfuros a temperatura programada	36
4.3 Actividad catalítica	42
4.4 Reducción a temperatura programada de los catalizadores sulfurados (TPR-S) después de reacción	49

CONCLUSIONES	59
---------------------	-----------

BIBLIOGRAFÍA

APÉNDICES

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

En este capítulo se sitúa la hidrosulfuración dentro de los procesos de hidrotratamiento, a la vez que se menciona el porque de su importancia. Además se plantean los objetivos del trabajo

1.1. INTRODUCCIÓN

El crudo extraído de los pozos petrolíferos debe refinarse convenientemente antes de que el hombre pueda utilizarlo. La refinación del petróleo es, realmente, una gran industria basada en la química y la ingeniería.

La refinación es un conjunto de procesos industriales que transforman el petróleo crudo en productos de consumo. Generalmente, el primero de estos procesos es una destilación que lo separa en fracciones llamadas cortes petroleros, vienen después una serie de operaciones dentro de las cuales hay una hidrogenación de la carga petrolera en presencia de un catalizador. Se trata de un hidrot ratamiento catalítico, en el cual se encuentran las reacciones de hidropurificación, que presentan diferentes facetas, entre ellas: la hidrodesulfuración (HDS), la hidrogenitrogenación (HDN), la hidrogenación (HYD), la hidrodemetalización y la hidrodexigenación, en las que se elimina el heteroátomo (S, N, metales y O).

Los petróleos crudos que se extraen actualmente contienen cada vez más impurezas, a la vez que el mundo industrial demanda productos refinados más ligeros y limpios, por lo que es necesario el tratamiento de las fracciones más pesadas del petróleo y por lo tanto el estudio de los catalizadores más adecuados para esta nueva tecnología.

A nivel técnico, la importancia de eliminar los contaminantes de la carga de proceso es:

- Evitar la desactivación del catalizador en procesos posteriores de importancia comercial (Reformación catalítica y desintegración catalítica).
- Disminuir los problemas de corrosión en equipos y líneas de proceso
- Mejorar la calidad y estabilidad de los productos
- Disminuir las emisiones contaminantes SO_x a la atmósfera
- Recuperar el azufre
- Recuperar los metales

Debido a los graves problemas ambientales y a la necesidad de racionalizar más los recursos energéticos con los que se cuenta en la actualidad, los procesos de hidrot ratamiento (HDT), serán la clave para producir los combustibles que necesitaremos en el futuro, caracterizados por un bajo contenido de azufre y compuestos aromáticos. Para ello, se han realizado estudios sobre nuevas formulaciones de catalizadores más activos. Tales procesos se han enfocado hacia tres vertientes principales⁽²⁾:

1. Cambio en la naturaleza de la fase activa: Debido a que se ha observado que los catalizadores sulfurados convencionales (CoMo y NiMo soportados sobre Al_2O_3) no son suficientemente efectivos para eliminar exhaustivamente los heteroátomos de los cortes petroleros, se han probado varios sulfuros de otros metales de transición como: Ru, Ir y Os. Sin embargo, aunque se han obtenido resultados interesantes, estos catalizadores resultan en general caros

2. Incorporación de aditivos: En la búsqueda de mejores catalizadores para hidrot ratamiento, se ha propuesto la incorporación de aditivos como Flúor,^(1, 21)

Cloro, Bromo, Titania y Zirconia que influyen principalmente en la cobertura superficial de las fases activas.

Donde las mejoras a los catalizadores por incorporación de éstos tiene su base en dos efectos fundamentales:

- **Efecto geométrico:** que resultaría en una mejora de la dispersión de la fase activa en el soporte.
- **Efecto electrónico:** que resultaría en un cambio en la calidad de los sitios activos en el catalizador.

3. Nuevos soportes. Se han estudiado alúminas modificadas^(2, 11 y 13) y óxidos mixtos^(4-10, 20, 23 y 27) como titania-alúmina, zirconia-alúmina y sílice-alúmina.

Estudios anteriores^(3-7, 14) han sugerido que la naturaleza del soporte juega un papel importante en la determinación de la actividad del catalizador, por lo que en el presente trabajo, se estudiaron catalizadores níquel-molibdeno, sobre soportes mixtos de titania-alúmina, dichos soportes preparados por el método de coprecipitación sol-gel, conteniendo diferentes cantidades de óxido de titanio y óxido de aluminio; y se realizaron pruebas de actividad catalítica en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno, Sulfuración a Temperatura Programada (TPS) y Reducción de Sulfuros a Temperatura Programada (TPR-S), esta última en los catalizadores antes y después de reacción.

1.2 OBJETIVOS

Los objetivos fundamentales de este trabajo son:

- Estudiar el efecto de la modificación de un soporte catalítico de alúmina con titania, en la activación de catalizadores níquel - molibdeno mediante la caracterización por técnicas termoanalíticas tales como Sulfuración a temperatura programada y Reducción de Sulfuros a Temperatura Programada, ya que estas técnicas permiten estudiar el grado de activación y cuantificar la cantidad de sitios activos en el catalizador.

- Determinar la actividad catalítica de catalizadores de níquel - molibdeno sobre diferentes soportes mixtos de titania - alúmina mediante la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno debido a que la naturaleza del soporte catalítico juega un papel importante en la determinación de la actividad del catalizador.

CAPÍTULO II

GENERALIDADES

Se da una reseña breve de los procesos de hidrotratamiento, se mencionan los catalizadores que en ellos se utilizan, las modificaciones que se les pueden realizar, y se describen los métodos de caracterización de catalizadores.

II. GENERALIDADES

Debido a los graves problemas ambientales y a la necesidad de racionalizar los recursos energéticos, aunado a que el petróleo crudo, así como las fracciones del petróleo, contienen azufre en forma de sulfuros, disulfuros, mercaptanos y tiofenos, los cuales son indeseables debido a que son venenos potenciales para varios catalizadores usados en procesos posteriores de las fracciones del petróleo, en los últimos años, se han intensificado las investigaciones enfocadas a mejorar los catalizadores en los procesos de hidrotratamiento (HDT), con características específicas para cada proceso (HDS, HDN, HYD; etc.), mediante variaciones en su preparación, modificaciones del soporte, de la fase activa o del promotor, que permitan lograr este objetivo a bajo costo.

El principal proceso de HDT es la HDS, debido a que la mayor parte de las fracciones pesadas a tratar en las refinerías contiene entre 2 y 6 % de azufre. El alto contenido de azufre en las fracciones del petróleo trae como consecuencia un alto grado de corrosión durante el proceso de refinación, el envenenamiento de los catalizadores de platino (que es el componente activo de los reformadores catalíticos) y la contaminación del aire debido a la emisión de óxidos de azufre en la combustión de gasolina y diesel. Los contenidos de azufre deben reducirse hasta en 300 veces para alcanzar las normas ecológicas impuestas por Estados Unidos y la Comunidad Económica Europea, que exigen del orden de 10 a 50 ppm.

2.1 Procesos de hidrotratamiento

El petróleo está constituido por cientos de compuestos, que pueden ser sólidos, líquidos y gases, que van desde el metano hasta el asfalto. Casi todos los compuestos son

hidrocarburos, algunos de ellos con importantes cantidades de nitrógeno (0 al 0.5%) azufre (0 al 6%) y oxígeno (0 a 3.5%).

El azufre está presente en las diferentes fracciones del petróleo formando una gran variedad de compuestos que van desde los sencillos como los mercaptanos, hasta los asfaltenos, mucho más complejos. En general al aumentar el punto de ebullición de la fracción del petróleo aumenta la proporción de azufre en ella, así como la complejidad de las moléculas que lo contienen.

En el estudio de los procesos de hidrotratamiento a nivel de laboratorio o planta piloto se usan como moléculas prueba aquellas que presentan una gran dificultad para realizar la reacción deseada.

La variedad de moléculas que contienen azufre en los cortes petroleros exhiben diferentes reactividades, de las cuales el azufre del mercaptano es el más fácil de eliminar, mientras que el azufre de compuestos como el tiofeno o dibenzotiofeno es más difícil de eliminar debido a la resonancia que presentan. Es por eso que la molécula de tiofeno (C_4H_4S) es la molécula prueba más estudiada en las reacciones de HDS.

Los procesos de hidrotratamiento son bastante similares entre si y por lo regular constan de las siguientes etapas:

1. Calentamiento de la carga líquida y del hidrógeno a la temperatura de reacción.
2. Contacto de la carga con el catalizador, casi siempre en un reactor de lecho fijo de una o dos etapas.
3. Separación del líquido y de los gases.
4. Destilación del producto líquido.
5. Purificación de la corriente de hidrógeno para reciclarla.

2.2 Catalizadores de hidropurificación

Los catalizadores de hidropurificación son los sulfuros de metales del grupo VIB (Mo o W), promovidos por los sulfuros de los metales del grupo VIII (Ni o Co) y depositados sobre un soporte de gran superficie específica que permite su dispersión. La asociación de los metales de estas dos familias aumenta a veces considerablemente la actividad de un catalizador, debido al fenómeno de sinergia catalítica. Así el par CoMo es aproximadamente 10 veces más activo en HDS que el Molibdeno solo⁽¹⁾.

Los catalizadores de molibdeno soportados sobre alúmina han sido tradicionalmente usados en proceso de hidrotratamiento. El papel más importante de la alúmina es mantener una alta dispersión de los ingredientes activos sobre la superficie. Esto es factible, porque los grupos aniónicos superficiales OH de la alúmina interactúan fuertemente con los óxidos metálicos durante la calcinación, lo que causa una dispersión extensiva de los óxidos metálicos sobre la superficie.

Recientemente se han estudiado nuevos catalizadores a fin de obtener materiales más activos en vista de la gran preocupación en torno a los problemas ambientales y la necesidad de racionalizar más los recursos energéticos. En el intento por obtener mejores catalizadores, en el pasado se han probado diferentes soportes. Entre éstos, la titania ha atraído la atención en vista de las altas actividades exhibidas para catalizadores de molibdeno soportados sobre este óxido. Sin embargo, los soportes de titania presentan una importante desventaja: en general tienen una baja área específica (50 m²/g) comparados con la alúmina (200 m²/g). Adicionalmente, la fase anatasa en catalizadores de titania tiene baja estabilidad térmica a altas temperaturas.⁽⁸⁾

2.3 Soportes mixtos

Debido a las ventajas que representa el uso de la TiO_2 como soporte catalítico, se ha intentado obtener un soporte basado en ésta, mezclándola con un soporte altamente estable (como la Al_2O_3) a fin de mejorar la estabilidad térmica y tener una alta área específica lo que ha sido objeto de investigaciones en el pasado reciente.⁽⁴⁻⁹⁾

Un factor que influye en la dispersión del molibdato, particularmente importante por la distribución del Mo y el tipo de especies de Mo, es la distribución de grupos OH superficiales en el soporte. Este es el caso de soportes como TiO_2 y Al_2O_3 que presentan aproximadamente las mismas concentraciones de grupos aniónicos OH, pero están uniformemente distribuidos en la superficie de TiO_2 y en filas paralelas en la superficie de Al_2O_3 . Esta diferencia entre Al_2O_3 y TiO_2 se refleja en la distribución diferente del Mo en la superficie de cada soporte.

En estudios realizados por varios autores con catalizadores de Mo soportados en SiO_2 , Al_2O_3 y TiO_2 se observó que:

- 1) El catalizador de $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ fue completamente sulfurado obteniéndose predominantemente la fase MoS_2 , en tanto que el catalizador $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ fue parcialmente sulfurado, para producir especies de Mo(V) así como la fase de MoS_2 . La actividad de HDS del catalizador soportado en titania fue mayor que la del catalizador soportado en alúmina.⁽⁶⁾
- 2) El MoO_3 fue altamente dispersado en TiO_2 , heterogéneamente en Al_2O_3 y pobremente en SiO_2 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. La capacidad del catalizador de ser reducido disminuyó en el orden $\text{TiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. La reducibilidad fue gobernada tanto

por la dispersión del Mo como por la interacción molibdeno-soporte siendo ésta interacción más débil para TiO_2 que para Al_2O_3 ⁽⁴⁻¹⁰⁾

3) La Al_2O_3 modificada con TiO_2 evita la formación de la fase $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ y promueve la dispersión del MoO_3 , aumentando la actividad del catalizador en la HDS de tiofeno. ^(11,12)

4) La presencia de la TiO_2 en la Al_2O_3 facilita la reducción del Mo^{6+} al Mo^{4+} y se mejora la actividad inicial en la HDS de tiofeno y en la HYD de ciclohexeno. ⁽¹³⁾

5) Los óxidos mixtos de Al_2O_3 - TiO_2 presentan mayor área específica y un control adecuado de la acidez superficial, en comparación con la de los óxidos por separado. ⁽¹⁴⁾

6) La presencia de la TiO_2 en la Al_2O_3 provoca un incremento en la dispersión del promotor Co con el incremento en el contenido del TiO_2 . ⁽³⁾

7) En los óxidos mixtos de Al_2O_3 - TiO_2 existe un efecto cooperativo de ambos soportes. Los catalizadores de NiMo soportados en estos soportes mixtos mostraron mayor actividad de HYD, HDS y de HDN en comparación a los catalizadores de NiMo soportados en los óxidos simples. ⁽¹⁵⁾

8) En los óxidos mixtos de Al_2O_3 - TiO_2 existe una interacción entre la TiO_2 y la Al_2O_3 y el sólido coprecipitado es diferente en sus propiedades superficiales a los de una mezcla mecánica de los óxidos. La dispersión del MoS_2 se incrementa con el incremento en el contenido de TiO_2 . La actividad de HDS de tiofeno se incrementa marcadamente a altas cargas de TiO_2 . ⁽⁸⁾

En estudios realizados⁽¹⁶⁾ sobre catalizadores de Mo y NiMo soportados en óxidos mixtos de TiO_2 - Al_2O_3 preparados por el método de sol-gel y por el método tradicional a partir de los óxidos simples fueron probados en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno con los siguientes resultados:

- Los óxidos mixtos obtenidos por sol-gel presentaron mejores características superficiales, mayor área específica y mayor acidez, que las presentadas por mezclas mecánicas.

- Los catalizadores de Mo y NiMo soportados sobre óxidos mixtos sol-gel presentan una mayor actividad catalítica para HDS de tiofeno que los soportados sobre óxidos simples.

- En los catalizadores promovidos por níquel se ha encontrado que este incrementa apreciablemente la actividad específica dando como resultado catalizadores más estables.

También se ha estudiado el efecto de la preparación de soportes para catalizadores de HDT⁽¹⁷⁾:

- Se encontró que cuando la alúmina comercial se recubre con titania, para catalizadores Mo y NiMo presentan una alternativa interesante como catalizadores de HDT, pues se mejoran las propiedades químicas del soporte conservándose las propiedades superficiales (de área y porosidad) de los catalizadores con soportes de alúmina.

Se obtuvieron catalizadores de Mo sobre soportes de alúmina con diferentes porcentajes de titania, 1.2 veces más activos que los tradicionales de Mo/ Al_2O_3 .

Al adicionar Ni como promotor se obtienen catalizadores de NiMo 1.5 veces más activos que los tradicionales de Mo/ Al_2O_3 .

2.4 Métodos de temperatura programada

Las técnicas termoanalíticas se basan en el monitoreo de la superficie de reacción de un sólido en un medio heterogéneo gas-sólido por medio del análisis continuo de la fase gaseosa con un detector de termoconductividad (TCD) y/o un espectrofotómetro, con un perfil de temperatura controlado, lineal y constante.

Como la temperatura característica a la cual ocurre un cambio térmico depende de la naturaleza del sistema en estudio (tanto la composición de la muestra como la de la atmósfera que lo rodea) y los factores que afectan directamente a la cinética de transformación, es posible obtener un termograma característico capaz de proporcionar información de la naturaleza y la reactividad de las fases presentes en el sistema de estudio⁽¹⁷⁾.

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

- TPS (Sulfuración a Temperatura Programada).
- TPR-S (Reducción de Sulfuros a Temperatura Programada).

El TPS se ha usado para estudiar la activación de los catalizadores ya que provee de información detallada de la sulfuración de las especies oxidadas. Con esta técnica se observan cambios drásticos durante la sulfuración de los catalizadores y por lo tanto, es importante la caracterización de los catalizadores en su forma sulfurada y no en su forma oxidada.

En el TPS las concentraciones de H_2S , H_2O e H_2 se miden continuamente durante la sulfuración, con una mezcla de H_2S/H_2 , como una función de T. El mecanismo de la sulfuración está dominado por la ruptura de los enlaces del metal sulfurado y es subsecuentemente reducido por H_2 .

La TPR-S es una técnica en la que un precursor catalítico oxidado y posteriormente sulfurado (para formar la fase activa del catalizador) se somete a una elevación programada de temperatura mientras una cantidad fija de gas reductor está fluyendo a lo largo de éste (usualmente H_2 diluido en algún gas inerte). La rapidez de reducción es medida continuamente por el seguimiento de la composición del gas reductor a la salida del reactor; esta técnica permite distinguir a las diferentes especies de los sulfuros y el grado y condiciones en que éstas son reducidas.

En un estudio sobre TPR-S⁽¹⁸⁾ se mencionan las siguientes ventajas de esta técnica sobre las técnicas espectroscópicas:

- Es igualmente sensible a especies dispersas y no dispersas.
- Se observa la reducción de todas las especies sulfuradas superficiales si la temperatura máxima es lo suficientemente alta.
- Se obtiene fácilmente la cantidad de una especie.
- El TPR-S permite medir la reducibilidad química, la cual está estrechamente relacionada con la actividad catalítica.

2.5 La reacción y la activación del catalizador:

El tiofeno es una molécula que siempre aparece en una de las diversas familias de compuestos sulfurados presentes en los cortes petroleros. La reacción con hidrógeno se presenta en la figura 2.1

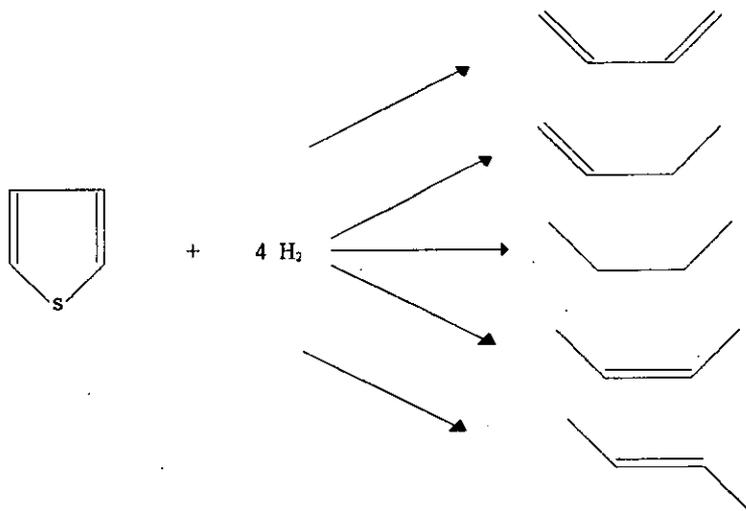
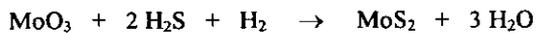


Figura 2.1 Reacción de hidrosulfuración de tiofeno

En cuanto a la activación del catalizador, se lleva a cabo de la siguiente forma:



Aquí se observa la existencia de dos procesos: La reducción del molibdeno, que pasa de un estado de oxidación VI a un estado de oxidación IV. El otro proceso es un cambio en el cual el óxido y el sulfuro de Molibdeno presentan estructuras totalmente diferentes⁽²³⁾

Las condiciones de activación influyen en cuestiones tales como extensión de la sulfuración, estructura de los sulfuros y dispersión de las fases activas. La temperatura final del proceso de sulfuración es el parámetro que tiene mayor importancia en el proceso de sulfuración; otros parámetros menos importantes son la rapidez de calentamiento y la velocidad de flujo de los gases

2.6 Carga óptima de Níquel y Molibdeno

En un estudio reciente⁽²⁰⁾ se observó que con una carga de 2.8 átomos de molibdeno por nanómetro cuadrado de soporte, el primer pico obtenido en la prueba TPR-S (atribuido a los sitios activos) aumentó su área respecto a catalizadores con menor y mayor carga de átomos de molibdeno y en la prueba de actividad catalítica resultó el más activo de los estudiados. Se menciona también que a cargas altas de molibdeno, este se aglomera y bajo estas condiciones se sulfura solo el exterior de los cristales de molibdeno, de ahí que se corrobora que la carga utilizada de molibdeno en los catalizadores aquí estudiados es la óptima.

En el mismo estudio se observó que el efecto del promotor níquel es debido a que permite una mayor dispersión del Mo en la superficie del soporte, y la carga a la que se obtuvo la actividad máxima fue de 0.3 átomos de níquel / (átomo de molibdeno + átomo de níquel) y se propone que el níquel y el molibdeno interactúan posiblemente formando una fase llamada NiMoS.⁽¹⁸⁾

CAPÍTULO III

DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen los catalizadores utilizados, así como las técnicas experimentales aplicadas, consistentes en prueba de actividad catalítica y caracterización por sulfuración a temperatura programada y reducción de sulfuros a temperatura programada

III. TRABAJO EXPERIMENTAL

3.1 Antecedentes

Para la realización del trabajo experimental, se utilizaron catalizadores con una carga de 2.8 átomos de molibdeno por nanómetro cuadrado de soporte catalítico, promovidos por níquel (con relación níquel sobre níquel mas molibdeno de 0.3) previamente preparados, como parte del proyecto de colaboración entre el Instituto de catálisis y Petroleoquímica de Madrid, el Institut de Recherches sur la Catalyse de Lyon France y la UNICAT de la Facultad de Química de la UNAM auspiciado por la Comunidad Económica Europea.

En la tabla 3.1 se presentan los soportes catalíticos, sus áreas específicas* y los catalizadores utilizados:

Tabla 3.1 Catalizadores y soportes catalíticos

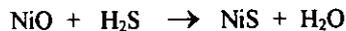
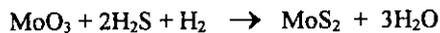
Soporte Catalítico	% Titania en el soporte	Area específica m ² / g	Catalizador
T 00	0%	224	NiMo/T 00
T 20	20%	258	NiMo/T 20
T 50	50%	273	NiMo/T 50
T80	80%	289	NiMo/T 80
T 90	90%	148	NiMo/T 90
T 95	95%	150	NiMo/T 95
T 100	100%	29	NiMo/T 100

* Determinadas por el método BET

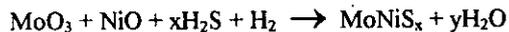
3.2. Prueba de actividad catalítica

La reacción utilizada para las pruebas de actividad catalítica fue la hidrodesulfuración de tiofeno (HDS), la cual representa la hidrogenólisis de moléculas compuestas con azufre en el hidrot ratamiento catalítico. El esquema de reacción se presenta en la figura 2.1.

El catalizador inicialmente debe activarse, ya que se encuentra en forma de óxido, y la fase activa es el sulfuro, esto se logra haciendo pasar una corriente de 20 ml/min de la mezcla $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ al 15% por el catalizador, al que se eleva la temperatura en una rampa de 50 C cada diez minutos hasta 400 C y se mantiene a esta temperatura y con el flujo de la mezcla durante 4 horas. Las reacciones de activación pueden ser representadas por:



Además puede presentarse la reacción:



3.2.1 Descripción del equipo

El equipo en que se realiza tanto la activación como las pruebas de actividad catalítica se esquematiza en la figura 3.1 y consta de:

Rotámetros: Permiten la entrada de los gases de reacción cuyos flujos se controlan por válvulas de aguja, excepto el H_2 en el que se utiliza un controlador de flujo másico. Los gases que se utilizan son H_2 para la reacción, la mezcla H_2S/H_2 (al 15%) para la sulfuración y N_2 para la limpieza del equipo todos de la marca Linde de ultra alta pureza.

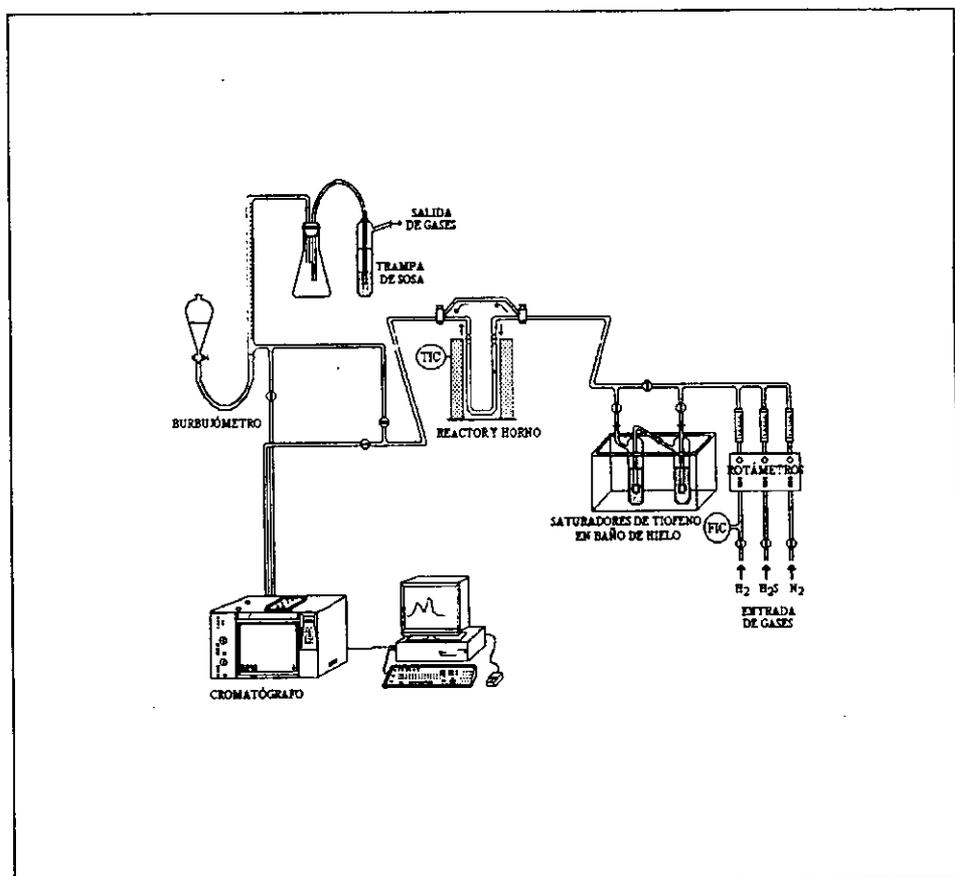


Figura 3.1 Diagrama del equipo de Hidrodesulfuración de tiofeno

Saturadores de tiofeno: Son dos burbujeadores en serie inmersos en un baño de hielo, de manera que el H_2 que pasa por ellos se satura de tiofeno a la temperatura del baño (entre 2 y 3 C)

Controlador de flujo másico para H_2 : Es un aparato marca Linde FM 4575, que permite mantener constante el flujo de H_2 durante la desactivación del catalizador y la corrida experimental.

Reactor Es un tubo de vidrio en U con un plato poroso en donde se deposita el catalizador. En el se encuentra el termopozo, donde se coloca el termopar que va al controlador de temperatura, marca Toho modelo TC 21.

Horno. El horno está construido por un cilindro hueco de cerámica que está conectado al controlador de temperatura. Este horno tiene la posibilidad de subir y bajar por medio de un elevador mecánico para facilitar la colocación del reactor.

Válvula de muestreo: Es una válvula de seis vías con inyector automático, la cual en una de sus posiciones permite acumular en el depósito de la misma una pequeña cantidad de gas del producto de reacción para después inyectar dicho gas al cromatógrafo mediante el cambio de posición.

Cromatógrafo de gases. Es un equipo Hewlett Packard 5890 series II con una columna capilar Ultra de 50 m, por medio del cual se hace el análisis de la corriente de salida del reactor mediante un detector de ionización de flama.

Burbujómetro: Consta de una bureta graduada y un embudo de separación que contiene una solución jabonosa. Para corroborar el flujo de los gases se permite el paso de la solución

jabonosa del embudo hacia la bureta. Midiendo el tiempo que la burbuja tarda en recorrer un cierto volumen se conoce el flujo de gas que pasa por el equipo.

Trampa de sosa: Antes de abandonar el equipo y salir a la atmósfera se hace pasar el gas por un baño de sosa que elimina el exceso de H_2S .

Existen varias opciones de flujo en el equipo:

- a. El gas puede pasar o no por el sistema de saturación. Por ejemplo, no es necesario que pase por el saturador cuando se está efectuando la activación.
- b. Puede pasar o no por el reactor, ya que después de la activación el reactor se aísla en atmósfera de sulfhídrico e hidrógeno, mientras se utiliza nitrógeno para limpiar el equipo.
- c. Pasa por la válvula de muestreo o abandona directamente el equipo hacia la atmósfera. Durante la activación no es necesario que pase por ella.

Las líneas por las que circula el hidrógeno saturado de tiofeno se calientan con resistencias eléctricas para evitar condensaciones en algún punto frío.

3.3 Activación del catalizador

Las diferentes etapas que se siguen para la activación del catalizador son las siguientes:

- Se pesan aproximadamente 0.25g del catalizador y se coloca en el reactor.

- Se coloca el reactor en el equipo. Se coloca el termopar en el termopozo y se sube el horno.
- Con los saturadores de tiofeno cerrados, se abre la válvula de paso de la mezcla H_2S/H_2 y se controla el flujo de la mezcla a 20 ml/min elevando gradualmente la temperatura hasta 400 C.
- Después de cuatro horas, el reactor se enfría hasta 240 C haciendo pasar la mezcla de H_2S/H_2 . Una vez alcanzada esta temperatura se inicia la reacción.

3.4 Reacción de hidrodesulfuración de tiofeno

El reactor con el que se trabajó fue operado como un reactor diferencial y las temperaturas a las cuales se hicieron las pruebas de HDS fueron aquellas en donde la conversión de tiofeno no rebasara el 15%. Por ello, el rango de temperaturas utilizado para las pruebas fue de 160, 180, 200, 220 y 240 C para cada catalizador.

Una vez alcanzada la temperatura de reacción, se cambia el flujo de la mezcla de ácido sulfhídrico, por un flujo de 20 ml/min de H_2 , el cual deberá estar saturado con tiofeno antes de pasar por el reactor. La saturación del tiofeno se realiza a 2 C por lo que los saturadores están inmersos en un baño de hielo. Después de aproximadamente 5 minutos de iniciada la reacción se toma la primera muestra y a partir de ese momento se toman muestras de manera automática cada 15 minutos durante todo el tiempo que dure la corrida.

Las muestras se analizan por medio del cromatógrafo de gases que trabaja a las siguientes condiciones:

Temperatura del horno = 30 C

Temperatura del inyector = 100 C

Temperatura del detector = 110 C

Temperatura del gas auxiliar = 120 C

Presión de la columna = 70 KPa

Flujo de aire = 400 ml/min

Flujo de nitrógeno = 20 ml/min

Flujo de hidrógeno = 40 ml/min

Todo catalizador fresco sufre una desactivación inicial en las condiciones de reacción. Por esto es necesario dar un tiempo a la reacción para que las conversiones obtenidas sean estables a una temperatura determinada, normalmente este tiempo de desactivación está entre 12 y 20 horas. Después de desactivado el catalizador, el muestreo continua hasta que la conversión de tiofeno (analizada como el porcentaje de área bajo la curva del pico del cromatograma) es aproximadamente constante. Se hace lo mismo para el resto de las temperaturas a las que se prueba el catalizador.

Una vez que se ha estabilizado la conversión en la temperatura más baja (160 C) se hace una serie de muestreos a la misma temperatura a la que inició la corrida, para comprobar la desactivación del catalizador.

Finalmente se hace pasar N_2 a través del reactor y se mantiene a la temperatura de 240 C durante media hora, para desorber impurezas que pudieran haberse depositado sobre el catalizador durante la reacción. Posteriormente se enfría el reactor hasta temperatura ambiente con el mismo flujo de N_2 y se transfiere el catalizador al equipo de TPR-S

3.5 Caracterización de los catalizadores

Para la caracterización de los catalizadores en este trabajo se utilizaron dos técnicas:
- TPS (Sulfuración a temperatura programada) de los catalizadores en su estado oxidado para obtener el catalizador activado

- TPR-S (Reducción a Temperatura Programada de los catalizadores sulfurados) Esta técnica fué aplicada a los catalizadores después de TPS y de reacción.

Las pruebas anteriores se realizaron en el equipo que se muestra en la figura 3.2. El equipo TP (Temperatura programada) consta de: un reactor de cuarzo, un espectrofotómetro UV-Vis, marca Unicam modelo helios α , un detector de conductividad térmica (TCD), un graficador, un horno tubular regulado por un controlador de temperatura marca West, una PC y una trampa de H_2O de malla molecular.

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

3.5.1 Sulfuración a Temperatura Programada (TPS).

Se pesan 0.25g del catalizador y se colocan en el reactor, a la muestra se le da un pretratamiento con un flujo de $10 \text{ cm}^3/\text{min}$ de Ar a temperatura ambiente durante 30 minutos o hasta que la señal del espectrofotómetro sea estable, esta primera etapa tiene la finalidad tanto de eliminar impurezas como fijar el cero de referencia en absorbancia.

Posteriormente, se cambia el flujo de Argón por el de una mezcla de H_2S/H_2 al 5% a $10 \text{ cm}^3/\text{min}$, y se mantiene a temperatura ambiente por 30 minutos o el necesario para que la señal del espectrofotómetro sea estable. La señal se registra desde el momento en que se comienza a pasar ácido sulfhídrico. Posteriormente se inicia el programa de calentamiento, que consiste en un aumento de $10 \text{ C}/\text{minuto}$, hasta 400 C y se mantiene a esta temperatura durante 30 minutos. Al finalizar el programa de calentamiento y enfriarse el catalizador, se cambia el flujo de la mezcla por el de argón, y se comprueba que la línea base se encuentre en el cero de referencia que se había fijado al inicio del programa.

Aquí se obtiene un termograma donde se registra el consumo o producción de H_2S mismos que son cuantificados con el área bajo la curva obtenida de los datos presentados por el programa cargado a la PC.

Del termograma obtenido se puede conocer el grado de sulfuración total (GST), (el procedimiento se desglosa en el apéndice 4) y se define como la relación existente entre el consumo total de H_2S experimental y el consumo total de H_2S teórico:

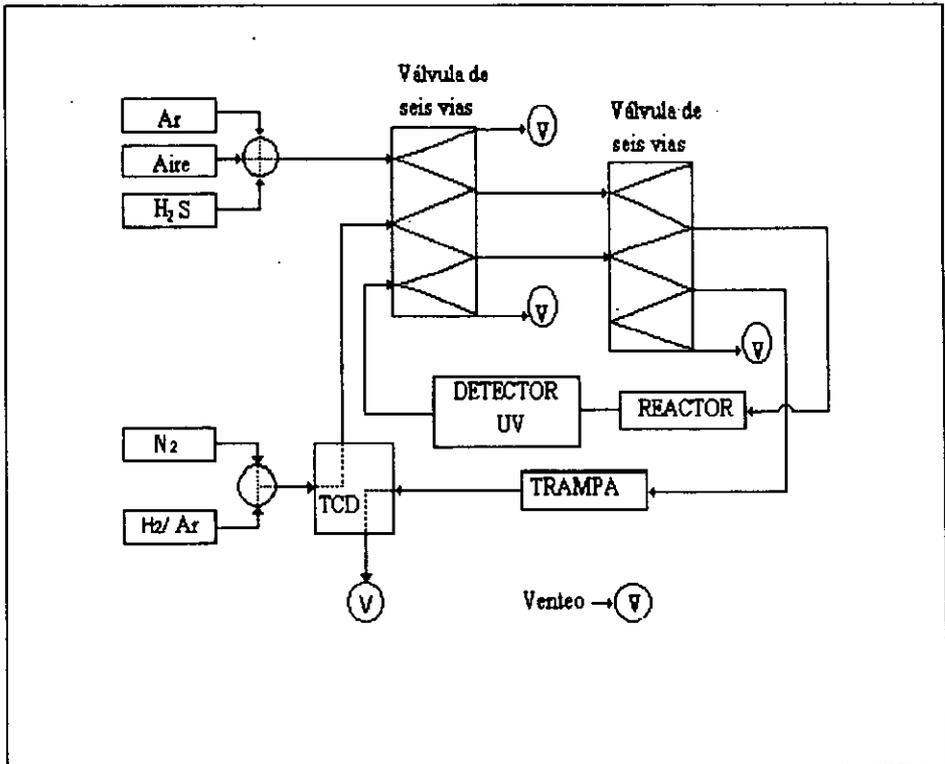


Figura 3.2 Diagrama simplificado del equipo de caracterización para TPS y TPR-S

El consumo teórico está referido al H_2S necesario para sulfurar las especies sulfurables existentes en el catalizador (especies de Ni y Mo)

Posterior a esto, se realiza la prueba de Reducción a temperatura programada de los catalizadores sulfurados.

3.5.2 Reducción de Sulfuros a Temperatura Programada. (TPR-S)

Para la prueba TPR-S, el flujo de Ar se reemplaza por una mezcla de H_2/Ar (70/30) a $25\text{ cm}^3/\text{min}$, que se hace pasar tanto por el espectrofotómetro como por el TCD a los que se le da el tiempo de estabilización necesario.

Una vez estabilizado el TCD, se fija también el cero de referencia en el espectrofotómetro y se comienza el programa de calentamiento, que consiste en una elevación de temperatura a una velocidad de calentamiento de $10\text{ C}/\text{min}$ hasta 1000 C y se mantiene por diez minutos a esta temperatura, una vez concluido el programa de calentamiento, se permite que el reactor regrese a la temperatura ambiente y se comprueba que la línea base sea la misma que al principio de la corrida.

En esta corrida se utiliza el UV para cuantificar el H_2S , siendo la absorbancia directamente proporcional a la concentración de H_2S medida a la longitud de onda de 200 nm .

El consumo de H_2 se mide por medio del TCD, después que el H_2O y el H_2S , se retienen en la trampa.

Entonces se obtienen los termogramas donde se registra la producción de H_2S y el consumo de H_2 (en el UV y TCD respectivamente) y son cuantificados con el área bajo la curva de los datos presentados por el programa cargado a la PC o bien por el método de la balanza.

A los catalizadores después de reacción se les realizó la prueba TPR-S, que consiste básicamente en el mismo procedimiento ya descrito para los catalizadores sin haber sido expuestos a la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos tanto en las pruebas de actividad catalítica, como en la caracterización de los catalizadores por TPS y TPR-S, así como la discusión de los mismos

IV. RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de los catalizadores estudiados:

- Sulfuración a Temperatura Programada (TPS), en el que se presentan los termogramas en forma comparativa de los siete catalizadores, los consumos de H_2S y el Grado de Sulfuración Total (GST).

- Reducción de Sulfuros a temperatura Programada (TPR-S) después de TPS; en la que se presentan los termogramas obtenidos, los resultados cuantitativos del consumo de H_2 y de la producción de H_2S .

- Prueba de actividad catalítica, en la que se incluyen las velocidades de reacción específicas e intrínsecas, y las selectividades a n-butano, 1 buteno, cis 2 buteno y trans 2 buteno, habiendo determinado sus concentraciones cromatográficamente; y en el apéndice II se presentan las energías de activación obtenidas a partir de estos datos.

- TPR-S de los catalizadores después de reacción, que se comparan con los TPR-S después de TPS.

4.1 SULFURACIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPS)

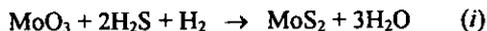
Aquí se presentan los resultados obtenidos en la prueba TPS de los catalizadores estudiados. En esta prueba, los termogramas son similares, presentando 4 regiones prácticamente en el mismo rango de temperaturas.

De manera general, todos los catalizadores y soportes se sulfuran parcialmente a temperatura ambiente, ésto se detecta fácilmente, ya que cuando a través de ellos pasa ácido sulfhídrico, estos cambian de color claro a café o negro y llegan a un punto en el cual dejan de consumirlo, que se muestra en el termograma como una línea recta (línea base) y es en este punto donde se debe iniciar el programa de calentamiento.

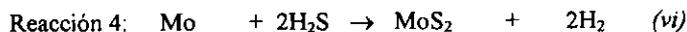
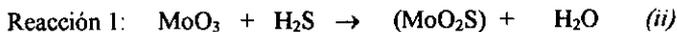
La parte por arriba de la línea base es la zona de producción de ácido sulfhídrico y la región por debajo de esta línea es la zona de consumo del mismo.

Arnoldy^(19, 22) menciona que para el MoO_3 las reacciones que ocurren durante un experimento de sulfuración a temperatura programada son las siguientes:

Reacción General:



Esquema de reacción:



La ruta que propone es la siguiente:

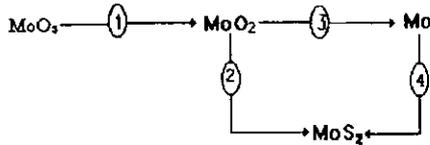


Figura 4.1 Ruta de reacción propuesta

Para los catalizadores $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ propone el siguiente esquema de reacción:

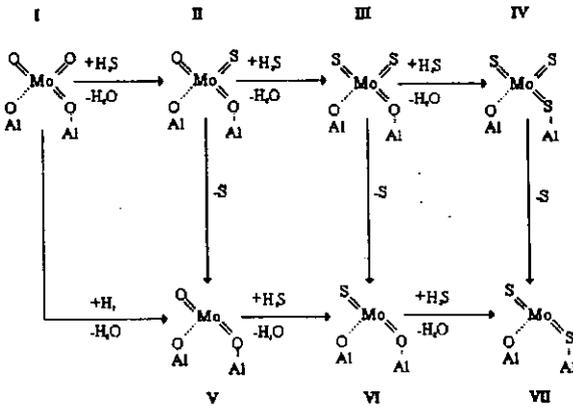


Figura 4.2 Esquema de reacción para los catalizadores $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sometidos a TPS

En los termogramas se puede observar la presencia de cuatro regiones, las cuales se caracterizan por lo siguiente:

1. Región de producción de ácido sulfhídrico a baja temperatura, entre 25 y 60 C aproximadamente, y se debe a la desorción del H₂S fisisorbido en la superficie del catalizador.
2. Región de sulfuración a baja temperatura, entre 70 y 170 C debida a la sulfuración siguiendo la trayectoria I-II o I-II-III de la figura 4.2. Es decir la sulfuración del Mo^{VI} por intercambio O-S, además de la reacción de sulfuración del NiO:



3. Producción de H₂S, debida a la reducción del Mo^{VI} a Mo^{IV} (paso II-V o III-VI de la figura 4.2), donde el azufre desprendido reacciona con el hidrógeno de la mezcla de gases utilizada (H₂S/H₂) para dar H₂S esta zona se encuentra entre 170 y 210 C.
4. Región de sulfuración a alta temperatura, de 210 hasta 400 C y plataforma de 400 C la cual se atribuye a las trayectorias V-VI-VII o VI-VII, es decir a la sulfuración del Mo^{IV}.

La sulfuración de los catalizadores debida al consumo de H₂S (C_{H₂S}) se observa en los termogramas como los picos abajo de la línea base, mientras que la producción de H₂S (P_{H₂S}) se manifiesta como un pico arriba de la línea base.

Como se observa en la figura 4.3 el primer pico sobre la línea base, que representa la producción de H_2S se presenta en todos los termogramas, siendo de mayor tamaño en el catalizador con 100% de alúmina seguido por el que contiene 95% titania, en el resto de los catalizadores el pico de producción es prácticamente del mismo tamaño llegando a un mínimo en el catalizador con 100 % de titania en el soporte. Este pico es poco significativo, debido a que solo se trata de ácido sulfhídrico fisisorbido y en principio debe ser proporcional al área específica del soporte.

Posteriormente, se presenta una región (2) donde hay un gran consumo de ácido sulfhídrico, que presenta algunas variables entre los catalizadores, ya que mientras que los catalizadores con 0, 20, 50 y 80% de titania en el soporte tienen altos consumos de H_2S , los catalizadores con 90 y 95% tienen consumos moderados, y el catalizador con 100 % de titania tiene un consumo bajo.

En la zona 3 es importante observar que el pico que se presenta se desplaza hacia temperaturas mas bajas cuando se incrementa el contenido de titania en el soporte, lo cual se puede interpretar como que la TiO_2 promueve la reducción de oxisulfuros de Mo^{VI} a Mo^{IV} facilitando la activación de los catalizadores

Finalmente en la región 4 se presenta un nuevo consumo de H_2S , aunque en menor proporción que el de la región dos, presentando prácticamente el mismo comportamiento que en esta última región, mayor consumo en los catalizadores con alto contenido de alúmina, consumo moderado en los que presentan alto contenido de titania y bajo consumo en el que contiene solo titania.

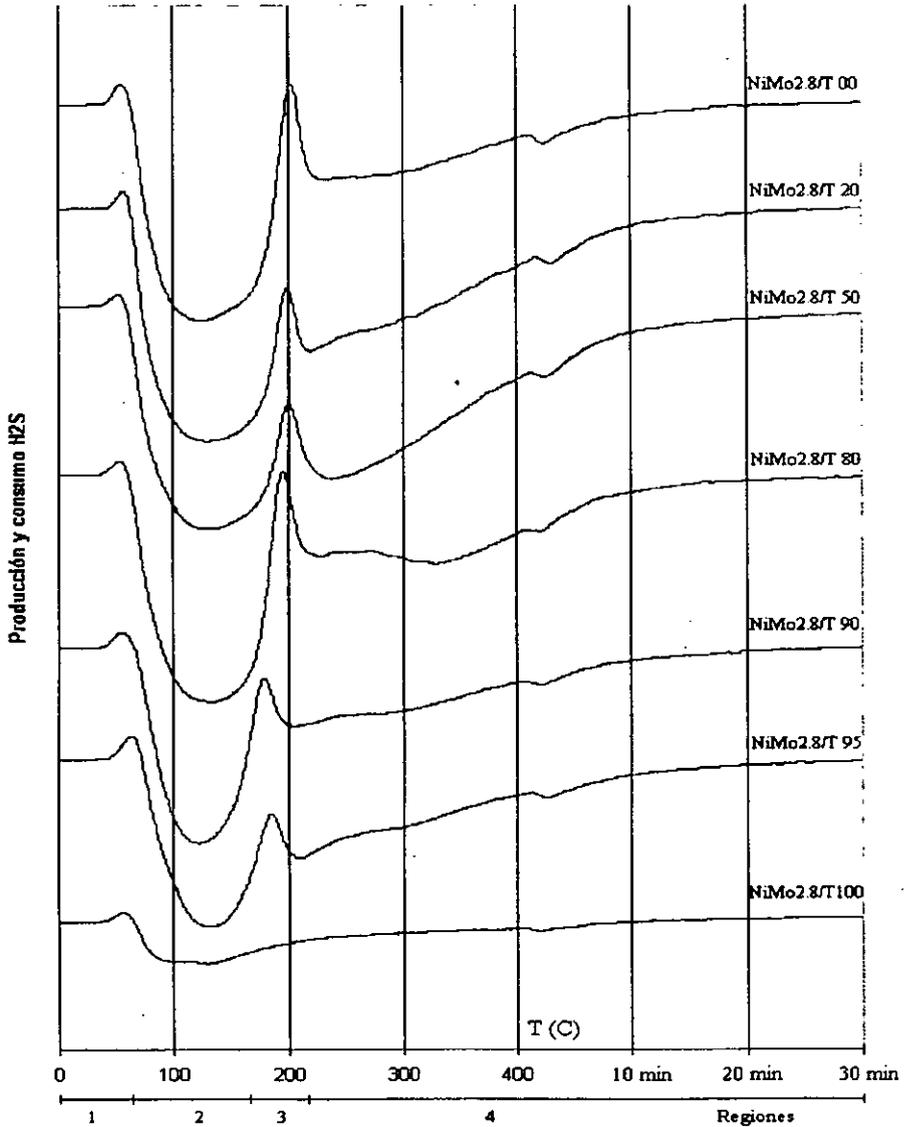


Figura 4.3. Termogramas comparativos de Sulfuración a temperatura programada. En orden descendente: 0%, 20%, 50%, 80%, 90%, 95% y 100% de titanía en el soporte

En la tabla 4.1 se presentan el consumo C_{H_2S} y la producción P_{H_2S} total de H_2S y la relación entre ambos. En el apéndice IV se presenta el cálculo detallado para C_{H_2S} y P_{H_2S} , así como el grado de sulfuración total.

Tabla 4.1 Relación consumo producción

Catalizador	Consumo total mmoles H_2S	Producción total mmoles H_2S	Relación C_{H_2S} / P_{H_2S}
NiMo/T 00	0.1989	0.00465	42.75
NiMo/T 20	0.2761	0.00226	122.17
NiMo/T 50	0.2856	0.00209	136.35
NiMo/T 80	0.2315	0.00245	94.45
NiMo/T 90	0.1711	0.00244	68.08
NiMo/T 95	0.1687	0.00313	53.90
NiMo/T 100	0.0402	0.00177	22.82

Los resultados presentados en la tabla anterior coinciden con lo que se había mencionado anteriormente, en este caso, se tienen consumos totales, no por regiones, y se puede observar un comportamiento variable, ya que el consumo máximo se encuentra en los catalizadores con 20, 50 y 80% de titania, como puede observarse en los catalizadores con 20 y 50% de titania, la región 3, caracterizada por la reducción de Mo^{VI} a Mo^{IV} es muy pequeña, e incluso no se llega a producir H_2S , por lo que el consumo aumenta considerablemente. Y como ya se esperaba, los consumos mas moderados se presentan hacia catalizadores con alto contenido de titania, debido en parte a su baja área específica, lo que no permite que existan cantidades altas de molibdeno por gramo de soporte.

Es importante hacer notar, que el hecho de que un catalizador tenga consumos muy altos de H_2S no es indicativo de que será más activo para la HDS.

En la tabla 4.2 se presentan los consumos experimentales en comparación con los consumos teóricos obtenidos suponiendo que se sulfurara todo el MoO_3 y el NiO presentes. De esta relación se obtiene el Grado de Sulfuración total. (GST)

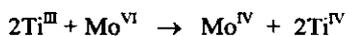
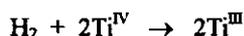
Tabla 4.2 Grado de Sulfuración Total

Catalizador	Consumo exp. mmoles H_2S	Consumo teo. mmoles de H_2S	GST %
NiMo/T 00	0.1989	0.534	37.23
NiMo/T 20	0.2761	0.601	45.91
NiMo/T 50	0.2856	0.630	45.33
NiMo/T 80	0.2315	0.660	35.17
NiMo/T 90	0.1711	0.373	45.92
NiMo/T 95	0.1687	0.377	44.71
NiMo/T 100	0.0402	0.080	50.23

El grado de sulfuración total, representa el grado de activación del catalizador; en la tabla 4.2 se observa que el catalizador con 0% de titania es el que presenta el menor GST, aunque no necesariamente sea el que consume menos H_2S , y esto debido a la cantidad de molibdeno que contiene, ya que al tener una mayor área específica, la masa de molibdeno a sulfurar es mayor, respecto al de la titania. Por ejemplo, la TiO_2 presenta la menor área específica, y por tanto el menor contenido de molibdeno. El catalizador con 0% de titania viene seguido por el que contiene 80%, posteriormente se encuentran en casi las misma

proporción los catalizadores con 20, 50, 90 y 95% de titania y finalmente el que presenta el mayor grado de sulfuración total es la titania

Los resultados obtenidos aquí concuerdan con los estudios realizados sobre el tema,⁽¹⁷⁻²⁰⁾ en los que se concluye que la titania se sulfura con mayor facilidad que la alúmina, este efecto se explica por los cambios de oxidación que sufre la titania en presencia de una atmósfera reductora, y estos catalizan la formación de Mo^{IV} (MoS_2)⁽¹³⁾:



En la tabla 4.3 se presentan los consumos de H_2S durante la prueba TPS para la región 2 (Sulfuración de Mo^{VI}) y la región 4 (Sulfuración de Mo^{IV}), así como la relación entre el consumo de H_2S y la cantidad de Molibdeno teórico (en mmoles) en el catalizador, de esta forma es posible hacer la comparación entre catalizadores con áreas en el soporte distintas, ya que éstas son proporcionales al número de moles teóricos de molibdeno en el catalizador.

Tabla 4.3 Consumo de H_2S por regiones

Catalizador	REGIÓN 2		REGIÓN 4	
	$C_{\text{H}_2\text{S}}$ (mmoles)	$C_{\text{H}_2\text{S}}/N_{\text{Mo}}$	$C_{\text{H}_2\text{S}}$ (mmoles)	$C_{\text{H}_2\text{S}}/N_{\text{Mo}}$
NiMo/T 00	0.1054	0.4789	0.0772	0.3508
NiMo/T 20	0.1360	0.5491	0.1300	0.5249
NiMo/T 50	0.1300	0.5001	0.1451	0.5332
NiMo/T 80	0.1069	0.3933	0.1050	0.3863
NiMo/T 90	0.0712	0.4637	0.0874	0.5692
NiMo/T 95	0.710	0.4570	0.0910	0.5857

De los resultados presentados en la tabla 4.3 se puede proponer que en la región 2, se sigue la trayectoria I-II-III de la figura 4.2, para catalizadores con alto contenido de alúmina y la trayectoria I-II para catalizadores con alto contenido de titania. Algo similar ocurre en la región 4, la que está representada por el paso VI-VII para los catalizadores con alto contenido de alúmina y por la trayectoria V-VI-VII para los que tienen alto contenido de titania en el soporte. Estudios recientes⁽²⁶⁾ han tratado de explicar lo anterior proponiendo que los soportes mixtos se comportan como titania recubierta de alúmina por lo que los soportes con relaciones titania alúmina menores al 70% se comportan como si fueran Al_2O_3 y no el soporte mixto. Se ha propuesto también⁽²⁰⁾ que en el catalizador con 100% de titania en el soporte (misma que cataliza la reducción de Mo^{VI} a Mo^{IV}) la formación de MoS_2 es muy rápida y aparentemente la sulfuración pasaría del paso I al VII, es por ello que en la figura 4.3, después del pico de desorción prácticamente solo se presenta una zona de consumo de H_2S .

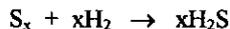
4.2 REDUCCIÓN DE SULFUROS A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR-S) DESPUÉS DE TPS

En esta sección se presentan los resultados de la reducción a temperatura programada de los catalizadores sulfurados, sin haber sido expuestos a reacción y su discusión.

En la figura 4.4 se presentan los termogramas obtenidos de la señal del TCD y en la figura 4.5 se presentan los resultados obtenidos para el UV. Como se mencionó anteriormente, el TCD detecta el consumo de hidrógeno, mientras que el UV detecta la producción de ácido sulfhídrico.

Los termogramas se pueden dividir en tres regiones:

La región I que va de temperatura ambiente hasta aproximadamente 300 C, en la que se presenta un primer pico tanto de consumo de H_2 como de producción de H_2S de magnitudes similares, que se debe a la reducción de azufre quimisorbido a $H_2S^{(19)}$:



produciendo los sitios activos o también llamados sitios de coordinación insaturados, que son los responsables de la actividad catalítica.

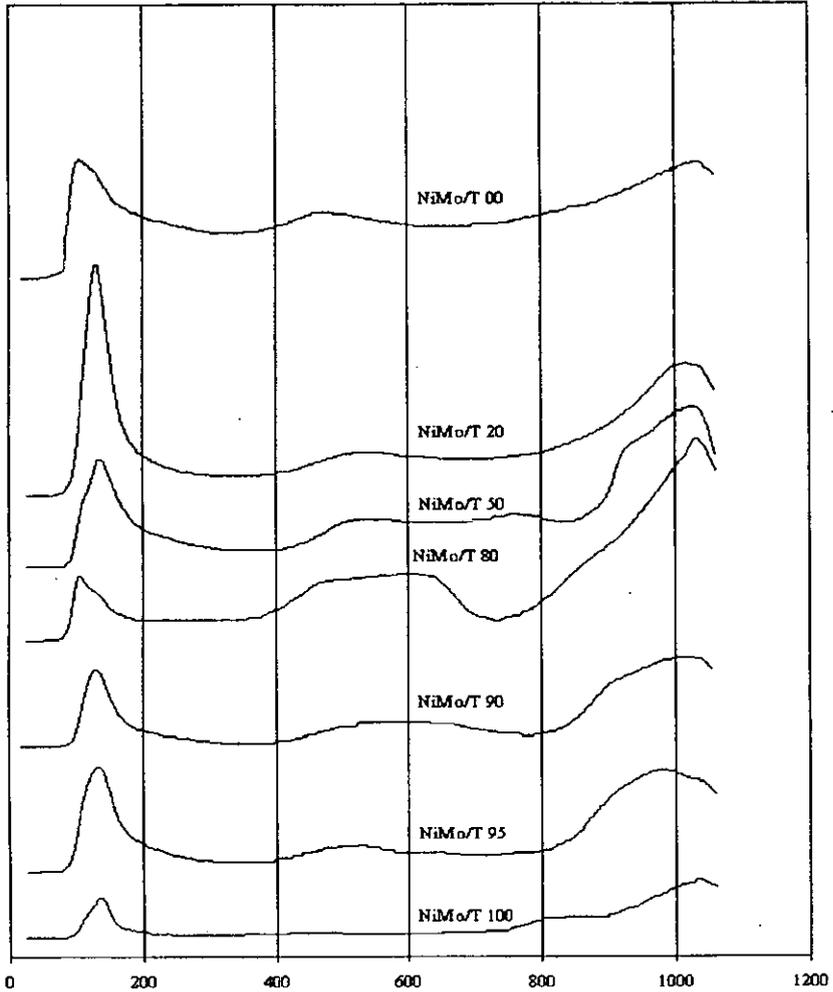


Figura 4.4 Señal del detector de Termoconductividad para los catalizadores con 0, 20, 50, 80, 90, 95 y 100 % de titania

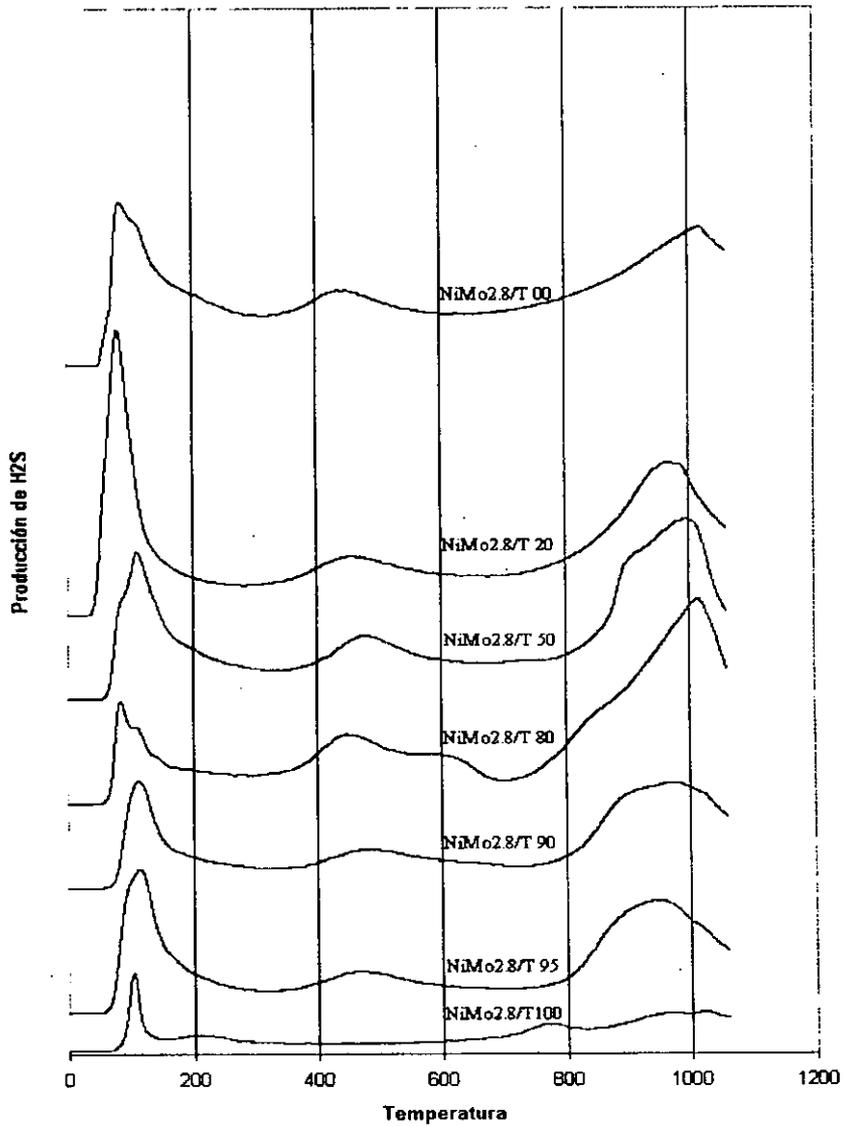
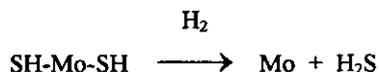


Figura 4.5 Señal del espectrofotómetro (UV) para los catalizadores estudiados.

En esta primera región se presentan áreas significativas en los catalizadores con 0, 20, 50 y 95% de titania en el soporte por lo que se esperaría que estos fueran los más activos hacia la HDS, pero cabe hacer notar que en esta sección se presenta la reducción de los catalizadores antes de haber sido expuestos a reacción, en la sección 4.4 se presenta el mismo estudio pero después de reacción, en la que el catalizador se puede desactivar, envenenar, cambiar su estructura, etc.

La región 2 va de los 300 a los 700 C y se presenta un pico más alargado, que en partes solo consume H_2 pero no produce H_2S . Esto se debe a que se presentan dos reacciones, la primera



consume H_2 y Produce H_2S , de ahí que exista señal tanto en el TCD como en el UV.

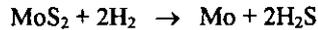
Mientras que a la vez puede presentarse la reducción de MoO_3 que no haya sido activado:



en esta reacción solo se consume H_2 pero no se produce H_2S , por tanto solo se obtiene la señal en del TCD.

Este comportamiento se observa en mayor medida en los catalizadores con 50, 80, 90 y 95% de titania y en menor proporción en los catalizadores con 0 y 20 de titania en el soporte, esto se debe a que la titania facilita la reducción del Mo y por tanto su sulfuración.

Finalmente la región 3, que va de 700 hasta 1000 C, se observa que ambas señales crecen, aunque en mayor proporción la del TCD, lo que indica que se presenta la reducción de MoO₂, pero además se da el aumento característico de la reducción de MoS₂, por lo que predomina la reacción:



que consume hidrógeno y produce ácido sulfhídrico, generando señal en ambos detectores.

En un trabajo presentado recientemente,⁽²⁰⁾ se estudiaron catalizadores preparados con molibdeno con el promotor níquel y sin el, y se observó que en la primera región, la temperatura del máximo del pico se desplaza hacia temperaturas menores cuando el catalizador se encuentra en presencia del promotor, esto implica que el níquel posiblemente facilita la formación de los sitios activos.

El efecto promotor del níquel se debe a que provoca una mayor dispersión del Mo en la superficie del soporte.

En la tabla 4.4 se presentan los consumos totales de H₂, las producciones totales de H₂S y la relación entre ambos. Aquí se observa que los consumos de hidrógeno son superiores a las producciones de ácido sulfhídrico, esto puede ser debido a que algunas especies imposibles de sulfurar a las condiciones de activación trabajadas, son reducidas a partir de su estado de oxidación, algunos ejemplos de estas especies son el MoO₃ y el NiAl₂O₄.

Tabla 4.4 Relación Consumo de H₂ producción de H₂S totales

Catalizador % TiO ₂	Producción mmol H ₂ S	Consumo mmol H ₂	Relación H ₂ /H ₂ S
NiMo/T 00	0.2842	0.5733	2.02
NiMo/T 20	0.2540	0.6888	2.71
NiMo/T 50	0.2444	0.6259	2.56
NiMo/T 80	0.2335	0.6349	2.72
NiMo/T 90	0.1646	0.4607	2.79
NiMo/T 95	0.1893	0.5218	2.76
NiMo/T 100	0.06357	0.1764	2.77

Debido a que aparentemente la región 1 es donde se forman los sitios activos o de coordinación, que son los responsables de la actividad catalítica ^(14, 19) en la tabla 4.5 se presentan las producciones de H₂S y consumos de H₂ así como la relación entre los mismos.

TABLA 4.5 Producción de H₂S y consumo de H₂ para la región 1

Catalizador	Producción H ₂ S	H ₂ /mol Mo	Consumo H ₂	H ₂ /mol Mo	Relación H ₂ /H ₂ S
NiMo2.8/T 00	0.08574	0.3896	0.11097	0.5043	1.2943
NiMo2.8/T 20	0.08620	0.3481	0.18340	0.7404	2.1276
NiMo2.8/T 50	0.06428	0.2477	0.11980	0.4616	1.8633
NiMo2.8/T 80	0.04344	0.1598	0.078970	0.2905	1.8178
NiMo2.8/T 90	0.040930	0.2666	0.05804	0.3780	1.4178
NiMo2.8/T 95	0.05750	0.3701	0.09387	0.6040	1.6324
NiMo2.8/T 100	0.01638	0.4965	0.02700	0.8182	1.6639

4.3 ACTIVIDAD CATALÍTICA

Las pruebas de actividad catalítica fueron llevados a cabo en el equipo que se describió en la sección 3.2. La reacción de Hidrodesulfuración de Tiofeno se realizó a temperaturas constantes (240, 220, 200, 180 y 160 C) hasta alcanzar condiciones de estado estable y las conversiones siempre fueron menores al 15%, de tal forma que los resultados pueden interpretarse como los de un reactor diferencial. En la tabla 4.6 se presenta la conversión total de tiofeno obtenida a las temperaturas trabajadas y con cada uno de los catalizadores en base a los datos obtenidos del cromatógrafo con los gases a la salida del reactor.

Tabla 4.6 Conversión total de tiofeno

Catalizador	TEMPERATURA (C)				
	240	220	200	180	160
% Titania					
NiMo/T 00	0.1200	0.0589	0.0277	0.0129	0.0074
NiMo/T 20	0.1038	0.0490	0.0209	0.0102	0.0063
NiMo/T 50	0.0467	0.0216	0.0106	0.0065	0.0050
NiMo/T 80	0.0526	0.0235	0.0120	0.0066	0.0051
NiMo/T 90	0.0756	0.0333	0.0156	0.0082	0.0051
NiMo/T 95	0.0834	0.0410	0.0201	0.0107	0.0068
NiMo/T 100	0.0552	0.2509	0.0153	0.0071	0.0053

Con base en los resultados anteriores se obtienen las velocidades de reacción específicas expresadas como g/mol de tiofeno convertidos / g de catalizador * seg, que se presentan en la tabla 4.7. El cálculo de estas velocidades se presenta en detalle en el apéndice I

Tabla 4.7 Velocidades de reacción específicas
(**gmol de tiofeno convertido/g catalizador segundo**)

Catalizador % Ti	TEMPERATURA (C)				
	240	220	200	180	160
0	2.45E-07	1.16E-07	5.46E-08	2.55E-08	1.46E-08
20	2.05E-07	9.74E-08	4.12E-08	2.01E-08	1.24E-08
50	9.20E-08	4.26E-08	2.09E-08	1.29E-08	9.94E-09
80	1.04E-07	4.62E-08	2.37E-08	1.29E-08	9.98E-09
90	1.49E-07	6.57E-08	3.08E-08	1.62E-08	1.12E-08
95	1.61E-07	7.59E-08	3.50E-08	1.74E-08	1.16E-08
100	1.03E-07	4.94E-08	3.00E-08	1.39E-08	1.01E-08

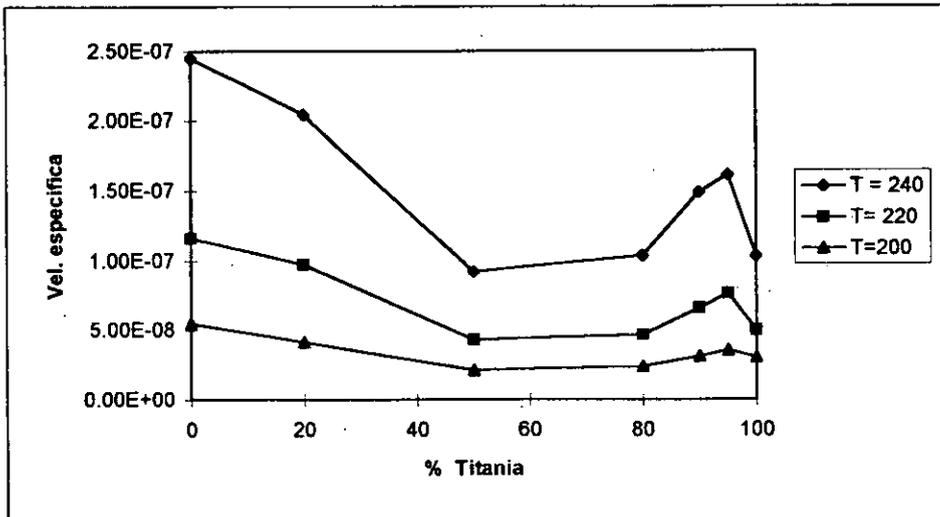


Figura 4.6 Velocidad de reacción específica contra el contenido de titania a temperaturas constantes de 240, 220 y 200 C

En la figura 4.6 se presentan las gráficas de velocidad de reacción específica contra el contenido de titanía para las temperaturas constantes de 240, 220 y 200 C en la que se observa que el catalizador con mayor actividad es el que esta soportado solamente en alúmina, aunque se nota un ligero sinergismo (para los catalizadores con 90 y 95% de titanía) en la velocidad, que no alcanza a rebasar la velocidad obtenida con el catalizador con 100% de alúmina en el soporte. Pero es importante tomar en cuenta que el contenido de Mo en los catalizadores es diferente, aunque tienen la misma carga (2.8 átomos/nm^2) el área específica es diferente, por tanto es necesario expresar la actividad por mol de molibdeno.

En la tabla 4.8 se presenta la actividad intrínseca, expresada como molécula de tiofeno/átomo de molibdeno *segundo para los distintos catalizadores a las temperaturas de trabajo. En esta se observa que a temperaturas altas, la velocidad intrínseca de los catalizadores con 0 y 95% de titanía en el soporte son aproximadamente iguales, mientras que a temperaturas más bajas el catalizador con 95% va teniendo velocidades más altas llegando hasta 1.26 veces más a 160 C. En la figura 4.7 se presenta en forma gráfica este efecto de manera representativa para una de las temperaturas.

TABLA 4.6 Velocidad de reacción intrínseca
(Molécula de tiofeno convertida / átomo de molibdeno segundo)

Catalizador	TEMPERATURA					
	% Titanía	T= 240	T=220	T= 200	T= 180	T=160
0		2.68E-04	1.32E-04	6.21E-05	2.90E-05	1.66E-05
20		2.06e-04	9.83E-05	4.16E-05	2.03E-05	1.25E-05
50		8.87E-05	4.11E-05	2.02E-05	1.24E-05	9.58E-06
80		9.56E-05	4.25E-05	2.18E-05	1.19E-05	9.19E-06
90		2.30E-04	1.07E-04	5.02E-05	2.63E-05	1.82E-05
95		2.69E-04	1.35E-04	6.28E-05	3.22E-05	2.10E-05
100		8.25E-04	3.75E-04	2.29E-04	1.06E-04	7.91E-05

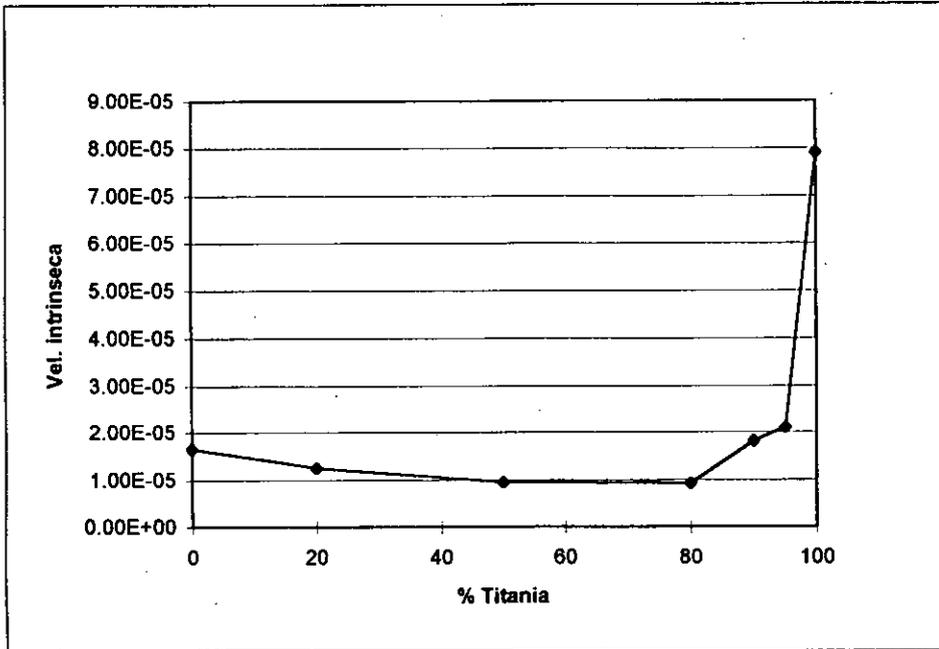


Figura 4.7 Velocidad intrínseca (molécula de tiofeno/átomo de Mo*seg) en función del contenido de titanio en el catalizador.

En el apéndice V se presenta la manera en que se realizó el cálculo así como gráficas de velocidad intrínseca contra la carga de titanio en el catalizador para temperaturas diferentes.

En la tabla 4.9 se presentan las selectividades de cada uno de los productos a temperatura de 240 C, para el resto de temperaturas se presenta en el apéndice VI, el comportamiento de dichas selectividades es muy similar a todas las temperaturas. De la tabla 4.9 y figura 4.8 se observa que el soporte juega un papel importante en la selectividad de los productos, ya que por ejemplo, cuando se trabaja con el soporte de alúmina el 57.27 % de

los productos es n-butano, mientras que sólo se obtiene el 15.94 % de éste cuando el soporte es titania. De manera general podemos mencionar que los catalizadores soportados sobre alúmina son más selectivos a la formación de n-butano, mientras que los soportados sobre titania son más selectivos hacia la formación de butenos, haciéndose más marcado el efecto en el caso del cis 2 buteno, inclusive para los catalizadores con 50% de titania.

Tabla 4.9 Selectividades a 240 C

Catalizador	PRODUCTO				
	% TiO ₂	1 Buteno	n-Butano	Cis 2 Buteno	trans 2 Buteno
0		0.073	0.5727	0.2191	0.1351
20		0.1027	0.3945	0.3109	0.1918
50		0.1424	0.2028	0.4106	0.2443
80		0.1435	0.2128	0.3972	0.2465
90		0.1337	0.2695	0.3669	0.2299
95		0.1225	0.2813	0.3664	0.2264
100		0.1836	0.1594	0.405	0.252

Tabla 4.10 Relación n-Butano/Butenos

Catalizador	Temperatura (C)				
	% TiO ₂	240	220	200	180
0		1.4992	1.0481	0.7881	0.6551
20		0.7712	0.5199	0.3499	0.3001
50		0.3749	0.2543	0.1989	0.1837
80		0.2661	0.1855	0.1906	0.1698
90		0.3601	0.2548	0.2088	0.1977
95		0.3801	0.2594	0.2186	0.2028
100		0.1896	0.1971	0.1571	0.2091

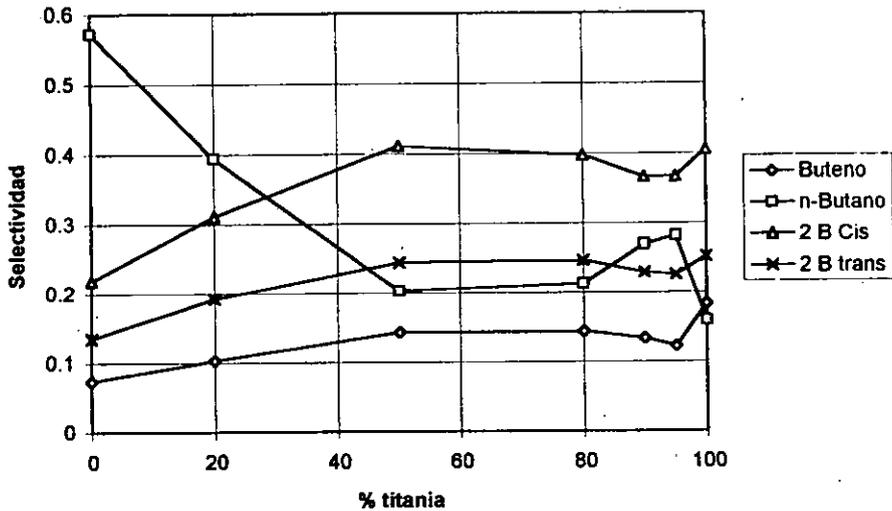


Figura 4.8 Selectividad de los productos obtenidos a $T = 240\text{ C}$

Finalmente en la tabla 4.10, se presenta la relación entre el n-butano y los butenos, de esta forma se puede saber la relación entre compuestos saturados y no saturados. Se observa nuevamente que el catalizador de alúmina, o los que la contienen en mayor proporción son selectivos hacia el n-butano, esta flexibilidad extra que presentan los catalizadores sobre óxidos mixtos alúmina titania los hace más versátiles, ya que se puede influir sobre la selectividad para obtener el producto deseado. Además de la figura 4.9 es posible notar que los soportes en los que se presenta sinergia (90 y 95% de titania) son ligeramente más selectivos hacia el n-butano comparados con la tendencia que sigue el resto.

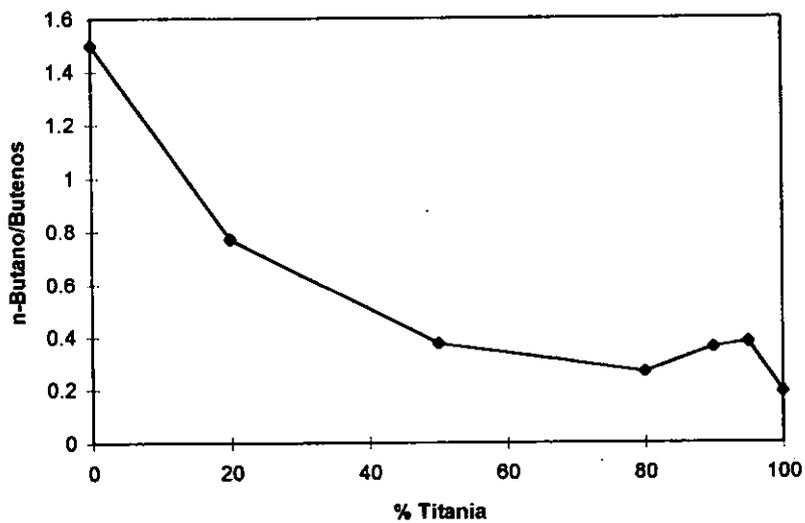


Figura 4.9 Relación de n-Butano obtenido respecto a butenos vs. % de titania

4.4 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA DE LOS CATALIZADORES SULFURADOS (TPR-S) DESPUÉS DE REACCIÓN

La activación de los catalizadores se realizó a 400 C en presencia de una mezcla de H_2S/H_2 al 15% a diferencia de la que se llevó a cabo durante la prueba TPS, que se realizó con una mezcla de H_2S/H_2 al 5%, la comparación entre ambos resultados es no solo posible, sino también confiable, ya que según un estudio realizado⁽²⁰⁾ usando mezclas del 5 y 15% durante la activación no se detectaban diferencias apreciables entre los termogramas para TPR-S

En las figuras 4.10 y 4.11, se muestra la señal obtenida del TCD (consumo de hidrógeno) y en la figura 4.12 la señal del detector UV (producción de H_2S), para los 7 catalizadores estudiados; las regiones a estudiar en estos serán las mismas que se habían sugerido para la sección 4.2, siendo estas de temperatura ambiente a 300 C, de 300 a 700 C y de 700 a 1000 C.

Si se comparan los resultados obtenidos en la prueba para los catalizadores antes (figuras 4.4 y 4.5) y después de ser expuestos a reacción (figuras 4.9 a 4.11), se pueden observar diferencias significativas, principalmente en la región 1.

Para el catalizador con 0% de titanía se observa que después de la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno, el pico de la región 1 en la señal TCD se define mejor, encambio en la señal del UV el pico correspondiente no aparece, lo que significa que se tiene una región de consumo de hidrógeno con baja producción de ácido sulfhídrico lo que indica que además de especies sulfuradas se estaban reduciendo especies oxidadas.

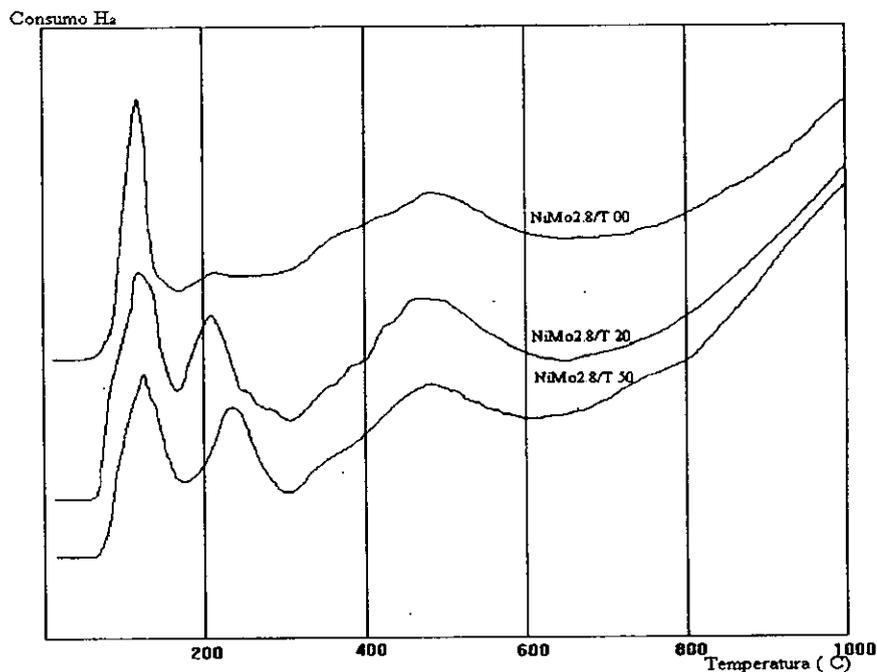


Figura 4.10 Señal TCD para los catalizadores con 0, 20 y 50% de titanio en el soporte

Analizando el catalizador con 20% de titanio se observa un gran pico tanto de producción de H₂S como de consumo de H₂ que se presenta en la región I antes de exponer al catalizador a reacción, ahora se convierte en dos picos de menor tamaño pero que el área de ambos suma aproximadamente la del pico observado anteriormente. Este comportamiento ha tratado de ser explicado⁽²⁰⁾ con la aparición de nuevas especies de molibdeno, como la fase NiMoS o sulfuros de níquel segregados, que corresponderían al segundo pico que aparece en la primera región, y la formación de dichas especies se supone se ve favorecida en las condiciones de reacción.

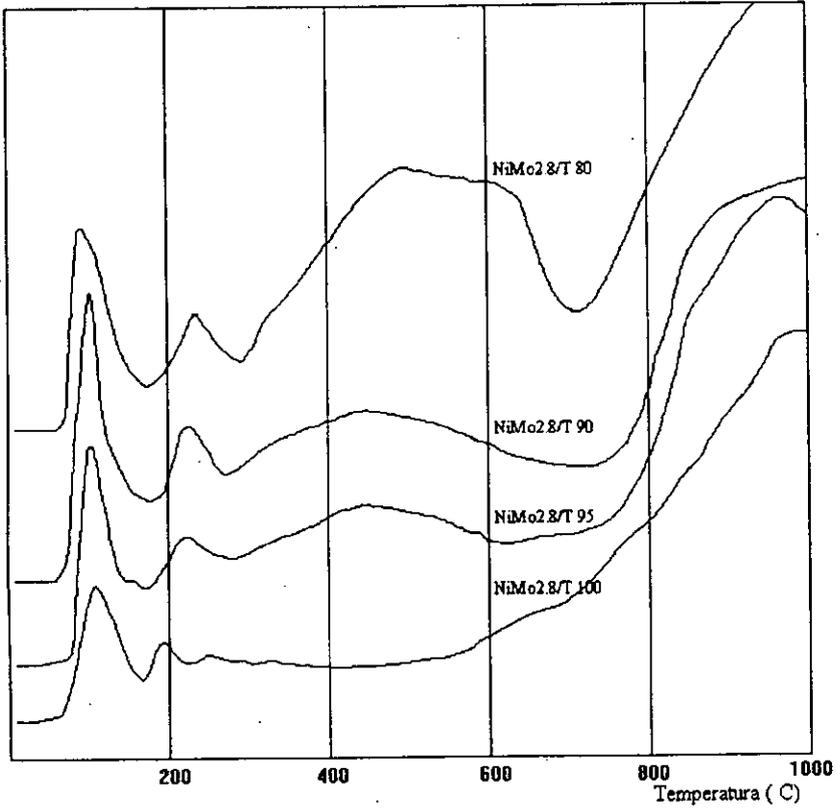
Consumo H₂

Figura 4.11 Señal TCD para catalizadores con 80, 90, 95 y 100 % de titanio en el soporte

Un comportamiento similar al anteriormente descrito, se presenta en los catalizadores con 50, 80, 90, 95 y 100 % de titanio en el soporte, para la señal del TCD, mientras que en la señal del detector UV el segundo pico está un poco menos definido. Esto se puede explicar debido a que muy posiblemente además de la reducción de la fase NiMoS en el catalizador se está presentando la reducción de óxidos, que no producen ácido sulfhídrico.

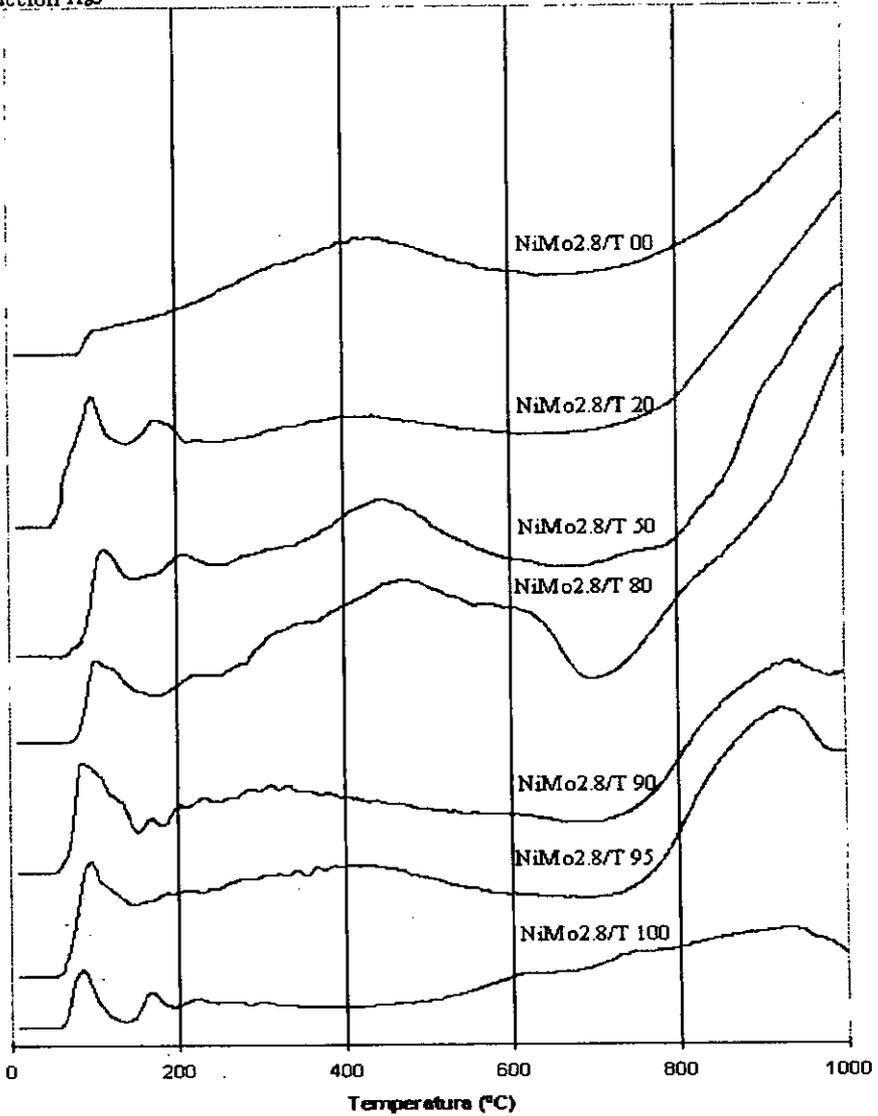
Producción H₂S

Figura 4.12 Señal UV para catalizadores después de la prueba de actividad catalítica, para los catalizadores con 0, 20, 50, 80, 90, 95 y 100% de titanio en el soporte.

En lo que respecta a las regiones 2 y 3 se presentan comportamientos muy similares a los que se describieron anteriormente para los catalizadores antes de ser expuestos a la prueba de actividad catalítica.

En la tabla 4.11 se presentan los resultados de consumo total de hidrógeno, producción total de ácido sulfhídrico y la relación entre ambos para los catalizadores después de haber sido expuestos a la prueba de actividad catalítica. Además se presenta nuevamente la tabla 4.4 en la que se muestran los mismos datos pero con los catalizadores después de TPS, esto es sin haber sido expuestos a reacción, para facilitar su comparación.

En las tabla 4.11 se observa que las relaciones entre el consumo de H_2 y la producción de H_2S aumentan después de realizar la prueba de actividad catalítica, comparando con la tabla 4.4, los catalizadores con 0, 20, 50 y 80% de titania en el soporte, después de la prueba de actividad catalítica producen menos ácido sulfhídrico, lo que implica que se desactivan durante dicha prueba, mientras que los catalizadores con 90, 95 y 100 % de titania producen más H_2S , lo que significa que se vuelven más activos durante la reacción, y esto se observa durante la corrida, ya que mientras que los catalizadores con altos contenidos de alúmina en el soporte disminuyen su conversión conforme aumenta el tiempo de reacción a una temperatura dada y constante, los catalizadores con alto contenido de titania aumentan dicha conversión con el tiempo hasta alcanzar un nivel de conversión estable.

En lo que respecta al consumo de H_2 (antes y después de reacción) con excepción del catalizador soportado sobre alúmina al 100% que permanece casi constante, en todos los catalizadores aumenta, en los catalizadores con alto contenido de titania se explica en parte por el hecho de que una mayor cantidad de H_2S se está reduciendo, y en el caso de los que presentan alto contenido de alúmina, las especies que resultan de la desactivación del

catalizador pueden consumir hidrógeno, de ahí que en cierta forma se explique dicho incremento.

Tabla 4.11 Resultados de TPR-S (Después de la prueba de actividad catalítica)

Catalizador % TiO ₂	Producción mmol H ₂ S	Consumo mmol H ₂	Relación H ₂ /H ₂ S
NiMo/T 00	0.1764	0.5800	3.28
NiMo/T 20	0.2215	0.7532	3.40
NiMo/T 50	0.2533	0.8323	3.30
NiMo/T 80	0.2452	0.8520	3.48
NiMo/T 90	0.1705	0.7209	4.22
NiMo/T 95	0.1946	0.8047	4.13
NiMo/T 100	0.0904	0.4389	4.85

Tabla 4.4 Resultados de TPR-S (Antes de la prueba de actividad catalítica)

Catalizador % TiO ₂	Producción mmol H ₂ S	Consumo mmol H ₂	Relación H ₂ /H ₂ S
NiMo/T 00	0.2842	0.5733	2.02
NiMo/T 20	0.2540	0.6888	2.71
NiMo/T 50	0.2444	0.6259	2.56
NiMo/T 80	0.2335	0.6349	2.72
NiMo/T 90	0.1646	0.4607	2.79
NiMo/T 95	0.1893	0.5218	2.76
NiMo/T 100	0.06357	0.1764	2.77

En esta sección se presenta también el cálculo de la producción de H_2S y el consumo de H_2 así como la relación de ambos con el número de moles de molibdeno en el catalizador para la región 1. Los datos se presentan en la tabla 4.12, y se puede observar que los catalizadores presentan variaciones muy marcadas respecto a los obtenidos en la misma prueba pero con los catalizadores sin haber sido expuestos a reacción (tabla 4.5) en lo que se refiere a la producción de H_2S , mientras que el consumo de H_2 permanece sin variaciones muy marcadas, lo que se debe a la desactivación de los catalizadores. Como puede observarse esta desactivación es mucho mayor en los catalizadores que contienen a la alúmina en mayor proporción, que los que contienen a la titania, tal desactivación, lleva a que la relación consumo de H_2 /producción de H_2S aumente considerablemente en los catalizadores de alúmina y disminuya gradualmente conforme se aumenta el contenido de titania en el soporte, esto pudiera interpretarse como que la titania da estabilidad al catalizador durante la reacción, sobre todo evita la pérdida de sitios activos en la primera región, que se supone es la responsable de la actividad catalítica.

Tabla 4.12 Producción de H_2S y consumo de H_2 para la región 1

Catalizador	Producción H_2S	H_2S /mol Mo	Consumo H_2	H_2 /mol Mo	Relación H_2/H_2S
NiMo2.8/T 00	0.01906	0.0866	0.10350	0.4704	1.2943
NiMo2.8/T 20	0.02294	0.0925	0.13027	0.5351	2.1276
NiMo2.8/T 50	0.03812	0.1472	0.12750	0.4923	1.8633
NiMo2.8/T 80	0.02806	0.1032	0.07545	0.2774	1.8178
NiMo2.8/T 90	0.03297	0.2154	0.06119	0.3999	1.4178
NiMo2.8/T 95	0.03973	0.2563	0.09187	0.5927	1.6324
NiMo2.8/T 100	0.01205	0.3651	0.02558	0.77515	1.6639

En la tabla 4.13 se presenta la relación entre producción de H₂S y consumo de H₂ para los catalizadores antes y después de haber sido expuestos a la prueba de actividad catalítica, y en ella se observa lo que se mencionó en el párrafo anterior, las relaciones para H₂S antes y después de la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno son muy grandes en los catalizadores con alto contenido de alúmina en el soporte y disminuyen conforme aumenta el contenido de titania, mientras que la misma relación, pero para el consumo de H₂ se observa que es muy cercana a la unidad.

Tabla 4.13 Comparación consumo de H₂ - producción de H₂S antes y después de la prueba de actividad catalítica para la región 1

	Antes	Después	Relación	Antes	Después	Relación
Catalizador	Producción H ₂ S	Producción H ₂ S	Antes/Desp.	Consumo H ₂	Consumo H ₂	Antes/Desp.
NiMo2.8/T 00	0.08574	0.01906	4.4984	0.11097	0.10350	1.072
NiMo2.8/T 20	0.08620	0.02294	3.7576	0.18340	0.13827	1.307
NiMo2.8/T 50	0.06428	0.03812	1.6862	0.11980	0.12750	0.941
NiMo2.8/T 80	0.04344	0.02806	1.5481	0.07897	0.07545	1.047
NiMo2.8/T 90	0.040930	0.03297	1.2414	0.05804	0.06119	0.949
NiMo2.8/T 95	0.05750	0.03973	1.4472	0.09387	0.09187	1.022
NiMo2.8/T 100	0.01638	0.01205	1.3593	0.02700	0.02558	1.056

Finalmente en la figura 4.13 se presenta una gráfica comparativa entre la velocidad de reacción intrínseca (molécula de tiofeno convertida/átomo de Molibdeno segundo) y la producción de H₂S/mol de molibdeno en el catalizador obtenida en la prueba de reducción de sulfuros a temperatura programada en la primera región contra % de titania y se observa

que las tres curvas tienen tendencias similares, lo anterior permite suponer que la velocidad de reacción está directamente relacionada con la cantidad de H_2S producido en la primera región de temperatura por lo que se confirma que las especies que se reducen en ésta, son las responsables de la actividad catalítica.

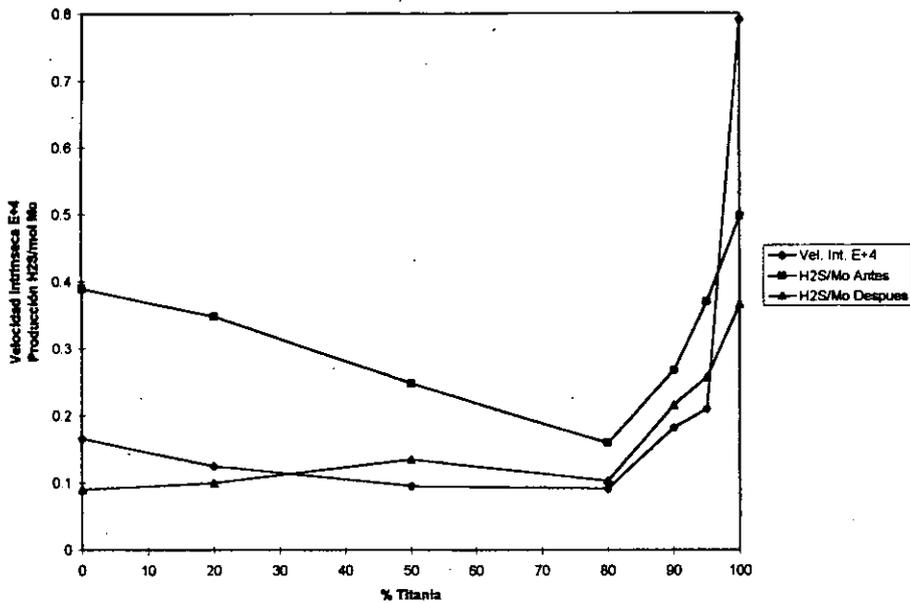


Figura 4.13 Comparación entre la velocidad de reacción intrínseca y la producción de H_2S por mol de molibdeno contra % de titania

En la figura 4.13, se observa que el consumo de $H_2S/mol Mo$ para los catalizadores antes de reacción es mayor que para los obtenidos después de reacción, y esta diferencia es aun más marcada en los catalizadores con alto contenido de alúmina en el soporte, esto debido a que en condiciones de reacción, los sitios catalíticos más activos son fácilmente envenenados, por quimisorción de H_2S , por deposición de carbono, etc. obteniéndose una reconversión de sitios durante las condiciones de reacción y disminuyendo la cantidad de éstos. Esto se puede comprobar al observar una disminución en la conversión de tiofeno, durante el periodo de desactivación, siendo esta mayor para catalizadores con altos contenidos de Al_2O_3 , además de que la TiO_2 favorece la formación de los sitios activos o la cantidad de éstos, por el efecto promotor que se le atribuye.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

De los resultados de TPS se concluye que los catalizadores soportados sobre titania o sobre soportes que la contengan en gran proporción, se sulfuran con mayor facilidad que los que contienen una mayor cantidad de alúmina, y esto puede ser atribuido a la reducción que sufre la titania en presencia de una atmósfera de hidrógeno, la cual cataliza la formación de Mo^{IV} , es decir la titania promueve la reducción de oxisulfuros de $\text{Mo}^{\text{(VI)}}$ a $\text{Mo}^{\text{(IV)}}$ facilitando la activación de los catalizadores

La actividad intrínseca del catalizador soportado en la mezcla de óxidos titania-alúmina con una relación del 95% aumenta ligeramente respecto al catalizador soportado sobre alúmina, lo que indica cierto sinergismo provocado por dicha mezcla y aunque este catalizador no es más activo que el soportado sobre titania, si presenta mejores propiedades superficiales.

Los catalizadores soportados sobre alúmina pura o en los que esta última esta contenida en mayor proporción son más selectivos hacia la formación de compuestos saturados (n-butano), mientras que los que contienen titania en mayor proporción son más selectivos hacia los compuestos insaturados (1-buteno, cis y trans 2-buteno).

Los catalizadores con mayor proporción de alúmina en el soporte se encuentran menos sulfurados o se desactivan más fácilmente que los que contienen titania en mayor proporción.

La reducción (en TPR-S) de las especies de la región 1, en la que se lleva a cabo la formación de vacantes de coordinación insaturadas, se correlaciona adecuadamente con la actividad catalítica. Lo que hace suponer que son estas especies las responsables de la actividad catalítica.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

1. CASTILLO VILLALON PERLA YOLANDA, Tesis: "Hidrodesulfuración con catalizadores de NiW soportados y modificados con flúor, Facultad de Química UNAM, México D.F. (1991).
2. MARTÍNEZ TOVAR J.C. y RODRÍGUEZ VALENCIA J. A., Tesis "Caracterización de catalizadores modificados para hidrodearomatización", Instituto Politécnico Nacional, México D. F. (1996).
3. STRANICK M. A., HOUALLA M. AND HERCULES D. M. *Journal of Catalysis*, Vol. 106, 362-368 (1987).
4. CÁCERES, C. V., FIERRO, J. L., LÓPEZ AGUDO, A. AND SORIA J., *Journal of Catalysis*, Vol. 122, 121-125 (1990).
5. DALY, F. P., *Journal of Catalysis* Vol. 116, pp. 401-408, (1989).
6. OKAMOTO, Y., MAEZAWA, A., AND IMANAKA, T., *Journal of Catalysis* Vol.120, pp. 29-45, (1989).

7. RODENAS, E., YAMAGUCHI, T., HATTORI, H., AND TANABE, K., *Journal of Catalysis* **69**, 434-444 (1981).

8. RAMÍREZ, J., RUIZ, L., CEDEÑO, L., HARLE, V., VRINAT, M., AND BREYSSE, M., *Applied Catalysis* Vol. **93**, pp. 163-180, (1993).

9. DALY, F. P., ANDO, H., SCHMITT J. I., AND STURM E. A., *Journal of Catalysis* Vol. **108**, pp. 401-408 (1987).

10. NG, K. Y., GULARI, E., *Journal of Catalysis* Vol. **122** pp. 113 - 125 (1985).

11. WEI, Z.B., XIN, Q., GUO, X., GRANGE P., AND DELMON B., *Applied Catalysis* Vol **63** pp. 305-317 (1990).

12. SEGAWA, K., SOEGA T., AND KIM, D.S., *Catalytic Science and Tecnology* Vol. **1** pp. 153 - 158 (1991).

13. WEI, Z.B., XIN, Q., GUO, X., SHAM E. L., GRANGE P., AND DELMON B., *Applied Catalysis*, Vol. **75** pp. 179-191 (1991).

14. PIÑA S. MARCELA, Tesis " Activación hidrodesulfuradora de catalizadores a base de W soportados en óxidos mixtos titania-alúmina preparados por el método sol-gel", Facultad de Química UNAM, México D. F. (1995).

15. NISHIJIMA, A., SHIMADA, H., SATO, T., AND HIRAISHI L., Polyhedron, Vol. 5 pp. 243-247 (1986).

16. ESTRADA GÓMEZ ROBERTO, Tesis "HDS de tiofeno utilizando catalizadores de Mo y NiMo soportados en Alúmina-Titania, FES-Cuautitlán UNAM, Estado de México (1992).

17. BECERRIL ROSAS MONICA, Tesis "Efecto del método de preparación sobre la activación de catalizadores para HDS", Facultad de Química, UNAM (1997).

18. SCHEFFER, B., MANGNUS, P. J., AND MOULIJN J. A., Journal of catalysis, Vol.121, pp. 31-46 (1990).

19. ARNOLDY, P., VAN DEN HEIKANT, J. A., DE BOK G. D., AND MOULIJN J. A., Journal of Catalysis, Vol. 92, pp 35-55 (1985).

20. ORDOÑEZ LÓPEZ LUIS CARLOS, Tesis " Estudio del grado de sulfuración-activación de catalizadores de Mo y NiMo soportados sobre Al₂O₃ y TiO₂, México D. F, UNAM (1998).

21. CUEVAS GARCIA ROGELIO, Tesis "Catalizadores CoMo/Gama-Al₂O₃ y CoMo/TiO₂ modificados con fluor", Facultad de Química UNAM, México D.F. (1993).

22. ARNOLDY, P., HEIKANT, J. A. & MOULIJN J. A., Journal of Catalysis Vol.96 pp 122-138 (1985).

23. VARGAS RODRÍGUEZ MELCHOR CONCEPCIÓN, Tesis "Actividad catalítica para HYD en catalizadores de Mo y Ni-Mo soportados en alúmina y titania", FES-Cuautitlán UNAM (1993).

24. PEÑA OLGUIN LUISA FERNANDA, Tesis " Caracterización de catalizadores por métodos de temperatura programada", FES-Cuautitlán UNAM (1993).

25. CUEVAS GARCÍA ROGELIO, Tesis "Catalizadores de hidrotratamiento", FES-CUAUTITLÁN UNAM (1988).

26. RAMÍREZ R, J., GUTIERREZ A.,A., Journal of Catalysis Vol 170 pp. 108-122 (1997).

27. DAMYANOVA S., SPOJAKINA A. JIRATOVA K., Applied Catalysis Vol.125 pp. 257-269 (1995).

APÉNDICES

APÉNDICE I

Cálculo de la velocidad de reacción específica

El diseño del experimento se realizó de tal forma que el reactor pudiera considerarse diferencial, ésto se logra esencialmente a bajas conversiones de tiofeno, con esta consideración, el balance de materia es:

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

donde R_A = Rapidez de reacción específica (gmol tiofeno / g de catalizador * s)

F_{AO} = Rapidez de alimentación de tiofeno (gmol/s)

X_A = Conversión de tiofeno a la salida del reactor

W = Masa del catalizador (g)

F_{AO} se calcula a partir de

$$F_{AO} = Q_A * C_{AO} = \frac{Q_A P}{RT}$$

donde: Q_A = Flujo volumétrico de tiofeno ml/s

C_{AO} = Concentración del flujo de alimentación de tiofeno.

Para calcular el flujo volumétrico de tiofeno (Q_A) se utiliza la siguiente ecuación

$$Q_A = Y_A Q_T$$

donde

Q_T = Flujo total de gas que se mide en la corrida, mismo que se mantiene estable en cada una de ellas, teniendo un valor de 20 cm³/min, a las condiciones de la Ciudad de México

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

$$Y_A = \frac{P^{\circ}_{\text{Tiofeno}}}{P_{\text{Total}}} = \frac{P^{\circ}_{\text{Tiofeno}}}{P_{\text{man}} + P_{\text{atm}}}$$

Donde $P^{\circ}_{\text{Tiofeno}}$ = Presión de vapor de tiofeno

P_{man} = Presión manométrica

P_{atm} = Presión atmosférica

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

$$\ln P^{\circ} = A + \frac{B}{C - T(K)} = 16.0243 + \frac{2869.07}{518 - 276.15K} = 3.2359$$

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

sustituyendo este valor en la ecuación se obtiene:

$$Y_A = \frac{25.4301}{P_{\text{man}} + 583} = \frac{25.4301}{P_{\text{Total}}} \left[\frac{\text{mmHg}}{\text{mmHg}} \right]$$

$$Q_r = 20 \left[\frac{\text{mLmezcla}}{\text{min}} \right] * \left[\frac{1\text{Lmezcla}}{1000\text{mLmezcla}} \right] * \left[\frac{1\text{min}}{60\text{s}} \right] = 0.000333 \frac{\text{Lmezcla}}{\text{s}}$$

$$C_{AO} = P_{\text{Total}} * \left[\frac{1}{276.15K} \right] * \left[\frac{\text{molK}}{0.08206\text{Latm}} \right] = 0.0441 * P_{\text{Total}} \left[\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right]$$

$$F_{AO} = 0.000333 \left[\frac{L_{mezcla}}{s} \right] * \frac{25.4301}{P_{Total}} \left[\frac{moles_{tiof.}}{moles_{mezcla}} \right] * 0.0441 * P_{Total} \left[\frac{mol}{L} \right]$$

$$F_{AO} = 4.923 * 10^{-7} \frac{mol_{tiofeno}}{s}$$

Sustituyendo el valor de F_{AO} en la ecuación de balance de materia, se obtiene la constante de rapidez de reacción

$$R_A = 4.261 \times 10^{-7} * \frac{X_A}{W}$$

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

El peso del catalizador (W) fue de 0.25 g en todos los experimentos por lo que la única variable fue la conversión.

APENDICE II

1. Cálculo de la energía de activación

La velocidad de reacción específica y la temperatura se pueden correlacionar para obtener la energía de activación. Se presenta como ejemplo el cálculo para el catalizador NiMo/T 00

Tabla A2-1 Ln R_A vs 1/T

Temperatura (C)	Conversión de tiofeno	R _A (gmol tiof/g cat * s)	Ln R _A	$\frac{1}{T}$ (K)
240	0.1200	2.45E-07	-15.2226	0.00195
220	0.0589	1.16E-07	-15.9697	0.00203
200	0.0277	5.46E-08	-16.7227	0.00211
180	0.0129	2.55E-08	-17.4853	0.00221
160	0.0074	1.46E-08	-18.0441	0.00231

Correlacionando de manera lineal el valor de Ln R_A contra 1/T, se obtiene la ecuación de una línea recta con pendiente de -7980.5, con una correlación de 0.994. Debido a que la pendiente representa a -E_A/R, como el valor es R es constante e igual a 0.001987 kcal/mol K despejando E_A se obtiene:

$$E_A = (7980.5)(0.001987 \text{ kcal/mol K}) = 15.8572 \text{ kcal/mol}$$

Los datos graficados de 1/T vs Ln R_A se presentan en la figura A-1

A continuación se presentan los datos de energía de activación para cada uno de los catalizadores estudiados

Tabla A2-2 Energía de Activación

Catalizador	Energía de Activación (Kcal/mol)
NiMo/T 00	15.8572
NiMo/T 20	16.1591
NiMo/T 50	12.3300
NiMo/T 80	13.0101
NiMo/T 90	14.1849
NiMo/T 95	14.5525
NiMo/T 100	12.8920

Ln Ra vs 1/T

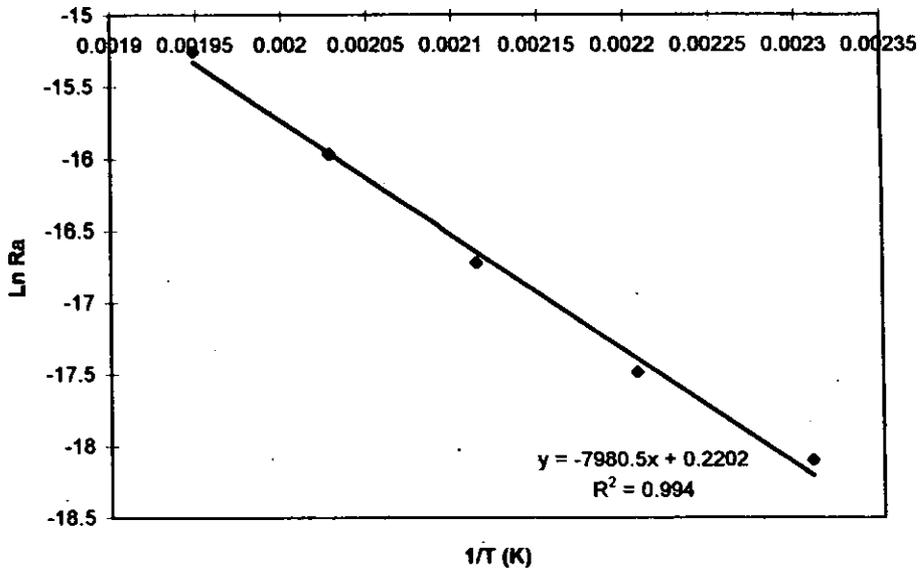
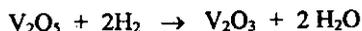


Figura A-1 Gráfica Ln R_A vs 1/T para el catalizador NiMo/T 00

APÉNDICE III**Determinación del consumo de H₂**

La calibración del TCD se realizó reduciendo 0.25 g de V₂O₅ tal como se describe en la referencia 24. La disponibilidad de V₂O₅ de alta pureza y su completa reducción en un solo paso, hace de este compuesto un material apropiado para este fin. El V₂O₅ se usa para la calibración de instrumentos para TPR y TPR-S, donde se obtiene un pico simétrico y característico, y se observa que por cada mol de V₂O₅ se consumen dos moles de H₂ de acuerdo a la reacción:



De esta manera, se puede medir la cantidad de H₂ consumido por unidad de área, ya sea en mV cm para el caso del registrador o en mV C para el caso del programa cargado en la PC, ya que el equipo tiene la flexibilidad para obtener datos tanto en carta (registrador) o tabulados en Excel (PC).

Para esta prueba se pesan 250 mg de V₂O₅ que equivalen a 1.3745 mmoles de V₂O₅. Por estequiometría (1:2), cuando reaccionan producen 2.749 mmoles de H₂, esta cantidad representa un área bajo la curva de 1376.4 mV C. por lo tanto del área bajo la curva del termograma representa:

$$A_{\text{H}_2} = \frac{1376.4 \text{ mV C}}{2.749 \text{ mmol H}_2} = 500.6911 \text{ mV C / mmol H}_2$$

Lo que indica que un mmol de H_2 consumido está representado por 500.6911 unidades de área (mV C)

Un razonamiento similar se presenta para el caso en que se utilice el método de la balanza⁽²⁾, en este caso se tiene :

$$\frac{A_{\text{Termino gra mo}}(mVcm)}{A_{H_2} \left[\frac{mVcm}{\text{mmoles}H_2} \right]} (=) \text{ mmoles } H_2$$

$$A_{H_2} = 10.34 \frac{mVcm}{\text{mmoles}H_2}$$

APÉNDICE IV

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

Para la determinación del consumo y producción de H₂S, se obtienen de forma directa las absorbancias para varias mezclas de H₂S/H₂, en donde se obtuvieron los siguientes resultados:

Absorbancia	Y _{H₂S}
0	0.0 (Flujo Ar)
0.232	0.005
0.324	0.007
0.463	0.01
0.925	0.02
1.158	0.025
1.389	0.03
1.850	0.04
2.315	0.05
2.779	0.06

Correlacionando los datos anteriores se obtiene una línea recta de pendiente = 0.0216, ordenada al origen = 0 y correlación del 0.99

Por tanto la expresión de la curva de calibración queda finalmente de la siguiente manera:

$$y_{H_2S} = 0.0216 A \quad (1)$$

Donde :

y_{H_2S} es la fracción mol de H_2S

A es la absorbancia

TPS

Para la prueba de sulfuración a temperatura programada se presentan dos zonas, consumo y producción, por tanto, al momento de hacer la integración de los valores obtenidos en la PC, aquellos que se encuentran sobre el valor fijado de la línea base son producción, y los que se encuentran por debajo son consumo, con estas consideraciones y en base al método del rectángulo se obtienen las áreas bajo la curva en producción y consumo.

TPR-S

Aquí solo se presenta una región, la de producción, por tanto, toda el área bajo la curva, fijando la línea base representa dicha producción.

Una vez obtenida el área bajo la curva en unidades de $mV \cdot C$ se divide entre la velocidad de calentamiento (600 C), para obtener el valor A de la ecuación (1), se sustituye en ésta y se obtiene el valor para y_{H_2S}

Cálculo de los moles de H_2S

El número de moles n_{H_2S} se define como:

$$\eta_{\text{H}_2\text{S}} = y_M * F_M \quad (2)$$

Donde

- $\eta_{\text{H}_2\text{S}}$ Es el número de moles de H_2S
- y_m Es la fracción mol de H_2S de cualquier muestra
- F_M Es el flujo molar usado en cada prueba

Si el flujo volumétrico F_v es el mismo para cada prueba, por medio de la ley de los gases ideales se puede transformar de la siguiente forma:

$$F_M = (P * F_v * 60) / (R * T) \quad (3)$$

donde

- P Es la presión atmosférica (atm)
- F_v Es el flujo volumétrico de H_2S usado en cada prueba (cm^3/min)
- R Es la constante de los gases ideales ($82.06 \text{ atm} * \text{cm}^3/\text{mol} * \text{K}$)
- T Es la temperatura ambiente
- 60 Es el factor de conversión de minutos a horas

Finalmente el consumo de H_2S experimental se define como:

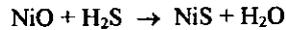
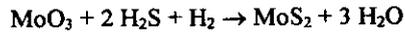
$$C_{\text{H}_2\text{S}} = \Sigma (\eta_{\text{H}_2\text{S}})_{\text{Consumo}} \quad (4)$$

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_{H₂S})_{exp} y el consumo total teórico (C_{H₂S})_{Teo}, estos consumos están referidos al H₂S necesario para sulfurar todas las especies sulfurables de catalizadores, expresándose de la forma siguiente:

$$\text{GST}(\%) = \{(C_{\text{H}_2\text{S}})_{\text{exp}} / (C_{\text{H}_2\text{S}})_{\text{Teo}}\} * 100 \quad (5)$$

El (C_{H₂S})_{Teo} se calcula en base al requerimiento estequiométrico de H₂S, suponiendo que sólo se sulfuran las especies de Mo y Ni, de acuerdo a las siguientes reacciones químicas:



APÉNDICE V

La actividad intrínseca permite la comparación entre catalizadores cuyas áreas específicas son distintas.

Partiendo de la velocidad de reacción para un reactor diferencial:

$$(-R_A) = F_{AO}X_A/W = (\text{mol tiofeno/gcat} \cdot \text{seg})$$

y definiendo las siguientes relaciones para la velocidad intrínseca (TOF)

$$\text{TOF} = -R_A \left[\frac{\text{mol}_{\text{tiofeno}}}{\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{seg}} \right] * N \left[\frac{\text{molec. tiof}}{\text{mol}_{\text{tiofeno}}} \right] * \frac{1}{C * 1E18} \left[\frac{\text{m}}{\text{át. W}} \right] * \frac{1}{S_g} \left[\frac{\text{g}_{\text{soporte}}}{\text{m}} \right] * W \left[\frac{\text{g}_{\text{cat}}}{\text{g}_{\text{sop}}} \right]$$

La cual se presenta como se muestra a continuación:

$$\text{TOF} = \frac{-R_A * N * W}{C * 1E18 * S_g} \left[\frac{\text{moleculas}_{\text{tiofeno}}}{(\text{átomoNi} + \text{Mo}) * \text{seg}} \right]$$

Donde:

- N Es el número de Avogadro
- C Es la carga de metal base (Molibdeno)
- S_g Es el área específica del soporte
- W Es la relación de masa del catalizador al soporte que se define como

$$W = \frac{1g_{sop} + X_{g_{MoO_3}} + Y_{g_{NiO}}}{1g_{soporte}}$$

Para obtener los gramos de MoO₃ se tiene que:

$$X_{g_{MoO_3}} = Sg \left[\frac{m}{g_{sop}} \right] * \frac{C}{1E-18} \left[\frac{\text{átomo Mo}}{m} \right] * \frac{1}{N} \left[\frac{\text{moles MoO}_3}{\text{átomo Mo}} \right] * PM_{MoO_3} \left[\frac{g_{MoO_3}}{\text{mol}_{MoO_3}} \right]$$

Como la relación

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

Es igual para todos los catalizadores y debido a que la cantidad de átomos de molibdeno por gramo de soporte se puede calcular mediante:

$$\text{átomo de Mo} = Sg \frac{m}{g_{sop}} * \frac{C}{1E-18} \left[\frac{\text{átomo Mo}}{m} \right]$$

$$Y_{g_{NiO}} = \frac{R}{1-R} \text{átomos Mo}$$

En la página siguiente se presenta la gráfica de velocidad de reacción intrínseca para diferentes temperaturas, observándose que se presenta la misma tendencia en todas ellas.

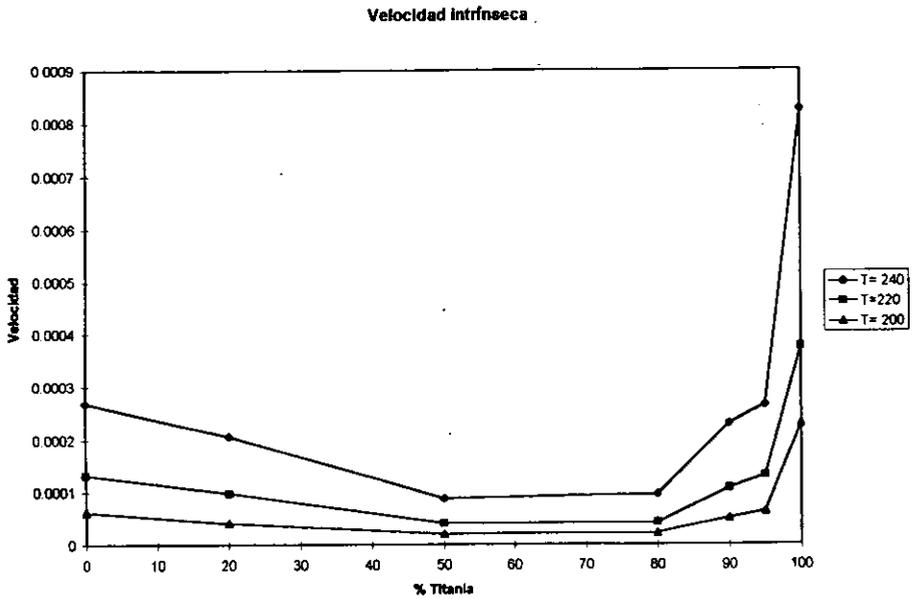


Figura V.1 Velocidad de reacción intrínseca vs % de titania a diferentes temperaturas.

APÉNDICE VI

Selectividades de los catalizadores hacia los diferentes productos de reacción

La selectividad de cada uno de los productos se obtiene como:

$$\text{Selectividad} = \text{moles del compuesto de interés} / \text{moles totales de producto}$$

En el producto como se ha mencionado anteriormente, están presentes los siguientes compuestos: n-butano, 1 buteno, cis 2 buteno, y trans 2 buteno.

Las selectividades obtenidas a las diferentes temperaturas (T) son:

T: 220 C

Catalizador	Buteno	n-Butano	2 B Cis	2 B trans
NiMo/T 00	0.0742	0.5693	0.2207	0.1358
NiMo/T 20	0.1199	0.294	0.363	0.2202
NiMo/T 50	0.1424	0.2028	0.4106	0.2443
NiMo/T 80	0.1614	0.1565	0.4247	0.2573
NiMo/T 90	0.154	0.2031	0.3981	0.2449
NiMo/T 95	0.1441	0.206	0.4052	0.2447
NiMo/T 100	0.2121	0.1281	0.4068	0.253

T:200 C

Catalizador	Buteno	n-Butano	2 B Cis	2 B trans
NiMo/T 00	0.0866	0.4921	0.2632	0.1582
NiMo/T 20	0.1349	0.2375	0.3949	0.2327
NiMo/T 50	0.1589	0.1659	0.4288	0.2464
NiMo/T 80	0.1811	0.1601	0.4101	0.2487
NiMo/T 90	0.1797	0.1727	0.4037	0.2438
NiMo/T 95	0.1587	0.1794	0.4161	0.2457
NiMo/T 100	0.2477	0.1356	0.3876	0.229

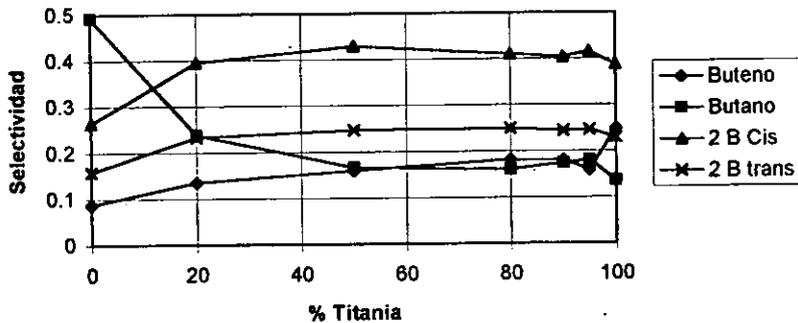
T : 180 C

Catalizador	Buteno	n-Butano	2 B Cis	2 B trans
NiMo/T 00	0.1029	0.4262	0.2932	0.1741
NiMo/T 20	0.1249	0.1968	0.4234	0.2549
NiMo/T 50	0.1709	0.1552	0.4349	0.239
NiMo/T 80	0.2021	0.1452	0.4191	0.2335
NiMo/T 90	0.2037	0.1651	0.3979	0.2333
NiMo/T 95	0.1845	0.1686	0.4083	0.2386
NiMo/T 100	0.2862	0.1679	0.3415	0.2043

T : 160 C

Catalizador	Buteno	n-Butano	2 B Cis	2 B trans
NiMo/T 00	0.1087	0.418	0.3023	0.171
NiMo/T 20	0.1806	0.2027	0.4069	0.2099
NiMo/T 50	0.2395	0	0.5244	0.2361
NiMo/T 80	0.2745	0	0.4775	0.248
NiMo/T 90	0.2037	0.1651	0.3979	0.2333
NiMo/T 95	0.2016	0.1831	0.4037	0.2116
NiMo/T 100	0.3293	0.1468	0.3517	0.1642

Selectividades T= 200 °C



APÉNDICE VII**Curva de calibración de tiofeno.**

Para conocer el número de moles que corresponden a los conteos obtenidos en el cromatógrafo, se realizó una curva de calibración. Para ello se inyectaron volúmenes conocidos de tiofeno diluido en n-heptano (0.2 ml de tiofeno aforado a 5 ml con n-heptano) obteniéndose los resultados siguientes:

Tabla A7.1 Conteos de tiofeno en función del volumen

Volumen de solución (microlitros)	Conteos
0.7	1951169
0.6	1669439
0.6	1649889
0.5	1367176
0.5	1371530
0.4	1127458
0.4	1109395
0.3	820595
0.3	803955
0.2	508727
0.2	535581
0.1	243024

Con la densidad del tiofeno ($\rho = 1.063 \text{ g/ml}$) y el peso molecular del mismo ($M=84.136$) se puede conocer la molaridad de la solución:

$$\frac{0.2 \text{ ml}_{\text{Tiofeno}} * 1063 \text{ mg}_{\text{Tiofeno}}}{5 \text{ ml}_{\text{Sol.}}} * \frac{1 \text{ ml}_{\text{Tiofeno}}}{84.136 \text{ mg}_{\text{Tiofeno}}} * \frac{\text{mmol}}{1} = 0.5054 \text{ M}$$

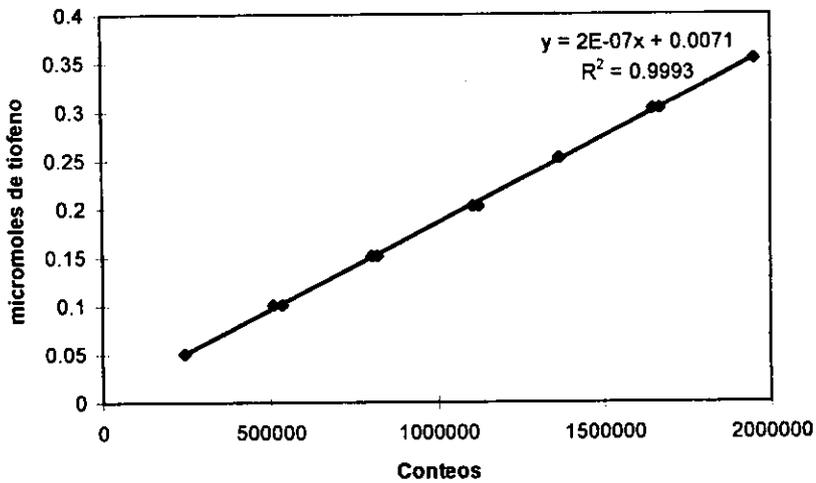
Conociendo la concentración molar de la solución y el volumen en mililitros (microlitros * 10^{-3}) se pueden calcular los moles en cada inyección, la tabla A.7.2 presenta los conteos como una función de los milimoles:

Tabla A.7.2 Conteos de tiofeno en función de milimoles

Milimoles inyectados	Conteos
3.538E-4	1951169
3.032E-4	1669439
3.032E-4	1649889
2.527E-4	1367176
2.527E-4	1371530
2.022E-4	1127458
2.022E-4	1109395
1.516E-4	820595
1.516E-4	803955
1.011E-4	508727
1.011E-4	535581
5.054E-4	243024

La gráfica que se obtiene de micromoles en función de conteos se presenta a continuación:

Curva de calibración de tiofeno



En base a la correlación se obtiene que:

$$\text{micromoles de tiofeno} = 2E-7 \text{ conteos} + 0.071$$

Por medio de la cual al sustituir los conteos obtenidos del área del pico de tiofeno se obtienen los micromoles del mismo.