

233



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**"PREPARACION Y EVALUACION DE SOPORTES DE
ALUMINA RECUBIERTOS DE CARBON PARA
CATALIZADORES DE HIDROTRATAMIENTO"**

292952

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A:

EDUARDO VILLEGAS ORTEGA



MEXICO, D. F.



2001

**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente	Manuel Fernando Rubio Arroyo
Vocal	Rogelio Cuevas García
Secretario	María Cristina Torres Lomeli
1 ^{er} . Suplente	Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva
2 ^o . Suplente	Juvenal Flores de la Rosa

Lugar donde se desarrolló el tema:

Unidad de Investigación en Catálisis (UNICAT)
Departamento de Ingeniería Química
Facultad de Química
Universidad Nacional Autónoma de México

Asesor del tema:



M. en C. Rogelio Cuevas García

Sustentante:



Eduardo Villegas Ortega

A Bere:

Gracias por todo el amor y
apoyo; sin la menor duda ni
temor, eres la mujer de mi
vida.

A mis padres:

Porque esto es el primer fruto
de su esfuerzo y ejemplo.
Espero ofrecerles muchos más.

A mis hermanos, Rosi y Miguel, que han sido maestros, alumnos y compañeros míos durante años, nunca dejando de ser amigos.

A mi asesor Rogelio Cuevas García, que no conforme con brindarme sus conocimientos y experiencia estuvo siempre consciente de mis objetivos y necesidades.

A Carlos, que en cuanto a mí respecta, forma parte de la familia.

A mis amigos, Miguel, Hugo, Phaedra, Ian, Florencia, Grillo, Juancho, Gina, Elechi, Ruth, Toño, Wendy, Elisa, Chema, Isabel, Andrea y a más de uno que estoy olvidando, porque ustedes me han enseñado el verdadero valor de la vida. Nunca olvidemos lo que tenemos.

A mi familia, primos y tíos, porque siempre he sentido cada triunfo suyo como propio, quiero compartir éste con ustedes.

A mi abuela, en paz descanse, ojalá hubiéramos podido compartir estos momentos.

A la familia Madrigal Galán, que siempre me brindó su cariño y apoyo como a uno de los suyos.

A todos los miembros de la UNICAT, porque la presencia de cada uno de ustedes en el laboratorio hace el trabajo más fácil y llevadero.

ÍNDICE

CAPÍTULO I	INTRODUCCIÓN	1
1.1	Generalidades	1
1.2	Catalizadores y soportes de hidrotratamiento	2
1.3	Posibles modificaciones a la alúmina como soporte de hidrotratamiento	6
1.4	Objetivo	13
CAPÍTULO II	DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	16
2.1	Preparación de los soportes (recubrimiento de la alúmina)	16
2.2	Caracterización de los soportes.....	19
2.2.1	Análisis termogravimétrico	20
2.2.2	Determinación de propiedades texturales	22
2.3	Preparación de los catalizadores	24
2.4	Actividad catalítica	27
2.4.1	Descripción del equipo de reacción	29
2.4.2	Activación de los catalizadores	31
2.4.3	Desactivación inicial	31
2.4.4	Evaluación de la actividad en la reacción	33
2.4.5	Quimisorción de NO	34

CAPÍTULO III	RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN	38
3.1	Preparación de los soportes	38
3.2	Caracterización de soportes	40
3.2.1	Contenido de carbón	40
3.2.2	Propiedades texturales	44
3.3	Actividad catalítica	48
3.4	Quimisorción de NO	54
3.5	Discusión	55
3.5.1	Preparación y caracterización de soportes	55
3.5.2	Actividad de catalizadores	57
CAPÍTULO IV	CONCLUSIONES	63
APÉNDICE	MEMORIA DE CÁLCULOS	65
M.1	Cálculos para la preparación de catalizadores	65
M.2	Cálculos de rapidez de reacción	68
M.2.1	Con base en masa de soporte con catalizador	68
M.2.2	Con base en moles de catalizador	70
M.3	Cálculos de energías de activación	72
M.4	Cálculos de adsorción física y química de NO	75
BIBLIOGRAFÍA	78

Introducción

INTRODUCCIÓN

1.1 Generalidades

Entre los productos derivados del petróleo más importantes en la actualidad, tanto en términos de economía como de niveles de producción, se encuentran los combustibles, que destacan de entre todos los otros derivados debido a lo común de su uso. Pero la importancia de los productos químicos hoy en día trasciende su cotidianeidad, enfatizándose el impacto ambiental que su uso conlleva. Así, la composición final de los combustibles es un factor determinante para su utilización, ya que redundará directamente en la emisión de ciertas contaminantes producidas por su combustión. Para reducir o eliminar dichas emisiones, uno de los procesos más comunes a los que son sometidos la gasolina y otros combustibles es el hidrotratamiento.

El hidrotratamiento es un proceso que reduce el contenido de heteroátomos en presencia de hidrógeno. Este proceso se compone de varios tipos de reacciones que se clasifican según su objetivo. Así, algunas de las

principales son: hidrodesulfuración (eliminar los compuestos con azufre), hidrogenitrogenación (compuestos con nitrógeno), hidrocrackeo (proceso que busca romper los hidrocarburos transformándolos en nuevos hidrocarburos de menor peso molecular), hidrodearomatización (compuestos con anillos aromáticos), hidrodeasfaltización (compuestos asfálticos), e hidrodesmetalización (compuestos con metales). El corte de petróleo o el combustible al que se van a aplicar estos así como su composición determinará cuales de las mencionadas reacciones adquieren o pierden importancia según las especies presentes en dicho corte y el impacto ambiental que estas tienen. Todas las reacciones que forman parte del hidrotratamiento tienen el fin de reducir las emisiones contaminantes generadas durante la combustión o bien de eliminar los heteroátomos que actúan como veneno para los catalizadores de procesos posteriores.

1.2 Catalizadores y soportes de hidrotratamiento

Tradicionalmente el proceso de hidrotratamiento se ha llevado a cabo por medio de catalizadores de molibdeno en forma de sulfuros promovidos por

metales del grupo VIII B, específicamente níquel y cobalto, sobre soportes de alúmina. Otro elemento que se ha utilizado como metal base en este proceso es el tungsteno, también en su forma sulfurada. Los catalizadores de hidrotratamiento con tungsteno o molibdeno como metales base presentan propiedades distintas tanto para su preparación como para el mismo proceso de hidrotratamiento.

Es importante mencionar que durante la preparación de estos catalizadores depositados sobre alúmina es frecuente la interacción metal-alúmina entre el soporte y las fases precursoras de metales base y promotores que inhabilita parcialmente a los catalizadores de hidrotratamiento. Esto se ve reflejado en una actividad reducida en comparación a la actividad potencial. Un claro ejemplo de esto son las reacciones que pueden llevarse a cabo entre los promotores y la alúmina para formar los compuestos CoAl_2O_4 o NiAl_2O_4 , identificados por su coordinación octaédrica o tetraédrica para el cobalto y níquel que los convierte en especies catalíticamente inactivas (1).

Otro hecho que es particularmente interesante para este trabajo, es que se ha demostrado que el tungsteno también presenta grandes

interacciones con la alúmina(2). Este metal también presenta configuraciones tetraédricas u octaédricas en las especies sobre la superficie del soporte. Esto provoca que su actividad sea solo una fracción de la que podría alcanzar si todos los átomos de tungsteno fueran sulfurados.

Estos hechos nos sugieren que la eliminación de la interacción soporte-fase activa redundaría en un considerable aumento de actividad. Una forma lógica para minimizar esta interacción es supliendo a la alúmina como soporte por algún material menos activo. Se ha demostrado que efectivamente en otros soportes más inertes la actividad de los catalizadores de hidrotratamiento aumenta. Uno de los primeros estudios llevados a cabo al respecto demostró que el cobalto es un promotor considerablemente más activo sobre sílice (SiO_2) (3). Posteriormente, dichos estudios se extendieron hasta probar que esto es cierto también para el níquel y el molibdeno (4,5). Sin embargo, no es la actividad el único factor que se debe tomar en cuenta para designar un soporte para catalizadores. Existen varios factores que son determinantes para elegir un soporte de hidrotratamiento eficiente. Los principales se citan a continuación (6):

- Estabilización de los óxidos de los grupos VI B (metales base) y VIII B (promotores) en fases altamente dispersas o microcristalinas, sin interacciones que nos lleven a la formación de sitios inactivos.
- Estabilización de los sulfuros correspondientes en fases altamente dispersas.
- Alta pureza o al menos ausencia de cualquier impureza que tenga una influencia negativa en la fase activa.
- Ausencia de reacciones indeseables debido al soporte.
- Estabilidad térmica bajo las condiciones de reacción, así como bajo las condiciones de regeneración del catalizador y soporte.
- Resistencia mecánica y facilidad de moldeo para darle la forma de extruídos adecuada.
- Carencia de efectos adversos en la recuperación de los metales de los catalizadores usados.
- Estructura de poros adecuada así como área superficial.

La alúmina cumple con la mayoría de estas características y por eso es el soporte tradicional para catalizadores de hidrotratamiento más utilizado (7).

También por esto la alúmina no puede ser sustituida por soportes como la sílice.

Hasta este punto, es claro que si bien la alúmina presenta cualidades insustituibles que la convierten en el más utilizado de los soportes, presenta posibilidades para mejorar su desempeño como soporte de los catalizadores de hidrotratamiento. El punto es como mantener dichas cualidades (área superficial, resistencia mecánica, área de microporos, facilidades para recuperación) y al mismo tiempo eliminar o al menos reducir su alta interacción soporte-fase activa.

1.3 Posibles modificaciones a la alúmina como soporte de hidrotratamiento

El gran número de cualidades de la alúmina en comparación a sus pocos defectos sugiere la idea de modificar el soporte y no sustituirlo. La transformación se debe hacer de modo que solo la reactividad de la superficie sea afectada pero permanezcan las propiedades intrínsecas de la alúmina. Una

opción que ya ha sido ampliamente estudiada es la adición de cationes de tierras alcalinas a la alúmina. Con estos se espera obtener cierto control de las interacciones alúmina - metal, especialmente con los cationes Be^{2+} y Mg^{2+} (8,9). Sin embargo, no se han reportado datos que demuestren que dichos cationes ofrecen una disminución real en las interacciones no deseadas. También se han estudiado cambios en las condiciones de preparación de los catalizadores para aumentar la actividad, particularmente la disminución de la temperatura de calcinación y el aumento la de sulfuración (10). No ha sido posible demostrar que esto tenga efectos importantes en las reacciones de hidrotratamiento. Otro de los métodos que se han estudiado para lograr un aumento de actividad de los catalizadores es el recubrimiento con algún material inerte. El material más interesante para dicho recubrimiento es el carbón, que al depositarse como grafito tendrá una reactividad prácticamente nula.

Esta situación nos lleva a pensar que lo ideal sería el uso de un soporte de carbón. Sin embargo, esta opción ha sido completamente descartada porque los posibles soportes de carbón tienen un gran porcentaje de microporos, y como las reacciones de hidrotratamiento involucran moléculas grandes no sería posible llevar a cabo la reacción dentro de dichos poros. Por

otro lado, los materiales de carbón mesoporosos tienen muy malas propiedades mecánicas y/o muy bajas áreas superficiales. Además, se presenta un claro problema para la regeneración de los catalizadores. Dicha regeneración se efectúa calcinando los catalizadores, y en el caso del carbón, se daría una combustión de todo el soporte.

Esto nos deja como opción principal la deposición de carbón sobre alúmina. Esta se puede llevar a cabo por medio de la pirólisis de precursores orgánicos sobre la superficie del soporte. Ya en ocasiones anteriores se ha estudiado dicho proceso para generar soportes para catalizadores de hidrotratamiento (11,12,13). De hecho, se ha logrado la deposición e incluso demostrado que existe un aumento de la actividad intrínseca de los metales base.

A pesar de que en las investigaciones referidas se logró una mayor actividad de los metales base y promotores estudiados, nunca se probó que se debe a una menor interacción entre la alúmina y los precursores de los catalizadores. Esto deja la pregunta aun abierta, ya que pudo haber otras razones del aumento de actividad, como lo son tratamientos a altas

temperaturas y variaciones en el método de preparación de catalizadores. En caso de llevar a cabo un estudio complementario, será necesario probar si al haber un aumento en la actividad de los catalizadores existe también una mayor sulfuración de los metales base.

En los trabajos encontrados en la revisión bibliográfica se llevaban a cabo recubrimientos de carbón sobre alúmina bajo diversas condiciones. Sin embargo, en ninguno de ellos se hacía una revisión sistemática sobre las variables de recubrimiento, siendo éstas principalmente el tiempo y la temperatura de pirólisis. Así mismo, en ningún caso se verificó la reproducibilidad de sus resultados.

La manera de proceder de los trabajos anteriores se refleja en las inconsistencias entre los valores de propiedades texturales obtenidos de los soportes producidos. Principalmente se estudiaron el área superficial y el área de microporos. En términos de área superficial, se observó una disminución irregular de superficie al aumentar el contenido de carbón.

En cuanto al área de microporos se observó que ostentaba entre el 20 y 30% del área total aún a bajos contenidos de carbón, y que no existía ninguna tendencia aparente entre la cantidad de carbón depositada y el área microporos en los soportes. Hay que resaltar aquí que si los poros están obstruidos las reacciones de hidrotratamiento no se llevan a cabo dentro de ellos, por lo que el área superficial de los microporos es desperdiciada. La presencia abundante de estos es uno de los principales problemas en los soportes reportados, y su ausencia una de las principales virtudes que nuestro trabajo podría tener.

Aún el contenido de carbón, cualidad principal de los soportes, no fue estudiada sistemáticamente, relacionada con las condiciones de preparación, ni siquiera probada en términos de reproducibilidad. Incluso, analizando los valores de porcentaje de carbón ante tiempo de pirólisis informados, parece que no es posible a través de sus métodos obtener la mencionada reproducibilidad.

En contraste a esto, el primer punto en un nuevo estudio de este tipo sería el desarrollo y evaluación de un método de recubrimiento confiable. Esto

implica la síntesis y caracterización de soportes con un diseño sistemático de las variables de operación en el proceso de pirólisis. Así mismo, se requieren repeticiones de las corridas con valores iguales para las variables de operación. De este modo se podrá observar la reproducibilidad de los recubrimientos.

Un problema más en los estudios que se han realizado al respecto es que se ha sometido a la alúmina a condiciones de temperatura sumamente altas, bajo las cuales podría llegar a colapsarse disminuyendo ampliamente el área superficial de mesoporos. También estas temperaturas podrían tener el efecto de disminuir el control sobre la reacción. Se sospecha que esto pudiera generar una deposición amorfa del carbón y así mismo modificaciones en las propiedades texturales. Esto parece haber generado soportes muy heterogéneos y gran variabilidad en los resultados sobre estos soportes. También puede haber generado una mala dispersión del carbón y así una coexistencia del metal base con superficies de alúmina, donde difícilmente será activado, y de carbón, donde es fácilmente sulfurable.

También se presenta el problema de que no se observó una mejora significativa de la actividad salvo a altos contenidos de carbón (mayores al

20%). Con estas condiciones se ha tenido el efecto adverso de disminuir ampliamente el área superficial y aumentar el área de microporos.

En este trabajo el depósito de carbón sobre la alúmina se hace por medio de una pirólisis de ciclohexeno. Este proceso se lleva a cabo con distintos tiempos y a diferentes temperaturas, factores que impactan directamente a la cantidad de carbón depositado. Una de las razones para utilizar ciclohexeno es la alta proporción entre carbono e hidrógeno. Otros hidrocarburos que podrían ser utilizados son el etileno o compuestos fluorados, como el fluorobenceno. En estos últimos, se da la deposición del carbono y del flúor, el cual tiene un efecto benéfico para la hidroruptura (14,15,16,17).

Como ya se explicó existen dos posibles metales base para los catalizadores de hidrotratamiento. De ellos el tungsteno presenta los mayores problemas de interacción con el soporte (2), por lo que al utilizar este metal en nuestras preparaciones se magnificarían dichos efectos.

Partiendo de la hipótesis de que el recubrimiento de carbón disminuirá las interacciones soporte-metal base y al usar tungsteno como catalizador en

este estudio esperamos observar aumentos de actividad catalítica aún a muy bajos porcentajes de carbón. Se cree que dichos aumentos de actividad se darán al haber un gran número de moléculas de tungsteno depositadas sobre una superficie de carbono prácticamente inerte. Un gran porcentaje de ellas, que en otro caso estarían interactuando con la alúmina y que tendrían una actividad catalítica cercana a cero, podrán sulfurarse convirtiéndose en sitios activos para el hidrotratamiento, dando lugar finalmente a un aumento medible en la actividad catalítica.

1.4 Objetivo

A partir de la revisión anterior se puede puntualizar el objetivo de este trabajo, que es :

Explorar el efecto de la deposición de carbón en un soporte para hidrotratamiento en la actividad del catalizador sintetizado.

La deposición de carbón se realiza por medio de la pirólisis de un hidrocarburo, que en nuestro caso será el ciclohexeno. Como un objetivo adicional, se definirá la confiabilidad del proceso de recubrimiento de la alúmina y se intentará correlacionar las condiciones de proceso con la deposición de carbón y las propiedades finales de los catalizadores. Finalmente, se intentará relacionar la actividad de los catalizadores al número de sitios sulfurados que se formen en cada uno. Para lograr dichos objetivos, se llevarán a cabo las siguientes etapas:

1. Llevar a cabo la reacción de pirólisis sobre γ -alúmina por medio del método de Youtsey et al (11). Dicha reacción se llevará a cabo en distintas ocasiones bajo condiciones de temperatura constantes e idénticas pero a tiempos diferentes, esperando lograr así cantidades de carbón depositado que se puedan relacionar con el tiempo de pirólisis.
2. Caracterización de los soportes generados a través de dos técnicas: primero se medirá el contenido de carbón por medio de análisis termogravimétrico y posteriormente se determinará su área superficial, así como el área de

microporos, el volumen de poros y las isothermas de adsorción-desorción por medio de la fisisorción de nitrógeno.

3. Posteriormente se llevará a cabo la deposición del catalizador (tungsteno).

Se evalúa la velocidad de la reacción de hidrosulfuración de tiofeno que será comparada con la reacción llevada con un catalizador de tungsteno sobre un soporte de alúmina. Así mismo se compararán las energías de activación.

4. Finalmente se determinará el número de sitios activos posteriores a la sulfuración en cada catalizador. El procedimiento para esta determinación será la quimisorción de óxido nítrico. Estos resultados serán comparados y relacionados con la actividad que se encuentre sobre los distintos soportes.

Desarrollo

Experimental

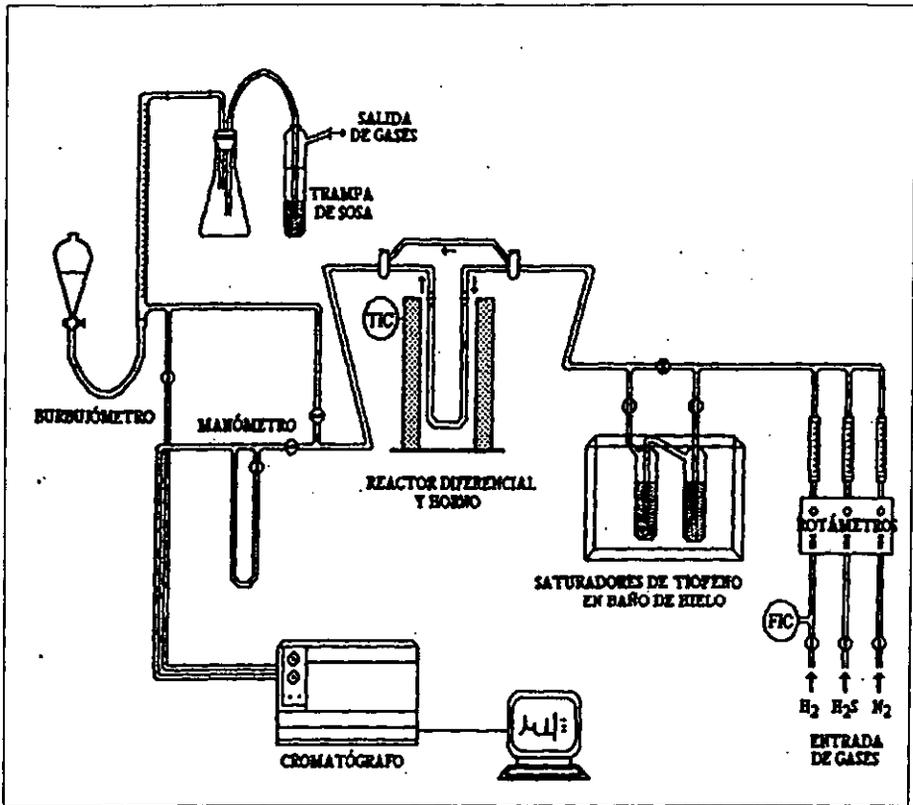
DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Preparación de los soportes (recubrimiento de la alúmina)

Para la preparación de los soportes de alúmina recubiertos de carbón se partió de γ -alúmina Gielder T-126 previamente calcinada para su limpieza. Sobre esta se efectuó la pirólisis de un compuesto orgánico (ciclohexeno), que aportó el carbón para el recubrimiento.

El recubrimiento de los soportes de alúmina se llevó a cabo en un equipo de reacción construido en la Unidad de Investigación en Catálisis de la Facultad de Química, UNAM. A grandes rasgos, el equipo consta de una sección de almacenamiento y alimentación de gases, un reactor con control de temperatura y un medidor de flujo. Existe la opción de pasar los gases por un saturador de ciclohexeno. El diagrama general del equipo se presenta a continuación:

Figura 2.1 Esquema de equipo de recubrimiento de soportes



Para realizar los recubrimientos, se coloca dentro del reactor una cama de la alúmina a recubrir así como una cama de precalentamiento de carburo de silicio y se hace pasar a través de éstas un flujo de 20 ml/min de nitrógeno. Se lleva el reactor a una temperatura de 540°C, y al alcanzar dicha temperatura se redirige el flujo de nitrógeno de modo que éste sea burbujeadado a través del

sistema de saturador doble con temperatura controlada de 0°C que contiene ciclohexeno. El control estricto de temperatura se hace con el objeto de que la presión de ciclohexeno se mantenga constante a lo largo del proceso de recubrimiento. Dicha presión es de 10.1 kPa a la temperatura señalada. De esta manera la el flujo molar de alimentación en el reactor de pirólisis se mantiene constante.

Con el método anteriormente descrito se prepararon las siguientes muestras:

Tabla 2.1 Tiempos de pirólisis de soportes.

IDENTIFICACIÓN DE LA MUESTRA	FECHA DE PREPARACIÓN DEL SOPORTE	TIEMPO DE PIRÓLISIS (h)
CA-1-a	001212	2.5
CA-1-b	001124	2.5
CA-2-a	010131	6
CA-2-b	010122	6
CA-3-a	010201	8
CA-3-b	010202	8
CA-4	010322	11
CA-5-a	010219	18
CA-5-b	010220	18

La cantidad de carbón depositado en cada muestra, así como otras propiedades de los soportes, se exhiben y se relacionan con el tiempo de pirólisis en el capítulo de resultados.

2.2 Caracterización de los soportes

Al ser objetivos particulares de este trabajo la definición de la confiabilidad del método de recubrimiento y la relación entre las variables de operación y las propiedades de los soportes, es de suma importancia la caracterización de dichos soportes. La confiabilidad del proceso de recubrimiento se comprueba a través de los contenidos de carbón de las muestras y sus propiedades texturales. Inicialmente se compararán las propiedades de réplicas preparadas con tiempos de pirólisis iguales para demostrar su reproducibilidad. Esperamos, por supuesto, que el contenido de carbón y las características texturales sean muy similares entre ellas. Posteriormente, se confrontarán muestras de tiempos de pirólisis distintos en términos de contenido de carbón y propiedades texturales. Con esta

comparación, se relacionarán las propiedades de los soportes entre si y con las condiciones de preparación.

2.2.1 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico se hizo utilizando un equipo de análisis térmico modelo SDT-2960 de TA Instruments. Este se encuentra conectado a un tanque de aire (Praxair grado seco) y uno de nitrógeno (Praxair UAP), cuyos flujos se regulan con controladores de flujo y son monitoreados en un medidor de flujo. En dicho equipo se pueden llevar a cabo simultáneamente un análisis termogravimétrico (TGA) y un análisis diferencial de temperaturas (DTA).

Por medio del análisis termogravimétrico se determinó el contenido de carbón de cada soporte. El análisis registra los cambios en el peso de una muestra a lo largo de un perfil de temperaturas. Al realizar dicho análisis en atmósfera de aire y en un intervalo de temperaturas que alcanzaba hasta 1000°C, el carbón sobre la superficie de los soportes sufrió reacciones de oxidación y se perdió en forma de dióxido de carbono. Este carbón eliminado

en forma de gas provocó una disminución en el peso registrado, y cuantificando esta diferencia se determinó el contenido de carbón. Para la medición del contenido de carbón se llevó a cabo un calentamiento a velocidad constante (β) de 10 °C por minuto hasta 1000 °C. El peso de la muestra se registró cada dos segundos. Todas las muestras se evaluaron utilizando como referencia α -alúmina. El flujo utilizado fue de 50 ml/min de nitrógeno y 50 ml/min de aire, de modo que se asegurara que había suficiente oxígeno presente para que no se retrasara la combustión del carbón en la superficie de la alúmina.

En la medición del contenido de carbón se determinaron la diferencia de temperatura con respecto a la referencia (DTA) y la variación del peso con respecto a la temperatura durante el proceso de calentamiento. La diferencia de temperaturas positiva muestra la presencia de un proceso altamente exotérmico, que proviene evidentemente de la combustión de carbón. Esto es cierto en caso de observar que en el intervalo de temperaturas en que se da la pérdida de peso la temperatura de la muestra es mayor que la de la referencia.

2.2.2 Determinación de propiedades texturales

La determinación de las propiedades texturales de los soportes fue llevada a cabo en un equipo ASAP 2000 (Accelerated Surface Area and Porosity System) de Micromeritics. Este equipo consta de un analizador, dos puertos de limpieza y un módulo de control multifuncional. Contiene un par de sistemas de vacío separados, uno para preparación de las muestras y el otro en el sistema de análisis.

Inicialmente se sometieron los soportes a una temperatura de 100 °C en un horno ajeno al equipo durante tres horas para eliminar la mayor cantidad de agua posible. Posteriormente se colocaron las muestras a un vacío de >10 mmHg y un calentamiento hasta los 270 °C por espacio de tres horas, de modo que fueran eliminadas todas las impurezas existentes en la superficie. Con este paso se concluyó la preparación de la muestra para la medición de sus propiedades texturales.

Ya dispuestas las muestras, se procedió a la medición de propiedades texturales por fisisorción de nitrógeno. Para dicho proceso se determina la

cantidad de nitrógeno gaseoso adsorbido al equilibrio en el punto de ebullición normal (-195.8 °C) en un intervalo de presiones inferiores a la presión de saturación del nitrógeno.

Llevando a cabo este proceso en cierto intervalo de presiones, es posible describir las isothermas de adsorción y desorción para los materiales porosos. Al trazar dichas curvas, es visible un fenómeno llamado histéresis, el cual consta de la separación de dichas curvas. Esta manifestación se debe a que por la morfología de los poros, la presión requerida para la adsorción y desorción es distinta, y por la forma de la histéresis, podemos deducir ciertas propiedades de los poros. De este modo, esperamos observar si la configuración de los poros se ve modificada por el proceso de recubrimiento con carbón.

Por medio de la adsorción física de nitrógeno se determinaron el área superficial, el área de microporos, el volumen de poros y microporos, la distribución de poros por su diámetro y las isothermas de adsorción y desorción. Todas estas propiedades describen la distribución del carbón y la integridad del soporte.

2.3 Preparación de los catalizadores

Para llevar a cabo la preparación de los catalizadores, se mezclaron las réplicas de los soportes dispuestos. Previamente se verificó que ninguna de sus propiedades fuera significativamente distintas. Así quedaron cinco soportes recubiertos y la referencia de alúmina.

La preparación de los catalizadores se hizo en dos etapas:

- Adición de metatungstato de amonio a los soportes.
- Transformación de metatungstato de amonio en óxido de tungsteno a altas temperaturas.

La primera etapa de la preparación de los catalizadores fue la adición del tungsteno en forma de metatungstato de amonio (FLUKA, grado R.A.). Dicha adición se hizo en las cantidades necesarias para tener una monocapa teórica de tungsteno sobre los soportes de alúmina recubierta, lo que equivale

a 2.8 átomos de tungsteno por nanómetro cuadrado. Los cálculos correspondientes se muestran en el apéndice.

Para la adición del metatungstato de amonio utilizamos la impregnación incipiente, método por el cual la sal se agrega en forma de solución acuosa. Para ello fue necesario determinar el volumen de agua que los soportes son capaces de adsorber. Dicho volumen se conoce como volumen de mojado, y es el volumen de solución en el cual se debe diluir la cantidad de metal base deseada. La determinación del volumen de mojado se hizo por triplicado y se tomó el valor promedio. El volumen de mojado observado fue de 0.455 mililitros de agua por gramo de soporte.

Ya calculado el volumen de mojado se prepararon las soluciones para cada soporte en función de su área superficial. Se adicionaron las soluciones de metatungstato y posteriormente los catalizadores impregnados se mantuvieron durante 24 horas a 100°C. Esto con el fin de eliminar el agua de la solución y retener exclusivamente el metatungstato depositado sobre los soportes.

La segunda etapa de la preparación del catalizador consiste en la transformación del metatungstato de amonio en óxidos de tungsteno. Esta reacción se da normalmente por medio de la calcinación a altas temperaturas de los soportes con metatungstato en atmósfera de aire. Sin embargo, este procedimiento no puede ser llevado a cabo para los soportes de alúmina recubiertos con carbón, ya que a dichas temperaturas y en presencia de oxígeno el carbón asociado a la alúmina se perdería en forma de dióxido de carbono. Por esto la calcinación se realizó en una atmósfera inerte, que fue provista por medio de un flujo de argón.

Se consideró necesario descartar la posibilidad de la pérdida de carbón por algún tipo de reacción con la alúmina u otras impurezas presentes, aún calcinado en una atmósfera carente de oxígeno. Con este motivo se llevaron a cabo dos corridas en la balanza termogravimétrica donde una muestra de alúmina recubierta se calentó hasta 400 °C y se mantuvo bajo estas condiciones durante 24 horas. Esto se hizo en una atmósfera inerte suministrada por un tanque de nitrógeno en una ocasión y una mezcla de argón e hidrógeno en otra. En ambos casos se regularon los flujos para que fueran de 100 ml/min. En ninguna de las dos corridas se observaron pérdidas mayores al

0.5% en peso, por lo que la posible pérdida de carbón fue descartada. Así, se procedió a llevar a cabo la calcinación en atmósfera inerte.

La calcinación se hizo en un reactor tubular de cuarzo colocado con orientación vertical en un horno de calentamiento. La atmósfera inerte fue dada por un flujo de argón de 20 ml/min. El horno fue calentado aproximadamente a 10 °C por minuto hasta 400°C. Esta temperatura se mantuvo durante cuatro horas en atmósfera de argón, condiciones bajo las cuales se obtuvo el catalizador en forma de óxidos de tungsteno.

2.4 Actividad catalítica

Para la medición de la actividad catalítica se trabajó con la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno. Una de las principales corrientes (18) que describe esta reacción propone que el azufre del tiofeno sufre una eliminación directa para formar butadieno, el cual es rápidamente hidrogenado. Así, se obtiene 1-buteno. Este compuesto entra en equilibrio rápidamente con sus isómeros cis-buteno y trans-buteno, que pueden ser hidrogenados nuevamente

para formar butano. Estos cinco compuestos (tiofeno, butano, 1-buteno, cis-buteno, trans-buteno) fueron monitoreados por medio de un cromatógrafo de gases capilar HP 5890, con un sistema de inyección en línea y automático, para determinar la actividad de los catalizadores.

Al estudiar la actividad catalítica, suele ser más sencillo trabajar en un reactor diferencial. Un reactor se puede tratar como diferencial (19) cuando es posible considerar que la rapidez de la reacción es la misma en todos los puntos del reactor. Recordemos que la rapidez es función de la concentración y la temperatura, y como la temperatura es igual en todos los puntos del reactor, si la concentración es la misma o muy similar a lo largo del reactor es posible considerarlo como diferencial. Así, si la conversión final del reactor es pequeña, como es nuestro caso, el reactor se puede trabajar, matemáticamente, como reactor diferencial.

2.4.1 Descripción del equipo de reacción

La sulfuración y desactivación de los catalizadores, así como la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno se llevaron a cabo en un equipo ubicado en la Unidad de Investigación y Catálisis de la Facultad de Química. Dicho equipo está constituido por un sistema de alimentación de reactivos, un reactor y un sistema de análisis de productos.

Existen tres alimentaciones de reactivos: hidrógeno, nitrógeno y mezcla 15% sulfuro de hidrógeno y 85% hidrógeno. El suministro de hidrógeno es regido por un controlador de flujo marca LINDE. Los flujos de los otros dos gases son regulados por medio de válvulas de aguja, y medidos con un burbujómetro al final del sistema. El otro compuesto alimentado es el tiofeno, es cual se proporciona por medio de un saturador doble por donde se burbujan los gases alimentados. Dicho saturador se encuentra sumergido en un baño de temperatura controlada.

El reactor es un tubo de vidrio en forma de "U", que cuenta con un plato poroso donde se coloca el catalizador. También tiene un termopozo donde se

coloca el termopar para controlar la temperatura. Este reactor se encuentra dentro de un horno cilíndrico de cerámica que cuenta con un controlador de temperatura DIP marca WEST modelo 4400.

Finalmente, el análisis de productos se realiza por medio de un cromatógrafo de gases marca Hewlett-Packard modelo HP 5890 SERIES II. Este cromatógrafo se encuentra acoplado a una computadora por medio de la cual se controla automáticamente el muestreo de los productos de reacción. Las condiciones bajo las cuales operó el cromatógrafo fueron las siguientes:

- Temperatura del horno 35°C
- Temperatura del inyector 160°C
- Temperatura del detector 120°C
- Presión del aire 32 PSIA
- Presión del gas de arrastre 16 PSIA

Los gases para la desactivación, reacción y cromatografía fueron abastecidos por tanques Praxair de hidrógeno ultra alta pureza, nitrógeno ultra alta pureza, aire grado extra seco, mezcla 15% sulfuro de hidrógeno 85%

hidrógeno grado certificado, y helio ultra alta pureza. El tiofeno utilizado fue de la marca FLUKA >98%.

2.4.2 Activación de los catalizadores

Para que los catalizadores de hidrodesulfuración sean activos en las reacciones de hidrotratamiento, es necesario que se encuentren en forma de sulfuros. Así, en nuestro caso buscamos llevar a cabo una reacción para transformar los óxidos de tungsteno en sulfuros de tungsteno. Dicha reacción de sulfuración se llevó a cabo de la manera tradicional, es decir a 400°C durante cuatro horas en una mezcla H_2S/H_2 (15 % v/v) y con un flujo de 20 ml/min.

2.4.3 Desactivación inicial

Después de la sulfuración de los catalizadores y por la heterogeneidad de la superficie del soporte, es normal que la calidad de los sitios activos no

sea uniforme. Por esta razón, resultan sitios cuya actividad es extremadamente alta con respecto a la de los demás. Por esta misma razón, el envenenamiento que sufre por impurezas y deposición de carbón se da durante las primeras horas de operación, perdiendo estos sitios su actividad durante los días iniciales de reacción.

Al observar la actividad global del catalizador, se advierte durante estas primeras horas una clara disminución en la conversión. Debido a esto sería incorrecto llevar a cabo las mediciones de actividad durante este periodo, ya que el tiempo sería una variable más. Por esto se llevó a cabo la reacción a la temperatura de desactivación hasta que la actividad del catalizador se mantuvo constante. A partir de ese momento fue posible llevar a cabo las mediciones de velocidades de reacción a distintas temperaturas para determinar la energía de activación.

La desactivación de los catalizadores se realizó a una temperatura de 400°C bajo las condiciones de reacción explicadas posteriormente (*vide infra*). Este proceso tuvo una duración de 15 a 18 horas para todos los catalizadores. Durante todo el proceso se monitorearon los productos de reacción. Durante

las primeras cuatro horas esto se hizo cada 15 minutos; posteriormente cada media hora y finalmente cada hora.

2.4.4 Evaluación de la actividad en la reacción

La medición de la actividad propiamente dicha, empezó una vez terminada la desactivación y consiste en llevar a cabo la reacción a distintas temperaturas para calcular las energías de activación y selectividades de los catalizadores impregnados en los distintos soportes. Las temperaturas de reacción fueron desde 280°C hasta 400°C en intervalos de 20°C.

Se realiza una medición final a la temperatura de desactivación con el fin de comprobar que la desactivación del catalizador había llegado a su fin. Así, si se observa una diferencia entre la conversión de tiofeno al final de la desactivación y la conversión de tiofeno a 400°C (temperatura a la cual se llevó a cabo la desactivación) al final de la corrida, significa que durante el periodo intermedio continuó la pérdida de actividad del catalizador. En caso de ocurrir

esto, se determina que las mediciones fueron incorrectas y se proceda a medir otra vez la actividad a las distintas temperaturas.

2.4.5 Quimisorción de NO

En caso de demostrar que en efecto el recubrimiento de carbón favorece la mayor actividad catalítica del tungsteno, será deseable dar una prueba de la hipótesis que sugerimos. Recordemos que nuestra suposición es que el recubrimiento de carbón reducirá las interacciones entre la alúmina y los precursores de la forma activa del metal base. Así, una posible prueba sería evidenciar que existe un mayor número de sitios activos después de la sulfuración de los catalizadores recubiertos de carbón.

Para cuantificar los sitios activos existen varias opciones, como la quimisorción, espectroscopia electrónica para análisis químico (ESCA) y microscopía electrónica. Una ventaja que presenta la quimisorción es que esta solo toma en cuenta la capa donde efectivamente ocurren las reacciones químicas. Las otras técnicas analizan capas múltiples o bien no se enfocan

estrictamente en los sitios activos. En cierta forma se puede considerar que con la quimisorción de NO se cuantifican los sitios activos

La preparación de las muestras para quimisorción consistió en la sulfuración de los distintos catalizadores. Esta se llevó a cabo durante dos horas a 400°C bajo un flujo de 20 ml/min de sulfuro de hidrógeno. Pasado este tiempo se limpió la línea con hidrógeno y se enfriaron las muestras a 0°C para las determinaciones correspondientes.

La cuantificación de sitios activos se llevó a cabo en un equipo Pulse Chemisorb 2700 de Micromeritics. La prueba consiste en inyecciones constantes de un volumen conocido de óxido nítrico (Praxair 99%) conducido a través del catalizador, región en la que parte del gas administrado es adsorbido por los sitios activos. Posteriormente un detector cuantifica el óxido nítrico restante a la salida del equipo. Dichas inyecciones se repiten hasta que los conteos del gas activo son constantes, momento en el que se considera que el total de los sitios activos ya han sido ocupado.

La quimisorción del óxido nítrico se da sobre la vacante electrónica del sulfuro de tungsteno. De este modo por cada vacante o sitio activo disponible para reacciones de hidrot ratamiento se adsorbe químicamente una molécula de NO. Sin embargo para cuantificar los sitios activos hay que considerar que cierta cantidad de óxido nítrico es adsorbida físicamente.

Para calcular la cantidad de gas adsorbido físicamente se mantiene un flujo de gas acarreador una vez que los conteos de NO se han mantenido constantes. Dicho gas tiene la función de arrastrar las moléculas de óxido adsorbidas físicamente, las cuales tienen interacciones débiles con la superficie de catalizador. Por el contrario, las moléculas quimisorbidas tienen enlaces fuertes con los catalizadores. Por esta razón el gas de arrastre exclusivamente elimina de la superficie a las moléculas de gas físisorbidas.

Después de media hora de mantener el flujo de gas de arrastre, se repite el procedimiento de inyección de volúmenes conocidos de óxido nítrico para cuantificar las moléculas adsorbidas. Al iniciar esta nueva etapa con los sitios activos previamente saturados, se considera que la adsorción del gas es

Resultados

RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

3.1 Preparación de los soportes

Durante las primeras preparaciones de soportes se encontraron problemas en la homogeneidad de las muestras. Al finalizar estas corridas se encontraban partes que por su aspecto oscuro, casi negro, parecían tener un recubrimiento importante de carbono, mientras que otras tan solo alcanzaban un color pardo. Dichas fracciones de alúmina aparentemente sin buenos recubrimientos de carbón eran las que se encontraban en la parte más alta del reactor, zona por donde entra el flujo de nitrógeno y ciclohexeno.

La razón de este fenómeno fue aparentemente el pobre precalentamiento que sufría la mezcla de gases. Así, al no llegar el ciclohexeno a una temperatura lo suficientemente alta a su contacto con la alúmina, no se llevaba a cabo la reacción de pirólisis de manera efectiva. Se pensó que el problema del calentamiento era causado por los bajos coeficientes de transferencia de calor inherentes a los gases. Para contrarrestar esto se

decidió aumentar el área de transferencia por medio de una cama de precalentamiento. Ésta debía tener la característica primordial de poseer una superficie considerablemente amplia y que no reaccionara a la temperatura a la que se lleva a cabo la pirólisis, que fuera imposible que se diera la pirólisis del ciclohexeno sobre esta cama. El material que fue elegido fue carburo de silicio. Se estima que con estas condiciones el área de transferencia previa a la cama de alúmina se incrementó en más de un orden de magnitud. Adicionalmente, se aumentó considerablemente la turbulencia del flujo, con lo que la transferencia de calor fue más efectiva.

Los resultados del uso de carburo de silicio fueron definitivos. Las alúminas preparadas con esta modificación resultaron, incluso con menores tiempos de reacción, completamente homogéneas, tanto a simple vista como bajo nuestros parámetros de análisis, como se comprobaría posteriormente. De este modo quedó concluido el método de recubrimiento de los soportes.

3.2 Caracterización de soportes

Se llevó a cabo la caracterización de seis distintos soportes, dos réplicas de cada uno, por dos métodos: análisis termogravimétrico, que permite conocer la cantidad de carbón depositado, y fisiorción de nitrógeno, que determina las propiedades texturales.

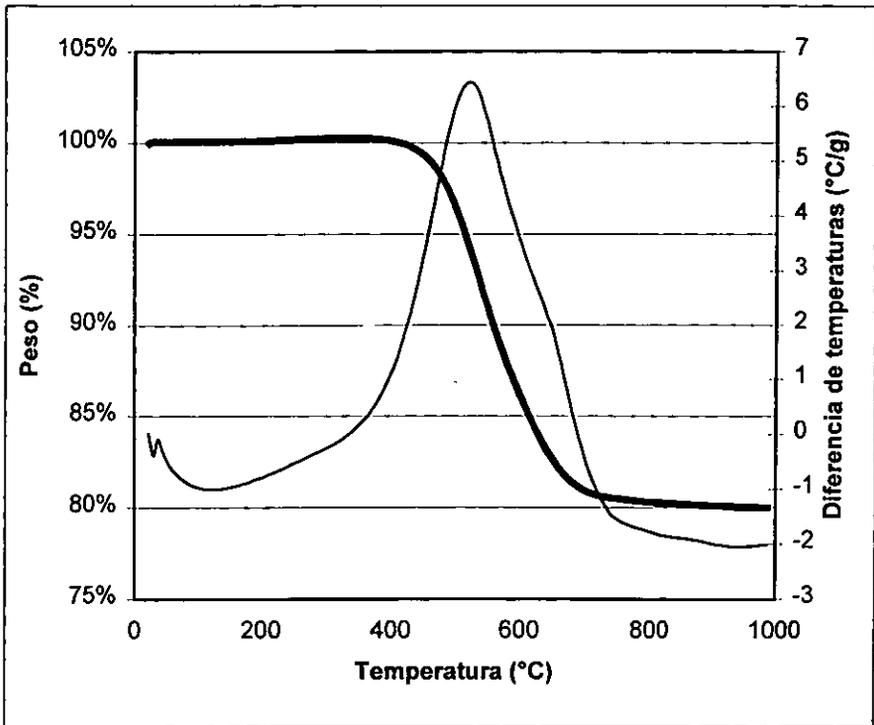
3.2.1 Contenido de carbón

Por medio de la balanza termogravimétrica se determinaron el peso de una muestra de soporte en un intervalo de temperaturas (TGA)¹ y la diferencia de temperaturas con respecto a una referencia de alúmina calcinada (DTA)². Al trazar estos observamos una pérdida de peso entre los 400 y 600°C principalmente. En ese mismo intervalo de temperaturas se percibió que la temperatura de la muestra era mayor a la de la referencia. La cuantificación de carbón se realizó a través de las diferencias de peso observadas en el TGA. A través del DTA y la derivada del TGA con respecto a la temperatura se

¹ Thermogravimetical Analysis

determinaron los intervalos de temperatura en los que se dio la combustión del carbón. A continuación se presenta la gráfica de una muestra típica de alúmina recubierta con carbón, correspondiente al soporte CA-3-a.

Figura 3.1 Curva típica de análisis termogravimétrico, para muestra CA-5-b.



² Differential Temperature Analysis

El comportamiento de las gráficas para los otros soportes fue muy similar al de la presentada. Por medio de estas se determinaron los contenidos de carbón para cada soporte. En la siguiente tabla se presentan los resultados de contenido de carbón en forma porcentual.

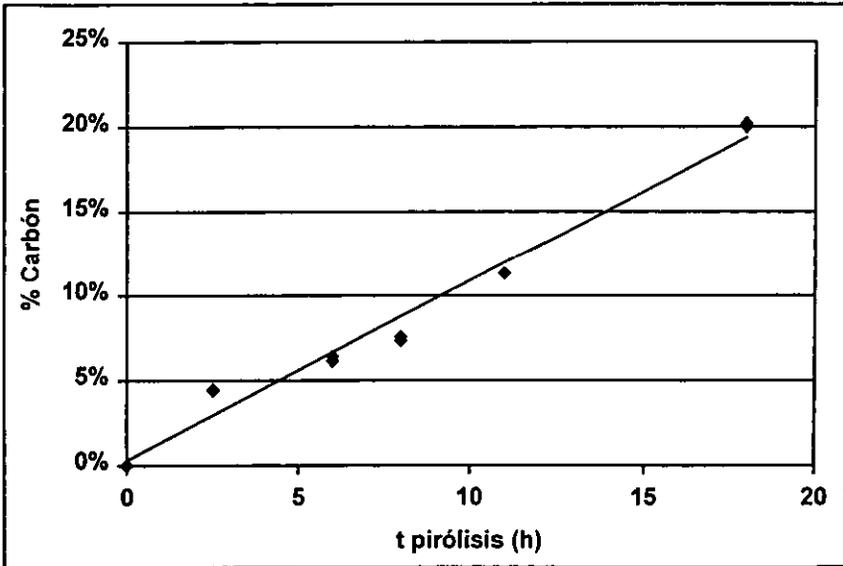
Tabla 3.1. Contenidos de carbón en distintos soportes.

MUESTRA	TIEMPO DE PIRÓLISIS (h)	CONTENIDO DE CARBÓN (%)	CLAVE DE LA MUESTRA
CA-1-a	2.5	4.40%	CA-4.4-a
CA-1-b	2.5	4.45%	CA-4.4-b
CA-2-a	6	6.41%	CA-6.3-a
CA-2-b	6	6.13%	CA-6.3-b
CA-3-a	8	7.32%	CA-7.4-a
CA-3-b	8	7.54%	CA-7.4-b
CA-4	11	11.3%	CA-11
CA-5-a	18	20.2%	CA-20-a
CA-5-b	18	20.0%	CA-20-b

Hay que destacar que la variación entre las réplicas con tiempos de pirólisis iguales es en todos los casos de menos del 5%. Esto nos indica que el procedimiento de recubrimiento empleado genera soportes reproducibles en

términos de contenido de carbón. Para su correlación con las condiciones de recubrimiento, se presenta el comportamiento del contenido de carbón en distintos soportes en función del tiempo de pirólisis, en la gráfica a continuación.

Figura 3.2 Contenido de carbón contra tiempo de pirólisis



La gráfica mostrada sugiere que la cantidad de carbón depositada depende linealmente del tiempo de pirólisis.

3.2.2 Propiedades texturales

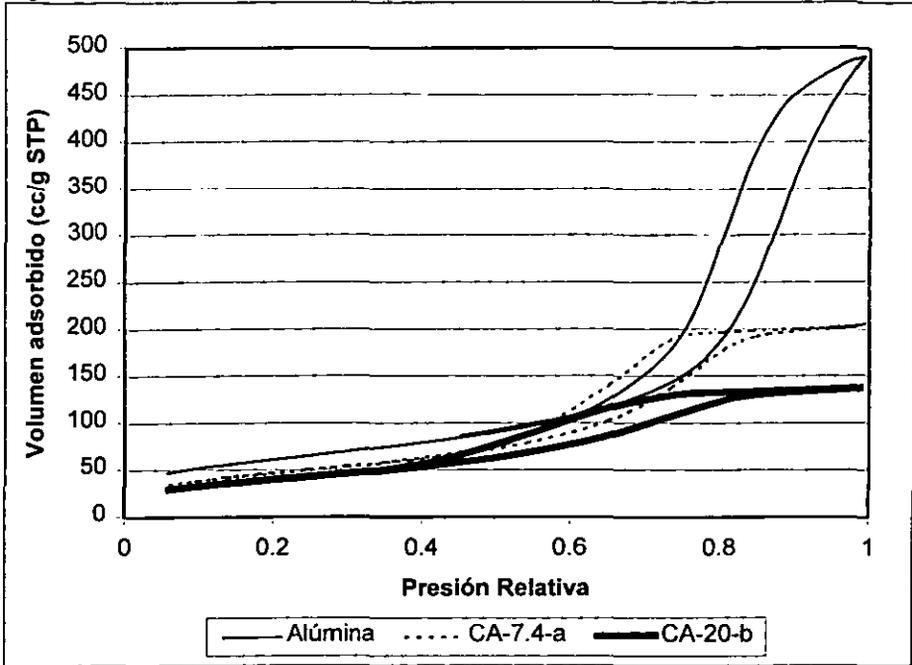
Las propiedades texturales en que se enfocó el trabajo fueron el área superficial, el área de microporos y el volumen de poros. Como resultado de esta caracterización podemos observar que el área superficial y el volumen de poros disminuyen al aumentar el contenido de carbón. También se realizaron mediciones respecto a los microporos. El área respectiva siempre fue muy pequeña y por debajo de el posible error experimental del aparato, por lo que se puede pensar que el área de microporos es prácticamente inexistente. Esta caracterización se hizo para todas las muestras preparadas a fin de corroborar la replicabilidad de las muestras en términos de propiedades texturales. Los resultados se presentan en la siguiente tabla.

Tabla 3.2 Propiedades texturales de soportes

	Superficie BET (m ² /g)	Área de microporos (m ² /g)	Volumen de poros (cm ³ /g)
Al ₂ O ₃	215.8	0.00	0.395
CA-4.4-a	178.4	1.32	0.359
CA-4.4-b	192.8	7.60	0.394
CA-6.3-a	174.4	3.46	0.341
CA-6.3-b	175.3	4.19	0.339
CA-7.4-a	169.0	0.19	0.314
CA-7.4-b	174.5	1.22	0.320
CA-11	167.4	0.25	0.300
CA-20-a	150.2	0.00	0.235
CA-20-b	144.9	0.00	0.212

También se determinaron las isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno. Estas curvas describen la morfología de los poros del material que se estudia. A continuación se presentan una gráfica comparativa de las curvas de adsorción-desorción para el soporte de alúmina, el soporte CA-7.4-a y el CA-20-b.

Figura 3.3 Curvas de adsorción y desorción para distintos soportes.

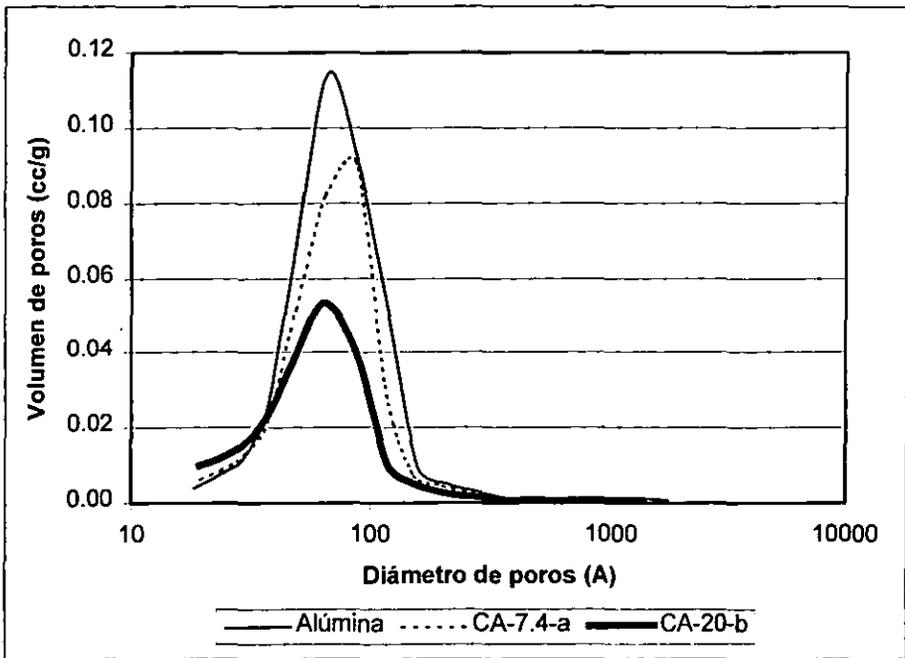


En todos los casos encontramos que el fenómeno de histéresis es similar. La única diferencia presente, en la parte inicial de la desorción, será evaluada en la discusión de resultados. Sin embargo cabe mencionar que la variación en la morfología de poros al depositar carbón parece ser casi imperceptible.

También se muestra la comparación gráfica de la distribución de volumen de poros con respecto a su diámetro. En la gráfica 3.4 se muestra esta

distribución para las muestras comparadas en términos de isothermas de adsorción y desorción. Con dicha gráfica se puede observar que la deposición de carbón no modificó la distribución general de poros.

Figura 3.4 Distribución de volumen de poros con respecto a su diámetro.



3.3 Actividad Catalítica

El principal factor en la evaluación de catalizadores es precisamente la actividad catalítica. Esta se calcula para una reacción específica por la conversión de reactivos a productos. Dicha reacción debe ser elegida siempre en relación al objetivo del trabajo de investigación así como la etapa en la que se encuentra.

El principal grupo de reacciones enfocado hacia el hidrotratamiento de combustibles son las reacciones de hidrosulfuración. Dentro de este grupo, existen tres reacciones que resaltan por su dificultad, siendo en orden de dificultad decreciente la hidrosulfuración de dibenzotiofenos, posteriormente de benzotiofenos y finalmente de tiofeno. Cada uno de estos compuestos es característico de un corte de petróleo, siendo el de la gasolina, el tiofeno. Así, cuando se trata de catalizadores para hidrotratamiento de gasolinas o bien catalizadores en sus primeras etapas de desarrollo, se sugiere que sean evaluados por medio de la reacción de hidrosulfuración de tiofeno.

Un problema para la determinación de la actividad catalítica es la desactivación inicial de los catalizadores. En el caso del presente trabajo, dicho proceso se realizó en un flujo de hidrógeno saturado con tiofeno. El proceso de desactivación de los catalizadores tuvo una duración de entre 15 y 18 horas para todos los catalizadores. Una vez que se mantuvo constante la actividad catalítica a la temperatura de desactivación, se procedió a realizar las mediciones a distintas temperaturas.

Las temperaturas monitoreadas para la hidrodesulfuración de tiofeno fueron 280, 300, 320, 340, 360, 380 °C y la temperatura de desactivación (400°C). Para cada una de ellas se obtuvieron conversiones promedio a través de un cromatógrafo de gases conectado en línea. Las conversiones para cada temperatura sobre los catalizadores con distintos contenidos de carbón se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 3.3 Conversión porcentual a distintas temperaturas.

Contenido de carbón	Conversión						
	280°C	300°C	320°C	340°C	360°C	380°C	400°C
0%	0.41%	0.83%	1.43%	2.15%	3.09%	4.13%	5.77%
4.4%	0.40%	0.80%	1.38%	2.06%	2.95%	3.97%	5.69%
6.3%	0.35%	0.79%	1.35%	2.03%	3.01%	4.16%	5.83%
7.4%	0.36%	0.75%	1.31%	2.00%	2.89%	4.10%	5.74%
11%	0.36%	0.76%	1.33%	2.05%	2.98%	4.25%	5.80%
20%	0.33%	0.73%	1.27%	2.00%	2.95%	4.13%	5.91%

A partir de las conversiones anteriormente expuestas así como las temperaturas de reacción, se calculó la rapidez de la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno para cada temperatura en los distintos soportes. El método de cálculo se explica brevemente en el apéndice. A continuación se muestran los resultados de rapidez de reacción.

Tabla 3.4 Rapidez de reacción a distintas temperaturas.

Contenido de carbón	Rapidez de reacción (mol tiofeno / g min) $\times 10^7$						
	280°C	300°C	320°C	340°C	360°C	380°C	400°C
0%	3.245	6.491	11.16	16.86	24.22	32.35	45.19
4.4%	3.095	6.268	10.84	16.16	23.09	31.13	44.57
6.3%	2.771	6.180	10.61	15.91	23.57	32.61	45.65
7.4%	2.855	5.907	10.25	15.67	22.62	32.10	44.93
11%	2.812	5.949	10.44	16.05	23.31	33.28	45.44
20%	2.546	5.687	9.973	15.64	23.10	32.38	46.30

Por medio de la rapidez de reacción y la ecuación de Arrhenius se determinó la energía de activación de la reacción sobre cada catalizador. Los cálculos necesarios para establecer las energías de activación se detallan en el apéndice. Los resultados se presentan a continuación:

Tabla 3.5 Energías de activación para los distintos soportes.

Contenido de carbón	Energía de activación (kcal / mol)	Coefficientes de correlación
0%	15.83	0.995
4.4%	15.92	0.995
6.3%	16.69	0.993
7.4%	16.56	0.995
11%	16.77	0.995
20%	17.34	0.994

Los valores observados para la energía de activación se encuentran dentro de los rangos de valores típicos para este tipo de catalizadores (W/Al₂O₃). Este hecho experimental descarta la posibilidad de problemas de transferencia de masa en los sistemas determinados.

La tabla 3.4 sugiere que existe la tendencia aparente a la disminución en la actividad catalítica al aumentar la cantidad de carbón en el recubrimiento. Sin embargo, no debemos olvidar que la cantidad de metal base depositado en cada soporte es proporcional a su área superficial³, y así, la cantidad de

³ Se debe recordar que se depositaron 2.8 átomos W / nm²

tungsteno es distinta para cada soporte. Por esto es importante en este trabajo reportar la actividad intrínseca. Esta se reporta como rapidez de reacción en unidades de moles de tiofeno por mol de tungsteno por minuto.

En términos de interés económico se sugiere también que la actividad sea reportada en forma de rapidez intrínseca. Esto se debe al hecho de que en la preparación de los catalizadores de hidrotratamiento el costo de los soportes es mínimo en comparación del costo de los metales base.

El cálculo de rapidez intrínseca está especificado en el apéndice y a continuación se presentan los resultados.

Tabla 3.6 Rapidez intrínseca a distintas temperaturas.

Contenido de carbón	Rapidez intrínseca (mol tiofeno / mol W min) x 10 ⁴						
	280°C	300°C	320°C	340°C	360°C	380°C	400°C
0%	3.23	6.47	11.1	16.8	24.1	32.2	45.0
4.4%	3.59	7.26	12.6	18.7	26.8	36.1	51.6
6.3%	3.41	7.60	13.0	19.6	29.0	40.1	56.2
7.4%	3.55	7.35	12.8	19.5	28.2	40.0	55.9
11%	3.61	7.64	13.4	20.6	30.0	42.8	58.4
20%	3.71	8.29	14.5	22.8	33.7	47.2	67.5

3.4 Quimisorción de NO

También se determinaron los sitios activos en los catalizadores por medio de quimisorción de óxido nítrico. Estos se calcularon en términos de micromoles quimisorbidos por gramo de catalizador. El método de cálculo se muestra en el apéndice y en la siguiente tabla se presentan los valores obtenidos:

Tabla 3.7 Sitios activos determinados por quimisorción.

Contenido de carbón	Sitios activos ($\mu\text{mol NO/g}$)
0%	2.85
4.4%	2.96
6.3%	3.76
7.4%	4.26
11%	5.72
20%	5.78

3.5 Discusión de resultados

3.5.1 Preparación y caracterización de soportes

En la introducción de este trabajo se señalan, entre las razones del estudio realizado, las aparentes deficiencias de estudios previos de soportes de hidrotreatmento de alúmina recubiertos con carbón. Algunas de dichas deficiencias son la falta de pruebas de reproducibilidad del método, la ausencia de relaciones entre las propiedades tanto texturales como de contenido de carbón con las condiciones de recubrimiento y la poca integridad de los soportes en términos de sus propiedades texturales.

La importancia de encontrar la relación existente entre las condiciones de recubrimiento y los soportes radica en que en caso de ser exitosos los soportes, su producción será necesaria para estudios posteriores. A diferencia de los trabajos citados, durante esta tesis se llevó a cabo un estudio sistemático de la relación entre el tiempo de pirólisis y el contenido de carbón. Así, se logró determinar que el porcentaje de carbón depositado tiene una

dependencia lineal con respecto al tiempo de pirólisis. Para verificar esto, realizamos una regresión lineal de los datos y obtuvimos un coeficiente de correlación de 0.975, el cual comprueba la suposición de linealidad. La importancia de esto radica en que para estudios posteriores o para su producción, es posible obtener soportes con determinados contenidos de carbón deseados sin llevar a cabo diversas pruebas.

Análogamente, se llevó a cabo una serie de réplicas de los soportes elaborados con el fin de confirmar la reproducibilidad de los soportes. En todos los casos la variación del contenido de carbón fue menor al cinco por ciento.

El área superficial se vio disminuida con la deposición del carbón, y así mismo el volumen de poros. En cuanto al área de microporos, todos los valores encontrados fueron de menos del 4% del total del área superficial. Esto al mismo tiempo elimina la posibilidad de una deposición amorfa del carbón y establece que toda el área superficial es potencialmente activa.

Finalmente, las isothermas de adsorción y desorción se realizaron para encontrar posibles modificaciones a la morfología de los poros. Dichas modificaciones se observarían en una variación en la histéresis de los soportes recubiertos con respecto a la alúmina. La variación que se encontró en la histéresis de distintas muestras se localiza tan solo en la parte de la desorción. Al adicionar carbón a los soportes, la desorción comienza a una presión más baja. Esto es propio de materiales con diámetros de poro más homogéneos a lo largo de su profundidad (20), lo cual señala que por la deposición de carbón sobre la alúmina se tiene una tendencia a formar poros "cilíndricos" de forma más regular.

3.5.2 Actividad de catalizadores

Existen dos parámetros utilizados generalmente en la evaluación de la actividad de catalizadores heterogéneos. Estos son la energía de activación y la rapidez intrínseca de reacción. En caso de tener catalizadores con las mismas cantidades de metal base, es posible comparar su actividad por medio de la energía de activación. En el caso de la presente tesis, la cantidad de

metal base depositada en cada soporte fue proporcional a su área superficial, y por lo tanto distinta para cada uno. Por esto no resulta recomendable comparar los catalizadores a partir de la rapidez de reacción específica o la conversión, ya que no toman en cuenta las cantidades de metal base depositado. Por dicha razón se considera el valor de la rapidez de reacción intrínseca, por mol de metal base, para llevar a cabo el contraste entre catalizadores.

Para hacer más claros los resultados de rapidez intrínseca, se calcularon referidos a la de la alúmina a la temperatura de reacción elegida. Así, se presenta a continuación la rapidez intrínseca relativa de cada soporte definida como la rapidez intrínseca del soporte a cierta temperatura entre la rapidez intrínseca del catalizador sobre alúmina a la misma temperatura.

Tabla 3.8 Actividades intrínsecas relativas

Contenido de carbón	Rapidez relativa						
	280°C	300°C	320°C	340°C	360°C	380°C	400°C
0%	1	1	1	1	1	1	1
4.4%	1.11	1.12	1.13	1.11	1.11	1.12	1.15
6.3%	1.05	1.18	1.17	1.17	1.20	1.24	1.25
7.4%	1.10	1.14	1.15	1.16	1.17	1.24	1.24
11%	1.12	1.18	1.21	1.23	1.24	1.33	1.30
20%	1.15	1.28	1.31	1.36	1.40	1.46	1.50

Por medio de las actividades relativas resulta evidente que en todos los casos es mayor la acción catalítica si se tiene un recubrimiento de carbón. Incluso observamos que se alcanza hasta un 50% de aumento en la actividad a altas temperaturas con recubrimientos de carbón de 20%.

En trabajos anteriores se llevaron a cabo recubrimientos de carbón para un porcentaje de 11 y 20%. Los aumentos de actividad relativa a 400°C fueron respectivamente de 15 y 30%, contra 30 y 50% de aumento respectivo en nuestros soportes con contenidos iguales de carbón. Esto se puede deber al mejor, o más homogéneo recubrimiento que hemos llevado a cabo.

Es de gran importancia señalar que la preparación de los catalizadores puede ser modificada ampliamente para optimizar la actividad para el hidrotratamiento. Particularmente se dan mayores actividades para catalizadores de hidrotratamiento en caso de llevar a cabo deposiciones de metales base promotores, como níquel o cobalto. Así, no son definitivos los valores de actividad de nuestros catalizadores, ya que fácilmente pueden ser optimizados. El punto de importancia en esta tesis es la comparación entre las actividades del soporte de alúmina y los soportes recubiertos de carbón.

Ya demostrado que existe un aumento en la rapidez intrínseca de los catalizadores hay que buscar la razón de este incremento. Inicialmente se había supuesto que la deposición del carbón sobre la superficie de la alúmina evitaría la interacción entre ésta y los precursores de la fase activa del metal base. Del mismo modo, no se formarían especies tetraédricas, configuración que no permite la sulfuración del tungsteno sobre la superficie del soporte. Si se lograron evitar dichas interacciones, aunque sea parcialmente, la sulfuración de óxidos de tungsteno se dará en mayor número. De este modo el número de sitios activos (sulfuros de tungsteno) en relación al metal base depositado será

mayor. Con el fin del conteo de los sulfuros y la demostración de esta suposición se llevó a cabo la quimisorción de NO.

Los resultados de quimisorción de óxido nítrico se dieron referidos a la masa del catalizador, es decir, no se tomó en cuenta la cantidad de metal base depositado en cada soporte. Esta comparación favorece a los soportes con mayores áreas superficiales, debido a que sobre estos se depositaron mayores cantidades de tungsteno. Así, los catalizadores con menores cantidades de carbón se verán favorecidos en este contraste.

En la siguiente tabla se presentan los sitios activos determinados por quimisorción referidos a la alúmina.

Tabla 3.9 Sitios activos referidos a la alúmina.

Contenido de carbón	Sitios activos (relativos)
0%	1.00
4.4%	1.04
6.3%	1.32
7.4%	1.49
11%	2.01
20%	2.03

En esta tabla resulta evidente que las moléculas de tungsteno con capacidad de activarse se encuentran en mayor número en los soportes con mayores cantidades de carbón. La razón de esto es que a pesar de haber mayores cantidades de metal base en los soportes con nula o pequeñas deposiciones de carbón, el tungsteno se ve expuesto a mayores interacciones con el soporte. De este modo, solo el metal base que se encuentra sobre el recubrimiento de carbón es protegido de estas interacciones. Con estos últimos resultados se comprueba nuestra hipótesis.

Conclusiones

CONCLUSIONES

1. El método descrito en el presente trabajo para el recubrimiento de soportes de alúmina con carbón es reproducible.
2. Existe una relación lineal del contenido de carbón respecto al tiempo de pirólisis. Con base en esta relación es posible predecir las cantidades de carbón a depositarse en la producción de soportes.
3. La integridad de los soportes permanece constante al llevar a cabo recubrimientos con carbón. Lo anterior nos hace suponer que el carbón se encuentra uniformemente distribuido. De este modo, los soportes siguen siendo adecuados para el hidrotatamiento.
4. La actividad intrínseca de los catalizadores para la reacción de hidrodesulfuración de tungsteno aumenta con el contenido de carbón depositado por pirólisis, llegando a ser 50% mayor que la actividad sobre soportes de alúmina normales a altas temperaturas.

5. Los sitios activos antes de la desactivación inicial se ven hasta duplicados en soportes con altas cantidades de carbón con referencia al soporte de alúmina. Esto confirma la reducción de interacciones metal base-soporte al recubrir la alúmina con carbón.

Apéndice

MEMORIA DE CÁLCULOS

M.1 Cálculos realizados para la preparación de catalizadores

En esta sección se muestran los cálculos para obtener la cantidad de sales utilizadas para la preparación de los catalizadores de tungsteno. Estos se basan en una carga de W de 2.8 átomos por nanómetro cuadrado, cantidad equivalente a una monocapa de tungsteno.

La sal impregnante utilizada fue metatungstato de amonio (Fluka, grado analítico). Dicha sal presenta doce átomos de tungsteno en su fórmula y tiene un peso molecular de 2972.42 gramos por mol en su forma anhidra. Adicionalmente se determinó por medio de un desecador que dicho reactivo contiene un 4.3% de agua.

Tomemos como ejemplo los datos para la preparación del catalizador sobre el soporte con 7.5% de carbón.

Área del soporte: 172.75 m² / g

$$\frac{2.8 \text{ átomos W}}{\text{nm}^2} \cdot \frac{\text{nm}^2}{\text{m}^2} \cdot \frac{172.75 \text{ m}^2}{\text{g sop}} \cdot \frac{1 \text{ molécula de metatungstato}}{12 \text{ átomos W}}$$

$$= \frac{4.031 \times 10^{14} \text{ moléculas de metatungstato}}{\text{g sop}} = \frac{6.694 \times 10^{-5} \text{ mol de metatungstato}}{\text{g sop}}$$

Así, para preparar tres gramos de soporte requerimos de 2.008×10^{-4} moles de metatungstato de amonio. Dicha sal debe ser adicionada en un volumen de agua determinado previamente, que es el volumen de mojado. Como se menciona previamente en esta tesis, el volumen de mojado es de 0.4547 ml por gramo de soporte, o bien 1.3641 ml para tres gramos. Dividiendo la cantidad a adicionar entre el volumen de mojado, obtenemos la concentración requerida para la solución con la que se van a impregnar los soportes. Dicha concentración para el soporte con 7.5% de carbón es de 1.472×10^{-4} moles por mililitro.

Se prepararon dos mililitros de solución a la concentración mencionada. Para calcular la cantidad exacta de sal a adicionar, fue necesario tomar en

cuenta el peso molecular así como su hidratación. Multiplicando la concentración pretendida (1.472×10^{-4} mol por mililitro) por el volumen de solución a preparar (2 ml) se obtuvo la cantidad de moles anhidros a adicionar (2.944×10^{-4}). Esto se multiplicó por el peso molecular (2972.42 g/mol) y se dividió el resultado entre el porcentaje de sal anhidra en la sal hidratada (95.7%), obteniendo finalmente la masa de reactivo que se tomó para preparar la solución. Dicha masa resultó de 0.9172 gramos de metatungstato de amonio hidratado.

M.2 Cálculo de rapidez de reacción

En esta sección se muestran los cálculos necesarios para calcular la rapidez de reacción tanto en el periodo de desactivación de los catalizadores como para la evaluación de la reacción a distintas temperaturas.

M.2.1 Con base en masa de soporte con catalizador

La rapidez de reacción, en el caso de reactores heterogéneos, se define como menos la variación del flujo de reactivo con respecto a la masa de catalizador. Por medio de la definición de la conversión (x_A), esto se puede sustituir por el producto del flujo inicial por la variación de la conversión con respecto al peso de catalizador.

$$R_{A0} = -\frac{dF_A}{dw} = F_{A0} \frac{dx_A}{dw}$$

Debido a que la conversión en nuestro reactor es en todos los casos menor al 10%, podemos considerar que nuestro reactor es diferencial. La ecuación de rapidez para un reactor diferencial se expresa de la siguiente manera:

$$R_A = \frac{F_{A0}}{w} x_A$$

Donde:

F_{A0} = flujo de alimentación de tiofeno en mol/min

R_A = Rapidez de reacción en mol de tiofeno / gramo de catalizador
minuto

W = masa del catalizador en gramos

X_A = Conversión de tiofeno a la salida del reactor

Es posible sustituir F_{A0} por valores conocidos por medio de la ecuación

$$F_{A0} = Q \cdot C_{A0}$$

Donde Q es el flujo volumétrico en ml/min y C_{A0} la concentración de tiofeno en la corriente de alimentación. Por medio de la ley del gas ideal se puede calcular C_{A0} de la siguiente manera:

$$C_{A0} = \frac{n_{A0}}{V} = \frac{P_{A0}}{RT}$$

La presión parcial de tiofeno a la entrada del reactor (P_{A0}) es la presión de saturación a la temperatura del saturador, la cual encontramos en la bibliografía que equivale a 20 mmHg. Así, la ecuación que describe la rapidez de reacción queda de la siguiente manera:

$$R_A = \frac{F_{A0}}{W} x_A = \frac{Q \cdot P^{\circ}_{\text{tiofeno}} x_A}{RT W}$$

Como ejemplo de cálculo, la rapidez de reacción para el soporte con 7.43% de carbón a 360°C, condiciones a las cuales se tiene una conversión promedio de 2.89%, se muestra a continuación:

$$Ra = \frac{20 \frac{ml}{min} \cdot 20 mmHg \cdot \frac{1 atm}{760 mmHg} \cdot 0.02888}{0.082 \frac{l \cdot atm}{mol \cdot K} \cdot 273.15 K \cdot \frac{1000 ml}{l}} \cdot \frac{0.3 g}{0.3 g} = 22.62 \times 10^{-1} \frac{mol \cdot ttof}{g \cdot min}$$

M.2.2 Con base en moles de catalizador

Al ser la cantidad de catalizador impregnada por gramo distinta para cada soporte, no es suficiente la comparación de rapidez de reacción o energías de activación directamente. Por esto también se calcula la rapidez de reacción con base en las moles de catalizador impregnadas en el soporte. De este modo podemos relacionar la actividad real de los átomos de tungsteno en cada soporte. Para llevar a cabo este cálculo se parte de la rapidez de reacción por gramo de catalizador con soporte.

$$R_A \frac{\text{mol.tiofeno}}{\text{mol.W} \cdot \text{min}} = R_A \frac{\text{mol.tiofeno}}{\text{g.cat} \cdot \text{min}} \frac{6.022 \times 10^{23} \frac{\text{atomos.W}}{\text{mol.W}}}{\text{Area} \cdot \frac{\text{m}^2}{\text{g}} \cdot 10^{18} \frac{\text{nm}^2}{\text{m}^2} \cdot 2.8 \frac{\text{atomos.W}}{\text{m}^2}}$$

El cálculo mencionado se basa en la impregnación de 2.8 átomos de tungsteno por nanómetro cuadrado de soporte. Es por esto que se necesita el área superficial de cada soporte para calcular la rapidez de reacción.

Como ejemplo, se presenta a continuación el cálculo para la rapidez de reacción por mol de tungsteno del catalizador con 7.43% de carbón a 360°C.

$$R_A \frac{\text{mol.tiofeno}}{\text{mol.W} \cdot \text{min}} = 22.62 \times 10^{-7} \frac{6.022 \times 10^{23}}{172.75 \cdot 10^{18} \cdot 2.8} = 2.82 \times 10^{-3}$$

Bajo las ecuaciones y principios mencionados en esta sección se calculó la rapidez de reacción para los distintos catalizadores y temperaturas.

M.3 Cálculo de energías de activación

El cálculo de la energía de activación se realizó de la siguiente manera:

$$R_A = k C_A^n$$

Y por la ecuación de Arrhenius,

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT}$$

donde A y E_a son constantes para una reacción y catalizador dados.

Combinando las ecuaciones,

$$\ln(R_A) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT} + n \ln(C_A)$$

Recordemos que para nuestras mediciones de rapidez de reacción, C_{A0} se mantuvo constante e igual a la presión de saturación de tiofeno a 0°C . Al ser nuestro reactor diferencial, podemos considerar que C_A

también fue constante e igual a ese valor. De este modo podemos definir una constante como:

$$\ln(A') = \ln(A) + n \cdot \ln(Ca)$$

De este modo la ecuación de rapidez queda de la siguiente manera:

$$\ln(Ra) = \ln(A') - \frac{Ea}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Al analizar la igualdad anterior nos damos cuenta que esta es la ecuación de una recta, cuya variable independiente es el inverso de la temperatura y la dependiente es el logaritmo natural de la rapidez de reacción. La pendiente de esta recta es igual a $-Ea/R$, que es el valor que nos interesa. Es importante señalar que la temperatura debe estar dada en valores de una escala absoluta, como lo son los grados Kelvin.

Como ejemplo de cálculo, los valores de rapidez de reacción a distintas temperaturas para el soporte con 7.43% de carbón son los siguientes:

Tabla A.1 Datos para ecuación de Arrhenius

$1/T \text{ (K}^{-1}\text{)}$	$R_A \text{ (moles de tiofeno / gramo min) } \times 10^7$	$\ln (R_A)$
0.0018	2.86	-15.069
0.0017	5.91	-14.342
0.0017	10.2	-13.791
0.0016	15.7	-13.366
0.0016	22.6	-12.999
0.0015	32.1	-12.649
0.0015	44.9	-12.313

Por medio del método de los mínimos cuadrados se aproximan los datos de los inversos de las temperaturas contra el logaritmo natural de la rapidez a una recta. La pendiente de dicha recta es:

$$m = -\frac{E_a}{R} = -8334.42 \text{ K}$$

$$E_a = 8334.42 \text{ K} \cdot R = 8334.42 \text{ K} \cdot 1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}} \cdot \frac{1 \text{ kcal}}{1000 \text{ cal}} = 16.56 \frac{\text{kcal}}{\text{mol}}$$

De este modo fue posible calcular las energías de activación para realizar una comparación entre los distintos soportes.

M.4 Cálculos de adsorción física y química de NO

A continuación se presenta como ejemplo de cálculo la determinación de óxido nítrico adsorbido física y químicamente sobre el catalizador CA-20.

El volumen de óxido nítrico adicionado en cada inyección fue de 52 microlitros. Por medio de la ley del gas ideal se calculan los moles adicionados, sabiendo que en ese momento la presión era de 549.0 mmHg y la temperatura de 23°C. Así,

$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{549.0 \text{ mmHg} \cdot 5.2 \times 10^{-5} \text{ l}}{0.0821 \text{ atm l mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot 296.15 \text{ K}} \cdot \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mmHg}} = 1.29 \times 10^{-6} \text{ mol} = 1.29 \mu\text{mol NO}$$

La cantidad de catalizador colocada en la celda fue de 0.2000 gramos. Los datos de quimisorción para este catalizador se presentan en la siguiente tabla:

Tabla A.2 Datos de quimisorción para CA-20.

Inyección	$\mu\text{moles inyectados}$	Lectura
1	1.29	0.093
2	1.29	0.144
3	1.29	0.171
4	1.29	0.172
5	1.29	0.174
6	1.29	0.176
7	1.29	0.178
8	1.29	0.178

A partir de la séptima inyección la lectura de NO a la salida fue constante. Esto nos dice que ya no existen sitios activos en la superficie del catalizador, y por lo tanto la totalidad del NO alimentado está siendo cuantificado. De aquí podemos definir un factor de calibración k para el conteo de moléculas de óxido nítrico.

$$k = 1.29 \mu\text{moles} / 0.178 \text{ conteos} = 7.247 \mu\text{moles} / \text{conteo}$$

Las micromoles de óxido nítrico adsorbidas se pueden calcular por diferencia, bajo la suposición de que el óxido nítrico o bien fue detectado a la

salida o bien fue adsorbido. Así, el cálculo de las micromoles adsorbidas en cada inyección se realizó como a continuación se ejemplifica con la primera:

$$1.29 \mu\text{moles} - (0.093 \text{ conteos} * 7.247 \mu\text{moles} / \text{conteo}) = 0.616 \mu\text{moles ads.}$$

Por medio de la suma de el óxido nítrico adsorbido en cada inyección, se determina el número total de micromoles adsorbidas tanto física como químicamente. Posteriormente se mantiene un flujo de helio para eliminar de la superficie del catalizador las moléculas fisisorbidas durante media hora. Finalmente se repite el procedimiento de determinación de adsorción, solo que en este caso solo existirá el proceso de fisisorción. Por diferencia entre la primera determinación (quimisorción + fisisorción) y la segunda (fisisorción) se puede calcular la cantidad de moléculas quimisorbidas que es igual al número de sitios activos.

Bibliografía

BIBLIOGRAFÍA

1. Burggraf, L.W., Leyden, D.E., Chin, R.L., y Hercules, D.M., *Journal of Catalysis* 78, 360 (1982).
2. Gates, B. C., Katzer, J.R. y Schuit, G.C.A., "Chemistry of Catalytic Processes", p. 413, McGraw-Hill, New York, 1979.
3. de Beer, V.H.J., van Sint Fiel, T.H.M., Van der Steen, G.H.A.M., Zewaga, A.C., y Schuit, G.C.A., *Journal of Catalysis* 35, 297 (1974).
4. de Beer, V.H.J., Duchet, J.c., y Prins, R., *Journal of Catalysis* 72, 369 (1981).
5. Vissers, J.P.R., de Beer, V.H.J., y Prins, r., *Journal of the Chemical Society Faraday Trans. 1* 83, 2145 (1987).
6. Luck, F., *Bull. Soc. Chim. Bel.* 100, 781 (1991).
7. Cuevas, R., "Catalizadores CoMo/Gama-Al₂O₃ y CoMo/TiO₂ Modificados con Fluor", p.6, Universidad Nacional Autónoma de México, 1993.
8. Lycourghiotis, A., Vattis, D., y Aroni, P., *Z. Phys. Chem. Neue Folge* 121, 257 (1980).
9. Lycourghiotis, A., Tsiatsios, A., y Katsanos, N.A., *Z. Phys. Chem. Neue Folge* 126, 95 (1981).
10. Bachelier, J., Duchet, J.C., y Cornet, D., *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1, 221 (1979).

-
- 11.Youtsey, K.J., Jolt, W.C., Carnahan, R.D., y Spielberg, D.H., U.S. Patent 4,018,943 (1977)
- 12.Butterworth, s.L., y Scaroni, A.W., *Applied Catalysis* 16, 375 (1985).
- 13.Vissers, J.P.R., Mercx, F.P.M., Bouwens, s.M.A.M., de Beer, V.H.J., y Prins, R., *Journal of Catalysis* 114, 291 (1988).
- 14.Boorman P.M., y Chong, K., *Applied Catalysis A : General* 95, 197 (1993).
- 15.Boorman, P.M., Kydd, R.A., Sarbak, Z., y Somogyvari, A., *Journal of Catalysis* 100, 287 (1986).
- 16.Boorman, P.M., Kydd, R.A., Sarbak, Z., y Somogyvari, A., *Journal of Catalysis* 1060, 544 (1987).
- 17.Lewis, J.M., Kydd, R.A., y Boorman, P.M., *Journal of Catalysis* 120, 413 (1989).
- 18.Owens P.J., Amberg C.H., *Adv. Chem. Ser.*, 33, 1182, (1961).
- 19.Smith J.M., *Ingeniería de la Cinética Química*, ed. CECSA, 1986.
- 20.De Boer J.H. and Lippens B.C., *Journal of Catálisis*, 3, 38-43, (1964).

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA