

00521
52

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA



**“Estudio de la HDS del diesel en catalizadores CoMo
soportados en gama-alúmina modificada con boro”**

TESIS

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

RICARDO GARCÍA MASSO

MÉXICO, D.F.

2003



**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA**

A



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:

PROFESORES

Presidente
Vocal
Secretario
1er. Suplente
2do. Suplente

MANUEL FERNANDO RUBIO ARROYO.
ROGELIO CUEVAS GARCÍA.
MARIA RAFAELA GUTIERREZ LARA.
RODOLFO RUIZ TREJO.
TATIANA EUGENIEVNA KLIMOVA BERESTEVNA

Sitio donde se desarrollo el tema:
Unidad de investigación en catálisis (UNICAT)

Dirección:
L 225 Conjunto "E" Facultad de Química UNAM,
Ciudad universitaria CP 04510



M. en C. Rogelio Cuevas García



Ricardo García Masso

FIRMA: 
FECHA: 22/05/03
NOMBRE: Ricardo García Masso
Contenido de mi trabajo respectivo:
UNAM a difundir en formato electrónico a internet.
• Dirección General de Bibliotecas

A mi madre con el más inmenso cariño

Por sacrificar por mí todo cuánto tenía.

Por éste logro que es suyo.

Por haber hecho que vivir haya valido la pena.

Por enseñarme que no existen los límites.

Por prestarme el tiempo que le pertenecía.

Por su gran y valiosa amistad.

**Pero especialmente por haber llenado mi vida con sucesos
memorables que marcaron mi existencia para siempre...**

Agradecimientos:

A la Universidad Nacional Autónoma de México

Por el honor y orgullo de ser universitario y porque en ella viví los mejores momentos de mi vida.

A mi Asesor M en C Rogelio Cuevas García

Por haber confiado en mí y por todo el tiempo y paciencia que invirtió durante mi estancia en el laboratorio.

A la Unidad de Investigación en Catálisis (UNICAT)

Por todas las facilidades otorgadas durante el desarrollo de esta tesis.

Al proyecto FIES 98-13-II “Investigación Fundamental para la producción de crudo sintético por hidrotratamiento del crudo maya” del IMP

Por la facilitar las sustancias utilizadas para la realización el de esta tesis.

A mis grandes amigos Brizzio e Ivan

Por todas las anécdotas que inundan mi vida.

En especial a Irving y Jaime

Por el montaje de la obra: “Los Muppets contraatacan” (soundtrack incluido).

Las condiciones del pájaro solitario son cinco: La primera, que se va a lo más alto; la segunda que no sufre compañía aunque sea de su naturaleza; la tercera, que pone el pico al aire; la cuarta, que no tiene determinado color; la quinta que canta suavemente...

San Juan de la Cruz,
Dichos de luz y amor

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
GENERALIDADES.....	5
LA REGULACIÓN AMBIENTAL.....	5
EL DIESEL.....	9
<i>Evolución de la calidad del Diesel en México.....</i>	<i>10</i>
EL HIDROTRATAMIENTO.....	12
COMPUESTOS REFRACTARIOS DE AZUFRE.....	16
CATALIZADORES DE HIDROTRATAMIENTO.....	19
CARACTERÍSTICAS DE UN CATALIZADOR.....	20
<i>Actividad.....</i>	<i>20</i>
<i>Selectividad.....</i>	<i>21</i>
<i>Estabilidad.....</i>	<i>21</i>
ESTRUCTURA DE LOS CATALIZADORES.....	23
<i>El soporte.....</i>	<i>23</i>
<i>Metales Base.....</i>	<i>25</i>
<i>Metales Promotores.....</i>	<i>26</i>
LOS ÓXIDOS PRECURSORES.....	27
EL EFECTO DEL PROMOTOR.....	29
ACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	32
LA FASE "CO-MO-S".....	34
NUEVOS CATALIZADORES.....	36
EFECTO DEL BORO SOBRE LA ALUMINA.....	40
EFECTO DE LA ACIDEZ EN LOS CATALIZADORES DE HIDROTRATAMIENTO.....	42
DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	46
PREPARACIÓN DEL SOPORTE.....	46
IMPREGNACIÓN DEL METAL BASE.....	48
IMPREGNACIÓN DEL METAL PROMOTOR.....	48
ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR.....	51
ACTIVIDAD CATALÍTICA.....	52

CARACTERIZACIÓN	56
DETERMINACIÓN DEL ÁREA ESPECÍFICA	56
DISTRIBUCIÓN DEL DIÁMETRO DE PORO	58
QUIMISORCIÓN POR PULSOS DE NO	61
DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA DE NH ₃	64
 RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN	 67
DETERMINACIÓN DEL ÁREA ESPECÍFICA	67
DETERMINACIÓN DEL NÚMERO DE SITIOS ÁCIDOS	71
DETERMINACIÓN DEL NÚMERO DE SITIOS ACTIVOS	77
DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA	78
<i>Análisis de los compuestos de carbono</i>	<i>79</i>
<i>Análisis de los compuestos de azufre</i>	<i>82</i>
 CONCLUSIONES	 89
 APÉNDICE I	 91
CÁLCULOS NECESARIOS EN LA PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES	91
<i>Cálculo para determinar la carga de boro en el soporte</i>	<i>91</i>
<i>Cálculo para determinar la cantidad de MoO₃ en el catalizador</i>	<i>92</i>
<i>Cálculo para determinar la cantidad de Co impregnada en el catalizador</i>	<i>94</i>
 APÉNDICE II	 97
CÁLCULOS EMPLEADOS EN LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	97
<i>Cálculos necesarios en la determinación de sitios activos en los catalizadores CoMo/Al₂O₃</i>	<i>97</i>
<i>Cálculos necesarios en la determinación de sitios ácidos en los catalizadores CoMo/Al₂O₃</i>	<i>99</i>

APÉNDICE III	100
CÁLCULOS REALIZADOS EN LA DETERMINACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA EN LA REACCIÓN DE HDS.....	100
<i>Cálculos necesarios para determinar el flujo de alimentación en la reacción de HDS</i>	<i>100</i>
<i>Cálculos necesarios en la determinación de la actividad catalítica en la HDS del diesel</i>	<i>102</i>
APÉNDICE IV.....	103
DATOS OBTENIDOS MEDIANTE LAS TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	103
<i>Isotermas de adsorción-desorción de N₂.....</i>	<i>103</i>
<i>Datos relacionados a los termogramas de TPDA.....</i>	<i>105</i>
REFERENCIAS.....	107

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

En general, el petróleo contiene compuestos de azufre como lo son los sulfuros, disulfuros, mercaptanos y tiofenos y el petróleo que se extrae en nuestro país no es la excepción. Los catalizadores de hidrotratamiento, juegan un papel importante hoy en día en la industria de la refinación del petróleo, porque permiten eliminar los compuestos no deseables presentes en las diferentes corrientes empleadas en la formulación de productos finales, tales como la gasolina y el diesel. Así, con éste proceso se busca la obtención de combustibles limpios.

En el Valle de México, se consumen alrededor de 5 millones de litros de Diesel diariamente [1]; por lo que, junto con la gasolina, es uno de los productos de petróleo de mayor importancia. Es por ello que el establecimiento de un control adecuado en la cantidad de azufre contenida en dichos combustibles será una medida necesaria.

La regulación en materia de emisiones contaminantes y la calidad de los combustibles ha mostrado un rápido desarrollo hacia menores emisiones de azufre y combustibles más limpios que hace algunos años. De aquí viene la necesidad de desarrollar catalizadores que puedan llevar a cabo una hidrodesulfuración (HDS) más completa.

Esta necesidad se ha vuelto más urgente en vista de que las legislaciones ambientales se volverán cada vez más estrictas y que, debido al agotamiento gradual de las reservas de petróleo, la tendencia global es procesar crudos mas pesados con altos contenidos de azufre, como es el caso del crudo maya.

Muchos estudios han sido realizados con el fin de encontrar nuevos catalizadores que permitan mejorar la calidad de los productos refinados del petróleo. Algunos de estos estudios están referidos a la modificación de los soportes empleando aditivos, como el flúor, el fósforo o el boro.

En el trabajo realizado durante el servicio social encontramos mejoras en la conversión de compuestos de azufre presentes en el diesel al emplear en catalizadores CoMo/ Al_2O_3 que contenían 1% en peso de boro al añadirlo sobre la bohemita antes de su conversión a alúmina en lugar de hacerlo superficialmente sobre la alúmina ya preparada. Estos resultados sugieren una investigación más profunda sobre los efectos del boro en los catalizadores, específicamente en aquellos empleados en la hidrodesulfuración.

El presente trabajo será enfocado al estudio de la HDS del diesel empleando para ello catalizadores cobalto-molibdeno soportados en γ -alúmina, la cual ha sido modificada con boro antes de su preparación, es decir, añadiendo el boro sobre la bohemita. Con ello esperamos obtener mejoras importantes en la actividad de los catalizadores CoMo para llegar a una hidrodesulfuración más completa del diesel.

El estudio de estos catalizadores permitirá obtener altos niveles de conversión de los compuestos de azufre presentes en el diesel. Además se obtendrá una proyección real de estos resultados, pues se manejarán condiciones reales, así como una carga que contiene los compuestos refractarios representativos del diesel.

En el segundo capítulo presentamos los aspectos generales que justifican la importancia de este trabajo y brindan información fundamental sobre el tema de HDS, el diesel y sus características, el concepto de hidrotratamiento y sus reacciones principales, los compuestos refractarios del petróleo, las características que debe cumplir un soporte para catalizador y en especial los de hidrotratamiento. Asimismo, definimos lo que es un catalizador y como está compuesto; y presentamos algunas de las diferentes opciones disponibles para mejorar un catalizador.

En el tercer capítulo detallamos el procedimiento de preparación de los catalizadores estudiados en éste trabajo y el desarrollo experimental que se llevó a cabo en la activación y determinación catalítica de cada muestra.

Las técnicas de caracterización que fueron realizadas en éste caso de estudio se discuten en el capítulo 4 mientras que en el capítulo 5 presentaremos los resultados obtenidos de la caracterización y de la actividad catalítica, así como una discusión de los mismos con base en la información proporcionada por los experimentos.

Las conclusiones de éste trabajo experimental se presentan en el capítulo 6 y por último, toda la información sobre los cálculos necesarios para llevar a cabo este trabajo y la información obtenida de los experimentos que no haya sido presentada en los anteriores capítulos será incluida en los apéndices.

Capítulo 11

GENERALIDADES

PAGINACIÓN DISCONTINUA

GENERALIDADES

La regulación ambiental

En la actualidad, las grandes urbes presentan el grave problema de la contaminación. La calidad del aire urbano está directamente relacionada con la calidad de los combustibles utilizados. Por esta razón con frecuencia las oficinas gubernamentales reguladoras del medio ambiente utilizan como estrategia para mantener o mejorar la calidad del aire, fijar por ley las especificaciones de calidad mínima para los combustibles.

Ante la extensión y gravedad del problema de la presencia de contaminantes en los combustibles, han sido creadas y modificadas algunas legislaciones que establecen los límites máximos de agentes tóxicos permitidos en los combustibles, como punto de apoyo para la solución del problema. De esta manera, los estándares sobre calidad del aire se refieren a las concentraciones máximas de dióxido de azufre (SO_2), óxidos de nitrógeno (NO_x), material particulado, monóxido de carbono (CO) y ozono (O_3).

Históricamente la legislación en materia ambiental se inicia con las regulaciones sobre la calidad del agua para consumo humano y su nivel de tratamiento; se continuó con la regulación sobre disposición de residuos sólidos y peligrosos; a continuación, sobre el nivel de tratamiento de las aguas residuales domésticas e industriales.

La regulación sobre la emisión de gases de combustión de fuentes fijas y móviles constituye una de las últimas fronteras a nivel mundial y ha sido concebida con el propósito de forzar el desarrollo de procesos y nuevas tecnologías que sean capaces de cumplir los límites de emisión adoptados los cuales son progresivamente más estrictos.

Las modificaciones al Acta del Aire Limpio (CAA) aprobadas en 1990 por el Congreso Norteamericano y los límites máximos de contaminantes permitidos en los combustibles que fueron propuestos por el Consejo de Ministros del Ambiente de la Comunidad Europea (EC-CEM) hacen prever una drástica reducción de las cantidades máximas de estos contaminantes en gasolina, diesel y combustibles en general, en un corto plazo.

Los cambios en las especificaciones de contaminantes en combustibles de acuerdo al CAA, tal y como lo acordó la Agencia de Protección del Ambiente (EPA) norteamericana, se encuentran en la Tabla 1.

En Europa la principal preocupación esta relacionada con las cantidades de azufre presentes en los combustibles. El EC-CEM ha establecido que el máximo nivel permitido de azufre en el combustible debe ser de 500 partes por millón (ppm). Se está pensando reducirlo a 350 ppm en el diesel y a 200 ppm en la gasolina. Sin embargo, el Parlamento Europeo y el Technical Options Assessment Group (STOA), afirman que las especificaciones pueden ser más rigurosas que las propuestas por la Comisión.

Por ello aprobaron una nueva norma que señala que para el año 2000, el límite de azufre para la gasolina debe ser de 30 ppm y en el caso del diesel de 100 ppm (0.01 % en peso) [2]. Este último, para el año 2005 debe aún rebajarse a 50 ppm.

TÓXICO	AÑO		
	1990	1997	A partir de junio de 1997
Benceno (%v)	1,59	1,0	1,0
Aromáticos (%v)	32	28	25
Azufre (%p)	0,034	0,034	0,024
Metales	-	No metales	No metales

Tabla 1. Niveles máximos de los principales agentes tóxicos en combustibles de acuerdo al CAA

Un estudio reciente de Shell [3] predijo que reduciendo el contenido de azufre del combustible a 0.05 % en los demás países, se originará una reducción mundial de emisiones de partículas equivalente al 17% de las de emisiones de partículas que había en 1996.

La tendencia de las regulaciones ambientales es seguir reduciendo los límites establecidos, por lo que es urgente tomar medidas para enfrentar nuevas regulaciones antes de que éstas se pongan en vigencia.

Los límites máximos para el contenido de contaminantes en los combustibles, según la Comisión de la Comunidad Europea se muestran en la tabla 2.

COMBUSTIBLE	1971	1980	1990	2005
Gasolina	0,1	0,05	0,005	-
Diesel	0,3	0,05	0,01	0,005
Combustibles	0,3	0,2	-	-
Combustibles Pesados	4	1	0,25	-

Tabla 2. Límites máximos de azufre (%) para los países de la Comunidad Europea de acuerdo al EC-CEM.

Ante la realidad de las nuevas regulaciones la industria mexicana tendrá, al igual que los países industrializado, que tomar acciones para cumplir con los límites que se han establecido en el presente y aquellos que van a establecerse en un futuro cercano.

Necesariamente se tendrán que evaluar económicamente las alternativas disponibles:

- Cambio de combustibles hacia combustibles "limpios" como el gas natural,
- Uso de equipos de control de emisiones de SO_2 y
- Disponibilidad de combustibles líquidos desulfurados.

La justificación a la existencia de las especificaciones de calidad mínima para los combustibles es, en principio, responsabilidad de los productores, pues es más fácil atacar el problema de la presencia de contaminantes en la atmósfera desde su propio origen. Es decir, se busca aumentar la calidad del aire por la vía del mejoramiento de los combustibles.

La presencia de azufre es un problema reconocido tanto en el diesel como en la gasolina. En ambos combustibles, el azufre llega a la atmósfera cuando es emitido después de la combustión como óxidos de azufre (SO_2 y SO_3), los cuales se condensan en las emisiones de partículas y tienden a aumentar la masa del material particulado. La cantidad de azufre en el diesel varía, y esta regida por el contenido de azufre del petróleo crudo original y por la eficiencia del tratamiento aplicado para extraer el azufre (desulfuración).

Durante la combustión, los compuestos de azufre presentes en el combustible producen emisiones que pueden causar corrosión excesiva. Así mismo, el contenido de azufre puede también afectar las propiedades lubricantes del combustible.

El Diesel

En general, en cualquier actividad en donde se demande de una máquina de potencia eficiente, ahí encontraremos un motor diesel. Esto se debe a que es la máquina de combustión interna que aprovecha mejor la energía, así como la de mayor durabilidad y confiabilidad comparada con otras de su tipo. Sin embargo, el diesel contiene aproximadamente 20 veces más azufre que la gasolina, porque los compuestos de azufre están concentrados, por naturaleza, en los componentes mas pesados del petróleo crudo [4], así que resulta necesario realizar estudios acerca de como llevar a cabo la hidrodesulfuración del diesel de una manera efectiva y a su vez económica.

El combustible diesel es refinado del petróleo crudo. Su punto de ebullición (normalmente entre 250 y 390 °C) generalmente está en un intervalo comprendido entre el punto de ebullición de la gasolina y del petróleo pesado residual, lo cual lo define como un combustible destilado medio.

El diesel se compone de tres tipos de hidrocarburos: parafinas, cicloparafinas y aromáticos. Los tres grupos se identifican por sus distintas estructuras moleculares, las cuales conllevan a diferentes propiedades físicas y químicas y, por lo tanto, influyen en el proceso de combustión.

Se ha citado, que en los próximos 20 años los vehículos que usan diesel como combustible serán una alternativa para las ciudades densamente pobladas y con problemas en la calidad del aire [5]. De aquí que exista una gran necesidad de llevar a cabo estudios profundos sobre los métodos de obtener diesel de mejores características.

Evolución de la calidad del Diesel en México.

En México, el consumidor principal del diesel es el parque automotriz, que representa alrededor del 75% de la demanda y el resto, 25%, es empleado por otras actividades (agrícolas, industriales, etc.).

Hasta antes de 1986, existían en nuestro país dos calidades de diesel identificadas como 2-D y No. 1; sus características principales las diferenciaba su contenido de azufre.

Estos productos cumplían los requerimientos de los consumidores y su producción se lograba acorde con la tecnología e infraestructura disponible en la industria petrolera en esos años. Estos altos niveles de azufre son los causantes del deterioro de los motores por corrosión como resultado de los óxidos de azufre producidos en su combustión. Para compensar este efecto se formulaban aceites lubricantes que contenían en su preparación sustancias químicas que los neutralizaban, pero que implicaba el uso de niveles elevados de ellas para proteger efectivamente los motores.

Para coadyuvar a la reducción de las emisiones de bióxido de azufre a nivel nacional, a partir de 1986 se inició el proceso de sustitución del diesel nacional por diesel especial (al que se le identificó como diesel desulfurado); proceso que se concluyó en los primeros meses de 1993; esto es, a partir de 1994 para el parque automotriz sólo se comercializa en el país diesel desulfurado cuyo contenido máximo de azufre es 0.5% en peso [6].

Actualmente, el proceso más usado para el mejoramiento de la calidad del diesel en lo relativo a su contenido de azufre es el hidrotratamiento, al que se someten los gasóleos primarios, gasóleos de vacío y los productos de desintegración.

Debido a la importancia que tiene el diesel actualmente en las grandes ciudades y a la posibilidad de ser considerado en un futuro cercano como el combustible principal para el parque automotriz, se ha elegido el diesel como alimentación en las pruebas catalíticas que se llevarán a cabo en este trabajo, pues uno de los objetivos que esperamos alcanzar es la reducción de los compuestos de azufre por medio del uso de catalizadores mejorados.

El Hidrotratamiento

El hidrotratamiento (HDT) es uno de los procesos empleados para mejorar la calidad de los productos de la refinación del petróleo y eliminar las impurezas presentes en los cortes del petróleo. Este proceso ha venido aplicándose cada vez con más frecuencia debido a que el uso de petróleo pesado que contiene muchas impurezas se ha incrementado.

La tecnología de hidrotratamiento fue desarrollada en los años veinte en Alemania para hidrogenación de gas y sus derivados. Desde hace más de 50 años, se ha empleado para reducir el contenido de azufre en los combustibles a niveles requeridos por la legislación en vigor, y en este momento ha llegado a ser uno de los más importantes procesos catalíticos en la industria del petróleo en términos de consumo de catalizadores.

El HDT es empleado para estabilizar catalíticamente los productos del petróleo y/o eliminar los elementos inadmisibles en las materias primas o en los productos, haciéndolos reaccionar con hidrógeno. La estabilización implica la conversión de los hidrocarburos insaturados, tales como olefinas, a materias saturadas, tales como parafinas. Los elementos insaturados eliminados mediante el tratamiento con hidrógeno incluyen al azufre, el nitrógeno, el oxígeno, los haluros y trazas de metales.

El HDT se aplica a un amplio sector de materias primas que abarca desde las naftas al crudo reducido. Cuando el proceso se emplea específicamente para la reducción del azufre, se denomina normalmente hidrodesulfuración (HDS).

Aunque hay alrededor de 30 procesos comerciales de hidrotratamiento disponibles [7], la mayoría de ellos tienen esencialmente el mismo diagrama de flujo para una aplicación dada. La figura 1 muestra una unidad característica de hidrotratamiento y el proceso es el siguiente:

La alimentación se mezcla con gas rico en hidrógeno, antes o después del precalentamiento a la temperatura adecuada de entrada al reactor. La mayoría de las reacciones de hidrotratamiento se llevan a cabo por debajo de los 700 K (427 °C) para minimizar el craqueo y la alimentación se calienta generalmente a temperaturas entre 500 K (227 °C) y 700 K (427 °C). La alimentación combinada con el gas rico en hidrogeno entra en la parte superior del reactor de lecho fijo.

El hidrógeno, en presencia del catalizador de óxido metálico, reacciona con el corte de petróleo que se esta tratando para producir sulfuro de hidrógeno, amoníaco, hidrocarburos saturados y metales libres. Los metales permanecen en la superficie del catalizador, mientras que los otros productos abandonan el reactor con la corriente hidrogeno-gasóleo. El efluente del reactor se enfría antes de entrar en el separador.

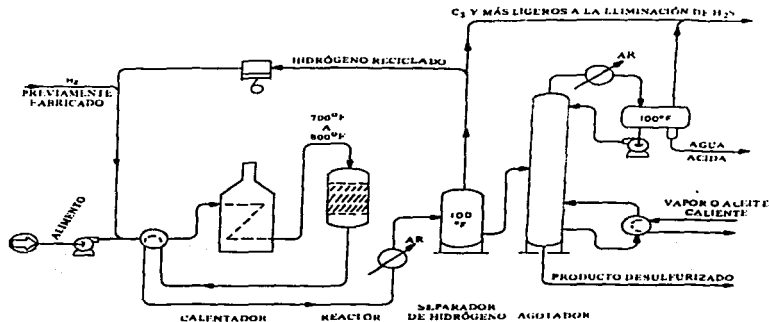


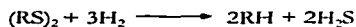
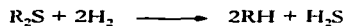
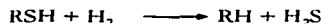
Figura 1.- Diagrama de Hidrodesulfuración Catalítica.

El corte resultante se agota de cualquier H_2S remanente y de las colas ligeras en la columna de agotamiento. Luego el gas se trata para eliminar el H_2S y se recicla al reactor.

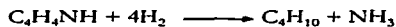
Aunque la reacción principal del hidrotratamiento es la desulfuración, pueden tener lugar muchas otras reacciones, de las cuales las más características se muestran en la tabla 3.

Desulfuración

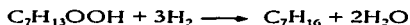
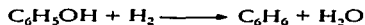
- a) mercaptanos
- b) Sulfuros
- c) Disulfuros
- d) Tiofenos

**Desnitrogenación**

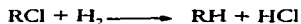
- a) Pirrol
- b) Piridina

**Desoxigenación**

- a) Fenol
- b) Peróxidos

**Deshalogenación**

- a) Cloruros

**Hidrogenación**

- a) Pentano:

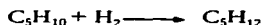
**Craqueo con Hidrógeno:**

Tabla 3.- Reacciones principales en el hidrotratamiento del petróleo

Compuestos refractarios de azufre.

Debido a sus características, entre los componentes del gasóleo queda una gran cantidad de compuestos de azufre. Entre ellos, los compuestos aromáticos de azufre con grupos alquilo insertados a la estructura del anillo son los más difíciles de desulfurar y, por lo tanto se les conoce como compuestos refractarios a la desulfuración. Cuando se quiere llevar el contenido de azufre en el diesel a niveles menores de 1000 ppm, dichos compuestos se subsisten en cantidades considerables.

La dificultad de las reacciones que comprende el HDT está relacionada con el carácter refractario de las moléculas presentes. Moléculas complejas son más refractarias y por lo tanto menos reactivas [8, 9].

El 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) es un claro ejemplo de este tipo de compuestos. Los niveles de desulfuración que se alcanzan con muchos de los catalizadores actuales son comúnmente bajos para este compuesto, comparados con los niveles que se tienen con aquellos compuestos de azufre mas "ligeros", como lo son el tiofeno y el dibenzotiofeno [10]. La reactividad del 4,6-DMDBT es de 10 a 15 veces menor que la del dibenzotiofeno (DBT) [11, 12].

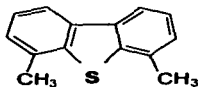


Figura 2.- 4,6-dimetildibenzotiofeno

De acuerdo con la literatura, la causa de que los compuestos refractarios presenten dificultad en su conversión se debe en gran parte a dificultades de índole estérico [13].

En la figura 2 se presenta el 4,6-DMDBT. Como puede verse, los grupos metilo se encuentran a los lados del azufre, impidiendo al acceso al sitio activo.

La distribución típica de productos de la HDS del DBT y del 4,6-DMDBT sobre catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ muestran que la reacción tiene como productos esencialmente dos tipos de familias: los compuestos del tipo bifenilo y los compuestos de tipo dibenzotiofeno [14, 15, 16, 17].

Debido al carácter urgente que presenta la eliminación del azufre en los combustibles y a la difícil conversión de los compuestos refractarios, actualmente se está llevando a cabo un gran esfuerzo para desarrollar catalizadores particularmente activos con los compuestos refractarios de azufre. Una alternativa que se presenta son los catalizadores de HDT basados en molibdeno y que contienen cobalto como metal promotor y además, como se mostrará más adelante, que posean carácter ácido.

En la figura 3 se muestra el esquema de reacción de HDS para el 4,6-DMDBT sobre catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

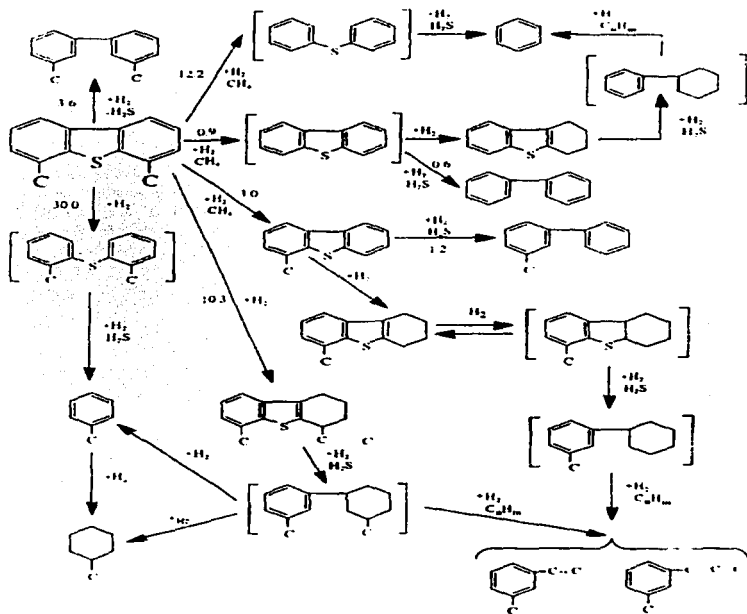


Figura 3.- Esquema de reacción del 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) en presencia de catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (360 °C, 5.4 MPa) [18].

Catalizadores de Hidrotratamiento

Un catalizador es una sustancia que, sin estar permanentemente involucrada en una reacción, incrementa la rapidez con la que una transformación química se aproxima al equilibrio. Esta sustancia altera químicamente el mecanismo de reacción así como la cinética de la reacción. W. Ostwald fue el primero en señalar que la presencia de un catalizador en el sistema de reacción se limita a modificar la rapidez de la transformación, sin considerarse como reactivo ni producto en la reacción.

Una reacción puede llevarse a cabo en una o más etapas en las cuales participan las moléculas de los reactivos. En general existirá una etapa más lenta que las otras y ésta será la que determine la rapidez global de transformación. Catalizar una reacción implica reemplazar este paso por otro más rápido que se llevará a cabo sólo en presencia del catalizador. Esto significa que la intervención del catalizador abre una nueva ruta a la reacción, compuesta de reacciones elementales con energía de activación menor.

Los catalizadores de hidrotratamiento juegan un papel importante hoy en día en la industria de la refinación del petróleo, porque permiten eliminar compuestos no deseables como el azufre, el nitrógeno y los hidrocarburos aromáticos presentes en las diferentes corrientes empleadas en la formulación de productos finales, tales como la gasolina y el diesel. Así, de esta manera, se logra la obtención de combustibles limpios o bien, de cargas a procesos posteriores evitando el envenenamiento de los catalizadores usados.

Características de un catalizador

Los criterios para que un catalizador trabaje adecuadamente involucran su actividad catalítica, su selectividad y su estabilidad

Actividad

La *actividad* se define como la rapidez de reacción en moles transformados por segundo y por gramo de catalizador. En el caso de algunos catalizadores se prefiere dar esta rapidez corregida por el área del catalizador o mejor aún normalizada por el número de átomos de catalizador que están en contacto con la reacción (*turnover number o rapidez de reacción intrínseca*). Esta última expresión de la velocidad ha sido muy útil para establecer una clasificación de las reacciones catalíticas:

- Reacciones "fáciles" o insensibles a la estructura y
- Reacciones "exigentes" o sensibles a la estructura.

En el primer tipo de reacciones la rapidez depende tan sólo del número total de átomos de catalizador en contacto con el fluido, mientras que en el segundo caso depende de sólo algún tipo de átomo en particular, como por ejemplo átomos en las esquinas de los cristales de catalizador, un arreglo geométrico de átomos (dos o tres), etcétera.

En este tipo de expresión de la rapidez, la determinación del número de átomos superficiales de catalizador es la etapa crítica. En compuestos catalíticos tales como los sulfuros metálicos, éste número es relativamente fácil de evaluar a partir de la quimisorción de gases como el óxido nítrico (NO).

Selectividad

La *selectividad* de un catalizador está relacionada con el efecto orientador de la reacción en una dirección preferente. Esta cualidad se debe a que el catalizador abre nuevos caminos de reacción con menor energía de activación, los cuales desembocan en una mayor cantidad del producto o en nuevos productos. Un catalizador es más selectivo mientras da mayor cantidad del producto deseado. La selectividad se puede definir como la cantidad de producto constituido en función de la rapidez total de formación de productos.

Estabilidad

La estabilidad de un catalizador es la variable final a optimizar en su aplicación industrial y la que se relaciona directamente con la vida útil del catalizador, pues entre mayor estabilidad tenga éste, será activo durante más tiempo. La vida de operación de un catalizador debe ser evaluada en función de la cantidad de productos formados, de manera que en el mínimo de tiempo debe permitir amortizar el costo del catalizador y la operación del proceso.

Junto con el azufre y el nitrógeno, el coque y los metales conforman uno de los mayores problemas en el refinamiento del petróleo. El azufre y el nitrógeno (como H_2S y NH_3 , respectivamente) pueden ser removidos de las alimentaciones usando el hidrotratamiento. Sin embargo los restos de coque y los metales pueden desactivar los catalizadores.

La principal causa de desactivación de los catalizadores es el bloqueo de los poros ocasionado por la deposición de sulfuros metálicos (principalmente Ni y V) y por la formación de coque por los asfaltenos, compuestos nitrogenados y compuestos aromáticos. Además, las altas temperaturas empleadas en los procesos para la desulfuración de los compuestos más difíciles de remover aceleran la desactivación.

La desactivación de los catalizadores puede ser reducida de varias formas:

- Incrementando la presión del hidrógeno, lo cual disminuirá la formación de coque
- Suprimiendo la deposición de contaminantes metálicos, usando para ello un reactor que contenga catalizadores económicos en donde se puedan remover pequeñas cantidades de compuestos de azufre y metales en forma de compuestos organometálicos.
- Usando soportes con poros más grandes, con la finalidad de disminuir el bloqueo causado por sulfuros metálicos.
- Desarrollando nuevos catalizadores que sean mas estables y menos costosos que los catalizadores convencionales.

Estructura de los Catalizadores

Los catalizadores, en general, presentan tres constituyentes: el soporte, el metal base y el metal promotor.

El soporte

El *soporte* es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa y el que permite optimizar sus propiedades catalíticas. Dicho soporte debe presentar un área específica elevada y por lo tanto es poroso. Los soportes pueden ser amorfos (SiO_2 , carbón), o cristalinos, como las zeolitas o la alúmina.

Por mucho tiempo se consideró que las funciones del soporte eran sólo las de incrementar el área activa; mantener los cristales de la fase activa lo suficientemente separados para evitar la sinterización y así aumentar la vida útil del catalizador, etc. Sin embargo, en muchos casos el soporte del catalizador puede contribuir a la actividad catalítica modificando la estructura cristalina de los metales que en él son soportados [19].

La gama-alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) es uno de los soportes más ampliamente utilizados debido a su gran área específica y sus propiedades mecánicas.

La $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es una de las alúminas de transición, las cuales son sólidos metaestables compuestos de hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) que, al ser expuesto a temperaturas de cientos de grados Celsius, se descompone en óxido de aluminio (Al_2O_3) con un área específica muy grande.



Figura 4.- Aspecto físico de soportes para catalizadores

La bohemita (hidróxido de aluminio, $\gamma\text{-AlOOH}$) es el principal material precursor para fabricar $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, la cual es empleada como soporte para catalizadores debido a su gran área específica y a sus propiedades mecánicas.

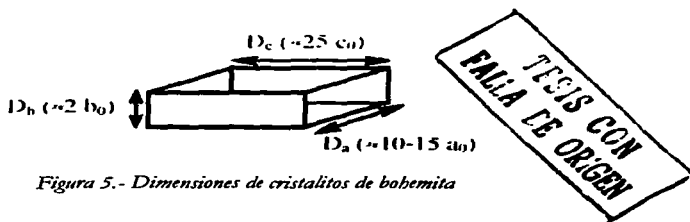
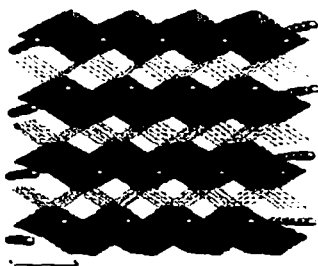


Figura 5.- Dimensiones de cristallitos de bohemita

La bohemita, al ser calentada, se transforma en diversas fases de transición que incluyen γ -, δ -, θ - Al_2O_3 , hasta llegar al compuesto termodinámicamente más estable, que es α - Al_2O_3 (Corindón). Entre cada una de estas fases existe un rearrreglo cristalino.



TESIS CCN
FALLA DE ORIGEN

Figura 6.- Estructura cristalina de la bohemita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) [20].

Metales Base

Los metales tienen la propiedad de adsorber algunos gases, y esta propiedad los hace de suma importancia en el área de catálisis. Los metales más usados como base para los catalizadores de hidrotratamiento son el Molibdeno (Mo) y el Tungsteno (W). Estos metales pertenecen al grupo VI A de la tabla periódica al igual que el cromo (Cr).

El Mo y el W presentan numerosos estados de oxidación con una amplia variedad de estereoquímicas, pudiéndose afirmar que sus propiedades químicas se encuentran dentro de las más complicadas dentro de los elementos de transición. Para éste caso de trabajo, se utilizó el Mo como metal base.

Metales Promotores

El *promotor* es aquella sustancia que incorporada a la fase activa o al soporte en pequeñas proporciones, permite mejorar las características de un catalizador en cualquiera de sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad. Se conocen dos tipos de promotores: *texturales* los que contribuyen a dar mayor estabilidad a la fase activa, y *electrónicos*, los que aumentan la actividad. Metales ampliamente utilizados como promotores en catalizadores son del grupo VIII (Fe, Co, Ni, Pt, Pd, Rh) y el cobre en el grupo IV. En este trabajo se ha utilizado el Co como metal promotor.

Los óxidos precursores

A fin de entender mejor la naturaleza de los catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y sus sitios activos, es necesario explicar la estructura de su óxido precursor: el $\text{CoO-MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Después de la preparación del catalizador a las fases oxidadas presentes se les conoce como óxidos precursores. La estructura del óxido precursor depende en gran medida de la cantidad presente del metal, así como de las condiciones de preparación. Se ha estimado que al depositar una cantidad de 12 % en peso de MoO_3 sobre la alúmina, el Mo está presente en la superficie del soporte como una monocapa. Agregando cantidades mayores, el Mo aparece formando un octaedro rodeado por átomos de oxígeno. Aquí también es formada una monocapa, pero el MoO_3 constituye una estructura polimérica. A continuación se muestran las estructuras propuestas para el MoO_3 :

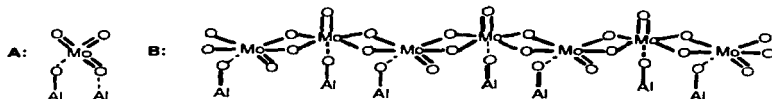


Figura 7.- Representación esquemática de A: Tetraedro formado por MoO_3 , en la superficie de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; B: Estructura polimérica de MoO_3 .

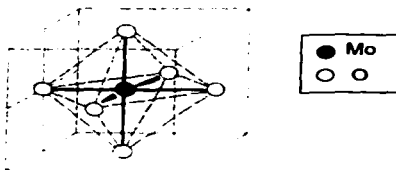


Figura 8.- Estructura octaédrica con el átomo de Mo en el centro de la estructura, rodeado por átomos de O

La forma activa de éste tipo de catalizadores es aquella en la cual los metales se encuentran en forma de sulfuros, por lo que es necesario someterlos a un proceso de activación. Detallaremos éste proceso más adelante, en éste capítulo.

La fase activa consiste en pequeñas agrupaciones de MoS_2 o WS_2 . Se ha estimado que el tamaño de estos cristalitas es de alrededor de 60 Å. Por otra parte, el sitio activo se identifica con el Mo (o W) que en la superficie de los cristalitas de sulfuro tiene al menos una vacante electrónica, la cual permite a una molécula reactante unirse químicamente al catión Mo (o W), esto puede representarse en la figura 9.

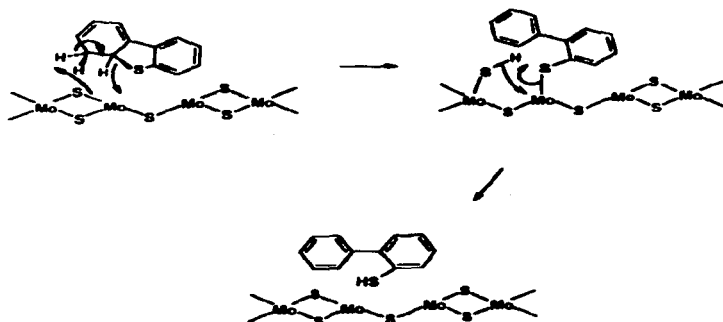


Figura 9.- Mecanismo del enlace C-S en la desulfuración sobre el MoS₂ [21]

El efecto del promotor

Diferentes teorías han sido propuestas para explicar el efecto promotor del Co. Los estudios realizados al respecto indican en este tipo de promoción la idea de “contacto sinérgico” en el cual los metales “trabajan juntos o cooperan”. Chianelli [22] encontró una relación entre las actividades de estos “pares sinérgicos” y las tendencias periódicas examinando los calores promedio de formación de estos pares.

La presencia de un segundo metal en el catalizador puede hacer que la actividad se incremente en gran medida. Esto ocurre con el Mo y W al añadirles Cobalto (Co) o Níquel (Ni). La asociación de los sulfuros en los catalizadores de hidrotratamiento aumenta la actividad catalítica con respecto a la suma de las actividades de los sulfuros individuales [23], éste efecto se denomina “sinergia catalítica”.

Para explicar el fenómeno de sinergia es necesaria una investigación profunda de los cambios que una fase activa adicional induce en la estructura de la superficie de otra fase activa, y la influencia mutua de los sulfuros sobre la coordinación de los metales en la superficie, entre otros aspectos. La cooperación entre dos fases sulfuradas diferentes ha sido demostrada con sulfuros Mo(W) y sulfuros de cobalto, níquel ó hierro. Por ejemplo, la figura 10 ilustra el efecto de sinergia en la HDS de tiofeno y HYD de ciclohexeno con mezclas de Co_9S_8 soportado sobre carbón y MoS_2 soportado sobre alúmina [24].

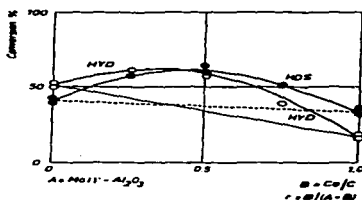


Figura 10. Sinergia entre mezclas mecánicas de $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{C}$ y $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, a 573K y presión total de 3 MPa.

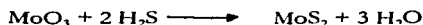
El efecto promotor del Co y del Ni en la actividad del Mo/Al₂O₃ ha sido estudiado usando dibenzotiofeno (DBT) y 4,6-dibenzotiofeno (4,6-DBT) como reactivos. Por sus características como promotor, el Co es usado para eliminar azufre; mientras que el níquel favorece la reducción del nitrógeno y presenta una eliminación moderada de azufre. En estudios recientes y basándose en cálculos teóricos, se ha llegado a la conclusión que tanto el Co como el Ni podrían donar electrones al Mo, con lo cual se incrementa la actividad en la HDS [25]. Como se ha señalado anteriormente, se ha empleado Co como metal promotor en éste caso de trabajo.

El incremento en la actividad de HDS producido por los promotores es un aspecto muy complejo y el rol del promotor sigue siendo, hasta ahora, motivo de intensos debates. Por eso se están realizando numerosas investigaciones con el propósito de estudiar las estructuras de los catalizadores. Pensando acerca del efecto del promotor en la estructura del catalizador es necesario saber como su presencia afecta la naturaleza del catalizador y/o el número de sitios activos presentes en el mismo; pero como ya se indicó, todavía se sigue discutiendo al respecto.

Activación de los catalizadores

Por razones económicas y de almacenamiento, los catalizadores de hidrodesulfuración se manejan como óxidos. Pero como ya se señaló líneas arriba, la forma activa de estos catalizadores es aquella en la que los metales se encuentran como sulfuros. Entonces se hace necesaria la reducción-sulfuración de las formas oxidadas, antes de evaluarlas catalíticamente.

La reacción de sulfuración o activación global que ocurre, puede escribirse de la siguiente manera:



En esta reacción pueden observarse dos procesos:

- a) La reducción de Mo, el cual pasa de un estado de oxidación Mo (VI) a Mo (IV).
- b) El MoO_3 cambia de estructura física, al convertirse en MoS_2

En detalle, durante la etapa inicial de la activación del catalizador, el oxígeno es remplazado por un átomo de azufre. La adsorción de H_2S y la producción simultánea de H_2O ocurre a bajas temperaturas (entre 300 y 400K):



En este intervalo de temperatura no hay consumo de H_2 , y podemos decir que sólo ocurre un intercambio $O \rightleftharpoons S$ en el ión Mo^{6+} . A temperaturas más altas ocurre una reducción del Mo a su valencia $4+$ con un consumo de H_2 y un reacomodo molecular.

Respecto a nuestro promotor (Co), en la fase oxidada está presente en varias especies, dependiendo de las condiciones de preparación y el tipo de soporte. Una fracción del cobalto se encuentra en la red de la alúmina y otra fracción está unida al Mo de alguna forma u otra. A ésta última especie comúnmente se le llama fase "Co-Mo-S".

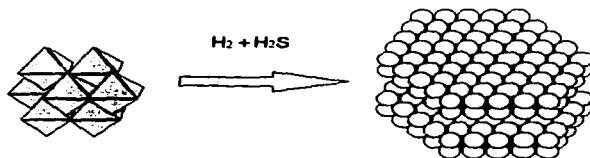


Figura 11.- Reorganización molecular en la sulfuración de los catalizadores $CoMo/Al_2O_3$.

Con altas cargas de Co se forma una fase de sulfuro de cobalto (Co_9S_8) en la superficie del soporte, como puede verse en la figura 13, junto con las diferentes fases de Co.

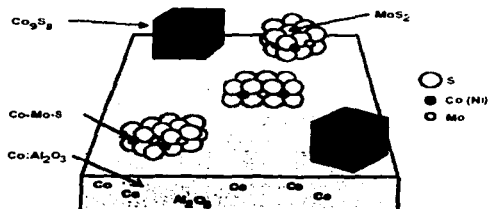


Figura 12.- Distintas fases de Co presentes en los catalizadores CoMo/Al₂O₃ sulfurados.

La fase "Co-Mo-S"

Una idea ampliamente aceptada es que el aumento en la actividad de los catalizadores para la HDS está asociada a la presencia de las estructuras llamadas "Co-Mo-S", con átomos promotores de Co, localizados en algún lugar de los bordes.

El cobalto se sitúa en las esquinas y los bordes del MoS₂, en el mismo plano que los átomos de Mo de los sitios que se encuentran en los extremos. La estructura propuesta para la fase Co-Mo-S es la que se muestra en las figuras 13 y 14 [26].

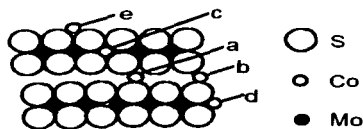


Figura 13.- Representación esquemática del MoS_2 con las diferentes localizaciones del Co propuestas; a) intercalación; b) pseudo-intercalación c) sustitución; d) sustitución externa; e) posición de plano basal.

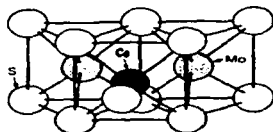


Figura 14.- Estructura esquemática propuesta de un cristalito de la fase Co-Mo-S

Nuevos Catalizadores

En los últimos años se ha presentado un aumento sustancial de la investigación básica en HD'I' en aspectos como: la textura del catalizador, nuevos soportes, modificadores, nuevas fases activas y la existencia de diferentes sitios activos [27].

El desarrollo de nuevos catalizadores de gran actividad para conseguir bajos niveles de azufre presenta un reto interesante para la investigación en la industria. Es por ello que, para un adecuado tratamiento de crudos pesados (tipo Maya), será necesario optimizar el diseño de los catalizadores involucrados, así como una extensa investigación sobre los aditivos empleados para mejorar su actividad catalítica, pues a pesar de los grandes avances obtenidos con las modificaciones realizadas a los catalizadores convencionales, estos no son lo suficientemente activos y selectivos para enfrentar las futuras exigencias que se imponen a los combustibles en cuanto a contenido de aromáticos y de azufre se refiere.

Para cumplir con los requerimientos en el futuro, se necesitará una nueva generación de catalizadores los cuales deben presentar una mayor actividad, mayor selectividad hacia los productos descados y mayor resistencia al envenenamiento, esta última debido al deterioro en la calidad de los crudos que alimentan la industria del petróleo.

Dentro de las posibilidades consideradas para lograr obtener catalizadores más activos y selectivos a las reacciones de HDT, las principales consideraciones están enfocadas hacia:

Modificación de la fase activa con aditivos. Numerosos modificadores han sido estudiados y se le ha dado una atención especial a la influencia del fósforo en catalizadores NiMo. También se han investigado modificadores de acidez tales como el fluoruro. En estudios recientes se han investigado el titanio y el circonio, los cuales actúan sobre la dispersión de las especies activas [28] y sobre la fuerza con la cual los cristales de la fase activa se ligan a la superficie del soporte. Como ejemplos de modificadores de catalizadores se tienen: flúor, boro, fósforo, titania y circonio, que actúan simultáneamente sobre las interacciones entre la solución de impregnación y el soporte, sobre la dispersión de las especies activas y la fuerza con la que los cristales de la fase activa se ligan a la superficie de los soportes.

Uso de metales nobles. El uso de metales nobles o combinaciones de tales metales está basada en los resultados publicados por Pecoraro y Chianelli [29], quienes observaron que el efecto primario en la HDS de dibenzotiofeno (DBT) está relacionado con la posición que el metal ocupa en la tabla periódica y que los sulfuros de muchos de ellos tienen una actividad más grande que la del sulfuro de Mo. Resultados comparables de incremento de actividad fueron observados por Ledoux [30] para sulfuros de metales de transición soportados sobre carbón en la HDS de tiofeno.

Modificación o cambio del soporte. La modificación o reemplazo del soporte de alúmina persigue diferentes objetivos como: mejorar la dispersión de la fase activa, modificar la reducibilidad del óxido precursor, incrementar el contenido de Co(Ni) útil del catalizador y reducir la desactivación por la formación de coque. Entre otros soportes se destacan el carbón, soportes basados en óxidos de titanio y de circonio, sílice alúmina, zeolitas y arcillas.

Existen ventajas y desventajas que considerar en cada uno de los métodos mencionados. El uso de metales nobles, por ejemplo, proporciona una mayor actividad que la obtenida por el Molibdeno lo que, sin lugar a dudas, representa una gran ventaja. Sin embargo, el uso de dichos metales supone un costo mucho mayor y la necesidad de implementar equipo adicional para la recuperación de los metales una vez que el catalizador se ha desactivado, lo que hace de esta alternativa un recurso poco viable.

Se han hecho numerosos estudios experimentales referentes a la modificación de la fase activa con aditivos para alterar la interacción existente entre la fase activa y los soportes metálicos de los catalizadores, sin embargo, la presencia del modificador puede afectar a la actividad catalítica porque produce cambios en las propiedades de la superficie del soporte en donde, a fin de cuentas, se fijan los óxidos de Mo y Co.

La opción de modificar el soporte presenta, entre otras, las ventajas que a continuación mencionamos:

- Es considerablemente más económico, ya que esta modificación no supone un cambio en la metodología actual de fabricación de catalizadores sólo es necesario adicionar un paso en el proceso, sin alterar en gran medida el costo de la preparación del catalizador.
- Los catalizadores modificados de esta manera son de fácil implementación en la industria, ya que las condiciones de operación serían idénticas a las que se manejan con los catalizadores existentes.
- No es necesaria la implementación de nuevo equipo en el proceso de HDS, si no que aprovecha los reactores existentes por lo que es posible hacer uso de la tecnología que existe actualmente para la HDS con los catalizadores comunes de CoMo sin necesidad de hacer modificaciones en la misma.

Dadas estas ventajas, hemos encaminado nuestro trabajo a la modificación de la alumina empleada como soporte para catalizadores CoMo, por medio de la adición de boro a la red del soporte, pues es un método que puede ayudar a satisfacer la necesidad de combustibles más limpios y que cumplan con las características requeridas por las normativas vigentes y futuras, y que además es económicamente viable y de fácil implementación en la industria petrolera en un futuro cercano.

Efecto del boro sobre la alumina

La alúmina ha tenido un papel importante en la catálisis heterogénea, tanto como catalizador y como soporte [31]. Su acidez se ve incrementada usualmente por medio de una modificación en su superficie con la adición de óxidos, ácidos minerales [32] y átomos de halógenos [33].

Los catalizadores ácidos son particularmente importantes en un gran número de reacciones catalíticas industriales como el reformado catalítico, el craqueo, la isomerización y la alquilación [34]. La acidez superficial de las alúminas y alúminas boradas es lo que determina su actividad y tiempo de vida en las reacciones. Se ha encontrado que la adición de boro a la red de alúmina otorga a ésta propiedades de acidez. Estudios espectroscópicos han sido realizados por algunos grupos de investigadores[35, 36, 37] para determinar la estructura y acidez superficial de la alúmina borada, estudiando muestras que van desde 2 a 40 % en peso de boro.

La acidez de la alúmina borada en otros trabajos ha sido evaluada por 3 métodos distintos:

- 1) Desorción a Temperatura Programada de amoniaco [38,39] (TPD, por sus siglas en inglés)
- 2) comparación de perfiles de TPD para 2,6-dimetilpiridina y piridina [40], y
- 3) espectroscopia de rayos infrarrojos de adsorción de piridina [41].

Algunos trabajos más han sido realizados para cuantificar el número de sitios ácidos [42].

En dichas investigaciones se ha encontrado que el boro en el soporte se encuentra principalmente en forma de especies BO_4 y $-\text{BO}_3$. Además, se determinó que los sitios borados en la alúmina presentan acidez de Lewis y que la adición de boro a la alúmina incrementa el número de sitios ácidos de fuerza media. Así mismo, se ha asociado el aumento del número de sitios ácidos con un incremento en la actividad de reacciones de hidrogenación y deshidrogenación, así como en reacciones de isomerización [43].

También se ha encontrado que la presencia de boro en la alumina retarda el cambio de fase de la γ -alumina hacia la α -alumina, con lo que se evita la disminución excesiva del área específica durante la calcinación [44].

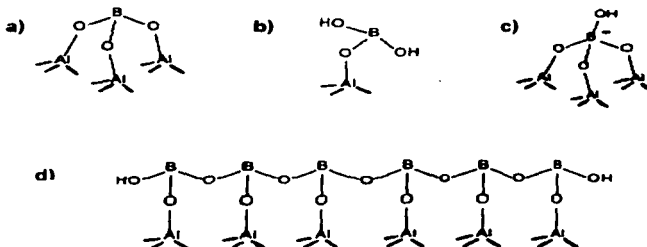


Figura 15.- Estructura esquemática de las especies de boro presentes en la alúmina borada. a) y b) estructura trigonal; c) estructura tetraédrica; d) estructura polimérica [45].

Se ha sugerido que el boro reacciona con la alumina mediante enlaces Al-O-B-O-Al, lo que se forman centros de acidez fuerte [46].

Efecto de la acidez en los catalizadores de Hidrotratamiento.

La acidez es uno de los varios parámetros importantes en este tipo de catalizadores, por lo que ha sido tema de estudio de varios investigadores. Li y cols [47] estudiaron la HDS de gasoil sobre un catalizador CoMo soportados en alúmina-aluminato de boro. Encontraron una correlación entre la acidez superficial y la actividad que sugiere que el boro presenta un efecto benéfico al aumentar la dispersión de la fase activa y la acidez superficial.

Ramírez y cols [48] analizaron catalizadores CoMo/alúmina borada con distintos contenidos de boro. Encontraron un incremento en la actividad de HDS del tiofeno, resultado de una mayor interacción Co-Mo en la fase activa debido a la adición de boro.

Además, se ha probado que los iones borato brindan un incremento en la actividad de catalizadores CoMo/ Al_2O_3 en la reacción de HDS e hidrodesmetalización de residuos del petróleo pesado. Un efecto similar de borato fue observado para catalizadores NiMo/ Al_2O_3 en reacciones de HDS. También se ha observado un incremento en la actividad de C-S hidrogenólisis en compuestos heterocíclicos sobre catalizadores NiMo/ Al_2O_3 modificados con borato.

Por otro lado, L. Chen y W. Kang [49] probaron que los iones borato incrementan la actividad de los catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en la reacción de HDS de residuos pesados de petróleo, lo que se ha asociado a un aumento de la dispersión de la fase activa.

En trabajos anteriores se realizaron estudios de catalizadores CoMo soportados en alumina borada, en donde se elaboró y caracterizó una serie de catalizadores por vía de determinación del área específica y acidez por titulación potenciométrica [50]; donde se encontró que la adición de boro a los catalizadores $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ otorgaba a éstos un aumento en la fuerza de acidez, que el número total de sitios activos disminuía en contenidos de boro menores al 1.5% y a porcentajes mayores a éste aumentaban [51]. Además se encontró que el área específica de los catalizadores disminuía al agregar boro debido, probablemente, a que el tamaño de poro aumentaba.

Este trabajo se llevará a cabo bajo la hipótesis de que al aumentar la acidez de los catalizadores se favorecerán nuevas rutas en el esquema de reacción de los compuestos de azufre, principalmente de los compuestos refractarios, con lo que se facilitará la remoción de azufre en el diesel. Esto debido a que al cambiar la posición del grupo metilo (en el caso del 4,6-DMDBT, por ejemplo), disminuye el efecto estérico presente en este tipo de moléculas, dejando el camino libre para llegar al sitio activo (figura 16) [52].

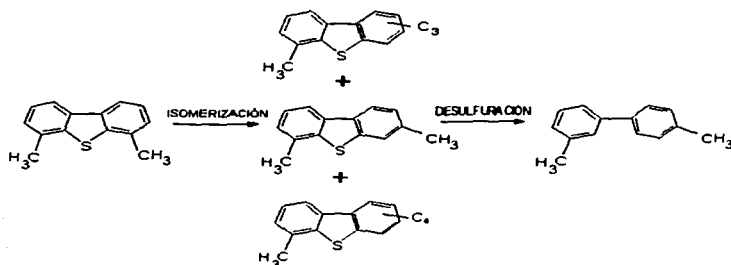


Figura 16.- Ruta de HDS del 4,6-DMDBT con isomerización

Una de las posibilidades para facilitar esta ruta es, como se ha visto líneas arriba, el uso de catalizadores con carácter ácido en el soporte. En éste caso de estudio emplearemos catalizadores CoMo soportados en alumina borada y llevaremos a cabo una variación en el proceso de preparación de alumina borada en la cual se deposita el boro en la superficie del soporte [53, 54, 55]. La modificación consistirá en impregnar átomos de boro en la bohemita antes de su calcinación, con lo que se buscará introducir los átomos directamente en la red de alumina, en lugar de hacerlo superficialmente.

Por tanto, el objetivo de este estudio será sintetizar y evaluar catalizadores CoMo soportados en alumina borada, con lo que esperamos favorecer la ruta de isomerización y, con ello, aumentar los niveles de conversión de compuestos de azufre presentes en el diesel mexicano.

A fin de cumplir este objetivo, se llevará a cabo la siguiente metodología:

- Optimizar la carga de boro en el catalizador mediante la incorporación de átomos de boro en la red del soporte en lugar de hacerlo superficialmente.
- Preparar una serie de catalizadores de Cobalto Molibdeno (CoMo) soportados en γ - alumina modificada con distintas cargas de ácido bórico (0.0, 1.0, 2.0 y 4.0 % en peso).
- Realizar la caracterización de los catalizadores así preparados por medio de las técnicas de TPD de NH_3 , adsorción de N_2 y quimisorción de NO .
- Determinar la actividad catalítica de los catalizadores preparados, llevando a cabo la Hidrodesulfuración de diesel desulfurado, el cual contiene principalmente los compuestos refractarios representativos del diesel.

Capítulo III

**DESARROLLO
EXPERIMENTAL**

DESARROLLO EXPERIMENTAL.

El procedimiento de preparación de un catalizador es de suma importancia, pues el método de impregnación empleado, la velocidad de calentamiento en la calcinación, en la activación y en la evaluación catalítica, así como el correcto manejo del equipo y las materias primas, son factores determinantes en el desempeño de un catalizador.

En este capítulo se detallará la técnica de preparación de la alúmina borada y los catalizadores que en ella serán soportados. También se presentará el procedimiento de activación y evaluación de dichos catalizadores, así como la descripción de las técnicas de caracterización empleadas en este trabajo.

Preparación del soporte

Bohemita (Catapal B, $v_p = 0.8 \text{ ml/g}$) fue impregnada con una solución de ácido bórico (Q.P) en metanol, por medio de la técnica de impregnación a humedad incipiente, debido a que esta técnica proporciona un mayor control sobre la cantidad de soluto depositada.

Se empleó una jeringa de impregnación (Agilent) con capacidad de 1 ml, con 0.01 ml como graduación mínima, impregnando el volumen total de poro del soporte. Se prepararon cuatro soluciones distintas con la concentración adecuada para obtener bohemita con, con 0, 1, 2, y 4 % en peso de boro. El método se detalla a continuación.

El volumen de poro del soporte es de 0.8 ml/g, por lo que, para impregnar a humedad incipiente 6 g de soporte, serán necesario impregnar con 4.8 ml de solución. Se pesan en la balanza analítica 6 g de bohemita. Se determina la cantidad necesaria de H_2BO_3 para tener el porcentaje de boro requerido para cada muestra y se pesa en la balanza analítica. Se disuelve el H_2BO_3 en metanol y se afora en un matraz de 5 ml. Usando la jeringa de impregnación se deposita, gota a gota, la solución en la superficie del soporte, procurando que el mojado sea uniforme. Una vez impregnado el soporte se deja madurando a temperatura ambiente por 2 horas. Esto permite que se alcance uniformidad en la concentración de la superficie del soporte.

Posteriormente se somete al proceso de secado y calcinación en la mufla, en el cual la bohemita cambiará de forma cristalina a la estructura de γ -alúmina. Las muestras son secadas a 273 K (100 °C) durante 12 h para favorecer la evacuación del solvente y luego calentadas a una velocidad de 5 °C/h, hasta una temperatura de 823 K (550° C) manteniéndola durante 4 horas, para llevar a cabo la calcinación, para luego dejarse enfriar de forma natural.

En la calcinación se lleva a cabo la eliminación total de los volátiles, residuos de la impregnación y lo que es muy importante en este caso, el paso de la forma bohemita a alúmina.

Impregnación del metal base

Cada muestra fue impregnada con una solución de heptamolibdato de amonio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, reactivo analítico Merck, peso molecular $M = 1235.85$ g/gmol), con una concentración necesaria para depositar el 12% en peso de MoO_3 .

Impregnación del metal promotor

Para la impregnación del metal promotor se utilizó nitrato de cobalto hexahidratado. (Merk, R. A.) para depositar en cada muestra cobalto con una relación molar $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})=0.33$, para después aplicar de nuevo el procedimiento de maduración, secado y calcinado.

El proceso de impregnación, maduración, secado y calcinación en el caso de la incorporación de las sales metálicas es idéntico que al que se ha detallado con anterioridad para el boro. La figura 17 muestra el diagrama de preparación de cada muestra:

De la misma forma, se preparó un catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, en el cual se impregnó alúmina con 1% en peso de boro, en lugar de impregnar la bohemia, como en el caso de los demás catalizadores. Adicionalmente ha contemplado un catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ comercial sin boro para ser usado, junto con el anterior, como referencia.

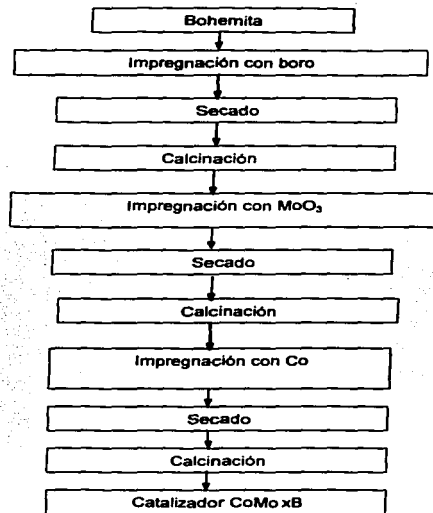


Figura 17.-Diagrama de Preparación de los catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$

La nomenclatura empleada para las muestras preparadas será en adelante la siguiente:

CoMo (X)B

Donde: (X) es el porcentaje en peso de Boro. (0, 1, 2, y 4 %)

La nomenclatura para el catalizador preparado con alúmina borada será **CoMo a-1B** y el catalizador de referencia será llamado **CoMo ref.**

La serie de catalizadores que serán preparados se muestran en la siguiente tabla:

CoMo ref	Catalizador comercial sin boro (referencia)
CoMo 0B	Catalizador Co-Mo /bohemia borada con 0% en peso de boro
CoMo a-1B	Catalizador Co-Mo/alumina borada con 1% en peso de boro
CoMo 1B	Catalizador Co-Mo /bohemia borada con 1% en peso de boro
CoMo 2B	Catalizador Co-Mo /bohemia borada con 2% en peso de boro
CoMo 4B	Catalizador Co-Mo /bohemia borada con 4% en peso de boro

Tabla 4- Nomenclatura de los catalizadores obtenidos

La cantidad de boro en cada muestra de soporte está establecida en la tabla 4, la cual muestra la cantidad de ácido bórico necesaria para preparar 5 ml de solución de metanol- H_2BO_3 para impregnar el porcentaje en peso de boro requerido en cada caso y también la cantidad de boro impregnada en el soporte a partir de dicha solución.

CoMo ref	0	0
CoMo/ Al_2O_3 0B	0	0
CoMo/ Al_2O_3 a-1B	0.3656	0.0606
CoMo/ Al_2O_3 1B	0.3656	0.0606
CoMo/ Al_2O_3 2B	0.7312	0.1224
CoMo/ Al_2O_3 4B	1.4935	0.2500

Tabla 5- Cantidad de H_2BO_3 necesaria en cada muestra y cantidad de Boro impregnada.

Activación del catalizador.

El procedimiento de activación fue el siguiente:

En primer lugar, el catalizador fue depositado en la malla interior del reactor. El volumen de la zona de reacción es de 2.8 ml. A fin de ocupar ese volumen, el catalizador fue mezclado con un sólido inerte granulado (SiC , carburundum), el cual ayuda además para tener una temperatura uniforme en todo el volumen, mejorando la transferencia de calor. Posteriormente se eleva la temperatura del reactor a una velocidad de $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, a la vez que se pasa por él un flujo de N_2 de $20\text{ ml}/\text{min}$.

Una vez que se llega a 673 K ($400\text{ }^{\circ}\text{C}$) se deja de pasar N_2 y se inicia un flujo de H_2S durante 4 horas. Todo éste proceso se realiza a presión atmosférica. Finalmente, se deja enfriar la muestra con un flujo de N_2 .

Es importante mencionar que antes de llevar a cabo la sulfuración, es necesario desmontar el reactor y darle mantenimiento retirándole los restos de carbón en las paredes así como en la malla que sostiene al catalizador.

Actividad catalítica.

Las pruebas se realizaron usando diesel de primaria, procedente de la refinería de Tula, proporcionado por el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) y cuyas especificaciones son las siguientes:

Azufre, % peso	1.5433
Aromáticos totales, % peso	30.15
Nitrógeno total, ppm	515
Peso específico	0.8674
Viscosidad (@ 38 °C), cp	6.164
API °	30.90
Peso molecular	300

*Tabla 6.-Especificaciones del diesel de alimentación;
Origen: Diesel de Primaria No.2, Salida del A-EA-27, de Tula Hgo.*

En el presente trabajo se ha tratado de reproducir las condiciones industriales que se utilizan en México, de manera que los resultados obtenidos tengan una proyección real. En la industria se maneja un flujo de 2500 ft³ de hidrógeno por cada barril de diesel tratado (290 L) y condiciones de temperatura y presión idénticas a las que se manejaron en este trabajo.

La elección de la alimentación se basa en las siguientes premisas:

- Es una carga real.
- En el diesel utilizado, gran parte de los compuestos de azufre, son de los más refractarios en los cortes mexicanos.

Tanto la activación como la determinación de la actividad catalítica fueron realizadas en el equipo de reacción. El equipo empleado fue un reactor de lecho empacado, acondicionado en el laboratorio de la Unidad de Catálisis de la Facultad de Química de la UNAM, cuyo diagrama de flujo se muestra en la figura 18.

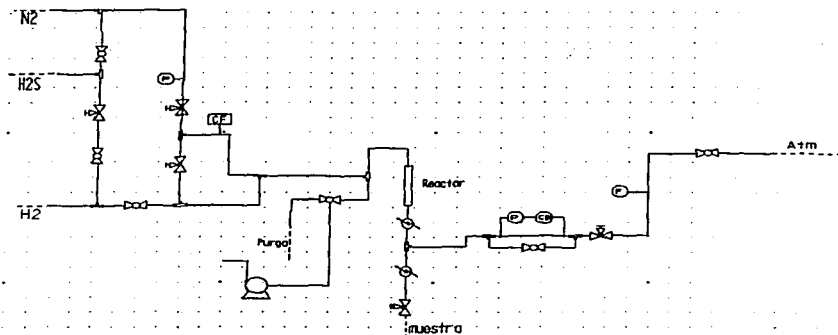


Figura 18.- Diagrama del reactor empleado en la HDS del diesel

Una vez activado el catalizador, se lleva a cabo la evaluación catalítica. El procedimiento es el siguiente:

El reactor fue calentado a una velocidad de 10 °C/min hasta una temperatura de 633 K (360 °C), mientras un flujo de N₂ de 20 ml/min pasa por la muestra.

Una vez que el reactor alcanza esa temperatura, se cierra el flujo de N_2 y se pone el catalizador en contacto con el flujo de H_2 . (Linde, ultra alta pureza) y se comienza a alimentar el diesel. La reacción se lleva a cabo en tres fases y a la salida del reactor se utiliza un sistema de enfriamiento para condensar el diesel y poder tomar las muestras en fase líquida.

El diesel se alimentó al reactor de tal forma que el LHSV tenga un valor de 2.5 hr^{-1} en un flujo continuo (2.5 ml/h) mediante una bomba reciprocante (marca Milton Roy, modelo 396/2396)

Las condiciones empleadas fueron:

$$LWSV = 2.5 \text{ h}^{-1}$$

$$\text{Flujo de } H_2 = 19 \text{ ml/min}$$

$$\text{Temperatura} = 633 \text{ K (360 } ^\circ\text{C)}$$

$$\text{Presión} = 1000 \text{ lb}_f/\text{in}^2 (68.045 \text{ atm})$$

Estas condiciones se mantuvieron constantes durante 6 horas.

Con las mismas condiciones mencionadas, llevamos a cabo otro experimento en donde la HDS se realizó en dos etapas, lo que correspondería al siguiente diagrama de flujo que se muestra en la figura 19

En los reactores se montaron los catalizadores con 0, 1, 2 4 % en peso de boro, de la misma forma que en el experimento anterior. La finalidad de este experimento es reducir aun más el contenido de azufre atacando los compuestos refractarios que no hayan sido convertidos por la HDS en una etapa.

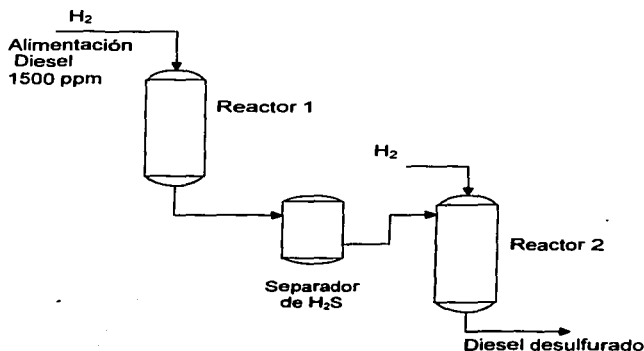


Figura 19.- Diagrama de flujo de la HDS en dos etapas.

Análisis de las muestras.

Se tomaron muestras a la salida del reactor a las 1.5, 3.0, 4.5 y 6.0 horas después de iniciada la reacción, para ser analizadas. El cromatógrafo empleado para los análisis fue un cromatógrafo de gases Varian 3800 con columna capilar e inyector automático Varian 8200 Autosampler. Dicho cromatógrafo está equipado con detectores FID (Flame Ionization Detector, detector de ionización de flama) para el análisis de compuestos de carbono y PFPD (Pulse Flame Photometric Detector, detector fotométrico de flama pulsada) para análisis de compuestos de azufre.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Capítulo IV

CARACTERIZACIÓN

CARACTERIZACIÓN

Debido a que la efectividad de un catalizador está determinada por sus características físicas y químicas, el conocimiento de éstas es de suma importancia. Es por ello que se emplean técnicas de caracterización que cuantifican las propiedades de un catalizador. Las técnicas de caracterización usadas en éste trabajo fueron: determinación del área específica por el método de BET, determinación del número de sitios activos por el método de la quimisorción por pulsos de NO y caracterización de acidez por medio del método de la desorción a temperatura programada de NH_3 .

Determinación del área específica

El área específica de un adsorbente está formada por el área de las regiones planas que presenta el sólido catalítico y por el área de las paredes de los poros. La contribución de los poros al área específica de un adsorbente es muy importante, debido a que ahí es donde se lleva un alto porcentaje de los procesos catalíticos.

El método más común para la medición del área específica se basa en la adsorción física o fisisorción de un gas en la superficie sólida. Cuando un gas o vapor entra en contacto con una superficie sólida limpia, parte del mismo se une a la superficie en forma de una capa adsorbida. Al sólido generalmente se le llama el adsorbente y al gas o vapor el adsorbato.

La fisisorción es debida a una atracción entre las moléculas de la superficie del adsorbente y las del adsorbato. Esta atracción es debida a fuerzas del tipo Van der Waals entre un átomo o una molécula y la superficie. En la fisisorción son involucradas fuerzas débiles y el calor desprendido durante el proceso de adsorción es del mismo orden de magnitud que el calor de condensación (generalmente entre 0.5 y 5 kcal/mol).

Cualquier sólido es capaz de adsorber una cierta cantidad de gas y la magnitud de la adsorción en el equilibrio depende de la temperatura, presión del gas y del área eficaz de la superficie del sólido. Los mejores adsorbentes son, por consiguiente, sólidos muy porosos, tales como carbón y gel de sílice (que tienen superficies internas grandes, de hasta $\sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$) y los polvos muy finos.

El principio de medición del área específica de un sólido por la fisisorción de un gas o vapor consiste en determinar el número de moléculas que se requieren para cubrir la superficie de un sólido con una monocapa de adsorbato. La adsorción de un gas en un sólido puede describirse mediante la isoterma de adsorción, la cual es una representación de la cantidad de gas adsorbido en el equilibrio sobre un sólido a temperatura constante como función de la presión.

Las isotermas de adsorción-desorción para los catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ presenta una forma general representada por la figura 20. Esta isoterma proporciona información sobre el volumen de N_2 adsorbido.

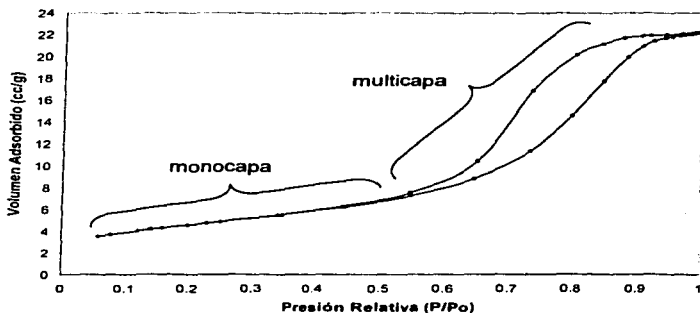


Figura 20.- Isoterma de adsorción-desorción para los catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Distribución del diámetro de poro

Al igual que en el caso del área superficial, es importante conocer el tamaño de los poros, pues de ello depende de que si las moléculas de los reactivos podrán viajar al interior de ellos. Esta información se obtiene por medio de la distribución de diámetro de poros por un adsorbente dado, y es proporcionada por el mismo equipo empleado en la determinación del área específica.

El principio para medir la distribución del diámetro de poro se basa en la adsorción del N_2 en el adsorbente hasta que se forma una fase condensada que comienza a llenar poco a poco los poros más pequeños. A medida que P/P_0 se aproxima a 1, se comienzan a llenar los poros más grandes, hasta que el N_2 condensado llena todos los poros y el adsorbente es completamente cubierto. Es posible, mediante esta técnica, obtener una curva que representa el volumen total que ocupan los poros de determinado diámetro.

Tanto la determinación del área específica por el método de BET, como la distribución del diámetro de poros, se efectuaron en un equipo ASAP 2000 de Micromeritics, en donde se determina la cantidad de N_2 que se absorbe en el equilibrio al punto de ebullición normal (77 K, -196 °C), en un intervalo de presiones de casi 0 hasta 1 atm.

Para la medición del área específica la técnica experimental fue la siguiente:

Se pesa 0.1 g de catalizador en la balanza analítica, que después es calentado en la estufa a 373 K (100°C), durante 2 horas, con la finalidad de eliminar la humedad. La muestra es colocada en un celda de vidrio, de volumen y peso conocidos, y se inserta en el equipo de fisiorción, en el puerto de degasificación. La muestra entonces es degasificada al menos durante 3 horas a una temperatura de 270 °C y una presión de vacío de 5 μ m de Hg. Mediante este proceso se eliminan las impurezas que pudieran estar presentes en el catalizador. A continuación se pesa la celda de vidrio nuevamente, esta vez con la muestra "limpia" dentro. La diferencia del peso con la celda vacía dará el peso real de la muestra. Se cambia la celda entonces al puerto de muestreo y se sumerge en N_2 líquido.

Se agrega una cierta cantidad de N_2 , poco a poco se llegará a un estado de equilibrio, donde la velocidad de adsorción y la velocidad de desorción tienen el mismo valor. La presión es aumentada gradualmente, y en cada punto se obtiene el volumen de N_2 adsorbido a esa presión en particular. Con la totalidad de los datos se construye una curva de volumen adsorbido como función de la presión parcial a temperatura constante, la cual es llamada "isoterma de adsorción".

Quimisorción por pulsos de NO.

El área específica de un catalizador es una propiedad física muy importante. Sin embargo, la superficie disponible por el sólido para que tenga lugar la adsorción puede no ser exactamente la superficie disponible para que se lleve a cabo la reacción. Existe otro tipo de adsorción que involucra fuerzas más grandes que aquellas implicadas en la adsorción física. Éste tipo de adsorción es llamado adsorción química o quimisorción.

Algunas de las características de la quimisorción son:

1. Hay selectividad, sólo algunos sitios superficiales adsorben ciertas moléculas.
2. Hay una interacción de los estados electrónicos del adsorbato (gas) y del adsorbente (sólido), lo que se traduce en la formación de un verdadero enlace químico.
3. Como consecuencia de la reacción química superficial (rompimiento y formación de enlace) se desprende una cantidad elevada de calor.
4. La quimisorción requiere del suministro de una cierta cantidad de energía para iniciar el proceso (energía de activación), por lo que se trata de un proceso activado no espontáneo.

La quimisorción dinámica de óxido nítrico (NO), también llamada quimisorción por pulsos, es una técnica muy útil para determinar el número de sitios activos presentes en un catalizador de molibdeno, pues por sus características selectivas, cuantifica únicamente los sitios activos que, en éste caso, son especies de molibdeno presentes en la superficie del catalizador.

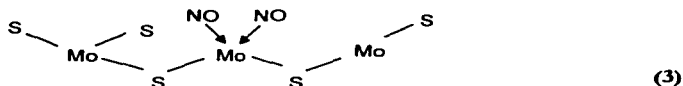
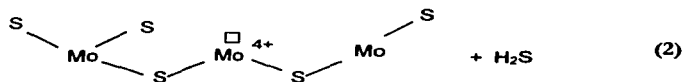
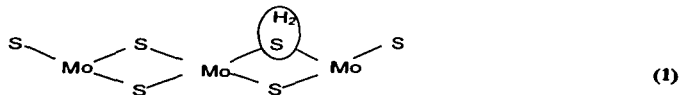


Figura 21.- Esquema de la quimisorción del NO sobre el MoS_2 .

En la figura 21 puede observarse lo que ocurre durante la quimisorción de NO. Al poner el MoS_2 en contacto con H_2 se elimina un átomo de S (1) para formar el H_2S , con lo que se genera el sitio activo el cual, como se ha visto antes, es una vacante aniónica Mo^{4+} (2) que será ocupada posteriormente por un par de electrones libres del NO (3). De esta forma, al inyectar a la muestra de catalizador un número conocido de moles de NO podemos saber el número de sitios activos presentes en el mismo.

Se emplea el NO por ser una molécula que tiene facilidad para donar un par de electrones y por ser una molécula pequeña, pues de esta forma no tendrá dificultad de llegar a los sitios activos.

El principio sobre el cual se basa este tipo de análisis es el de la medición de la conductividad térmica, que nos sirve para determinar la naturaleza de los gases y poder determinar su concentración.

De esta forma, es posible hacer una cuantificación del volumen de NO que entra al sistema y de aquel que sale del sistema. La diferencia entre estos valores corresponde al NO que fue quimisorbido, que como hemos visto, está directamente relacionado al número de sitios activos presentes en el catalizador.

Para llevar a cabo la quimisorción de NO, se empleó el equipo de quimisorción por pulsos Pulse Chemisorb 2700 de micromeritics, en el cual se realiza la adsorción química del NO a 273 K (0°C) inyectando pulsos de NO a una muestra de catalizador de masa conocida. El diagrama del equipo empleado se muestra en la figura 22.

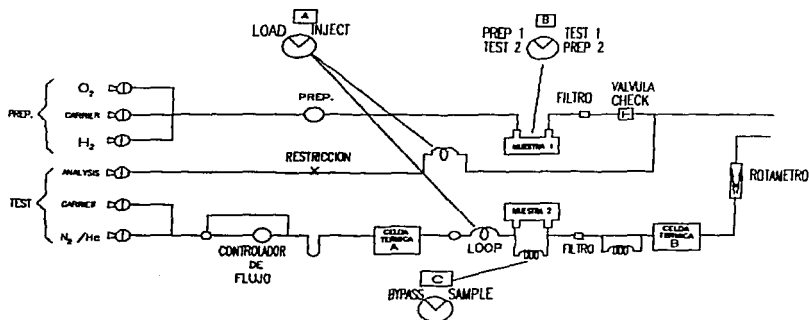


Figura 22.-Diagrama del equipo de quimisorción empleado en la caracterización de sitios activos

Desorción a temperatura programada de NH_3

El método de desorción a temperatura programada de amoníaco (TPDA, por sus siglas en inglés) es empleado comúnmente para la cuantificación de sitios ácidos presentes en los catalizadores sólidos en fase oxidada.

La TPDA presenta cuatro tipos básicos de información:

- a) El número de especies adsorbidas.
- b) La población aproximada de varios estados adsorbidos.
- c) La energía de enlace entre adsorbato y superficie.
- d) Las posibles formas de las especies adsorbidas en la superficie del catalizador.

En la desorción a temperatura programada una muestra de catalizador es expuesta a una corriente de gas el cuál se adsorberá sobre el catalizador, luego se pasa un gas inerte y se incrementa la temperatura, la concentración del gas desorbido de la corriente gaseosa es cuantificada por medio de un detector de conductividad térmica similar al que fue empleado para la quimisorción por pulsos, pues el principio sobre el cual se basa el análisis de TPDA es similar al visto anteriormente.

Mediante ésta técnica es posible obtener una curva que representa la concentración de NH_3 como función de la temperatura.

Para la determinación de sitios ácidos se realizó la siguiente técnica experimental:

0.125 gramos de catalizador fueron pesados en la balanza analítica y fueron luego mezclados con 0.250 g de cuarzo molido (tamaño de partícula = 100 μm). La mezcla de catalizador-cuarzo se introduce en la celda tubular de vidrio del equipo y se somete a un pre-tratamiento, donde es degasificada a 773 K (500 °C) durante dos horas, con aire extra-seco durante 1 hora y posteriormente en He (ultra-alta pureza). Luego se deja enfriar de forma natural hasta alcanzar la temperatura ambiente.

Una vez alcanzada la temperatura ambiente hace pasar un flujo de amoníaco durante una hora, con la finalidad de saturar los sitios ácidos con el amoníaco y después de ese tiempo se hace pasar He durante una hora más, con el fin de eliminar de la superficie el amoníaco físicamente adsorbido.

Después del pre-tratamiento, se lleva a cabo el análisis, para lo cual la muestra es calentada a 773 K (500 °C) con una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

El equipo realiza entonces la detección del NH_3 desorbido mediante las celdas térmicas detectoras, con lo cual se obtiene la cualificación del número de sitios ácidos presentes en el catalizador.

Capítulo V

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN.

Determinación del área específica.

Del análisis realizado para determinar el área específica por medio de la adsorción física de N_2 se obtuvieron los siguientes resultados:

El área específica, el volumen de poro y el tamaño de poro proporcionados por el equipo de fisisorción de N_2 están reportados en la tabla 7.

CoMo 0B	188	0.34	83
CoMo 1B	198	0.38	66
CoMo 2B	183	0.33	69
CoMo 4B	167	0.29	78

Tabla 7.- Área específica de los catalizadores CoMo/ Al_2O_3 ,

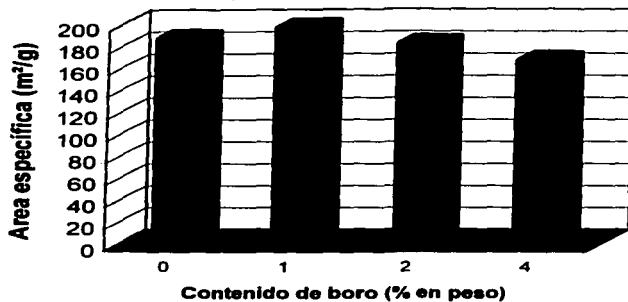


Figura 23.- Variación del área específica de los catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, con respecto al contenido de boro

En la figura 23 es posible observar un ligero aumento en el área específica cuando el contenido de boro es de 1% en peso, mientras que disminuye a medida que el contenido de boro aumenta. Probablemente este comportamiento sea debido a que el boro, que al ser añadido en cantidades mayores a 1% en peso, junto con el cobalto y el molibdeno, terminan tapando un gran número de poros.

La distribución de diámetro de poro de cada uno de los catalizadores está representada a continuación, en la figura 24.

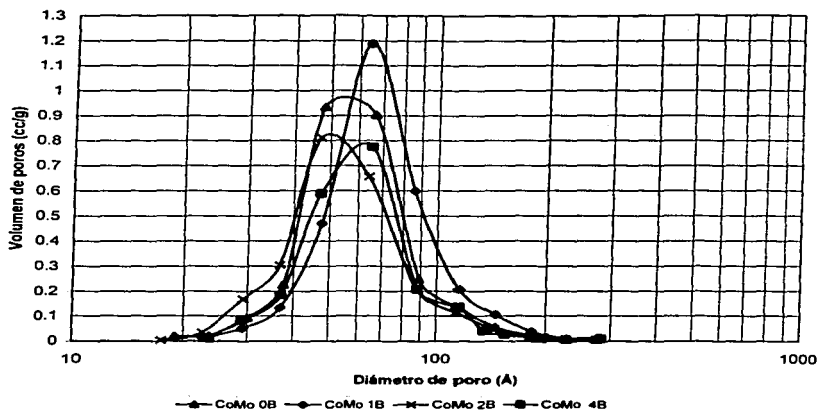


Figura 24.- Distribución del diámetro de poro de los catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$,

En la figura anterior se aprecia un aumento en el diámetro de poro promedio para el catalizador con carga de boro de 1% y que la distribución de los diámetros de poro es desplazada hacia la derecha, lo que indica un aumento general en el diámetro de los poros presentes; aunque también es posible observar una reducción en la cantidad de poros con diámetro en el intervalo de 40-58 Å; mientras que para catalizadores con cargas de boro mayores, el valor del volumen promedio disminuye, teniendo un valor mínimo para los catalizadores con 2 y 4 % en peso de boro, donde es posible observar una disminución drástica en el número de poros presentes.

Se ha encontrado que el agua y el metanol tienen efectos en la textura y las propiedades superficiales de la alúmina, debilitando los enlaces Al-O-Al durante la transición de la fase bohemita a alúmina [56]. La consecuencia de esto es que al tratar la bohemita térmicamente existe un aumento en el área específica de la alúmina con una pérdida de poros en el intervalo de los 50 Å, lo que concuerda con los resultados obtenidos en la figura 24.

Esta podría ser una de las ventajas de impregnar la bohemita antes de calcinar, pues la interacción entre el solvente y el soporte ocurre durante la transición bohemita-alúmina. De manera contraria, si impregnamos la alúmina dicha interacción no ocurriría, o bien, sería demasiado débil.

Al parecer, los efectos del solvente empleado para impregnar el boro en el soporte, aunados a los efectos producidos por la presencia de boro ocasionan un aumento en el área específica de los catalizadores CoMo soportados en alúmina borada.

Determinación del número de sitios ácidos.

Del análisis del TPD de amoníaco se obtuvieron los siguientes perfiles, los cuales representan la cantidad de amoníaco desorbido como función de la temperatura.

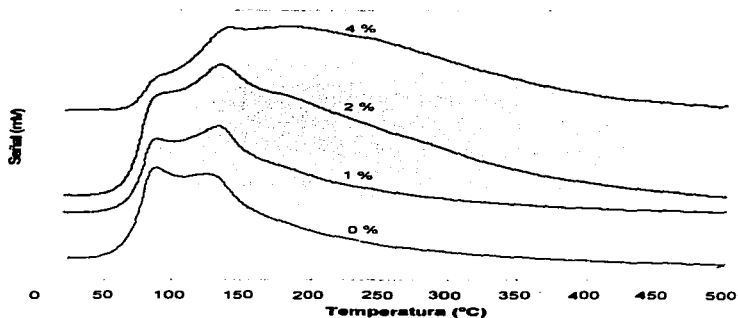


Figura 25.- Perfiles de TPD de los diferentes catalizadores en base a su contenido de boro

A partir del cálculo del área bajo cada curva es posible obtener el número de sitios ácidos presentes en cada catalizador.

CoMo 0B	774.54	33.01
CoMo 1B	1160.30	46.90
CoMo 2B	1710.48	74.77
CoMo 4B	983.91	46.91

Tabla 8.- Número de sitios ácidos para los catalizadores CoMo/ Al_2O_3

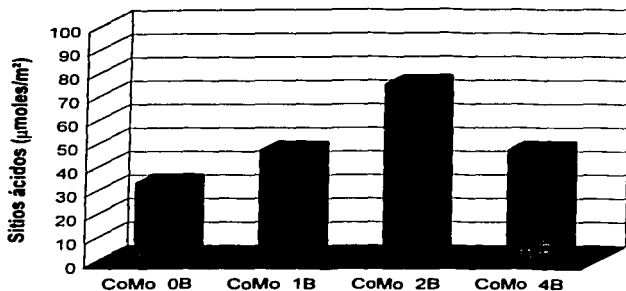


Figura 26 –Comparativa del número total de sitios ácidos por unidad de área específica para cada catalizador

En la figura 26 se observa un comportamiento interesante en cuanto al número de sitios ácidos al rebasar el 2% en peso de boro, pues se esperaría que entre mayor sea la carga de boro, mayor sea el número de sitios ácidos. Sin embargo, éste decremento podría ser debido a la condensación del H_3BO_3 presente en la superficie de la alúmina y/o a la formación de enlaces Al-O-B , lo que explicaría la disminución del número de sitios ácidos

Para obtener más información sobre el comportamiento de la acidez en función del contenido de boro se realizó un ejercicio de deconvolución. De esta forma, los perfiles de TPD o termogramas corresponden a la suma de las curvas individuales de cada especie ácida presente.

En las figuras 27, 28, 29 y 30 se presenta un análisis mas detallado de dichas especies. Los datos correspondientes a éstas curvas se muestran en el apéndice IV.

El ajuste del área bajo la curva se realizó con el programa PeakFit 4.0, usando el número de picos que mejor correlación otorgaba al ajuste. Cabe señalar que esta representación es un modelo matemático auxiliar en nuestro análisis que describe la curva de TPD y si bien se ajusta muy bien a la curva, la identificación de dichas especies deberá ser comprobada por medio de otras técnicas. Sin embargo, es notable la constancia que presentan estos picos en los diferentes termogramas, pues los 5 picos surgen en intervalos de temperatura similares, lo que nos hace pensar que se trate en realidad de especies ácidas presentes en los catalizadores.

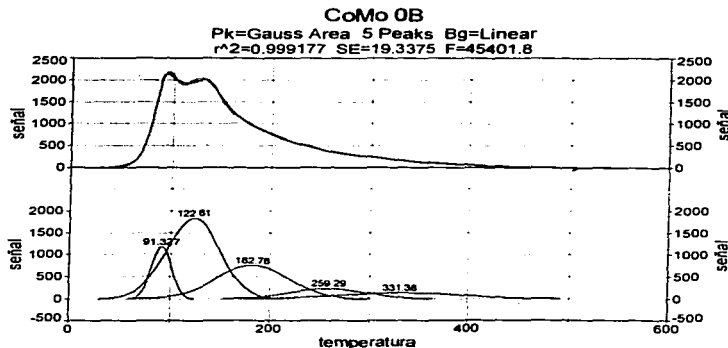


Figura 27.- Especies ácidas presentes en el catalizador CoMo OB.

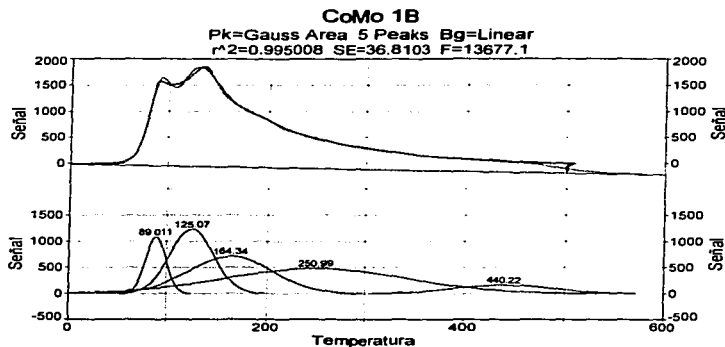


Figura 28.- Especies ácidas presentes en el catalizador CoMo 1B.

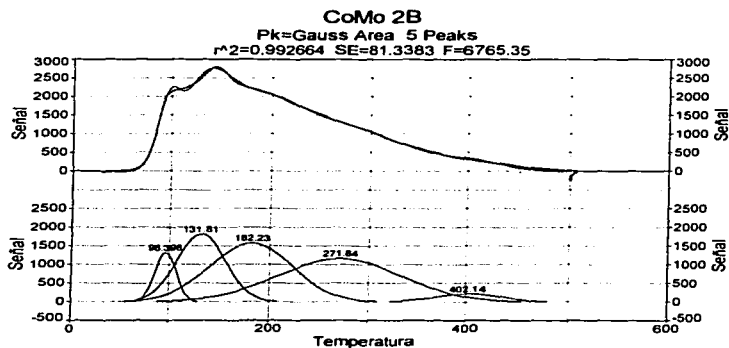


Figura 29.- Especies ácidas presentes en el catalizador CoMo 2B.

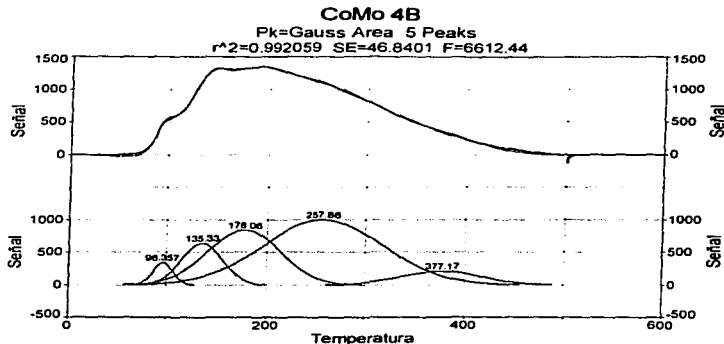


Figura 30.- Especies ácidas presentes en el catalizador CoMo 4B.

Es posible observar la tendencia que siguen los termogramas al aumentar el contenido de boro, pues en el catalizador CoMo 0B (0%) existe dos picos considerables en la zona de acidez débil, la cuál corresponde a sitios ácidos entre los 20 y 200 °C, uno de los cuales se encuentra en 90 °C y otro de mayor tamaño en la región de los 135 °C.

Cuando el contenido de boro es de 1% ambos picos han disminuido. Esto es aún más notable cuando el contenido de boro es de 2 %. Para contenidos de boro de 4 % el pico correspondiente a los 90 °C se ha disminuido considerablemente. Conforme aumenta el contenido de boro existe un incremento notable en el tamaño de los picos correspondientes a especies que se encuentran en la zona de sitios ácidos de acidez media (entre los 200 y 350 °C).

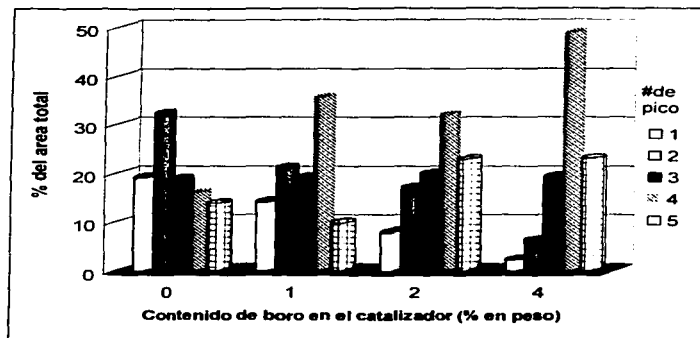


Figura 31.- Representación de cada pico en el área total bajo la curva de los termogramas

En la figura 31 se muestra la tendencia que sigue cada uno de las especies ácidas presentes en los catalizadores preparados. A fin de identificar los picos, éstos han sido numerados de acuerdo a su fuerza de acidez.

De esta forma podemos observar que el catalizador CoMo 2B presenta un mayor número de sitios ácidos; sin embargo, en el catalizador CoMo 4B la proporción de sitios ácidos comprendidos en la zona de acidez de fuerza media (picos 4 y 5) es mayor.

Determinación del número de sitios activos

De la determinación del número de sitios activos llevada a cabo por medio de la quimisorción por pulsos de NO se obtuvieron los siguientes resultados:

CoMo/Al ₂ O ₃ 0B	0.10	31.09
CoMo/Al ₂ O ₃ 1B	0.24	74.06
CoMo/Al ₂ O ₃ 2B	0.22	65.76
CoMo/Al ₂ O ₃ 4B	0.06	17.96

Tabla 9.- Cuadro de resultados de la determinación de sitios activos

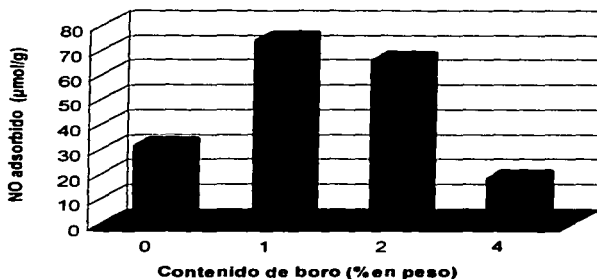


Figura 32.- Variación del número de sitios activos con respecto al contenido de boro en catalizadores CoMo (X)B

En la figura 32 se aprecia un incremento en el número total de sitios activos para el catalizador con contenido de boro de 1%. Como la cantidad de molibdeno es la misma en todos los catalizadores, el aumento de sitios activos es resultado de una mejor dispersión de la fase activa, favorecida por la presencia del boro en los catalizadores.

Determinación de la actividad catalítica.

La hipótesis del presente trabajo es que el aumento de acidez del soporte puede mejorar la actividad para las moléculas refractarias de azufre al favorecer de cierta forma la isomerización y/o el craqueo de dichas moléculas. Sin embargo, los sitios ácidos no son, en principio, selectivos. Entonces si esperamos la isomerización de los compuestos de azufre también es de esperarse la isomerización y craqueo de compuestos de carbono. Para estudiar esta posibilidad se realizó el análisis de los compuestos de los compuestos de azufre y de carbono en las muestras obtenidas después de la HDS. No obstante, la identificación de los compuestos correspondientes a cada pico es una labor que, por ser muy compleja, está más allá de los alcances de este caso de trabajo, por lo que sólo se ha manejado un análisis cualitativo.

Los resultados obtenidos por medio del análisis cromatográfico para los catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se muestran a continuación.

Análisis de los compuestos de carbono

La distribución de compuestos de carbón se muestra en la figura 33. Cada uno de los picos corresponde a la presencia de los compuestos de carbono lineales. El pico más alto en el centro de la figura corresponde al n-hexadecano (n-C16) y hacia la derecha se encuentran el n-heptadecano, el n-octadecano y así sucesivamente.

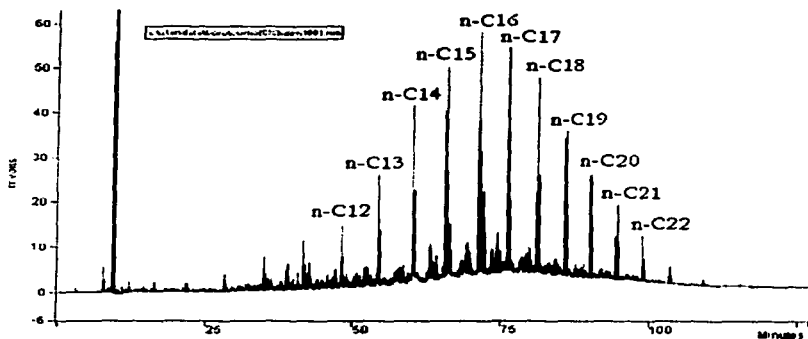


Figura 33.- Distribución de compuestos de carbón presentes en la alimentación.

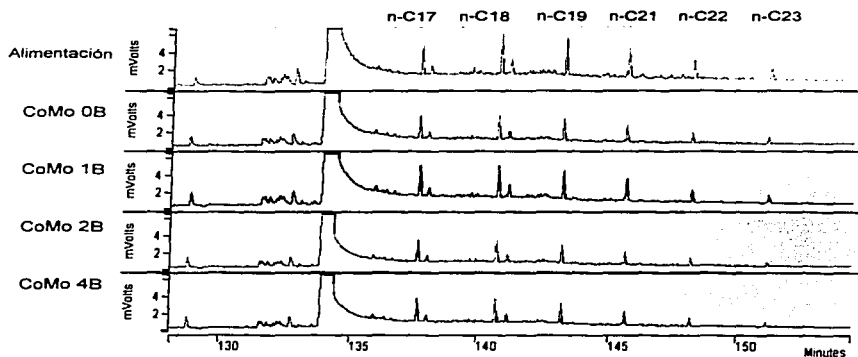


Figura 34.- Distribución de compuestos de carbono mayores a C-16

En la figura 34 se muestra la distribución de compuestos de carbono mayores a C-16 presentes en el diesel de alimentación y en aquel tomado a la salida del reactor después de 6 horas de iniciada la HDS. Es posible observar que la distribución permanece constante, sin embargo, también se advierte una disminución en los picos a pesar de tener todas las figuras la misma escala, lo que nos habla de un posible proceso de craqueo de las moléculas más grandes, dando como resultado un aumento en la concentración de compuestos con un número de átomos de carbono inferior a 16 como puede verse en la figura 35.

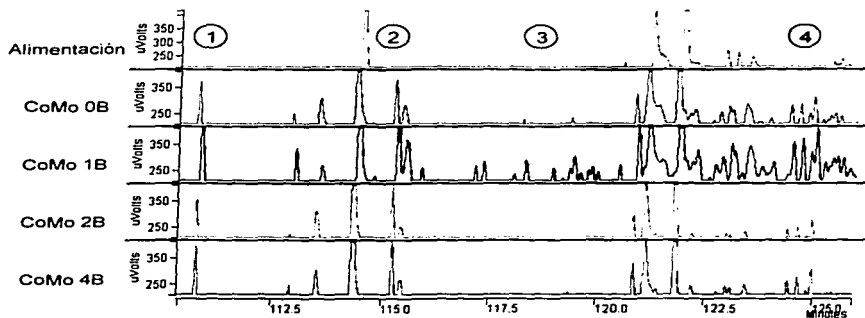


Figura 35.- Distribución de compuestos de carbono menores a C-16

En la figura 35 se aprecia la distribución de compuestos de carbono inferiores a C-16, en donde se observa la formación de compuestos que claramente no estaban presentes en la alimentación (regiones 1, 2, 3 y 4). Este efecto es más notable en el caso del catalizador CoMo 1B. Estos picos representan la formación de isómeros, o bien productos del craqueo de compuestos mas pesados. Estos resultados refuerzan la idea de que la acidez presente en los catalizadores CoMo/ Al_2O_3 favorecen la isomerización.

Análisis de los compuestos de azufre

En la figura 36 se presenta un análisis cromatográfico del diesel utilizado como alimentación, donde se destacan de los compuestos refractarios de azufre, entre otros, el 4-Metil DBT (73.39 min), el 1- y 2-Metil DBT (75.5 y 77.9 min, respectivamente) y el 4,6 DimetilDBT (78.34 min).

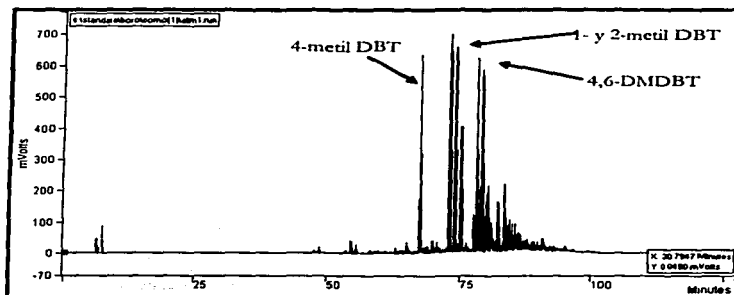


Figura 36.- Distribución de compuestos de azufre presentes en el diesel de alimentación.

En la figura 37 se presenta la distribución de compuestos de azufre presentes en el diesel después de realizar la HDS con los diferentes catalizadores. Se observa la alimentación al fondo y las muestras sucesivas tomadas a la salida del reactor con los catalizadores con 0, 1, 2 y 4% en peso de boro, de arriba hacia abajo, respectivamente. Cabe resaltar que los picos correspondientes a los compuestos refractarios mostrados en la alimentación se han reducido notablemente en las muestras obtenidas después de la HDS.

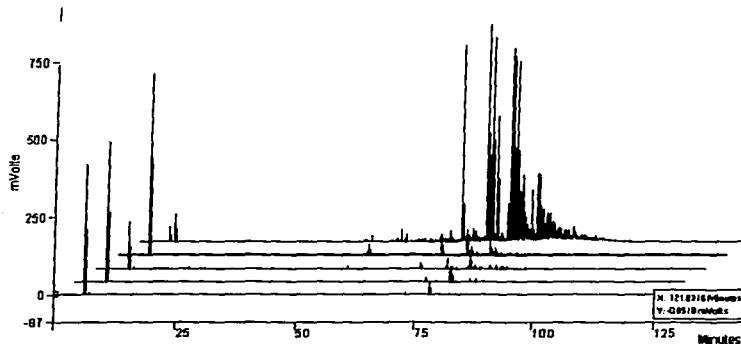


Figura 37.- Distribución de compuestos de azufre en el diesel después de la HDS con catalizadores CoMo/ Al_2O_3 .

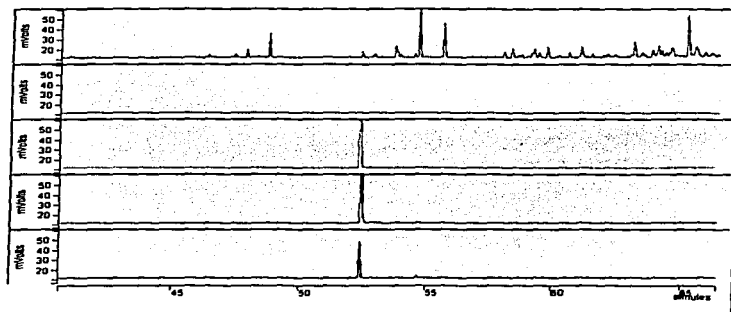


Figura 38.- Distribución de compuestos de azufre en el diesel. De arriba hacia abajo alimentación, CoMo 0B, CoMo 1B, CoMo 2B, CoMo 4B.

En la figura 38 se aprecia la formación de compuestos de azufre que claramente no estaban presentes en la alimentación. Este comportamiento es particularmente claro en el caso del catalizador CoMo 1B, mientras que en el caso del catalizador que no contiene boro (CoMo 0B) no se aprecia dicha formación. Esto sugiere que la acidez otorgada por el boro favorece la formación de isómeros o bien que ocasiona el rompimiento de moléculas más pesadas.

Cuantitativamente, las conversiones obtenidas para cada uno de los catalizadores se muestran en la siguiente tabla:

Catalizador	0 h	2 h	4 h	6 h
CoMo ref	74	70	53	54
CoMo 0B	86	85	84	83
CoMo a-1B	84	76	63	60
CoMo 1B	97	96	97	95
CoMo 2B	93	93	94	94
CoMo 4B	93	93	93	92

Tabla 10.- Conversión global de compuestos de azufre para cada uno de los catalizadores preparados (expresada como % de conversión global de compuestos de azufre)

La tabla 10 nos permite observar el comportamiento con respecto al tiempo que presentan los catalizadores que fueron evaluados. Se advierte que los catalizadores CoMo ref y CoMo a-1B sufrieron una rápida desactivación en comparación del resto de los catalizadores, los cuales mantuvieron un desempeño prácticamente constante durante las 6 horas que duró la reacción. De esta forma vemos como el boro mejora de alguna forma la estabilidad de los catalizadores CoMo soportados en alúmina.

Cabe señalar que los catalizadores *CoMo a-1B* y *CoMo ref* se usaron únicamente como referencia para la determinación de la actividad catalítica y no se incluyeron en las técnicas de caracterización realizadas en éste caso de trabajo.

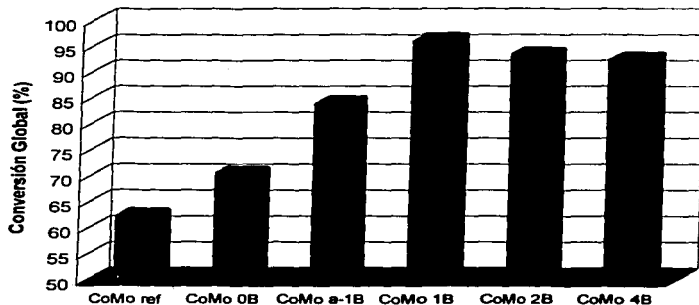


Figura 39.- Conversión global promedio de compuestos de azufre en la HDS del diesel obtenida por los catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

La figura 39 presenta la conversión global de compuestos de azufre obtenida con cada uno de los catalizadores después de 6 horas de reacción. Esta figura muestra resultados muy interesantes, pues es posible observar la conversión obtenida por los catalizadores de referencia ($\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ comercial sin boro y $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con alumina borada) vs. la conversión global promedio obtenida por los catalizadores de la serie preparados con bohemita borada.

Al analizar la figura 39 podemos observar que los catalizadores CoMo/Al₂O₃ que contienen boro presentan conversiones globales notablemente mas altas que los catalizadores sin boro (CoMo 0B y CoMo ref) y el catalizador CoMo a-1B.

CoMo ref	708
CoMo 0B	260
CoMo a-1B	607
CoMo 1B	85
CoMo 2B	97
CoMo 4B	109

Tabla 11.- Contenido de azufre en el diesel después de la HDS con catalizadores CoMo/Al₂O₃

En la tabla 11 se muestran los resultados de la HDS con los catalizadores preparados y de aquellos que fueron usados como referencia.

La figura 40 representa gráficamente el contenido de azufre en el diesel alcanzado con los catalizadores CoMo/Al₂O₃ reportado en la tabla 11. Como puede verse, los catalizadores con contenidos de boro de 1, 2 y 4 % en peso permiten obtener diesel con niveles cercanos a 100 ppm, con lo cual las regulaciones ambientales mexicanas que establecerán como límite máximo esta cantidad podrían ser cumplidas satisfactoriamente.

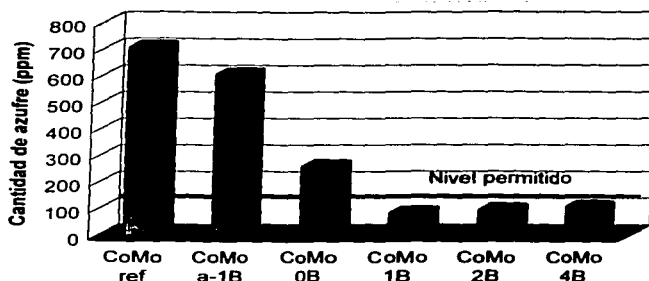


Figura 40.- Contenido de azufre en el diesel después de la HDS con cada uno de los catalizadores CoMo/ Al_2O_3 de la serie.

Sin embargo, como hemos visto antes, en Europa se planea reducir este nivel aun más, hasta llegar a 50 ppm en el año 2005 (tabla 2). Con la finalidad de poder cumplir las normas que serán establecidas en un futuro cercano proponemos que la desulfuración se realice en dos etapas, con lo cual se obtuvieron los resultados reportados en la tabla 12.

83 %	15 ppm
------	--------

Tabla 12.- Conversión de compuestos de azufre obtenida con el catalizador CoMo 1B a la salida del segundo reactor

De esta forma se podría reducir el contenido de azufre en el diesel hasta niveles que van más allá de las exigentes normas europeas que se tienen previstas para el año 2005.

En resumen, resulta claro el beneficio obtenido al agregar boro a los catalizadores $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ si comparamos el nivel de conversión alcanzado por los catalizadores sin boro con el alcanzado con aquellos en los que el soporte fue borado; mas aún, existe un aumento extra en la conversión de compuestos de azufre cuando el boro es añadido a la bohemita en lugar de hacerlo sobre la alúmina lo que nos dice que esta técnica de boración del soporte aporta beneficios extra en la HDS del diesel. También se ha contemplado una técnica alternativa para reducir aun más el nivel de compuestos de azufre en el diesel, que es llevar a cabo la HDS en dos etapas, con lo cual se obtiene diesel con contenidos de azufre cercanos a 15 ppm.

Capítulo VI

CONCLUSIONES

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CONCLUSIONES.

De acuerdo a los resultados obtenidos es posible llegar a las siguientes conclusiones:

La acidez en la alúmina facilita la remoción de compuestos de azufre, incluso de los más refractarios, esto se comprueba con los resultados de la conversión de compuestos de azufre al añadir boro a los catalizadores.

Los resultados en la determinación de la actividad catalítica muestran que es mejor añadir el boro a la bohemita antes de convertirse en alumina que borar la alúmina directamente, con lo que se consigue una HDS más completa.

Los catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparados de ésta forma proporcionan niveles de conversión aceptables que permitirán enfrentar las estrictas regulaciones ambientales.

La cantidad óptima de boro en los catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ es aproximadamente de 1 % en peso. Una cantidad mayor tiene consecuencias negativas en las propiedades de los catalizadores, lo que influye directamente en su desempeño.

Es posible obtener desulfuración mas completa si el proceso se realiza en 2 etapas, con lo que es posible obtener diesel con contenidos de azufre cercanos a 15 ppm.

La acidez otorgada a la bohemia por la adición de boro favorece rutas de isomerización en la HDS, con lo que se facilita la conversión de compuestos refractarios de azufre, muy difíciles de remover, como hemos visto, al disminuir en gran medida el carácter estérico que presentan dichas moléculas.

Por lo tanto, es posible concluir que el objetivo propuesto en este caso de estudio fue cumplido satisfactoriamente al alcanzar niveles aceptables de conversión de compuestos de azufre presentes en el diesel mexicano al ser sometido al proceso de HDS con los catalizadores desarrollados en éste trabajo.

APÉNDICE I

*Cálculos necesarios en la
preparación de los catalizadores*

APÉNDICE I

Cálculos necesarios en la preparación de los catalizadores

Cálculo para determinar la carga de boro en el soporte

Para preparar 6 gramos de soporte con una carga de boro de 1% en peso:

$$\frac{\text{gramos de boro}}{\text{gramos totales}} = 0.01$$

o bien, escrito de otra forma:

$$\text{gramos totales} = \frac{\text{gramos soporte}}{1 - 0.01}$$

$$\text{gramos totales} = \frac{6}{1 - 0.01} = 6.0606 \text{ g}$$

Si sabemos que:

$$\text{gramos de boro} = \text{gramos totales} - \text{gramos soporte}$$

Entonces:

$$\text{gramos de boro} = 6.0606 \text{ g} - 6 \text{ g} = 0.0606 \text{ g de B}$$

El boro es obtenido a partir de una solución de H_2BO_3 (PM = 60.82 g/gmol)

	g de B	g de H_2BO_3
B	10.811	10.811
O	15.999	47.997
H	1.007	2.014
	total	60.822

Tabla 13.- Distribución de peso de los componentes del H_2BO_3 ,

$$0.0606 \text{ g de B} \cdot \frac{60.822 \text{ g de } H_2BO_3}{10.81 \text{ g de B}} = 0.3409 \text{ g de } H_2BO_3$$

Para preparar 5 ml de solución de H_2BO_3 para impregnar el volumen húmedo del soporte:

$$\frac{0.3409 \text{ g de B}}{6 \text{ g de soporte}} \cdot \frac{1 \text{ g de soporte}}{0.8 \text{ ml}} \cdot 5 \text{ ml de solución} = 0.35517 \text{ g de } H_2BO_3$$

Calculo para determinar la cantidad de MoO_3 en el catalizador

Para la adición del 12 % en peso de MoO_3 en 6 g de soporte se tomó como sal precursora el heptamolibdato de amonio 4 hidrato $((NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O)$, PM = 1235.86 g/gmol)

$$\text{g totales} = \frac{\text{g de soporte}}{1 - \% MoO_3} = \frac{6 \text{ g de soporte}}{1 - 0.12} = 6.8181 \text{ g}$$

por otro lado, sabemos que

$$\text{g de MoO}_3 = \text{g totales} - \text{g de soporte}$$

$$\text{g de MoO}_3 = 6.8181 - 6 = 0.8181 \text{ g de MoO}_3$$

Componente	Peso (g/mol)	Peso total (g/mol)
Mo	95.940	671.580
N	14.007	84.042
O	15.999	383.976
H	1.008	24.192
H ₂ O	18.015	72.060
	total	1235.860

Tabla 14.- Distribución de peso de los componentes del $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

De un mol de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ contiene 1055.556 g de MoO_3 , por lo que para obtener 0.8181 g de MoO_3 tenemos:

$$0.8181 \text{ g de MoO}_3 \cdot \frac{1235.86 \text{ g de } (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}}{1055.55 \text{ g de MoO}_3} = 0.9578 \text{ g de } (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$$

Para preparar 5ml de una solución acuosa de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ con la concentración necesaria para impregnar el volumen de poro (0.8 ml/g) de 6 g de soporte:

$$\frac{0.9578 \text{ g de } (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}}{6 \text{ g de soporte}} \cdot \frac{1 \text{ g de soporte}}{0.8 \text{ ml}} \cdot 5 \text{ ml} = 0.9977 \text{ g de } (\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$$

Calculo para determinar la cantidad de Co impregnada en el catalizador

Para la adición de Co en el catalizador, se empleó como sal precursora el nitrato de cobalto 6 hidrato ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), peso molecular $M = 290.933 \text{ g / g-mol}$

Co	58.933	58.933
N	14.007	28.014
O	15.999	95.994
H ₂ O	18.015	108.09
	total	290.933

Tabla 15.- Distribución de peso de los componentes del $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

La cantidad de Co a impregnar fue determinada estequiométricamente, con una relación molar

$$\frac{\text{Co}}{\text{Co} + \text{Mo}} = 0.33$$

La cantidad de cobalto necesaria es obtenida despejando Co de la ecuación, con lo que tenemos que:

$$\text{Co} = \frac{0.33 (\text{Mo})}{1 - 0.33}$$

Mo	95.94	95.94	66.66
O	15.99	47.97	33.33
	total	143.91	100

Tabla 16.- Distribución del % en peso para los componentes del MoO₃

La cantidad de MoO₃ agregada al catalizador fue de 0.8181 g, de los cuales el 66.66% es representado por el Mo, como puede verse en la tabla anterior. De esta forma:

$$0.8181 \text{ g de MoO}_3 \cdot 0.6666 = 0.5453 \text{ g de Mo en el catalizador.}$$

Esto expresado en moles:

$$0.5453 \text{ g de Mo} \cdot \frac{1 \text{ mol de Mo}}{95.94 \text{ g de Mo}} = 5.6842 \text{ E-3 mol de Mo}$$

Sustituyendo éste valor en la relación mol de Co:

$$\text{moles de Co} = \frac{0.33 \cdot 5.6842 \text{ E-3 mol de Mo}}{1 - 0.33} = 2.7996 \text{ E-3 mol de Co}$$

$$2.7996 \text{ E-3 mol de Co} \cdot \frac{58.93 \text{ g de Co}}{1 \text{ mol de Co}} = 0.1649 \text{ g de Co}$$

Para obtener 0.1649 g de Co a partir del $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:

$$0.1649 \text{ g de Co} \cdot \frac{290.933 \text{ g de Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{58.933 \text{ g de Co}} = 0.8141 \text{ g de Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

Para preparar 5 ml de una solución acuosa de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con la concentración necesaria para impregnar el volumen de poro (0.8 ml/g) de 6 g de catalizador:

$$\frac{0.8141 \text{ g de Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{6 \text{ g de catalizador}} \cdot \frac{1 \text{ g de catalizador}}{0.8 \text{ ml}} \cdot 5 \text{ ml de solución} = 0.8479 \text{ g de Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

APÉNDICE II

*Cálculos empleados en las
técnicas de caracterización*

APÉNDICE II

Cálculos empleados en las técnicas de caracterización

Cálculos necesarios en la determinación de sitios activos en los catalizadores CoMo/Al₂O₃

Del equipo de quimisorción se obtienen las integraciones del volumen de NO quimisorbido.

Ejemplo: Catalizador CoMo 0B

1	0.005
2	0.010
3	0.040
4	0.058
5	0.072
6	0.078
7	0.080
8	0.081
9	0.081

Se calcula la constante del equipo de la siguiente forma:

$$k = \frac{\text{Vol. inyectado}}{\text{valor final}} \quad (\text{cm}^3)$$

El volumen inyectado en cada caso fue de 53 μL (0.053 cm^3)

$$k = \frac{0.053}{0.081} = 0.6543$$

Para calcular el volumen de NO adsorbido en cada inyección, se realiza el calculo del volumen inyectado – el volumen adsorbido.

Ejemplo:

$$1^{\text{a}} \text{ inyección} = \text{volumen inyectado} - (1^{\text{a}} \text{ integración} \cdot k)$$

$$1^{\text{a}} \text{ inyección} = 0.053 - (0.005 \cdot 0.6543) = 0.0497 \text{ cm}^3$$

$$2^{\text{a}} \text{ inyección} = 0.053 - (0.010 \cdot 0.6543) = 0.0465 \text{ cm}^3$$

$$3^{\text{a}} \text{ inyección} = 0.053 - (0.040 \cdot 0.6543) = 0.0268 \text{ cm}^3$$

$$4^{\text{a}} \text{ inyección} = 0.053 - (0.058 \cdot 0.6543) = 0.0150 \text{ cm}^3$$

$$5^{\text{a}} \text{ inyección} = 0.053 - (0.072 \cdot 0.6543) = 0.0058 \text{ cm}^3$$

$$6^{\text{a}} \text{ inyección} = 0.053 - (0.078 \cdot 0.6543) = 0.0019 \text{ cm}^3$$

$$7^{\text{a}} \text{ inyección} = 0.053 - (0.080 \cdot 0.6543) = 0.0006 \text{ cm}^3$$

$$8^{\text{a}} \text{ inyección} = 0.053 - (0.081 \cdot 0.6543) = 0.0000 \text{ cm}^3$$

$$\text{Suma} = 0.1466 \text{ cm}^3$$

$$\text{Corrección a condiciones STP} = (\text{suma}) \cdot \frac{T_1}{T} \cdot \frac{P}{P_1}$$

Donde:

$$T_1 = 273.15 \text{ K } (0^{\circ}\text{C})$$

$$T = 295.15 \text{ K } (22^{\circ}\text{C})$$

$$P_1 = 0.769 \text{ atm } (585 \text{ mmHg})$$

$$P = 1 \text{ atm } (760 \text{ mmHg})$$

$$\text{Volumen corregido} = 0.1044 \text{ cm}^3 \text{STP}$$

Si consideramos como gas ideal entonces $Pv=nRT$

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(1\text{atm})(1.044 \times 10^4 \text{ L})}{(0.082\text{atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(273 \text{ K})} = 4.66 \times 10^{-6} \text{ moles}$$

Cálculos necesarios en la determinación de sitios ácidos en los catalizadores CoMo/Al₂O₃

En primer lugar se calculó el área total bajo la curva del termograma de TPD.

Para convertir el área a moles de NH₃ desorbidos se hace el siguiente cálculo

$$\text{Moles de NH}_3 = (\text{área bajo la curva}) * 2.3735 \times 10^{-10}$$

Para obtener el resultado en $\frac{\mu\text{moles}}{\text{g} * \text{m}^2}$:

$$\frac{\mu\text{moles}}{\text{g} * \text{m}^2} = \frac{\mu\text{moles de NH}_3 \text{ desorbidos}}{(\text{g de catalizador}) * (\text{area superficial del catalizador})}$$

APÉNDICE III

*Cálculos realizados en la
determinación de la
actividad catalítica de HDS*

APÉNDICE III

Cálculos realizados en la determinación de la actividad catalítica en la reacción de HDS

Cálculos necesarios para determinar el flujo de alimentación en la reacción de HDS

Tomando como punto de partida un valor de $LWSV = 2.5 \text{ h}^{-1}$

El tiempo de contacto será:

$$\tau = \frac{1}{LWSV}$$

$$\tau = 0.4 \text{ h}$$

El tiempo de contacto se define de la siguiente manera:

$$\tau = \frac{V_r}{F} \dots\dots\dots (1)$$

donde V_r es el volumen del catalizador y F es el flujo de diesel.

$$V_r = 1/\rho$$

donde ρ es la densidad del catalizador (0.8 g/ml)

Entonces tenemos que:

$$V_r = \frac{1}{0.8 \text{ g/ml}} = 1.25 \text{ ml/g}$$

Despejando F de la ecuación (1):

$$F = \frac{1.25 \text{ ml/g}}{0.4 \text{ h}} = 3.12 \frac{\text{ml}}{\text{h} \cdot \text{g de catalizador}}$$

$$F = 3.12 \frac{\text{ml}}{\text{h} \cdot \text{g de catalizador}} \cdot 0.8 \text{ g de catalizador} = 2.496 \frac{\text{ml de diesel}}{\text{h}}$$

Para determinar el flujo de H_2 necesario se consideran las condiciones industriales (2500 ft^3 por cada barril de diesel)

$$2500 \frac{\text{ft}^3 \text{ de } \text{H}_2}{\text{barril de diesel}} \cdot \frac{1 \text{ barril de diesel}}{158 \text{ litros de diesel}} \cdot \frac{28.31 \text{ litros de diesel}}{1 \text{ ft}^3 \text{ de diesel}} = 445.13 \frac{\text{L de } \text{H}_2}{\text{L de diesel}}$$

Cálculos necesarios en la determinación de la actividad catalítica en la HDS del diesel

El cromatógrafo empleado proporciona los conteos medidos para cada compuesto de azufre presente en el diesel. El cálculo para convertirlos a mmoles es el siguiente:

$$\text{mmoles de azufre} = (5 \times 10^{-9} \times \sqrt{\text{conteos}}) + 2 \times 10^{-7}$$

Para pasar de mmoles a ppm

$$\text{ppm de azufre} = \left[\frac{(\text{mmoles de S}) (\text{PM de S})}{(\text{volumen de inyección}) (\rho \text{ diesel})} \times 1 \times 10^6 \right] \times 2.41$$

el volumen de inyección fue de 2 μL

ρ del diesel es de 0.867

PM de azufre = 32.06 g/gmol

APÉNDICE IV

*Datos obtenidos mediante
las técnicas de caracterización*

APÉNDICE IV.

Datos obtenidos mediante las técnicas de caracterización

Isotermas de adsorción-desorción de N_2

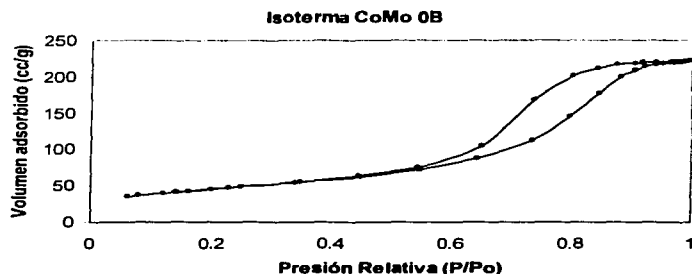


Figura 41.- Isoterma de adsorción desorción para el catalizador CoMo 0B

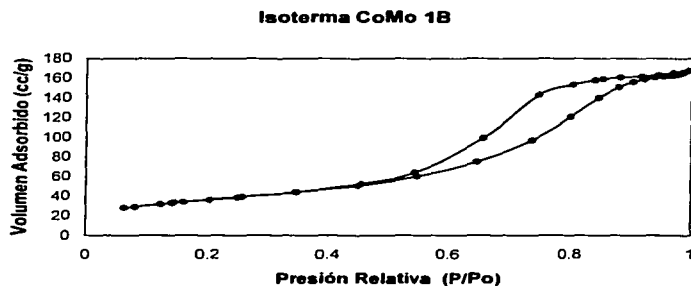


Figura 42.- Isoterma de adsorción desorción para el catalizador CoMo 1B

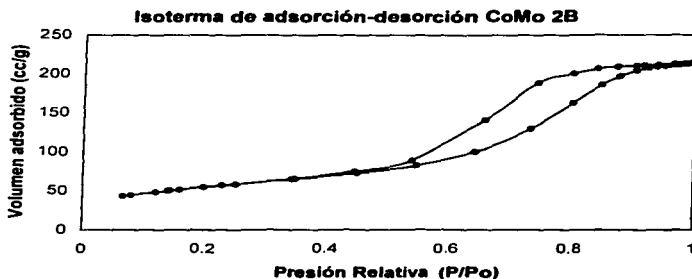


Figura 43.- Isoterma de adsorción desorción para el catalizador CoMo 2B

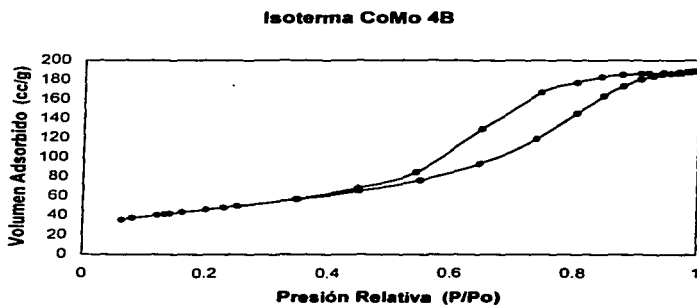


Figura 44.- Isoterma de adsorción desorción para el catalizador CoMo 4B

Datos relacionados a los termogramas de TPD_A

		Área
1	6.2584e+05	19.1782194
2	1.0517e+06	32.2296397
3	6.1404e+05	18.8164108
4	5.1758e+05	15.8607353
5	4.5409e+05	13.9149948
Total	3.2633e+06	100.000000

Tabla 17.- Área bajo la curva para el Termograma del catalizador CoMo 0B

		Área
1	5.0967e+05	14.2025396
2	7.6086e+05	21.2023277
3	9.8742e+05	19.1559642
4	2.2725e+06	35.4611855
5	3.5807e+05	9.97798293
Total	4.8886e+06	100.000000

Tabla 18.- Área bajo la curva para el Termograma del catalizador CoMo 1B

1	5.7716e+05	8.00879694
2	1.2288e+06	17.0509294
3	9.4409e+05	19.9938749
4	2.3072e+06	32.0148271
5	7.6526e+05	22.9315716
Total	5.82251e+06	100.000000

Tabla 19.- Área bajo la curva para el Termograma del catalizador CoMo 2B

1	1.001e+05	2.41464065
2	2.6422e+05	6.37385046
3	8.0149e+05	19.3344483
4	2.0191e+06	48.7066439
5	9.6051e+05	23.1704166
Total	4.1454e+06	100.000000

Tabla 20.- Área bajo la curva para el Termograma del catalizador CoMo 4B



REFERENCIAS

REFERENCIAS

- [1] Ma. del Pilar Martínez. *La Crónica Hoy*. - México - Viernes 11 de Junio de 1999.
- [2] U.S. Enviromental Protection Agency, Press Release May 1, 1999.
- [3] Khair, Magdi K., *Diesel particulate analysis for effective exhaust after treatment*, Southwest research institute, 932954.
- [4] Schafer F., Van Basshuysen R., *Reduced Emissions and Fuel Consumption in the Automotive Engine*, Society of Automotive Engineers, **191**. (1995).
- [5] Warren J. Slodowske. *Diesel Fuels. Manager Enviromental Staff Engineer Manufactures Association*. Junio 1993.
- [6] Especificaciones de Petróleos Mexicanos Petróleos Mexicanos Revisión 1993.
- [7] R.J Hengstebeck. *Petroleum Processing McGraw-Hill* York, pp.272-279 (1959).
- [8] Girgis, M. J., Gates, B. C., Ind. Eng Chem. Res., 30 (199) 2010.
- [9] Prins, R., de Beer, V. H. Catal. Rev. Sci Eng., 31 (1989) 12.
- [10] X. Ma., K. Sakanishi, I. Mochida., I. *And EC Res.* **33** (1994) 218.
- [11] Houalla, M., Broderic, D. Sapre, A., *J. Catal.* **61**, 523 (1980).
- [12] Ma, X., Sakanishi, K., Isoda, T. *Ind. Chem Res.* **33**, 218 (1994).
- [13] Isoda, S. Nagao., I. Mochida., *Energy and Fuels.* **10** (1996) 487.
- [14] Michaud, P., Lemberston, J.L. *Appl. Catal. A* **169**, 343 (1998).
- [15] Singhal, G. H., Espino, R.L., Sobel, J.E. *J. Catal.* **67**, 457 (1981)
- [16] Houalla, M., Nag, N. K., Sapre, A.V., *AIChE J.* **24**, 1015 (1978).
- [17] Nag, N.K., *Appl. Catal.* **10**, 53 (1984).
- [18] Landau, M.V., Berger, D. Herskowitz, M. J. Catal. 245 (1196) 236.
- [19] Saini A.R., Johnson B. G., *Appl. Cat;* **157**, 40 (1988)

-
- [20] B.R. Baker, R.M. Pearson,
J. Catal., **33** (1974), 265
- [21] Chianelli, R. R., *Catal. Rev. Sci. Eng.* **26**, 361 (1984).
- [22] Chianelli R. R., *Cat. Rev. Sci. Eng.*; **26**, 361 (1984).
- [23] Zdravil, *Catal. Today*, **3**, 269, (1988).
- [24] M. Karroua, A. Centeno, H.K. Matralis, P. Grange, B. Delmon, *Appl. Catal.*, **57**, L21, 1989.
- [25] Nagai, M., Koyama, H., Sakamoto, S., Omi, S. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **127**, 195 (1999).
- [26] Prins, R. *Adv Cat.*, **46** (2001) 1999.
- [27] Delmon, R., *Catal Letters*, **22**, 1, (1993).
- [28] M. Breyse, D. Hamon, M. Lacroix, M. Vrinat, *Proc. JITA and RITE*, (1991).
- [29] Pecoraro T. A. y Chianelli R.R., *J. Catal.*, **67**, 430, 1981.
- [30] Ledoux M.J., Michaux O., Agostini G. and Panissod P., *J. Catal.*, **102**, 275, (1986).
- [31] H. Knozinger, P. Ratnasamy, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **17** 31, (1978).
- [32] E. Garbowski, J.P. Candy, M. Primet, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **79** 835, (1983).
- [33] Z.X. Cheng, V. Ponec, *J. Catal.* **148** (1994) 607.
- [34] S.A. El-Kakam, E.A. El Sharkawy. *Mat. Let.* **36** 167, (1998).
- [35] S. Meijers, L.H. Gieglesns, V. Ponec, *J. Catal.* **156** 147. (1995) .
- [36] H. Knozinger, P.Ratnasamy, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **17** (31)1978).
- [37] Z.X. Cheng, V. Ponec, *J. Catal.* **148**, 607 (1994).
- [38] C. Li, W. Chen, *Catal. Lett.* **19**, 99, (1993).
- [39] W.J. Yang, Y.W. Chen, *Catal. Lett.* **10**, 297. (1991)
- [40] S. Sato, M.Kuroki. *J. Mol Catal. A* **104** (171)1995)
- [41] M. Sibeijin, J.A van Venn, *J. Catal.* **416**. (1945).
- [42] G.C. Colorio, A. Aurox. *J. Termal: Anal.* **40**, 1267. (1993).
-

-
- [43] Isoda, T., Ma, X., Mochida, I.
Jpn. Pet. Inst., 37 (1994) 368.
- [44] Z. L.A. Xue, I.W. Chen,
J. Mater. Sci. Lett. **11** 443 (1992).
- [45] Flego, C., O'Neil, W.,
Appl. Cat. A **185** 137 (1999).
- [46] G. Guzinieri Colorio, A. Auroux,
J. Therm. Anal. **40** 1267 (1993).
- [47] Li C., Y. W. Chen, S. J. Yang,
Ind Eng. Chem. Res., **32**, 1573,
(1993)
- [48] Ramírez, J., P. Castillo, L.
Cedeño, R. Cuevas, M. Castillo,
J. M. Palacios, A. López-Agudo,
Appl. Cat.: A. General, **132**, 317,
(1995).
- [49] L. Ch. Chen, Y. W. Yang.
Catal. Ind. Eng. Chem. Res. **32**,
(1993).
- [50] Gutiérrez Lara María Rafaela,
*TESIS: Desarrollo de Catalizadores
De Hidrodesulfuración CoMo
soportados sobre γ - alumina
modificada con Boro*, UNAM.
E.N.E.P. Zaragoza, México,
D.F. (1991).
- [51] Castillo del Río, Marco Antonio.
- TESIS: Caracterización mediante
técnicas de temperatura programada de
catalizadores CoMo soportados en
alumina borada.*
UNAM. – Facultad de Química.
México D.F. (1993).
- [52] Isoda, T., Ma, X., Mochida, I.,
Jpn. Pet. Inst., 92 (1992) 365.
- [53] T. Curtin, J.B. Mc Monagle,
B.K. Hodnett, *Appl. Catal.* **93**,
91. (1992).
- [54] C. Li, Y.W. Chen, *Catal. Lett.* **10**
297, (1991).
- [55] G. Colorio, A. Auroux, B.
Bonnetot, *J. Thermal Anal.*
38, 2565 (1992).
- [56] Junling Zhang, Jiangang Chen,
Jie Ren. *Appl. Catal. A: Gen.* **243**,
130 (2003).
-