

00521
128

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA
Se autoriza a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico el contenido de mi trabajo.
NOMBRE: Ramos Camacho, Irving fernando
FECHA: 13/02/03
FIRMA: [Signature]



“Estudio de la HDS del diesel en catalizadores NiMo soportados en alúmina modificada con boro”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

RAMOS CAMACHO, IRVING FERNANDO

MÉXICO, D.F.

2003



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA



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.

PAGINACION

DISCONTINUA



Jurado asignado:

PROFESORES

Presidente
Vocal
Secretario
1er. Suplente
2do. Suplente

RAFAEL HERRERA NAJERA.
ROGELIO CUEVAS GARCÍA.
TATIANA EUGENIEVNA KLIMOVA BERESTNEVA.
MARÍA DE LOS ANGELES VARGAS HERNÁNDEZ.
JUVENAL FLORES DE LA ROSA.

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



Ramos Camacho Irving Fernando

A mis padres



*Para mí sólo recorrer los caminos que tienen corazón,
cualquier camino que tenga corazón.*

*Por ahí yo recorro, y la única prueba que vale es
atravesar todo su largo.*

Y por ahí yo recorro mirando, mirando, sin aliento.

Don Juan



AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México

Por haberme dado la mejor educación que puede haber recibido, y por el orgullo de ser universitario.

A la Facultad de Química

Por sus excelentes maestros.

A la Unidad de Investigación en Catálisis (UNICAT)

Por haberme facilitado todo lo necesario para el desarrollo de esta tesis.

A mi Asesor M en C Rogelio Cuevas García

Por haberme dado la oportunidad de trabajar junto a él, y haberme dedicado gran parte de su tiempo.

Al proyecto FIES 98-116-11 "Investigación fundamental para el hidrotreatmento de destilados intermedios" del IMP

Por haber facilitado los reactivos y sustancias necesarias para la realización de esta tesis.

A mis amigos Ricardo y Jaime

Por haber creado el país de las "Mike ravillas"

A mis compañeros de laboratorio (UNICAT)

En especial a aquellos integrantes del súper equipo de soccer unigato. "no jugaba pero como me divertía"



*Ignoro qué idea se habrá formado de mí el mundo:
pero a mis propios ojos yo creo no haber sido más que un
niño que juega en la playa,
y que se divierte siempre que encuentra una piedra más
lisa que otra,
o una concha más bella que la anterior;
mientras el inmenso océano de la verdad se extiende
desconocido ante mí.*

Isaac Newton



ÍNDICE

<i>RESUMEN</i> _____	1
<i>INTRODUCCIÓN</i> _____	4
Hidrotratamiento _____	7
Catalizadores _____	8
El soporte en catalizadores de HDS _____	9
La estructura de la fase activa _____	11
Reacciones de HDS _____	14
Importancia del proceso de Hidrotratamiento _____	15
Procesamiento de las moléculas refractarias _____	19
<i>ANTECEDENTES</i> _____	24
El efecto de boro en la alúmina _____	24
Efecto de la adición de boro en los catalizadores de HDT _____	25
<i>EXPERIMENTAL</i> _____	27
Preparación de soportes y catalizadores _____	29
Actividad catalítica _____	33
<i>Preparación del reactor</i> _____	34
<i>Activación del catalizador</i> _____	35
<i>Evaluación catalítica</i> _____	36
Caracterización de los catalizadores _____	37
<i>Desorción de amoniaco a temperatura programada (TPDA)</i> _____	38

<i>Procedimiento experimental para la determinación de la acidez de los catalizadores por (TPDA)</i>	39
Determinación de las propiedades texturales	40
<i>Método BET para la determinación del área específica</i>	41
<i>Procedimiento experimental para la determinación del área específica por el método BET</i>	43
<i>Ecuaciones para la determinación del área específica por el método BET</i>	44
<i>Distribución de volumen de poros</i>	47
Quimisorción	49
<i>Adsorción dinámica de NO</i>	50
<i>Procedimiento experimental para la determinación de los centros activos por quimisorción</i>	51
RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN	54
Resultados del método de impregnación en el soporte para catalizadores NiMo/ γ -alúmina	54
Propiedades texturales	55
Quimisorción de NO	57
TPD de amoníaco (NH_3)	59
Evaluación catalítica en gasóleo de primaria	64
<i>Análisis de los compuestos de azufre</i>	64
<i>Análisis de compuestos de carbono</i>	67
CONCLUSIONES	73

<i>APÉNDICE A</i>	75
Cálculos de la preparación de los catalizadores NiMo / γ -Alúmina borada	75
<i>APÉNDICE B</i>	81
Cálculos para la determinación de la cantidad de NO adsorbido	81
<i>APÉNDICE C</i>	83
Ecuaciones para la determinación de los sitios ácidos de los catalizadores NiMo/ γ -alúmina borada	83
<i>APÉNDICE D</i>	84
Determinación de los sitios ácidos en catalizadores NiMo/ γ -alúmina borada	84
<i>REFERENCIAS</i>	89

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

REPUMEN

RESUMEN

Hoy en día la producción de combustibles que se consumen habitualmente a nivel mundial y en nuestro país ha aumentado en gran medida. La contaminación del aire esta relacionada directamente con el uso de estos combustibles, ya que contienen una gran cantidad de azufre y al pasar por el proceso de combustión este se transforma en óxidos de azufre que afectan el medio ambiente, y consecuentemente a la calidad de vida del hombre.

Actualmente en las refinerías del mundo se tiene la necesidad de la producción de combustibles con bajos contenidos de azufre, debido a que las legislaciones ambientales en el mundo son cada vez más estrictas. Para ello se ha hecho necesario el uso extensivo de los procesos de hidrotreatmento en las refinerías de petróleo. En la actualidad los procesos de hidrotreatmento son de gran importancia en la industria de la refinación del petróleo, porque permiten eliminar los heteroátomos como son el azufre, nitrógeno, oxígeno, etc. no deseables en los compuestos que conforman a las diferentes corrientes empleadas a fin de obtener productos finales como la gasolina y el diesel. Y de esta manera, lograr la obtención de combustibles más limpios. Para lograr la eliminación de los compuestos de azufre se utiliza la hidrodesulfuración (HDS).

Debido a que se prevé que los catalizadores actuales para procesos de hidrodesulfuración no serán capaces de eliminar compuestos de azufre y en especial moléculas difíciles de hidrodesulfurar como el caso del 4,6-DMDBT.

En los últimos años ha habido un aumento sustancial en la investigación básica en catalizadores de hidrodesulfuración. Se está buscando obtener catalizadores que sean más activos, y capaces de eliminar estas moléculas refractarias en el combustible diesel.

El objetivo de este trabajo es elaborar una serie de catalizadores NiMo₂-alúmina con diferentes cargas de boro, y evaluar su desempeño en la HDS de diesel.

Este trabajo se realizará con la hipótesis, de que al agregar como aditivo el boro a catalizadores de NiMo₂-Alúmina, se favorecerá la remoción de los compuestos de azufre presentes en el diesel, principalmente los compuestos refractarios.

El presente trabajo se encuentra distribuido de la siguiente manera:

En el primer capítulo tenemos la *Introducción*. Se presenta un aspecto general acerca de la importancia que tiene el combustible diesel a nivel mundial y nacional, así como la necesidad de utilizar el hidrotratamiento. También nos habla acerca de los catalizadores de hidrotratamiento, como están constituidos y el lugar que tienen los catalizadores NiMo en la industria de la refinación de petróleo, también se trabajará las moléculas refractarias de las cuales entre las más representativas se encuentran el DBT, y el 4,6-DMDBT, y porque se necesitan nuevos catalizadores de hidrodesulfuración. Se describe, también, acerca de la posibilidad del mejoramiento de los catalizadores de hidrotratamiento por medio de la modificación del soporte al agregar un aditivo como el boro.

En el siguiente capítulo tenemos los *Antecedentes*. Aquí se realiza una investigación bibliográfica en el sistema alúmina borada. Se menciona el efecto del boro en el sistema Co-Mo/Al₂O₃ (X)B para establecer posibles puntos de comparación y las consecuencias benéficas que trae consigo el agregar este aditivo.

Posteriormente tenemos el capítulo con la parte *experimental*. Se explica la metodología experimental utilizada para la preparación de los catalizadores. En cuanto a la actividad catalítica nos habla de las condiciones de operación y el equipo donde se llevó a cabo la evaluación y la forma de activación de los catalizadores. En los métodos de caracterización de los catalizadores tenemos la técnica de desorción de amoníaco a temperatura programada o TPDA de amoníaco a partir de la cual se determinó la acidez de los catalizadores, el método BET que nos proporcionó información acerca del área específica. El volumen de poro, y el tamaño de poro se estableció por el método BJH^[1], la adsorción dinámica de NO de la que se determinó el número de sitios activos, y por último la evaluación catalítica de gases que nos da la información de la cantidad de azufre removido del combustible diesel.

A continuación, en el capítulo siguiente los *Resultados y Discusión*. Se interpretan y se discuten los resultados obtenidos, se da una explicación de los fenómenos que ocurren en los catalizadores cuando se le agregan diferentes cargas de boro. Se explican las gráficas obtenidas de los diferentes métodos de caracterización y los cromatogramas de los compuestos de azufre y de carbono utilizados, los cuales proveen información importante para continuar con el desarrollo de mejores catalizadores de hidrotratamiento.

Por último tenemos el capítulo de *Conclusiones*.

INTRODUCCION

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

INTRODUCCIÓN

La contaminación del aire es uno de los problemas ambientales más importantes, y es resultado de las actividades del hombre. El uso de combustibles provenientes del petróleo para obtener calor, generar energía eléctrica o movimiento, es la causa principal de la emisión de contaminantes. Aunque existen otras actividades, tales como la fundición y la producción de sustancias químicas, que pueden provocar el deterioro de la calidad del aire si se realizan sin control alguno.

La mayoría de los heteroátomos presentes en los cortes de petróleo, como azufre, nitrógeno y metales, son los que participan en la generación de compuestos nocivos. Y dichos heteroátomos están presentes en el crudo desde que se extrae de la tierra. El petróleo es una mezcla de innumerables hidrocarburos de casi todas las series químicas, que contiene además diferentes productos oxigenados, nitrogenados, y sulfurados [2]. En general, la composición elemental del petróleo está dentro de los siguientes intervalos:

ELEMENTO	% EN PESO
Carbón	84 - 87
Hidrógeno	11 - 14
Azufre	0 - 6
Nitrógeno	0 - 0.2
Oxígeno	0.05-1.5
Ni/V	< 1000 ppm

Tabla 1. Composición elemental del petróleo, y % en peso de cada elemento que lo constituye.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Contenido de Azufre.

El contenido de azufre en el petróleo varía, en la actualidad, desde 0 hasta un poco más de 3 %. El petróleo con grandes cantidades de azufre requiere de procesos de "limpieza" más severos que aquellos que contienen menor cantidad de azufre. Y se espera que con el tiempo aumente aún más el contenido de azufre en los crudos a procesar.

De los compuestos de azufre más comunes en los cortes medios de petróleo se encuentran los tiofenos, y dibenzotiofenos, este último grupo ha sido de los más estudiados en los últimos años, porque son compuestos muy difíciles de remover.

- Contenido de Nitrógeno.

Un alto contenido de nitrógeno en el petróleo no es deseable, ya que los compuestos orgánicos nitrogenados causan envenenamiento en los catalizadores utilizados en diversos procesos de la industria de la refinación.

- Contenido de Metales.

Los contenidos de metal en el petróleo se encuentran desde pocas ppm hasta más de 1,000 ppm^[3]. Estos metales tales como (Níquel, Vanadio, y Cobre), pueden afectar en la actividad de los catalizadores dando como resultado productos de valor inferior^[4].

Entre los productos que se obtienen de la refinación del petróleo crudo, tal vez los más importantes son la gasolina, y el diesel pues son utilizados como combustibles para transporte. Para obtener dichos combustibles, una gran cantidad de petróleo es procesado todos los días en las refinerías. A pesar de la eficiencia respecto al consumo de combustibles en el parque vehicular, el consumo mundial de combustible ha ido creciendo de 2.8 en 1973 a 3.1 billones de toneladas en 1990, y se espera que para los siguientes 15 años exista un aumento a 3.5 billones de toneladas ^[5].

En el caso particular de nuestro país, la gasolina y el diesel también son muy importantes. En específico, el mercado nacional demanda actualmente cerca de 250 mil barriles de petróleo por día (bpd) de diesel.

Debido a su importancia, el presente estudio se enfocará al diesel. Hoy en día el proceso de fabricación del diesel es muy complejo ya que comprende escoger y mezclar diferentes fracciones de petróleo para cumplir con especificaciones precisas. La producción de diesel estable, homogéneo, y con bajos contenidos de azufre requiere de experiencia respaldada por un estricto control de laboratorio.

Regresando al problema de la contaminación atmosférica, uno de los principales contaminantes es el azufre que, como ya se indicó, está presente naturalmente en el petróleo. Si éste no es eliminado durante los procesos de refinación, contaminará al combustible. La mayor parte de las emisiones de azufre se liberan en forma de SO_2 , que es a su vez oxidado y se transforma en SO_3 . Bajo la presencia de humedad, se forma ácido sulfúrico, y se convierte en la contaminación que conocemos como lluvia ácida.

Por las razones anteriores se están implementando especificaciones ambientales cada vez más estrictas en muchos países ^[6]. Por ejemplo, las cantidades máximas de azufre permitidas en el combustible diesel son de 500 ppm en Japón, América y Europa ^[7]. Y en un futuro muy cercano deberán presentar, únicamente 50 ó 10 ppm ^[8]. México no es ajeno a este panorama y desde 1986, el diesel que se vende en México presenta, gradualmente, menores niveles de azufre, hasta alcanzar el nivel actual con un contenido máximo de 500 ppm en el diesel desulfurado. Se pretende alcanzar 50 ppm de contenido de azufre en los próximos 5 años ^[9]. *Por lo anterior, el remover el azufre del diesel ha tomado un papel muy importante.*

Si bien se ha logrado una ligera reducción de emisiones de SOx producto de la mejora progresiva en la calidad de los combustibles para uso industrial y transporte. Debido al gran volumen de ventas a nivel mundial se continúa buscando la manera de procesar al diesel para mejorar sus cualidades y disminuir, al mismo tiempo, sus índices de azufre. Para poder alcanzar este objetivo se han desarrollado procesos, que con el transcurso de los años se han ido perfeccionando, y que son los llamados procesos de hidrotratamiento o hidroprocesamiento.

Hidroprocesamiento o Hidrotratamiento

El hidroprocesamiento o Hidrotratamiento (HDT) se identifica con una serie de procesos que se encargan de mejorar la calidad de los productos obtenidos de la refinación del petróleo, y de eliminar las impurezas presentes en los cortes "sucios" del petróleo como son los metales, azufre, nitrógeno, y oxígeno.

El conjunto de reacciones que compone al hidrotratamiento comprende los procesos de hidrogenación (HYD), hidrodesmetalización (HDM), hidrodesnitrogenación (HDN), hidrodesoxigenación (HDO), hidrodesaromatización (HDA), reacciones de ruptura catalítica o hidrocrqueo (HCK), y hidrodesulfuración (HDS).

Es muy importante mencionar que dentro del hidroprocesamiento se encuentra clasificado uno de los procesos más importantes, además de que es el proceso más utilizado en la industria de la refinación del petróleo, y es el proceso que nos interesa para este trabajo, es la hidrodesulfuración o HDS utilizada para la eliminación del azufre.

Catalizadores

Un catalizador es una sustancia que acelera una reacción porque proporciona un mecanismo de reacción alterno que presenta una energía de activación menor a la del proceso original.

El catalizador de hidrotratamiento esta constituido de la siguiente manera:

- El soporte
- La fase activa
- El promotor

El soporte, es el lugar en el cual se deposita la fase activa. Una de las funciones del soporte es maximizar el área específica de la fase activa, por ello debe presentar entre sus características una alta área específica, una porosidad adecuada. Adicionalmente debe cumplir con una forma física adecuada y, propiedades de adsorción, y estabilidad química.

El soporte también debe proporcionar resistencia mecánica elevada si se usan flujos muy rápidos o una gran cantidad de catalizador y también tener resistencia térmica cuando la reacción es llevada a cabo a altas temperaturas.

Los soportes más comunes son: la alúmina, la sílice, el carbón, y zeolitas. Los soportes pueden ser amorfos (SiO_2 , carbón), o cristalinos, como en el caso de las zeolitas, pero el más utilizado es la alúmina.

El Soporte en catalizadores de HDS.

En específico en los catalizadores de HDS el soporte más utilizado es la γ -alúmina, por lo que se hablará de ella en mayor detalle. La γ -Alúmina pertenece a la familia de las alúminas de transición. Se obtiene a partir de la Boehmita, la cual es calentada aproximadamente a 500°C . La γ -Alúmina al llegar a una temperatura de 850°C se convierte en delta alúmina, a una temperatura de 1070°C se convierte en theta alúmina, y a una temperatura de 1120°C se convierte en alfa alúmina^[10].

Estas alúminas de transición son utilizadas en los catalizadores por varias razones. Estas no son muy caras, son estables a temperaturas relativamente altas, tienen buena resistencia mecánica, y presentan una gran área específica.

Las partículas de las alúminas de transición son cristalitas formados por capas de aniones de oxígeno. En la superficie se incorporan cationes, que son típicamente H^+ , presentes en grupos $-OH$. Calentando la alúmina a temperaturas mayores de $200^{\circ}C$ se presenta la eliminación de los grupos OH . Estos protones generan la acidez tipo Bronsted.

Con el proceso de eliminar grupos OH se crean sitios ácidos y básicos de Lewis sobre la superficie de la alúmina^[11].

Dentro de las propiedades del soporte también se encuentra la de optimizar la disipación del calor de reacción, e incrementar la resistencia al envenenamiento, promoviendo de esta manera una larga vida activa del catalizador. Debemos reconocer que el soporte también cumple un importante papel en el proceso catalítico; en los catalizadores de reformación de petróleo, donde se soportan concentraciones pequeñas de metal sobre alúmina, tanto el metal como el soporte suministran sitios activos, estos catalizadores han sido objetos de una gran cantidad de investigaciones. En los catalizadores de hidrot ratamiento, se ha aceptado que una gran dispersión de especies de $Ni(Co)-Mo$ sobre la superficie del soporte es esencial para tener un buen desempeño^[12].

La fase activa, es la que se encarga de la actividad catalítica. Esta fase activa puede ser una sola fase química o un conjunto de ellas, y se caracteriza porque solo ella puede llevar a cabo la reacción en las condiciones establecidas. La fase activa se encuentra entre 0.1 y el 20% del peso total del catalizador, y en forma de cristalitas pequeños.

Sin embargo, esta fase activa puede tener un costo muy elevado, como en el caso de los metales nobles (platino, paladio, rodio, etc.) o puede ser muy sensible a la temperatura (caso de los sulfuros de molibdeno cobalto, y níquel), por lo cual se requiere de un soporte para dispersarla, estabilizarla y proporcionarle buenas propiedades mecánicas. Para los catalizadores de HDS se han identificado los sulfuros de molibdeno (o tungsteno) con la fase activa.

La estructura de la fase activa

Para su comercialización, los catalizadores de HDS se trabajan como óxidos de cobalto y molibdeno, óxido de níquel, tiomolibdato de níquel^[13,14] todos ellos sobre γ -Alúmina. Para llevarlos a su forma activa, los catalizadores requieren una presulfuración que industrialmente se realiza mediante disulfuro de carbono, mercaptanos, sulfuro de dimetilo o ácido sulfhídrico en presencia de hidrógeno, antes de iniciar la reacción. A nivel laboratorio, esto se lleva a cabo haciendo pasar una corriente de H_2S/H_2 sobre el catalizador.

El hidrógeno es necesario para que exista una reducción en los óxidos. En este caso la reducción se presenta cuando el MoO_3 pasa de Mo (VI) a Mo (IV). Asimismo, durante el proceso de reducción se realiza un reacomodo estructural (ver figura 1) pues el MoO_3 presenta una estructura diferente al MoS_2 . En óxido de molibdeno se ha encontrado que los átomos de molibdeno se encuentran siempre en el centro de un octaedro conformado por átomos de oxígeno, y estas estructuras pueden construirse uniendo los octaedros entre si ya sea a través de los vértices o aristas comunes pero nunca compartiendo caras. Estos octaedros de MoO_3 se muestran en la figura 1.

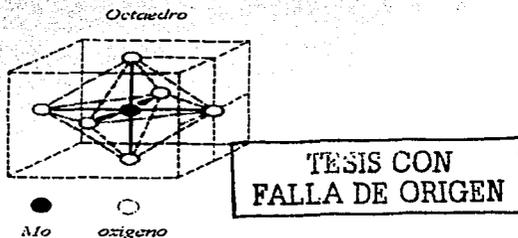


Figura 1. Estructura que presenta el MoO_3 .

La celda unitaria de MoS_2 , presenta la estructura que se muestra en la figura 2.

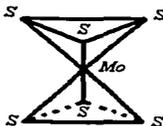


Figura 2. Estructura de la fase activa MoS_2 .

Se ha demostrado que el ordenamiento cristalino en la fase sulfurada es mayor que en la fase oxidada.

Finalmente se debe tener en consideración que la reacción de sulfuración es altamente exotérmica, por lo que se debe tener cuidado para prevenir temperaturas excesivas durante la activación.

El promotor es aquella sustancia que al ser 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. Y tiene por sí solo muy poca actividad. En el caso de los catalizadores de HDT los promotores más usados son el Ni y Co.

Existen diversas teorías para explicar el papel del promotor. A este tipo de efecto o promoción los investigadores le han llamado "efecto sinérgico". En el caso de los metales Ni (o Co) y Mo ambos trabajan juntos para dar al catalizador una mayor actividad^[15].

Adicionalmente la presencia de un promotor u otro también cambia las funcionalidades del catalizador. Por ejemplo, una de las ventajas de utilizar un promotor como el níquel es la presencia de una función hidrogenante (HYD)^[16]. Muy importante en caso del diesel porque nos permitiría reducir, además del azufre, el contenido de aromáticos. Estudios en catalizadores de NiMo soportados en alúmina indican que la presencia del promotor (níquel) ayuda a la formación de fases activas, y al incremento en la actividad catalítica en la reacción de HDS o hidrodesulfuración porque causa un

incremento en el número de sitios activos. Además la presencia de Ni disminuye considerablemente la desactivación de los catalizadores basados en Mo, mejora la sulfuración, aumenta la dispersión de los cristales en la superficie del catalizador, y aumenta la carga óptima del Mo en el soporte ^[17].

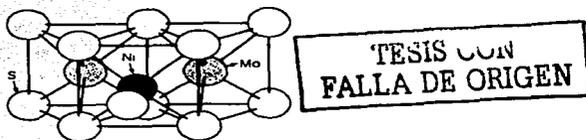


Figura 3. Estructura esquemática propuesta de un cristalito de la fase Ni-Mo-S.

Resumiendo, los catalizadores de hidrotratamiento están constituidos por: la alúmina en su forma γ como soporte. Metales de transición del grupo VI (Mo, W) como fase activa y esta está promovida por metales del grupo VIII (Ni, Co) ^[18]. Dichos catalizadores se utilizan como sulfuros y presentan una alta selectividad, son fáciles de regenerar, y son resistentes al envenenamiento. En el presente trabajo se elige trabajar con el Ni como metal promotor y el Mo como metal base.

Reacciones de HDS

Las reacciones de HDS se llevan a cabo, industrialmente, a temperaturas desde 300 hasta 400 °C, y con un gas rico en Hidrógeno. La alimentación combinada con el gas entra en la parte alta del reactor. En la presencia del catalizador metálico, el hidrógeno

reacciona con la alimentación para producir sulfuro de hidrógeno, amoníaco, hidrocarburos saturados, y metales libres.

Las reacciones características en la HDS son las siguientes:

- a) Mercaptanos: $\text{RSH} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{RH} + \text{H}_2\text{S}$
 b) Sulfuros: $\text{R}_2\text{S} + 2\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{RH} + \text{H}_2\text{S}$
 c) Disulfuros: $(\text{RS})_2 + 3\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{RH} + 2\text{H}_2\text{S}$
 d) Tiofeno:



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Importancia del proceso de Hidrotratamiento

La facilidad de la desulfuración depende de la naturaleza del compuesto. En general los compuestos de bajo punto de ebullición se desulfuran más fácilmente que los de alto punto de ebullición.

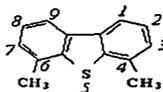
Debido a que más de la mitad de las reservas de crudo en México es del tipo pesado, es decir, presenta una gran cantidad de azufre y otros contaminantes; la hidrodesulfuración, es un proceso de gran importancia para el país.

La hidrodesulfuración ha sido usada por más de 50 años para reducir los niveles de azufre hasta los niveles indicados por las legislaciones para los combustibles¹¹⁹¹.

Si bien, en la actualidad se puede cumplir, con dificultad, con los contenidos de azufre requeridos; Para cumplir con las restricciones ambientales a futuro se ha estimado que serian necesarias nuevas plantas de HDS en el sistema PEMEX refinación o la adición de nuevos reactores, las plantas existentes o como minimo se requieren condiciones de operación más severas. El país no está en condiciones de tomar las dos primeras opciones y por otra parte las plantas en operación, con varios años, ya están operando a las condiciones máximas de diseño.

Es claro entonces que la solución deberá presentarse por el lado del catalizador. A pesar de que se han obtenido grandes avances en el desarrollo de los catalizadores convencionales para el HDT, estos no han tenido la capacidad de eliminar totalmente los compuestos de azufre que contienen los combustibles, ya que no son lo suficientemente activos y selectivos, para cumplir con las nuevas legislaciones ambientales.

Para alcanzar los niveles azufre que se requerirán en un futuro inmediato, se ha constatado que diversos compuestos se hidrosulfuran muy difícilmente y presentan por lo tanto, una gran dificultad para ser removidos del diesel, estos compuestos se conocen como refractarios y, su reactividad decrece con el incremento del tamaño molecular y en especial si se presentan sustituyentes causando un efecto estérico^[20]. Un ejemplo de ello lo podemos observar en la siguiente figura 4, se presenta el 4,6-dimetildibenzotiofeno o 4,6-DMDBT que ha sido reconocida como una de las moléculas más refractarias^[21, 22].



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Figura 4. 4,6-Dimetildibenzotiofeno.

A nivel laboratorio las moléculas refractarias más utilizadas en mezclas modelo son el dibenzotiofeno (DBT), el 4,6-dimetildibenzotiofeno (DMDBT); Con ellas se han realizado diferentes investigaciones buscando eliminarlas de los combustibles, y se ha encontrado que el 4,6-DMDBT es bastante menos reactiva que el DBT^[23,24].

Otros estudios que han llevado a cabo en catalizadores de Mo/alúmina y relacionados con la HDS de moléculas refractarias confirman las propiedades como promotores del Co y Ni^[25,26].

Resumiendo lo anterior, para cumplir con las nuevas especificaciones ambientales, que son cada vez más estrictas, será necesario lograr contenidos cada vez más bajos de azufre presente en el diesel. Para alcanzar contenidos tan bajos de azufre es preciso procesar a las moléculas refractarias, que como ya se mencionó son las más difíciles de remover. *Los catalizadores con los que se trabaja actualmente no serán capaces de cumplir con la remoción de las moléculas refractarias.* Se concluye que los catalizadores de HDS se deben mejorar.

Para mejorar los catalizadores de HDS, las investigaciones de los últimos años han tomado varias rutas. Las alternativas consisten en catalizadores basados en nuevos soportes y/o nuevas fases activas^[27].

También se pretende optimizar la concentración de un modificador en el soporte, la carga metálica, la relación que existe entre el promotor y el metal base y cambios en la textura del catalizador, y en cuanto al proceso en sí, la mejora o presentación de nuevos procesos catalíticos [28,29].

De todas las posibles alternativas, el estudio de la modificación del soporte es la más económica. Esto es debido a que el aditivo y el soporte utilizados, que en este caso son el boro y la alúmina son de bajo costo, y tienen un fácil manejo, además no se invierte un tiempo considerable en la preparación del soporte modificado.

Modificación del soporte con aditivos. Se han hecho estudios con una gran variedad de modificadores como son: flúor, boro, fósforo, titanio y circonio, que han sido de los más investigados para catalizadores de HDS, los cuales actúan sobre la dispersión de las especies activas [30] y la fuerza con la que los cristales de la fase activa se ligan a la superficie de los soportes. Se descubrió que el estado químico y la dispersión de la fase activa pueden alterar gradualmente a la actividad catalítica, además observaron cambios en las propiedades de la superficie de los óxidos de Níquel y Cobalto.

Procesamiento de las moléculas refractarias

Si lo que queremos es mejorar la actividad de los catalizadores se debe analizar la causa de que la molécula sea refractaria. Se han llevado a cabo una gran cantidad de investigaciones con el fin de identificar las diferentes moléculas y porque son refractarias en la hidrodesulfuración¹³¹¹. Se sabe que las moléculas que son refractarias son los compuestos que están sustituidos en el cuarto o sexto carbón, a estas moléculas refractarias se les conoce como alquidibenzotiofenos¹³²¹.

En la literatura¹³³¹ se ha propuesto que para la hidrodesulfuración de la molécula 4,6-dimetildibenzotiofeno se presenta el siguiente esquema.

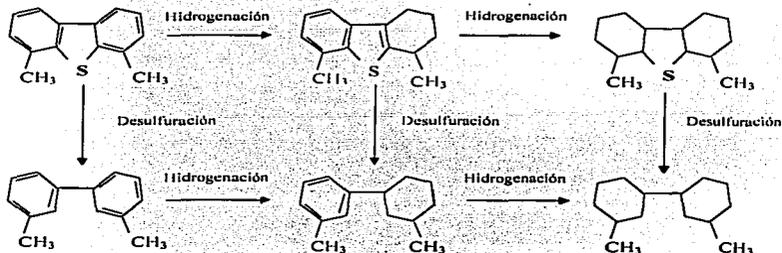


Figura 5. Esquema de reacción del 4,6-DMDBT, ruta de hidrogenación, y ruta de desulfuración.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Predominan dos teorías acerca de la baja reactividad que presentan las moléculas refractarias, estas teorías son las siguientes: La primera ^[34] nos dice que los alquidibenzotiofenos presentan constantes de adsorción similares en la superficie del catalizador; entonces, las diferentes reactividades son resultado de que la rapidez de reacción es distinta para cada molécula en la superficie del catalizador.

La segunda teoría que es la más aceptada es la que señala que a los lados del azufre se encuentran dos grupos metilo, que impiden el acceso al sitio activo, y a consecuencia de ello se dificulta la remoción del azufre ^[35]. Esto es el efecto estérico. Como se ilustra en la figura 5 ^[36], existen dos rutas que presentan los catalizadores de NiMo para poder eliminar estas moléculas refractarias, una de estas rutas es la desulfuración directa, en la cual obtenemos como resultado una molécula bifenilo, la otra ruta es la hidrogenación, de la cual obtenemos un biciclohexilo. Cabe destacar que con la hidrogenación de uno de los anillos de la molécula disminuye en gran medida el efecto estérico y reduce la rigidez de la molécula, provocando un aumento de rapidez en la hidrodesulfuración de los compuestos de azufre.

Si el efecto estérico es la razón de que el 4,6-DMDBT sea refractario ^[37], una alternativa que en este momento empieza a ser considerada es la utilización de la acidez (en el soporte o en el catalizador) que sea capaz de realizar la isomerización o la desulfuración. El esquema de reacción arriba mostrado podría completarse con una nueva ruta, como se muestra en la figura 6.

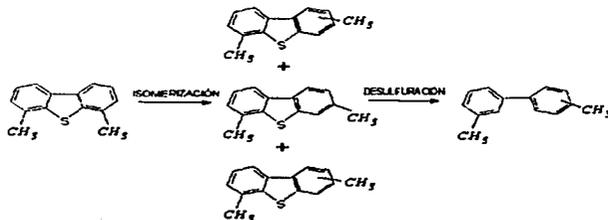


Figura 6. Posible esquema de reacción sugerido con la presencia de sitios ácidos, se resultan las rutas predichas de reacción. Ruta de desulfuración directa (DDS), y ruta de isomerización (ISO).

Se sabe que la acidez en los catalizadores favorece la isomerización de los compuestos. Por ejemplo se pueden utilizar zeolitas^[38]. Otra alternativa más económica sería agregar un aditivo como el boro al soporte, este otorga acidez que favorece a la isomerización. Esto permite llegar a la molécula de azufre la cual se desea remover, debido a que al cambiar de posición de los grupos metilo se reduce el efecto estérico de la molécula.

Como podemos ver estos catalizadores presentan grandes ventajas con tan solo en la modificación del soporte con aditivos.

Las pruebas que se llevan a cabo en un laboratorio con moléculas refractarias son llamadas pruebas modelo, estas pruebas modelo presentan un comportamiento muy distinto al que se presenta en condiciones industriales, ya que otros compuestos interaccionan de manera distinta con la fase activa de nuestro catalizador. Por ello siempre ha existido la duda de que si el comportamiento final de nuestro catalizador

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

llegue a obtener los mismos resultados bajo condiciones reales. Para evitar este problema las condiciones de operación en la cual se llevó a cabo este proyecto, no fueron condiciones de operación que se manejan usualmente en un laboratorio o pruebas modelo, estas fueron condiciones de operación a escala industrial, o condiciones reales.

La ventaja que se tiene al obtener buenos resultados, como la obtención de catalizadores más activos, y selectivos y que sean fácilmente reproducibles en muy poco tiempo, traen consigo una disminución en los costos, en la operación, tecnología, y equipo, por ejemplo una disminución en el precio de construcción de reactores a alta presión, y principalmente en la disminución de las corrientes tanto en H_2S como en H_2 , que son las más costosas y utilizadas para el tratamiento de catalizadores.

Por las razones anteriores, se elige trabajar con la modificación del soporte con aditivos en el presente trabajo. Por lo tanto haremos mención de estos. Los aditivos tienen un papel bastante interesante en los catalizadores, ya que se ha demostrado que la incorporación de boro, flúor, fósforo, titanía y circonio a los catalizadores producen un aumento en su actividad, aumenta las propiedades ácidas, y promueve a que se den reacciones de isomerización, y cambios benéficos en los soportes^[39].

Para este estudio se ha seleccionado el boro como aditivo para catalizadores de hidrotatamiento. La mayoría de los estudios en este tema han sido para catalizadores CoMo/ γ -alúmina.

Por otra parte, se ha señalado que en el hidrotamiento del diesel conviene utilizar catalizadores NiMo. Para catalizadores NiMo/ γ -alúmina borada se ha encontrado solamente un estudio realizado en 1976, en el cual se concluyó que el boro disminuyó la interacción del metal con el soporte alúmina, e incrementó la actividad del catalizador en aceite lubricante ^[40]. Obviamente, respecto al comportamiento de catalizadores NiMo/ γ -alúmina en el diesel no existe información y se pretende con este trabajo realizar las investigaciones preliminares al respecto.

Como ya se mencionó en el presente trabajo se utiliza la γ -Alúmina como soporte, molibdeno para la fase activa, níquel como promotor, y boro como aditivo. Estas cuatro partes son los componentes principales de un catalizador. Por lo tanto es de gran importancia revisar la bibliografía relativa a como interactúan estos elementos entre ellos mismos, a fin de entender mejor el funcionamiento de los catalizadores NiMo/ γ -Alúmina-Borada. Este tema se tratara en el próximo capítulo.

ANTECEDENTES

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

ANTECEDENTES

A continuación describiremos con mayor detalle el "estado del arte" sobre cada uno de los componentes del catalizador.

El efecto del boro en la alúmina

Si bien, los catalizadores NiMo modificados con alúmina borada han sido poco estudiados. Ya se han realizado amplios estudios con catalizadores CoMo soportados en alúmina borada. Dado que el primer paso en la preparación es el cambio que puede inducir el boro en la alúmina, estos estudios también son valiosos en el presente trabajo.

Se ha demostrado que con la adición del boro a un soporte como la alúmina, se incrementa el volumen de poro, el tamaño de poro, el área específica y se presenta un aumento de la acidez. Estudios espectroscópicos han sido realizados por algunos grupos de investigadores ^[41,42,43] para determinar la estructura y acidez superficial de la alúmina borada.

Por otro lado se cree que existe una relación entre la acidez de la alúmina y la coordinación de los átomos de boro. Esto se basa en una hipótesis propuesta por Tanabe et. al. ^[44] que menciona que los sitios ácidos son formados por un exceso de una carga positiva o negativa, que en parte es determinada por el número de coordinación del cation menor, que en nuestro caso es el boro, y esto es debido a un cambio estructural.

Efecto de la adición de boro en los catalizadores de HDT

Se cree que la adición de boro en la alúmina puede mejorar la dispersión del promotor Co, en catalizadores de Co soportados en alúmina ^[45]. Sin embargo otros autores indicaron que la adición de boro disminuye la dispersión de Mo en catalizadores de Mo soportados en alúmina y debilitó las interacciones de la especie Mo con la superficie del soporte ^[46].

Chen et. al. estudió la HDS de gasoil sobre un catalizador de CoMo soportado en alúmina-aluminato de boro, encontraron una relación entre la acidez superficial y la actividad que sugiere que el boro presenta un efecto benéfico al aumentar la dispersión y la acidez superficial ^[47].

También en la unidad de catálisis de la UNAM ^[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.

Por otro lado, L. Chen y W. Kang ^[49] probaron que los iones borato incrementan la actividad de los catalizadores CoMo/alúmina en la reacción de HDS de los residuos pesados de petróleo, por lo que se ha asociado a un aumento en la dispersión de la fase activa.

Volviendo a nuestro caso, se preparan catalizadores NiMo. Cabe destacar que estos catalizadores serán utilizados para la HDS del combustible diesel, hasta el momento no se ha llevado a cabo ninguna investigación para este importante combustible. Por lo tanto este proyecto se enfocará hacia catalizadores de NiMo soportados en alúmina borada, para la HDS de Diesel.

Por último esta investigación buscará obtener catalizadores que sean más activos para la eliminación de compuestos de azufre en el combustible diesel, a fin de obtener mejores características que el combustible que se tiene actualmente.

Por lo tanto el objetivo para este estudio será evaluar el efecto de boro en la actividad de HDS del diesel para catalizadores NiMo soportados en alúmina borada, y se espera obtener un aumento en las conversiones de los compuestos de azufre en el combustible diesel.

Para ello se preparó una serie de catalizadores NiMo soportados en alúmina modificada con contenidos del 0, 1, 2, y 4 % en peso de boro. Sobre estos una carga de Molibdeno del 12% en peso y el mismo contenido de níquel [$R = Ni / (Ni + Mo) = 0.33$]. Se realizará la caracterización de los catalizadores ya preparados por medio de las técnicas de adsorción de N_2 , quimisorción de NO, y TPD de amoniaco. Por último se determinara la actividad catalítica de los catalizadores, en la HDS de diesel.

26-1

EXPERIMENTAL

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

EXPERIMENTAL

Los métodos y técnicas experimentales para la preparación de catalizadores son particularmente importantes, pues la composición química no es en sí misma suficiente para determinar la actividad. Las propiedades físicas, tales como el área específica, tamaño de poros, volumen de poro, también tienen influencia sobre la actividad de los catalizadores. Estas propiedades quedan determinadas en gran parte por los procedimientos de preparación y por el material con el que se elaboran los catalizadores.

Por lo tanto existen algunos métodos de preparación empleados para catalizadores y es importante mencionar algunas de las características de estos.

Absorción de la solución: Cuando se añade una solución que contiene el compuesto metálico activo a un soporte, la solución es absorbida hacia los poros; esto es debido a que existen fuerzas capilares que permiten que se lleve a cabo este efecto. La cantidad de solución empleada supera el volumen de poro del soporte.

Impregnación húmeda: En este método los poros que contiene el soporte son llenados con la solución de una sal metálica; pero el volumen de la solución imprégnate es mayor que el volumen de poros del soporte, por eso visualmente se puede confirmar que el soporte está inmerso en la solución de impregnación. Posteriormente el solvente utilizado es evaporado, y la sal metálica reducida.

Impregnación por humedad incipiente o por volumen de poro: Este método es el más sencillo, el soporte es humedecido con una solución del precursor activo sin exceder el volumen del poro para que el sólido muestre la apariencia de una pasta. Por último, se retira el solvente por medio de un secado. Este método es útil cuando se llevan a cabo adsorciones de cantidades pequeñas. En este método se tiene un mejor control sobre la cantidad de sal que se impregna al soporte. Por lo tanto este método fue utilizado para impregnar la serie de catalizadores NiMo γ -Alúmina borada

Cabe destacar que en los procesos de impregnación el proceso de secado, maduración, y calcinación son de gran importancia, por ejemplo en el proceso de secado cuando se da lentamente, la sal precursora se distribuirá en el soporte de forma uniforme. En contraste, la solución con el precursor activo emigrará hacia la superficie externa del soporte si el proceso de secado se da rápidamente. Además el secado nos permite la evaporación o la evacuación del solvente utilizado. También ocurre la desaparición de elementos volátiles como son el amoníaco y el agua, por lo cual se favorece la acidulación que beneficia a una isomerización de los compuestos refractarios.

En la maduración que es un periodo de tiempo en que permite el contacto entre la solución impregnada y el soporte, se logra la uniformidad en la concentración dentro de los poros del catalizador. En la calcinación es donde se realiza la descomposición de las sales con el fin de obtener el óxido precursor. Aquí es donde las especies logran un buen enlace con el soporte.

La forma en que se impregnaron los catalizadores se le conoce como impregnación sucesiva o secuencial, y se muestra en el diagrama (figura 8) de preparación de los catalizadores NiMo γ -Alúmina borada.

Para este estudio se llevó a cabo una investigación previa para determinar la forma de preparación del soporte. Se plantearon dos nuevas técnicas de impregnación de boro (ver figura 7). En la primera técnica 1% en peso de boro fue impregnado directamente en boehmita y posteriormente calcinada a 823 K (550 °C) para convertirla en alúmina, en la segunda técnica la misma cantidad de boro fue impregnado en la alúmina. Ya formada los resultados obtenidos determinaron la forma de impregnación del soporte para los catalizadores NiMo γ -alúmina. Los mejores resultados obtenidos en la actividad catalítica fueron para el caso de la alúmina modificada, por lo tanto esta técnica se utilizó para impregnar los catalizadores de NiMo γ -Alúmina con cargas de boro de 0, 1, 2 y 4% en boro.

Preparación de soportes y catalizadores

El desarrollo experimental que se llevó a cabo para elaborar la serie de catalizadores NiMo soportados en alúmina en el laboratorio UNICAT se describe a continuación.

Para preparar el soporte se partió de una boehmita comercial Catapal B (Ø,Sasol), la cual fue calcinada a una temperatura de 823 K (550 °C) durante 4 horas.

Con el tratamiento térmico, la boehmita paso a γ -Alúmina (área específica = 230 m^2/g , volumen de poro = 0,8 ml/g). De esta γ -Alúmina se tomaron 6 g y posteriormente se impregnaron con una solución de ácido bórico (QP) en metanol, por el método de impregnación a humedad incipiente o volumen de poro, para producir una serie de muestras con concentraciones de 0,0, 1,0, 2,0, y 4,0 % en peso de boro. En la técnica de impregnación se humedeció la superficie del soporte con la jeringa de impregnación (Agilent) con capacidad de 1 mL, y una graduación mínima de 0,01 mL. Durante la impregnación la masa húmeda se mezclaba continuamente para evitar la formación de gránulos. Por último, el soporte se dejó madurar durante 2 h a temperatura ambiente con la finalidad de que la concentración de boro sea homogénea en la superficie del soporte. El secado se realizó por un tiempo de 12 h para poder eliminar el solvente, y mejorar la fijación de las especies.

Después, las muestras fueron nuevamente calcinadas a una temperatura de 823 K (550 °C) durante 4h, con el fin de eliminar las trazas de agua y de solvente que aún continúan presentes en el soporte, y también provocar una fijación de las especies en el mismo.

Los soportes modificados con boro ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}$), fueron usados para preparar 4 catalizadores que contienen NiMo. Inicialmente se utilizó heptamolibdato de amonio tetrahidratado (HMA) grado análisis (MERCK). Cada una de las muestras fue impregnada con HMA, con una concentración necesaria para depositar el (12 % en peso de MoO_3). Las muestras se dejaron madurar una vez más por 2 h y nuevamente fueron secadas a 373 K (100 °C) durante 12 h, y calcinadas a 823 K (550 °C) por 4 h.

Finalmente, el níquel (nitrato de níquel hexahidratado, RA Merck) fue impregnado en solución acuosa con concentración adecuada para obtener una relación molar de Ni / (Ni + Mo) = 0.33. Después de su maduración, las muestras fueron secadas a 373 K (100 °C) durante 12 h y calcinadas a 823 K (550 °C). La siguiente tabla nos muestra las series de catalizadores que fueron preparados y usados para este estudio, así como la nomenclatura utilizada.

Catalizador
NiMo 0B
NiMo 1B
NiMo 2B
NiMo 4B

TESIS COL.
FALLA DE ORIGEN

La tabla 2. Nomenclatura utilizada para los catalizadores NiMo preparados sobre y-alúmina modificada con boro.

Figura 7. Diagrama de las técnicas de impregnación del soporte para catalizadores NiMo/y-alúmina.

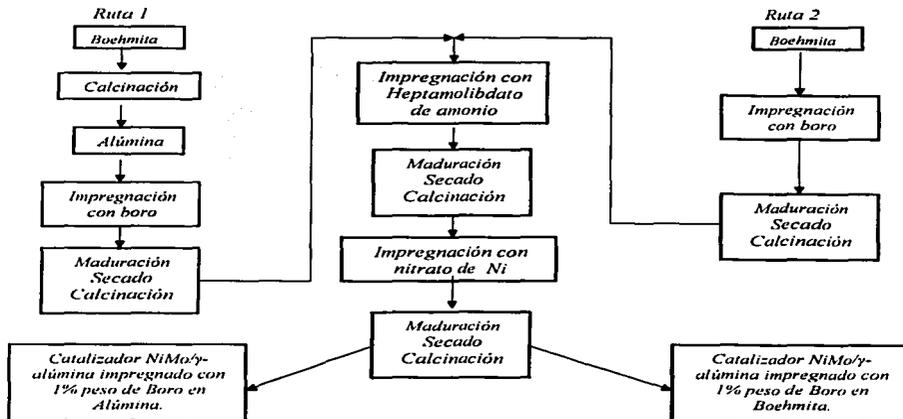
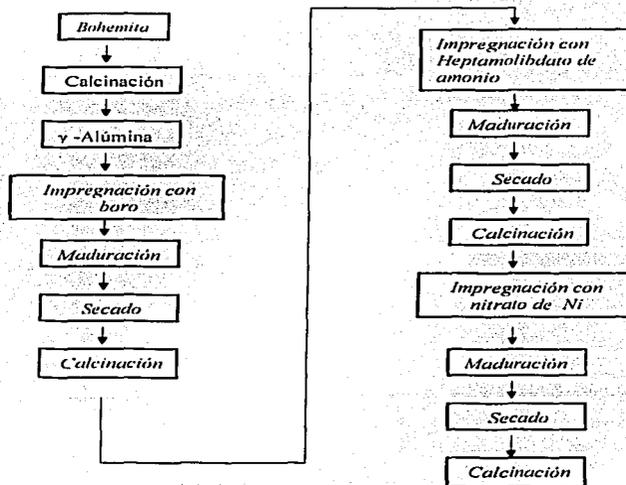


Figura 8. Diagrama de preparación de los catalizadores NiMo/γ-Alúmina.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Actividad catalítica

La actividad catalítica para la HDS del diesel se llevó a cabo en un reactor operado de manera integral y en forma continua a una presión de 1000 lb/in² y a una temperatura 360°C, durante un periodo de tiempo de 6 h. El sistema utilizado se muestra en el siguiente diagrama.

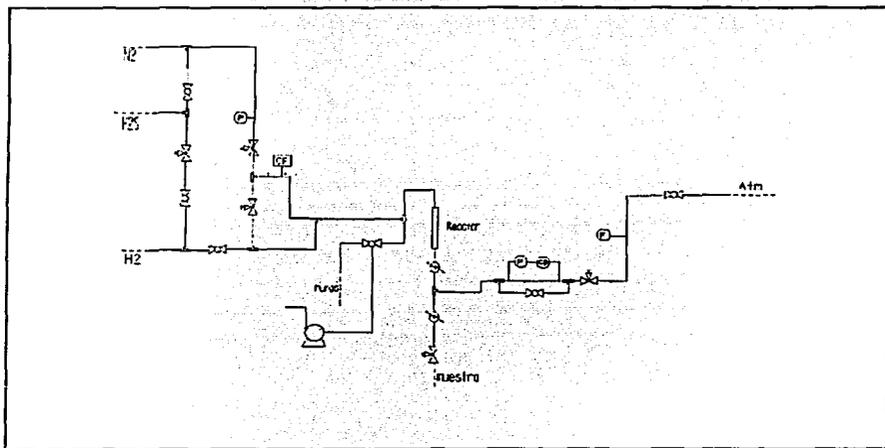


Figura 9. Equipo empleado en la HDS del Diesel.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Preparación del reactor

Antes de ser utilizado, el reactor se limpio perfectamente para que no hubiera algún residuo que pueda afectar la reacción, posteriormente se le colocó una malla metálica que sirve para sostener el catalizador, después el reactor fue envuelto en un material aislante esto para evitar que se pierda calor, y por último se colocó el catalizador dentro del reactor de la siguiente forma:

Dentro del reactor se colocaron de forma secuencial: 2 g de SiC (carborundum) grueso y la mezcla mecánica de 0.8 g del catalizador y de carborundum (1.5 g), carborundum grueso (2 g), y por último se agregaron 1.5 g de carborundum fino. El carborundum se utilizo para evitar la formación de canales en el catalizador, y favorecer la transferencia de calor. En la siguiente figura se ilustra la posición de las diferentes capas.

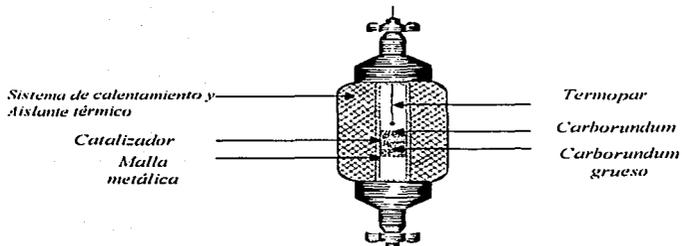


Figura 10. Reactor empleado en las reacciones de HDS de diesel.

Activación del catalizador

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Previamente a su evaluación los catalizadores se activaron de la siguiente manera:

Se elevó la temperatura del reactor desde temperatura ambiente hasta 400°C. En el periodo de calentamiento, al catalizador se le hizo pasar un flujo de N_2 (100 mL/min) hasta que el reactor alcanzara la temperatura final, la velocidad de calentamiento fue de 10°C/min. El flujo de N_2 es necesario para homogeneizar la temperatura, evitando la formación de puntos calientes.

A continuación se realiza la activación. La sulfuración se lleva a cabo por un periodo de tiempo de 4 h. con una corriente de H_2S con un flujo de 20 mL/min, a temperatura de 400°C y, a presión atmosférica. La reacción que se lleva a cabo para activar el catalizador es la siguiente:



La sulfuración como ya se mencionó sirve para activar el catalizador. Al producirse la reacción escrita arriba el MoO_3 cambia a MoS_2 , el cual presenta una estructura diferente del óxido. A esta especie sulfurada que es el MoS_2 se le conoce como la fase activa de nuestro catalizador.

Evaluación catalítica

La reacción se lleva a cabo en condiciones isotérmicas a temperatura de 360°C y a una presión de 1000 lb/in^2 . Se hizo pasar un flujo de N_2 , hasta que el reactor alcanzara las condiciones de presión de 1000 lb/in^2 y temperatura 360°C adecuadas y llevar a cabo la reacción de HDS de diesel. Después de haber alcanzado dichas condiciones se hizo pasar un flujo de diesel 2.4 mL/h con una minibomba, modelo 396/2396 Milton Roy del tipo desplazamiento positivo.

Posteriormente se cambio la corriente de N_2 , por la corriente de H_2 con un flujo de 19 mL/min. y por último se deja que el sistema se estabilice.

El muestreo se lleva a cabo tomando una serie de 4 muestras cada hora y media, estas muestras se obtienen del sistema de separación gas-líquido del reactor. Por último estas muestras fueron almacenadas en viales para su posterior análisis por cromatografía gas-líquido-sólido en columna capilar.

El enfriamiento del reactor fue con una corriente de N_2 , hasta alcanzar la temperatura ambiente.

Las muestras tomadas del reactor fueron analizadas en un cromatógrafo de gases Varian 3800 con inyector automático Varian 8200 auto sampler, y dos detectores simultáneos FID (Flame Ionization Detector), detector de ionización de flama para compuestos con carbón, y el PFPD (Pulse Flame Photometric Detector), detector fotométrico de flama pulsada que es sensible a la presencia de compuestos con azufre.

Caracterización de los catalizadores

Es de gran importancia mencionar que la caracterización tiene un papel fundamental para mejorar el proceso de elaboración de los catalizadores, con las técnicas de caracterización se investiga la relación que existe entre los métodos de

preparación, la estructura de los catalizadores metálicos soportados y la actividad de los mismos. Las técnicas de caracterización que se usaron en el presente trabajo son las siguientes: la desorción de amoníaco a temperatura programada (TPDA) de amoníaco, determinación de las propiedades texturales del soporte como son el área específica, el volumen de poro y tamaño de poro, y la quimisorción dinámica de NO.

Desorción de amoníaco a temperatura programada (TPDA)

Respecto a las técnicas de temperatura programada, que se encuentran en la literatura y las más conocidas están el TPR (reducción a temperatura programada) y TPD (desorción a temperatura programada). Durante los experimentos de temperatura programada, una muestra es expuesta a diferentes ambientes gaseosos, y la temperatura de la muestra se incrementa linealmente con el tiempo. Entre la información relevante que se obtiene con estas técnicas se encuentra información acerca de la naturaleza de los compuestos sólidos, del calor de reacción, la cinética de reducción de los óxidos metálicos, la cinética de adsorción/desorción, área específica de los catalizadores metálicos, los sitios ácidos de las superficies, y la cinética de las reacciones.

En el TPD requiere una etapa previa de preparación de la muestra que consiste en la limpieza de la muestra, primero con aire y después con un gas inerte. Después, la muestra es deliberadamente expuesta a un gas absorbato por el tiempo necesario para establecer una superficie saturada, en otras palabras el gas es absorbido sobre la superficie activa. Después de la adsorción, se inicia el programa de calentamiento en

presencia de un gas inerte. En los equipos más avanzados se utiliza un espectrómetro de masa para determinar cuales son los productos de reacción y determinar la temperatura en la cual se desorben de la superficie. En el equipo que se trabaja esta función la cumple un detector de conductividad térmica. El resultado es llamado espectro del TPD o termograma que es la gráfica de la relación de desorción de los productos como una función de la temperatura; en general, el termograma del TPD tiene forma de campana de Gauss y la cantidad de amoniaco desorbido como función de la temperatura mostrara un máximo. De esta manera el TPD arroja información sobre como están las moléculas unidas a la superficie, los diferentes procesos cinéticos, y los números de sitios ácidos en el catalizador. Como en nuestro caso se trabaja la desorción de amoniaco; el área bajo la curva de los termogramas de TPD representa la cantidad de las especies de amoniaco que son desorbidas del catalizador.

Procedimiento experimental para la determinación de la acidez de los catalizadores por (TPDA).

- 1) Se pesa 0.125 de la muestra del catalizador, y 0.25 de cuarzo molido en una balanza analítica y se mezclan.*
- 2) La mezcla se coloca en el reactor de cuarzo en el aparato del TPD.*
- 3) Se programa el equipo para que alcance una temperatura de 500 °C en un periodo de 30 minutos con el fin de limpiar el catalizador, todo ello en aire (grado zero, libre de humedad, praxair).*

- 4) A 500°C continua el paso del aire durante 1 hora, para que el catalizador quede completamente seco, y libre de otras impurezas.
- 5) Posteriormente se hace pasar una corriente de Helio de ultra alta pureza para continuar la limpieza.
- 6) Por último se deja enfriar el catalizador a temperatura ambiente con una corriente de Helio
- 7) La adsorción de amoníaco se realiza a temperatura ambiente por una hora, tiempo mayor al que se ha determinado para llevar a cabo la saturación completa.
- 8) El TPD se realiza en el intervalo de temperaturas de 25 a 500°C con una velocidad de calentamiento de 5°C/min en una corriente de Helio de 25 mL/min.
- 9) Finalizado el TPD se enfría con He.

Determinación de las propiedades texturales

El fenómeno que se utiliza para esta determinación es la adsorción física ^[50] que es similar a un proceso de condensación. Las fuerzas que atraen a las moléculas del fluido a la superficie sólida generalmente son débiles. El equilibrio entre la superficie sólida y las moléculas del gas se alcanza con rapidez, siendo fácilmente reversible, debido a que los requerimientos de energía son muy pequeños. Esto es una consecuencia directa del hecho de que las fuerzas involucradas en la adsorción física son débiles. Además, la adsorción física sirve para concentrar las moléculas de una sustancia en una superficie. En condiciones apropiadas, todos los sólidos adsorben gases y, no obstante, no todos los sólidos son catalizadores.

En general, si las fuerzas de adsorción son débiles, no son específicas, es decir se puede adsorber en cualquier tipo superficie. Por lo tanto este fenómeno se puede utilizar para determinar las propiedades texturales de los materiales a estudiar. Se acostumbra en los estudios de caracterización utilizar la adsorción física de nitrógeno y el método de BET.

Método BET para la determinación de área específica.

El método más común para la medición de áreas específicas se basa en la adsorción física de un gas en la superficie sólida. Generalmente se utiliza el nitrógeno gaseoso adsorbido en equilibrio al punto de ebullición normal (-195.8 °C) en un intervalo de presiones inferior a 1 atm. Bajo estas condiciones, se pueden adsorber consecutivamente varias capas de moléculas sobre la superficie.

Para poder determinar el área es necesario identificar la cantidad adsorbida de N₂ que corresponde a una capa monomolecular.

El nitrógeno puede adsorberse fácil y de manera rápida en forma rutinaria con equipo normal. En el método clásico para determinar áreas específicas se usa un aparato en su totalidad construido de vidrio para medir el volumen del gas adsorbido en una muestra del material sólido^[51]. El aparato opera a presiones bajas que pueden variarse desde casi cero hasta una atmósfera. La temperatura de operación es del orden de magnitud del punto de ebullición normal del N₂. Como dato se obtiene el volumen

adsorbido de N_2 a determinada presión, y se corrigen a centímetros cúbicos a $0^\circ C$ y 1 atm. (Temperatura y presión normales) y se grafican en función de la presión en milímetros, o en forma de la relación entre la presión y la presión de vapor a la temperatura de operación ^[52].

Para simplificar el procedimiento experimental clásico, se ha desarrollado un método de flujo en el cual se hace pasar continuamente sobre la muestra del sólido, una mezcla de Helio y gas adsorbible ^[53]. La presión total de operación es constante y la presión parcial del gas se hace variar cambiando la composición de la mezcla.

El procedimiento consiste en hacer pasar una mezcla de composición conocida sobre la muestra sólida hasta lograr el equilibrio, esto es, hasta que el sólido haya adsorbido una cantidad del componente adsorbible correspondiente al equilibrio a su presión parcial en la mezcla. Después se adsorbe el gas calentando la muestra mientras se hace pasar una corriente de helio puro. La cantidad adsorbida se mide con una celda de conductividad térmica u otro tipo de detector. Esto proporciona un punto en una isoterma. Se repite el proceso con composiciones sucesivamente diferentes hasta obtener la totalidad de la isoterma.

Como ya hemos visto, el medir el área específica de un catalizador toma un papel fundamental en la caracterización de los catalizadores debido a que ahí es donde se lleva acabo un alto porcentaje de los procesos catalíticos. El aparato utilizado para determinar el área específica, es un equipo Micromeritics ASAP 2000 que utiliza el método BET.

Procedimiento experimental para la determinación del área específica por el método

BET.

- 1) Se pesan 0.1g de la muestra en la balanza analítica, y se coloca en la estufa para evaporar el agua contenida en la muestra.
- 2) Se pesa el portamuestras sin muestra en la balanza analítica.
- 3) Se introduce la muestra en dicho portamuestras. Y este es montada en el equipo, en el puerto de limpieza.
- 4) Para calentar el portamuestras se coloca la mantilla de calentamiento.
- 5) Se realiza un procedimiento de limpieza que consiste en la desgasificación de la muestra a 270 °C y una presión menor de 10 μmHg por un mínimo de tres horas.
- 6) Después de la limpieza se determina la diferencia del portamuestras con la muestra "limpia" y el portamuestras sin muestra. De donde se obtiene el peso real de la muestra "limpia".
- 7) Se cambia la muestra del puerto de limpieza al puerto de medición.
- 8) A partir de este punto se realiza la medición propiamente dicha, en donde se marca una serie de puntos del equilibrio, en el cual la presión de nitrógeno que alcanza el equilibrio con la cantidad de nitrógeno adsorbido en la superficie del catalizador. Trazando cada uno de estos puntos de equilibrio, y dando como resultado de la unión de estos puntos la curva de adsorción y desorción.
- 9) Terminado la isoterma de adsorción, se inicia la isoterma de desorción. Estos datos son útiles para la obtención de la distribución de volumen de poros, que se explica a continuación

10) Por último se obtienen los resultados ya impresos del área específica, el volumen de poro promedio, y el diámetro de poro promedio.

Ecuaciones para determinar el área específica por el método BET.

La ecuación de BET se expresa de la siguiente forma:

$$V(1 - \phi) = \frac{1}{VmC} + \frac{C-1}{VmC} * \phi \dots \dots \dots (1)$$

Donde:

V = Volumen de gas adsorbido.

Vm = Volumen de gas adsorbido en la monocapa.

ϕ = Presión relativa del gas (P_0 / P).

P_0 = Presión de saturación del gas adsorbato.

P = Presión total del sistema.

C = Una constante exponencial del calor de adsorción y licuefacción del gas.

Para poder calcular el área específica del sólido se requiere el volumen de una monocapa completa (Vm), esta se obtiene de la ecuación (1), debe resultar una línea con pendiente (M) e intersección (I).

A partir de la ecuación (1) obtenemos las siguientes ecuaciones:

$$M = \frac{C-1}{VmC} \dots \dots \dots (2)$$

$$I = \frac{1}{VmC} \dots\dots\dots(3)$$

La ecuación (2) puede ser escrita de la siguiente forma:

$$M = \frac{1}{Vm} - \frac{1}{VmC} \dots\dots\dots(4)$$

Sustituyendo (3) en (4) tenemos lo siguiente:

$$M = \frac{1}{Vm} - I \dots\dots\dots(5)$$

Despejando V_m de la ecuación (5) tenemos el volumen de la monocapa en función de la pendiente e intersección de la grafica $V(1-\phi)^{1/\phi}$.

$$V_m = \frac{1}{M + I} \dots\dots\dots(6)$$

A partir del valor de V_m que se calcula de la ecuación (6) se puede determinar el número de moléculas adsorbidas, sin embargo para determinar el área específica es necesario considerar un valor para el área cubierta por molécula adsorbida de gas (α), por lo tanto el área específica total estará dada a partir del volumen de la monocapa por la siguiente ecuación.

$$S_g = \frac{VmN_a}{V} * \alpha \dots\dots\dots(7)$$

Donde

A = Área transversal de la molécula del gas adsorbido.

N_0 = Número de Avogadro.

V_m = Volumen de una monocapa completa (mL/g).

V = Volumen molar del gas adsorbido.

El número de Avogadro es una constante ($6.02 \cdot 10^{23}$ moléculas / mol), y puesto que el volumen de un gas adsorbido se registra a condiciones normales de presión y temperatura tenemos que $V = 22400 \text{ cm}^3 / \text{mol}$. Para evaluar α se tiene la siguiente ecuación:

$$\alpha = 1.09 \cdot [M / N_0 \rho]^{2/3} \dots \dots \dots (8)$$

Donde

M = Peso molecular del gas N_2 , 28 g / mol

ρ = Densidad del líquido puro a la temperatura del experimento para N_2 a $-195.8 \text{ }^\circ\text{C}$

$\rho = 0.808 \text{ g / cm}^3$.

Para el caso de la adsorción de N_2 a $-195.8 \text{ }^\circ\text{C}$ el valor de α es de $1.625 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^2$ ó 16.25 \AA .

Sustituyendo los valores de α para el N_2 , el número de Avogadro, y el volumen molar del gas en la ecuación (7) tenemos que la ecuación para el área específica queda de la siguiente forma:

$$S \text{ (m}^2 \text{ / g)} = 4.34 V_m \dots\dots\dots (9)$$

Sustituyendo la ecuación (6) en la ecuación (9) tenemos una relación de área específica a partir de la pendiente y la ordenada al origen de la isoterma de la ecuación anterior. Y finalmente se obtiene la siguiente ecuación:

$$S \text{ (m}^2 \text{ / g)} = \frac{4.34}{M + I}$$

Distribución de volumen de poros.

Es deseable conocer la distribución del volumen de espacios vacíos en un catalizador, ya que de ello dependen los fenómenos de transferencia de masa sobre el catalizador y por lo tanto la efectividad de la superficie interna para las reacciones catalíticas. Esto no es fácil de determinar porque los espacios vacíos de una determinada partícula no son uniformes en cuanto al tamaño, forma y longitud. Además estas características pueden variar de un tipo de partícula catalítica a otro. Como aproximación se acostumbra representar los espacios vacíos como poros cilíndricos. Por lo tanto, el tamaño de un espacio vacío se interpreta como un radio a de un poro cilíndrico, y la distribución de volumen de poros se define en términos de esta variable.

No obstante esto no significa que los espacios vacíos sean poros cilíndricos perfectamente definidos.

Existen dos métodos establecidos para medir la distribución del volumen de poros. El método de penetración de mercurio depende del hecho de que el mercurio tiene una tensión superficial considerable y no moja a la mayoría de las superficies catalíticas. Esto significa que la presión requerida para forzar al mercurio hacia los poros depende del radio de éstos. Con un instrumento llamado porosímetro de mercurio, el mercurio líquido es forzado dentro de los poros del catalizador utilizando varias presiones.

El segundo método es la continuación del experimento de adsorción de N_2 , ya relatado anteriormente, la evaluación se continúa hasta que la presión del N_2 se aproxima al valor de saturación (1 atm al punto de ebullición normal). A $p/p_0 \rightarrow 1.0$, donde p_0 es la presión de saturación, todo el volumen de espacios vacíos se llena con N_2 adsorbido y condensado. Se establece a continuación la isoterma de adsorción/desorción, disminuyendo la presión en pequeños incrementos, midiendo la cantidad de nitrógeno desorbido para cada decremento. Puesto que la presión de vapor de un líquido que se evapora de un capilar depende del radio de éste, estos datos pueden graficarse como volumen adsorbido en función del radio del poro.

Quimisorción

Es el segundo tipo de adsorción, e involucra fuerzas mucho más fuertes que la adsorción física^[54]. De acuerdo con el trabajo de Langmuir^[55] las moléculas adsorbidas se retienen en la superficie por medio de fuerzas de valencia del mismo tipo que las que se presentan entre los átomos en las moléculas. Taylor^[56] sugirió el nombre de quimisorción para describir y distinguir este segundo tipo de combinación de moléculas gaseosas con superficies sólidas.

Existen dos clases de quimisorción: la del tipo activada y, menos frecuentemente, la no activada. La quimisorción activada significa que la velocidad varía con la temperatura, de acuerdo con una energía de activación finita. Sin embargo, en algunos sistemas, la quimisorción se verifica con gran rapidez, lo que sugiere una energía de activación cercana a cero. A ésta se le llama quimisorción no activada^[57]. La tabla 3 muestra algunos aspectos importantes de la adsorción física y química.

Parámetro	Adsorción física	Quimisorción
Intervalo de temperaturas	Temperaturas bajas	Temperaturas altas
Velocidad. E_a	Muy rápida, baja E_a	No activada, baja E_a ; activada, alta E_a
Intervalo de acción	Con capas múltiples	Capa monomolecular
Importancia	Para la determinación del área específica, y el tamaño de los poros	Para la determinación del área de los centros activos, y la evaluación de la cinética

Tabla 3. Diferencias que existen entre la adsorción física, y la quimisorción.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Adsorción dinámica de NO

Pease and Eswari^[59] propusieron que la adsorción no ocurre uniformemente sobre una superficie sólida. Esta ocurre sobre una serie de distintos centros activos. Una de las ideas que propusieron es que se requiere de sitios especiales para llevar a cabo la adsorción, y además se necesitan sitios especiales para llevar a cabo reacción. Las reacciones superficiales solo ocurren en sitios especiales, los cuales son llamados "sitios activos"^[59].

La adsorción dinámica de NO, es una técnica útil que nos sirve para determinar el número de sitios activos, cuantifica los sitios activos, que en este caso son especies de Mo presentes en la superficie del catalizador.

Para el caso de la quimisorción de pulsos. Al hacer pasar un flujo de H₂S, como ya se ha mencionado en este proyecto que sirve para activar el catalizador, lo que sucede es que las moléculas de S crean un enlace con las moléculas de Mo formando al MoS₂, donde el Mo queda en la parte central de esta estructura y es rodeada de átomos de S, al hacer pasar el flujo de H₂ lo que produce es la remoción de un átomo de S en esa estructura para formar el H₂S, con lo que se genera el sitio activo que es una vacante aniónica Mo⁴⁺ que será ocupada posteriormente por un par de electrones libres del NO.

Se emplea la molécula de NO ya que tiene la facilidad de donar un par de electrones, además es una molécula pequeña, y tiene la facilidad de llegar a los sitios activos.

El equipo utilizado para determinar el número de los centros activos fue el aparato de quimisorción de pulsos PulseChemisorb 2700 de Micromeritics. Para este método una muestra de catalizador es colocada bajo la corriente de un gas inerte, en el cual una cantidad conocida de gas absorbido es inyectado. La cantidad de gas inyectado es monitoreado por un detector de conductividad. La cantidad quimisorbida de NO por el catalizador es obtenida por la diferencia del volumen de NO que entra en el sistema y de aquel que sale del sistema. La ventaja de este aparato es que tiene un fácil manejo. La integración de NO se describe en el apéndice B.

Procedimiento experimental para la determinación de los centros activos por quimisorción.

- 1) Se pesan 0.15 g de catalizador, que son colocados en una celda de vidrio.
- 2) A continuación se hace pasar un flujo de He.
- 3) Después se coloca el termopar en el centro de la celda de vidrio y la mantilla de calentamiento, y de esta forma el catalizador quedó listo para poder llevar a cabo la sulfuración.
- 4) Se abre la válvula de H_2S y se inspecciona que exista flujo, y se enciende el controlador de temperatura programable, el cual se programa para que la sulfuración dure 4h a una temperatura de 400°C.
- 5) Después de haber pasado los 40 minutos de calentamiento y las 4 h de sulfuración, se deja enfriar el equipo, se apaga el controlador, y se prepara la muestra para determinar la quimisorción.

- 6) A continuación se hace pasar un flujo de He a 20 mL/min el cual es el gas portador. Se enciende el equipo después de haber pasado 5 minutos de tiempo, suficiente para limpiar el H_2S de la línea.

El procedimiento experimental para la medición de quimisorción se hizo de la siguiente forma:

- 1) Se cierra el flujo de helio, y se hace pasar un flujo de H_2 unos minutos para limpiar la línea. Esto es necesario para proteger el detector.
- 2) Para realizar las mediciones a una temperatura constante, se coloca agua con hielo en un Dewar para mantener la temperatura constante de la muestra a $0^\circ C$.
- 3) El gas inerte utilizado pasa por una trampa para O_2 , que contiene N_2 líquido, y se abre la llave de análisis, junto con la válvula del tanque de NO .
- 4) Se espera 5 minutos a que el equipo se estabilice, y se mantenga la línea base en cero.
- 5) Se aplica la inyección durante 40 s, tiempo necesario para vaciar completamente el volumen del loop (53 μl) y se regresa la manija a load después de haber pasado este tiempo, para que válvula vuelva a llenar el "loop" de NO , y se anota el resultado obtenido del integrador del aparato. A los 3 minutos repite la inyección.
- 6) La quimisorción finaliza cuando dos datos obtenidos del aparato son iguales, que representa la saturación de la superficie del catalizador que se esta midiendo.
- 7) Por último los datos son procesados, para obtener la información necesaria.

Haciendo un resumen de lo antes apuntado, vemos que para determinar el área específica, el tamaño de poro, y el volumen de poro utilizamos la adsorción física. Para determinar el número de los centros activos y la evaluación de la cinética de las reacciones superficiales utilizamos la quimisorción.

Ya que los catalizadores NiMo son ampliamente usados en la industria del hidrotatamiento, hemos considerado que el determinar los diferentes sitios activos de un catalizador es de gran importancia y de valor práctico debido a que con estos estudios podemos obtener mayor información acerca de estos catalizadores.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

RESUMEN DE Y
SU DISEÑO



RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de las técnicas de caracterización utilizadas para determinar las propiedades texturales de los catalizadores (área específica, el volumen de poros y el diámetro de poros), la quimisorción de óxido nítrico (NO), y el TPD de amoníaco. En cuanto a la evaluación catalítica del diesel de primaria se muestran los cromatogramas de los compuestos de azufre, y compuestos de carbono. De igual manera se interpretan y se discuten las graficas y cromatogramas obtenidos de los métodos de caracterización ya mencionados para los catalizadores NiMo/γ-alúmina borada.

Efecto del método de impregnación de boro en el soporte para catalizadores NiMo/γ-alúmina.

De los dos métodos de preparación que fueron utilizados para determinar la forma de impregnación del soporte con boro en los catalizadores NiMo/γ-alúmina, se reportan los resultados en la siguiente tabla 4. Los métodos de preparación utilizados se encuentran en el capítulo *Experimental*.

Tiempo (h)	NiMo/γ-alúmina impregnado con boro en alúmina	NiMo/γ-alúmina impregnado con boro en boehmita
1.5	95	82
3.0	93	83
4.5	92	83
6.0	91	85

Tabla 4. Conversión global obtenida en los catalizadores NiMo/γ-alúmina con 1% en peso de boro, preparados con métodos distintos.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Haciendo un análisis de la tabla 4 observamos que las conversiones de los compuestos de azufre para el catalizador que fue impregnado con boro en alúmina, se obtuvieron las conversiones más altas en comparación con el catalizador que se impregnó directamente en la boehmita. Como resultado de este estudio se determinó experimentalmente que es mejor impregnar los catalizadores NiMo/ γ -alúmina con boro en alúmina que en boehmita.

Propiedades texturales

Los resultados de la medición de las propiedades texturales por fisisorción de N₂ se presentan a continuación.

Catalizador	Área específica (m ² /g)	Volumen de poros (cm ³ /g)	Tamaño de poro (Å)
NiMo/Alúmina-B0%	160	0.3	74
NiMo/Alúmina-B1%	208	0.5	89
NiMo/Alúmina-B2%	161	0.3	69
NiMo/Alúmina-B4%	148	0.3	64

La tabla 5. Propiedades texturales de los catalizadores NiMo/ γ -alúmina borada.

Como podemos observar en la Figura 11, donde se presenta el % B en los catalizadores contra el área específica, si bien en general, con aumento del % B en el catalizador, el área específica disminuye. Sin embargo es posible observar un aumento del área específica cuando el contenido de boro es de 1% B. La menor área específica corresponde al catalizador con un contenido del 4% B. Los catalizadores con contenidos del 0% B y el 2% B, presentan prácticamente la misma área.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

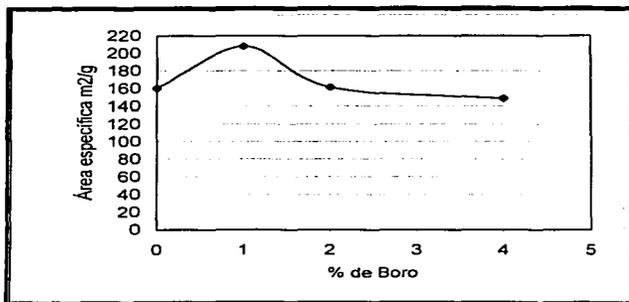


Figura 11. Cambios del área específica conforme al aumento del % de boro en el catalizador.

En la figura 12 se presenta el volumen de poro contra diámetro de poro observamos que para el catalizador cuyo contenido es del 1% B se presenta una distribución de poros desplazada a valores de diámetro de poro ligeramente mayores, en comparación con nuestra referencia sin boro. El aumento del área específica para el catalizador del 1% B esta asociado con un aumento en el diámetro de los poros. Esto podría explicarse con la disolución parcial de la alúmina que forma las paredes de poros adyacentes; porque, como se recordara, se impregno con una solución de ácido bórico en metanol. De acuerdo ^[60] la dicha solución provoca el ataque a la Alúmina. Durante el secado esta alúmina disuelta se precipita nuevamente.

Observando la curva de distribución de volumen de poros, se puede notar que para los catalizadores con áreas menores, 2 y 4% B, se presenta una pérdida de los poros

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

con diámetros mayores. Esto podría señalar a una mala dispersión del Molibdeno y níquel.

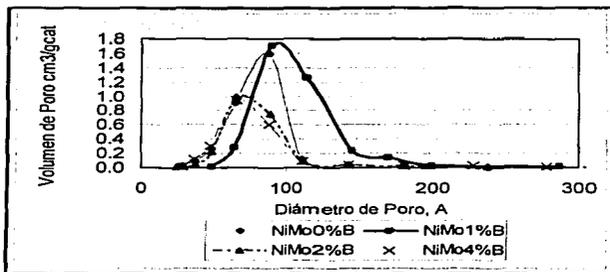


Figura 12. Curvas de distribución en donde se puede apreciar el diámetro de poro y el volumen de poro de los catalizadores.

Quimisorción de NO

Los resultados de la quimisorción dinámica de NO se presentan en la tabla 6, una representación grafica de los mismos resultados se presenta en la figura 13. Con esta técnica de caracterización se observa un aumento de la cantidad de NO adsorbido con la adición del 1% B. En contraste, adiciones posteriores, ver los catalizadores con 2 y 4 % B, causan una disminución en la cantidad de NO adsorbido.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Catalizador	Volumen Adsorbido de NO (cm ³ STP)	NO Adsorbido (Mol/gcat)
NiMo/Alúmina-B0%	0.05	17.8E-6
NiMo/Alúmina-B1%	0.08	26.4E-6
NiMo/Alúmina-B2%	0.05	16.9E-6
NiMo/Alúmina-B4%	0.04	14.3E-6

Tabla 6. Resultados obtenidos de la quimisorción dinámica de pulsos de óxido nítrico (NO).

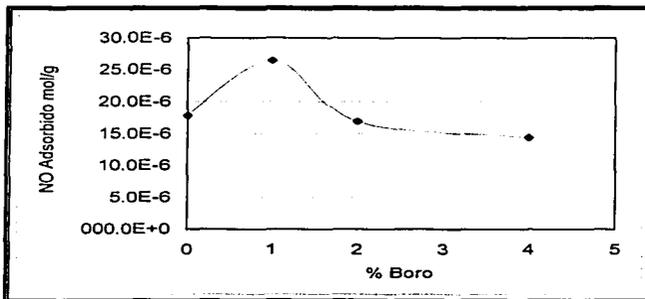


Figura 13. Cantidad de NO adsorbido en catalizadores NiMo/ γ -alúmina borada.

Recordando que los catalizadores presentan siempre la misma cantidad de Mo, 12 % en peso, y la misma relación de Ni, $Ni/(Ni+Mo) = 0.33$. Entonces, los resultados indican una mejor distribución de los metales en el soporte para el catalizador NiMo 1B. Esta distribución está relacionada con el área específica. En los catalizadores preparados, el área mayor, también corresponde al catalizador con 1% de boro.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Por otra parte, en los resultados de la distribución de volumen de poros se hablaba de la posibilidad de que para los catalizadores con contenidos de boro del 2 y 4% se hubiese presentado una dispersión mala del Molibdeno y Níquel. Por lo tanto los resultados de la quimisorción de NO también indican una mala dispersión en los catalizadores con mayores cargas de boro.

TPD de amoniaco

Se utilizó el amoniaco para poder determinar la acidez de un catalizador. Se debe tomar en consideración que el amoniaco es capaz de titular tanto los sitios ácidos de Lewis como los de Brønsted.

Para el TPD de amoniaco se sabe que la zona correspondiente a sitios de acidez de fuerza débil se encuentra comprendida entre 20 y 200 °C. La zona correspondiente a sitios de acidez de fuerza media se encuentra entre los 200 y 350 °C. Finalmente, la zona de sitios de acidez de fuerza fuerte se localiza entre los 350 y 500 °C^[61]. Aún no se han identificado que tipo de especies ácidas (Brønsted o Lewis) se encuentran presentes en los termogramas. En general, en la figura 14, se tiene que con el aumento en el contenido de boro tenemos un predominio de especies ácidas más fuertes, es decir, se encuentran interactuando con el soporte más fuertemente.

El uso del TPDA se planteó en función de que la acidez es una funcionalidad importante en estos catalizadores; por ejemplo, en la reacción de HDS del 4,6 DMDBT.

La presencia de una reacción de isomerización reduce en gran medida el efecto estérico aumentando por lo tanto la actividad del catalizador (ver capítulo de antecedentes).

En específico, en las condiciones de operación de una reacción de HDS, se espera un predominio de los sitios ácidos de Lewis.

Para buscar más información se planteo realizar la deconvolución de los picos, tratando de obtener el menor número de picos, los resultados para cada catalizador se presentan en el apéndice D.

El procedimiento utilizado (ver apéndice D) llevo a que pueden ajustarse cinco picos distintos, y llama la atención que sus máximos se presentan dentro de un intervalo muy estrecho de temperaturas. Hasta el momento no existe información sobre el tipo de especies que pueden dar lugar a estos picos.

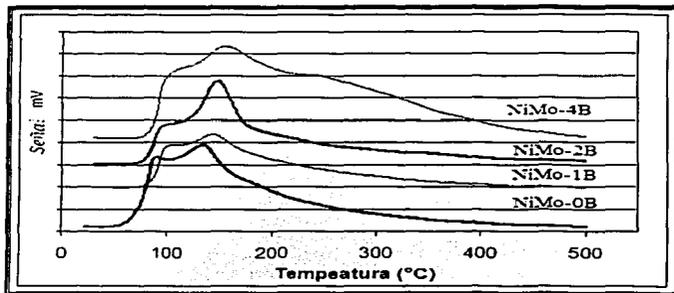


Figura 14. Termogramas obtenidos del TPDA, para los catalizadores preparados

En la siguiente figura 15 se muestra la tendencia que sigue la distribución de la fuerza de acidez de las especies presentes en los catalizadores.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

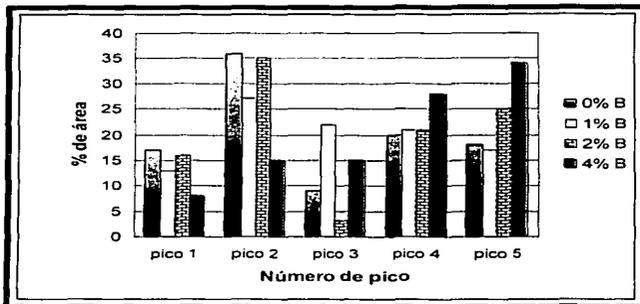


Figura 15. Representación del porcentaje del área bajo la curva para cada una de las bandas obtenidas de la deconvolución en los catalizadores.

El comportamiento obtenido de la deconvolución se presenta la figura 15 es la distribución de la fuerza de los sitios ácidos, en donde el pico número 1 representa los sitios ácidos fuerza más débiles, y el pico número 5 representa los sitios ácidos de fuerza más fuertes. Para los sitios de fuerza débil podría decirse que tienden a disminuir con el aumento en el contenido de boro, excepto en el caso del 2% B. El catalizador con el 1% es el que presenta una distribución más uniforme entre los sitios ácidos de fuerza débil y de fuerza media. Por último el catalizador con el 4% en B, es el que tiene predominantemente sitios ácidos fuertes.

En la tabla 7 que se muestra a continuación, se presentan los resultados del número de sitios totales en los catalizadores. Los cálculos respectivos se presentan en el apéndice C.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Catalizador	NH ₃ desorbido (μmoles/m ²)
0% B	19
1% B	28
2% B	44
4% B	36

Tabla 7. Número de sitios ácidos en catalizadores NiMo/γ-alúmina modificada con boro.

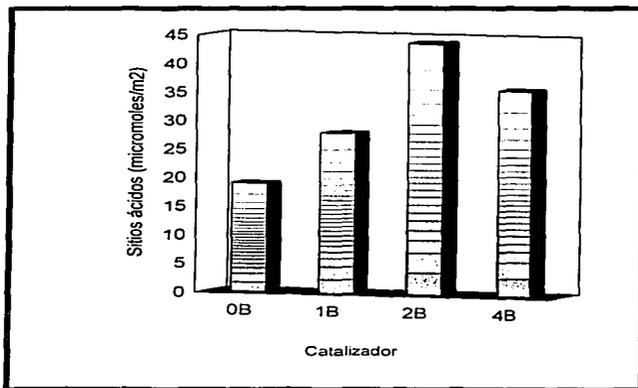


Figura 16. Comparativa del número de sitios ácidos para cada catalizador.

En la figura 16 observamos que existe un aumento en cuanto a la densidad de sitios ácidos en los catalizadores de 0, 1, y 2 % de boro, en el caso contrario el catalizador con 4% en boro presenta una disminución en el número de sitios ácidos. Sin embargo, este decremento podría ser explicarse con la desaparición de los grupos hidroxilos superficiales con la adición de grandes cantidades de boro.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

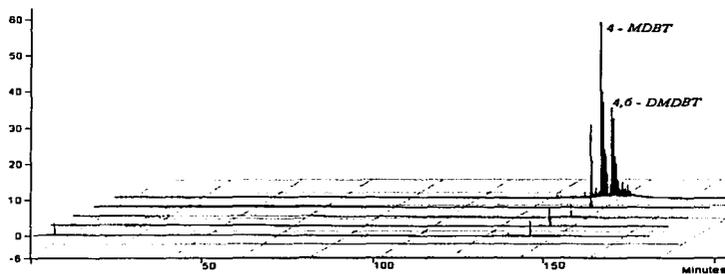
Evaluación catalítica en gasóleo de primaria

Los resultados del TPDA muestran que se presenta un aumento en la acidez en el soporte. En principio, se espera que esto favoreciera, en cierta forma, la isomerización de las moléculas refractarias. Para poder comprobar esta hipótesis se realizó un análisis de los compuestos de azufre y compuestos de carbono en las muestras obtenidas después de la HDS.

Análisis de los compuestos de azufre

El combustible utilizado en este estudio fue un diesel de primaria con un contenido de azufre de 1500 ppm.

En la figura 17 se presenta un ejemplo del análisis cromatográfico de los compuestos de azufre después de 6 horas de reacción. Dentro de los compuestos que se observan en la alimentación se puede señalar que el más intenso corresponde al 4 - MDBT, y el siguiente pico en intensidad corresponde al 4,6 - DMDBT. En la figura, Al fondo se muestra la alimentación, los siguientes picos son las muestras que se tomaron a la salida del reactor con los catalizadores 0, 1, 2 y 4% en boro que se presentan de arriba hacia abajo respectivamente. Observamos en este cromatograma que se han reducido los compuestos de azufre que se muestran en la alimentación después de la HDS. El catalizador que presenta menor cantidad de picos es el catalizador con 1% en boro.



En la figura 17. Distribución de los compuestos de azufre después de la HDS de los catalizadores NiMo/ γ -alúmina borada.

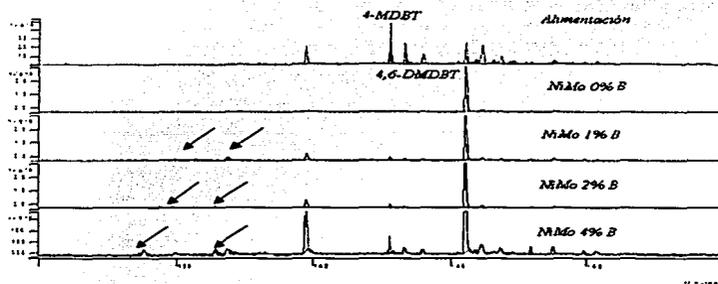


Figura 18. Distribución de los compuestos de azufre presentes en el combustible diesel. Para los catalizadores, NiMo, NiMo 1B, NiMo 2B, NiMo 4B, se presenta la ampliación respectiva.

FALLA DE ORIGEN

En la figura 18 se puede apreciar que los catalizadores con contenidos de boro presentan compuestos de azufre que no se encontraban en la alimentación, esto puede verse con mayor claridad con el catalizador del 4% en boro, mientras que con el catalizador con 0% en boro no presenta la formación de estos compuestos. Esto indica que con la acidez que se le otorga al catalizador con la adición de boro favorece la formación de isómeros. De los cromatogramas anteriores se obtiene la tabla 8.

Tiempo (b)	NiMo 0% B	NiMo 1 % B	NiMo 2% B	NiMo 4% B
1.5	85	94	89	89
3.0	81	93	90	87
4.5	83	92	91	85
6.0	84	92	91	85

Tabla 8. Resultados de conversiones global de compuestos de azufre de los catalizadores NiMo/γ-alúmina borada a diferentes tiempos. Expresado como % de conversión global de compuestos de azufre.

Haciendo un análisis de la tabla 8 observamos que el catalizador de referencia, conteniendo 0% de boro, presenta la menor conversión respecto a compuestos de azufre. El catalizador con un contenido de 4% de boro presenta una conversión ligeramente superior al de referencia que es el 0% en boro. En contraste con los catalizadores que contienen boro en porcentajes del 1 y 2% en boro obtuvieron las conversiones mayores de azufre. En especial, usando el catalizador con 1% en boro se consiguió la mayor conversión de compuestos de azufre. Esto puede explicarse porque este catalizador presenta la mayor cantidad de sitios activos; además de la mayor área específica que representa un factor muy importante en un catalizador.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Sin embargo, a pesar de que los resultados de área y quimisorción de NO indicaban una mala dispersión del Mo y Ni, el catalizador NiMo-2% B presenta un comportamiento muy bueno y comparable al catalizador NiMo-1% B. Este comportamiento podría deberse a la acidez del soporte. Recientemente se ha presentado una tesis en UNICAT, Facultad de Química, UNAM ^[62], donde se muestra que para catalizadores CoMo(γ -Al₂O₃) modificados con boro la acidez juega un papel muy importante.

Con la adición de boro se favorecen las reacciones de isomerización; pero, después de cierto límite, se favorece la formación de carbón que desactiva al catalizador. Esto último parece sucederle al catalizador con 4% de B, además que presenta una mala dispersión de la fase activa.

Análisis de compuestos de carbono

Siendo una reacción sobre sitios ácidos la isomerización no debe presentarse únicamente en los compuestos de azufre, también deberíamos de observar en los compuestos de carbón. Entonces se presenta a continuación los análisis cromatográficos de los compuestos de carbono utilizando un detector FID.

En la figura 19 se presenta la distribución de los compuestos de carbono. Considerando que el programa utilizado es una extensión (en tiempo y temperatura) del programa que se utiliza en los análisis PIANO (Parafinas, Isómeros, Aromáticos, Nafénicos y Olefinas) originalmente usado para la gasolina. Los productos más ligeros,

pertenecientes a la gasolina, aparecen en los primeros 90 minutos. Los más pesados del corte del diesel aparecen a tiempos mayores. Por lo anterior respecto al gasóleo utilizado podría decirse que con una destilación se tendría una corte correspondiente a la nafta ligera.

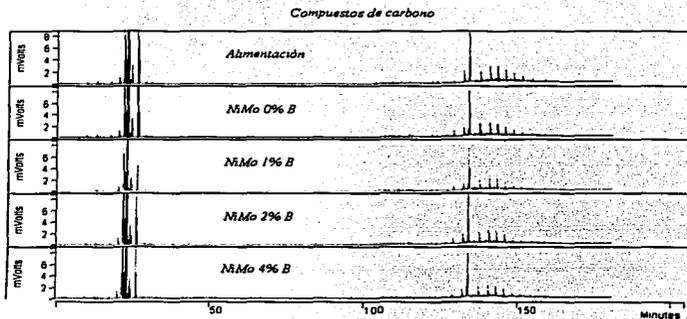


Figura 19. Distribución de compuestos de carbono presentes en la alimentación del diesel.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

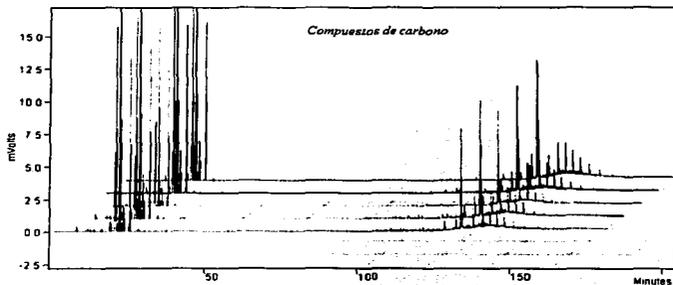


Figura 20. Distribución de compuestos de carbono.

Se sabe por experiencia que en este tipo de cortes se presenta siempre una forma parecida al "espinazo del pescado". Esta zona corresponde a los compuestos de carbono que van desde C_{14} hasta C_{23} . Este comportamiento se aprecia mejor en la figura 21.

Los picos más intensos se han identificado con los compuestos lineales de carbono. Es decir $n-C_{14}$, $n-C_{15}$, etc. En particular en este gasóleo sobresale el $n-C_{16}$ (n -hexadecano). Identificado con estándar cromatográfico y espectrometría de masas. Con estas consideraciones se presenta la figura 21, en este cromatograma se ha identificado el número de carbonos presentes en el combustible diesel.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

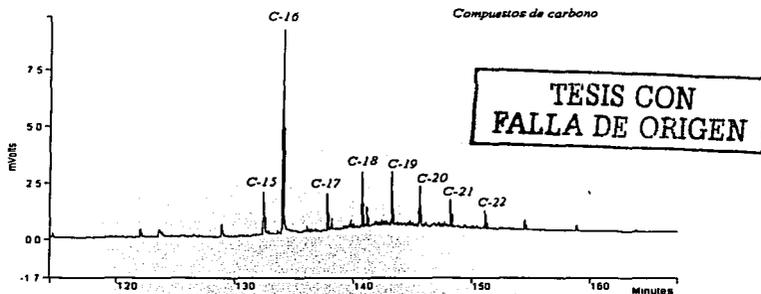


Figura 21. Acercamiento de los compuestos de carbono.

Adicionalmente, de acuerdo con las características de la columna usada se sabe que los isómeros de los compuestos lineales, se presentan en el intervalo entre este compuesto y el inmediato superior. Por ejemplo el 2-metil, hexadecano presenta tiempos de residencia entre el n-hexadecano y el n-heptadecano.

Se presenta la figura 22, que es una ampliación del cromatograma en la zona de tiempos de retención menores al del n-hexadecano (pico tan alto que se sale de la escala). En concreto, el catalizador NiMo-0% B presenta una zona casi tan limpia como la alimentación este efecto puede apreciarse mejor en la figura 14. Los catalizadores con boro 1, 2 y 4% presentan una gran cantidad de picos pequeños ubicados en medio de los picos más intensos. Esos pequeños picos que aparecen y que se encuentran ubicados en medio de los picos más grandes posiblemente sean isómeros, y son consecuencia de la acidez que presentan los catalizadores, que aumenta con la presencia de boro.

Otra posibilidad que se contempla es la ruptura de los compuestos de carbono llamado craqueo, y provienen entonces de la ruptura de compuestos con un número mayor de átomos de carbono.

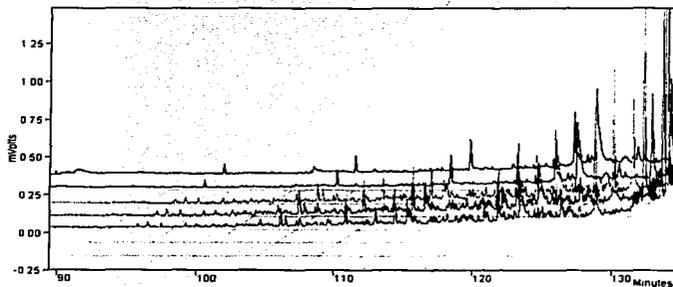


Figura 22. Distribución de compuestos de carbono menores a C_{16} .

SEALADO CON
FALLA DE ORIGEN

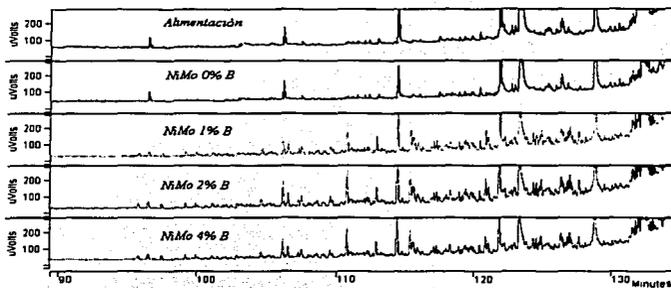


Figura 23. Acercamiento de los compuestos de carbono de la figura anterior. 22.

Es esta figura 23 se puede apreciar con más claridad los isómeros presentes en los compuestos de carbono después de la HDS. Estos isómeros se formaron por la acidez que presentan los catalizadores NiMo/ γ -alúmina con contenidos de boro.

Por lo tanto, esto indica que efectivamente los catalizadores son capaces de isomerizar.

Se podría resumir que la adición de boro a los catalizadores NiMo/ γ -alúmina incrementa la acidez del catalizador. Si bien este incremento de acidez favorece la isomerización de los compuestos de azufre y compuestos de carbono, y esto a su vez facilita la conversión de los compuestos refractarios de azufre, dando como resultado una HDS más completa.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CONFIDENTIAL

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

CONCLUSIONES

Con los resultados obtenidos se puede concluir lo siguiente:

Con la adición de boro al soporte de catalizadores NiMo se logran obtener conversiones de compuestos de azufre mayores, lo que significa una menor cantidad de compuestos de azufre en el diesel. Esto lleva a un combustible que contamine menos. La mayor conversión de compuestos de azufre se presenta en contenidos de boro correspondientes a 1 y 2%.

Respecto a la forma de modificar al soporte; se tiene que cuando se agrega boro a la alúmina ya formada se obtienen catalizadores NiMo que consiguen una HDS más completa de compuestos de azufre. Las alúminas boradas como soportes de catalizadores NiMo presentan mayores conversiones de los compuestos de azufre en comparación con el caso de la modificación directa de la bohemita.

Los resultados de la quimisorción prueban que la adición de boro a los catalizadores con porcentajes 1 % en boro, aumenta la dispersión de la fase activa. Este aumento puede explicarse, en parte, con la mejora en las propiedades texturales (aumento en el área específica, en el volumen de poros, y en el diámetro de poros promedio de los catalizadores) causada durante la etapa de preparación por la adición de boro. Este aumento en la dispersión explica, en gran medida, porque este catalizador resulta el más activo.

El aumento de acidez causado por la adición del boro al soporte, lleva a la formación de isómeros en los compuestos de carbono. Muy probablemente en los compuestos con azufre. En principio, la acidez en el soporte facilita la remoción de los compuestos de azufre, incluyendo aquellas moléculas que son las más refractarias, ya que se disminuye el efecto estérico que presentan dichas moléculas.

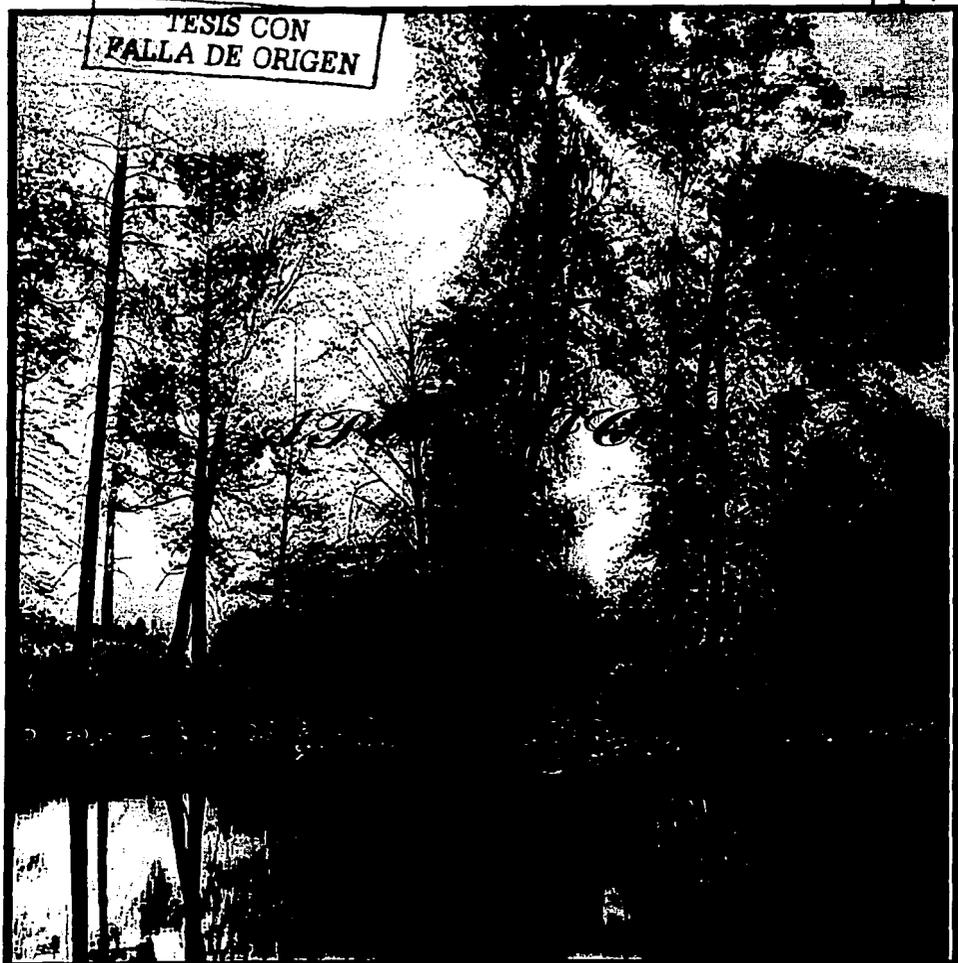
Los catalizadores modificados con boro resultaron ser mejores que el catalizador libre de boro. Estos catalizadores NiMo γ -alúmina borada son económicos, y llevan a la obtención menores cantidades de compuestos de azufre, mejorando, entonces la calidad del combustible.

El aumento de acidez causado por la adición del boro al soporte, lleva a la formación de isómeros en los compuestos de carbono. Muy probablemente en los compuestos con azufre. En principio, la acidez en el soporte facilita la remoción de los compuestos de azufre, incluyendo aquellas moléculas que son las más refractarias, ya que se disminuye el efecto estérico que presentan dichas moléculas.

Los catalizadores modificados con boro resultaron ser mejores que el catalizador libre de boro. Estos catalizadores NiMo γ -alúmina borada son económicos, y llevan a la obtención menores cantidades de compuestos de azufre, mejorando, entonces la calidad del combustible.

74-1

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



APÉNDICE A

Cálculos de la preparación de los catalizadores NiMo / γ -Alúmina-B

Datos:

Volumen de poro del soporte = 0.8ml/g

Peso molecular del ácido bórico (H_3BO_3) = 62g/mol

Peso molecular del óxido de molibdeno (MoO_3) = 144g/mol

Peso molecular de Molibdeno (Mo) = 95.94 g/mol

Peso molecular del boro = 10.81 g/mol

Peso molecular del heptamolibdato Amonio 4-hidrato ($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$) = 1235.86g/mol

Cálculos para el catalizador NiMo/ γ -Alúmina-B1%

$$g \text{ de } B = \frac{g \text{ de soporte}}{1 - \%B} - g \text{ de soporte}$$

$$g \text{ de } B * \frac{PM_{H_3BO_3}}{PM_{Boro}} = g H_3BO_3$$

$$\frac{g H_3BO_3}{g \text{ de soporte}} * 1 g \text{ de soporte} * Vol. \text{matraz aforado} = g H_3BO_3$$

Sustituyendo valores tenemos:

$$\frac{6}{1 - 0.01} = 6.0606 - 6 = 0.0606 g \text{ Boro}$$

$$0.0606 \text{ g B} \cdot \frac{62 \text{ g H}_3\text{BO}_3}{10.81 \text{ g B}} = 0.3510 \text{ g H}_3\text{BO}_3$$

$$0.3510 \text{ g H}_3\text{BO}_3 \cdot \frac{1 \text{ g de soporte}}{6 \text{ g de soporte}} \cdot \frac{0.8 \text{ ml}}{0.8 \text{ ml}} \cdot 5 \text{ ml} = 0.3656 \text{ g H}_3\text{BO}_3$$

Para obtener el 12% en peso de Molibdeno

$$\text{g Mo} = \frac{\text{g totales}}{1 - \% \text{ Mo}} - \text{g soporte} = \frac{6 \text{ g soporte}}{1 - 0.12} - 6 = 0.8181 \text{ g MoO}_3$$

$$0.8181 \text{ g MoO}_3 \cdot \frac{1235.86 \text{ g heptamolibdato}}{1008 \text{ g MoO}_3} = 1.0030 \text{ g heptamolibdato}$$

$$1.0030 \text{ g heptamolibdato} \cdot \frac{1 \text{ g soporte}}{6 \text{ g soporte}} \cdot \frac{0.8 \text{ ml}}{0.8 \text{ ml}} \cdot 5 \text{ ml} = 2.0896 \text{ g heptamolibdato}$$

Como cada mol de heptamolibdato de amonio tiene 7 moles de MoO₃, por lo tanto 144 g/mol * 7 mol = 1008 g de MoO₃

Para una relación molar de Ni y Mo = 0.33

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

$$(\text{Ni} + \text{Mo}) \cdot 0.33 = \text{Ni}$$

$$0.33\text{Ni} + 0.33\text{Mo} = \text{Ni}$$

$$0.33\text{Mo} = \text{Ni} - 0.33 \text{ Ni}$$

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

$$\text{Ni} = \frac{0.33\text{Mo}}{1 - 0.33}$$

El Mo representa el 66.62% del peso del MoO₃, por lo tanto

$$0.8181 \text{ g MoO}_3 * 0.6662 = 0.54501 \text{ g Mo en soporte}$$

$$0.54501 \text{ g Mo} * \frac{1 \text{ mol Mo}}{95.94 \text{ g}} = 0.005680 \text{ mol Mo}$$

$$\text{Ni} = \frac{0.33 * 0.005680 \text{ mol Mo}}{1 - 0.33} = 0.002797 \text{ mol Ni}$$

$$0.002797 \text{ mol Ni} * 58.71 \frac{\text{g}}{\text{mol Ni}} = 0.16424 \text{ g Ni}$$

$$0.16424 \text{ g Ni} * 5 \text{ ml} * \frac{1 \text{ g}}{0.8 \text{ ml}} = 0.17108 \text{ g Ni}$$

Cálculos para el catalizador NiMo/Alúmina-B2%

$$\frac{6}{1 - 0.02} = 6.12244 - 6 = 0.12244 \text{ g Boro}$$

$$0.12244 \text{ g B} * \frac{62 \text{ g H}_3\text{BO}_3}{10.81 \text{ g B}} = 0.70201 \text{ g H}_3\text{BO}_3$$

$$0.70201 \text{ g H}_3\text{BO}_3 * \frac{1 \text{ g soporte}}{6 \text{ g soporte}} * 5 \text{ ml} = 0.73126 \text{ g H}_3\text{BO}_3$$

Para obtener el 12% en peso de Molibdeno

$$\text{g Mo} = \frac{\text{g totales}}{1 - \% \text{ Mo}} - \text{g soporte} = \frac{6 \text{ g soporte}}{1 - 0.12} - 6 = 0.8181 \text{ g MoO}_3$$

$$0.8181 \text{ g MoO}_3 * \frac{1235.86 \text{ g heptamolibdato}}{1008 \text{ g MoO}_3} = 1.0030 \text{ g heptamolibdato}$$

$$1.0030 \text{ g heptamolibdato} * \frac{1 \text{ g soporte}}{6 \text{ g soporte}} * 5 \text{ ml} = 2.0896 \text{ g heptamolibdato}$$

Como cada mol de heptamolibdato de amonio tiene 7 moles de MoO_3 , por lo tanto
 $144\text{g/mol} * 7\text{mol} = 1008\text{g de MoO}_3$

Para una relación molar de Ni y Mo = 0.33

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

$$(\text{Ni} + \text{Mo}) * 0.33 = \text{Ni}$$

$$0.33\text{Ni} + 0.33\text{Mo} = \text{Ni}$$

$$0.33\text{Mo} = \text{Ni} - 0.33\text{Ni}$$

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

$$\text{Ni} = \frac{0.33\text{Mo}}{1 - 0.33}$$

El Mo representa el 66.62% del peso del MoO_3 , por lo tanto

$$0.8181\text{g MoO}_3 * 0.6662 = 0.54501\text{g Mo en soporte}$$

$$0.54501\text{g Mo} * \frac{1\text{ mol Mo}}{95.94\text{g}} = 0.005680\text{ mol Mo}$$

$$\text{Ni} = \frac{0.33 * 0.005680\text{ mol Mo}}{1 - 0.33} = 0.002797\text{ mol Ni}$$

$$0.002797\text{ mol Ni} * 58.71 \frac{\text{g}}{\text{mol Ni}} = 0.16424\text{g Ni}$$

$$0.16424\text{g Ni} * 5\text{ ml} * \frac{1\text{g}}{0.8\text{ ml}} = 0.17108\text{g Ni}$$

Cálculos para el catalizador NiMo/Alúmina-B4%

$$\frac{6}{1 - 0.04} = 6.25 - 6 = 0.25\text{g Boro}$$

$$0.25 \text{ g B} \cdot \frac{62 \text{ g H}_2\text{BO}_3}{10.81 \text{ g B}} = 1.4338 \text{ g H}_2\text{BO}_3$$

$$1.4338 \text{ g H}_2\text{BO}_3 \cdot \frac{1 \text{ g soporte} \cdot 5 \text{ ml}}{6 \text{ g soporte} \cdot 0.8 \text{ ml}} = 1.4935 \text{ g H}_2\text{BO}_3$$

Para obtener el 12% en peso de Molibdeno

$$x \text{ g Mo} = \frac{\text{g totales}}{1 - \% \text{ Mo}} - \text{g soporte} = \frac{6 \text{ g soporte}}{1 - 0.12} - 6 = 0.8181 \text{ g MoO}_3$$

$$0.8181 \text{ g MoO}_3 \cdot \frac{1235.86 \text{ g heptamolibdato}}{1008 \text{ g MoO}_3} = 1.0030 \text{ g heptamolibdato}$$

$$1.0030 \text{ g heptamolibdato} \cdot \frac{1 \text{ g soporte} \cdot 5 \text{ ml}}{6 \text{ g soporte} \cdot 0.8 \text{ ml}} = 2.0896 \text{ g heptamolibdato}$$

Como cada mol de heptamolibdato de amonio tiene 7 moles de MoO₃, por lo tanto

$$144 \text{ g/mol} \cdot 7 \text{ mol} = 1008 \text{ g de MoO}_3$$

Para una relación molar de Ni y Mo = 0.33

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

$$(\text{Ni} + \text{Mo}) \cdot 0.33 = \text{Ni}$$

$$0.33\text{Ni} + 0.33\text{Mo} = \text{Ni}$$

$$0.33\text{Mo} = \text{Ni} - 0.33 \text{ Ni}$$

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

$$\text{Ni} = \frac{0.33\text{Mo}}{1 - 0.33}$$

El Mo representa el 66.62% del peso del MoO₃, por lo tanto

$$0.8181 \text{ g MoO}_3 \cdot 0.6662 = 0.54501 \text{ g Mo en soporte}$$

$$0.54501 \text{ g Mo} \cdot \frac{1 \text{ mol Mo}}{95.94 \text{ g}} = 0.005680 \text{ mol Mo}$$

$$Ni = \frac{0.33 \cdot 0.005680 \text{ mol Mo}}{1 - 0.33} = 0.002797 \text{ mol Ni}$$

$$0.002797 \text{ mol Ni} \cdot 58.71 \frac{\text{g}}{\text{mol Ni}} = 0.16424 \text{ g Ni}$$

$$\frac{0.16424 \text{ g Ni}}{6 \text{ g soporte}} \cdot 5 \text{ ml} \cdot \frac{1 \text{ g}}{0.8 \text{ ml}} = 0.17108 \text{ g Ni}$$

Tabla 9. Resultados obtenidos de los cálculos de Ni, Mo y B en los catalizadores.

	0% Boro	1% Boro	2% Boro	4% Boro
g. de Boro	-	0.3656	0.73126	1.4935
g. de Mo	2.0896	2.0896	2.0896	2.0896
g. de Ni	0.17108	0.17108	0.17108	0.17108

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

APÉNDICE B

Cálculos para la determinación de la cantidad de NO adsorbido

Cantidad de H₂ inyectado por el Loop 53 μL

Cantidad de H₂ inyectado por el Loop 0.053 cm³.

K: Factor de calibración

T₁: Temperatura del laboratorio (K)

P₁: Presión del laboratorio (mmHg)

T_s: Temperatura estándar

P_s: Presión estándar

Datos obtenidos del equipo de quimisorción de NO para el catalizador del 1% en oro.

- 1.- 0.05
- 2.- 0.021
- 3.- 0.059
- 4.- 0.087
- 5.- 0.100
- 6.- 0.102
- 7.- 0.104
- 8.- 0.106
- 9.- 0.106

Cálculos:

$$K = \frac{0.053}{0.106} = 0.5$$

- 1.- 0.053 - (0.005 * 0.5) = 0.0505
- 2.- 0.053 - (0.021 * 0.5) = 0.0425
- 3.- 0.053 - (0.059 * 0.5) = 0.0235
- 4.- 0.053 - (0.087 * 0.5) = 0.0095
- 5.- 0.053 - (0.100 * 0.5) = 0.003
- 6.- 0.053 - (0.102 * 0.5) = 0.002
- 7.- 0.053 - (0.104 * 0.5) = 0.001

Suma total: 0.132 cm³

$$0.132 \text{ cm}^3 * (T_s / T_i) * (P_i / P_s) = (\text{STP}) \text{ Condiciones estándar}$$

Sustituyendo valores:

$$0.132 \text{ cm}^3 * (273 \text{ mmHg} / 295 \text{ mmHg}) * (550 \text{ mmHg} / 760 \text{ mmHg}) = 8.83573 * 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ (STP)}$$

Convirtiendo a Litros $8.83573 * 10^{-4} \text{ L}$

Utilizando la ecuación del gas ideal para obtener moles tenemos:

$$N = \frac{PV}{RT} = \frac{1 \text{ atm} * 8.83573 * 10^{-4} \text{ L}}{0.082 \frac{\text{atm L}}{\text{mol K}} * 273.15 \text{ K}} = 2.64199 * 10^{-6} \text{ mol}$$

$$(2.64199 * 10^{-6} \text{ mol}) * (1 * 10^6) = 2.64199 \text{ } \mu\text{mol}$$

$$2.64199 \text{ } \mu\text{mol} / 0.1 \text{ g de catalizador} = 26.4199 \text{ } \mu\text{mol /g}$$

De igual forma se realizaron los cálculos para determinar el NO adsorbido en los catalizadores del 0, 2,4 % en boro.

APÉNDICE C

Ecuaciones para la determinación de los sitios ácidos de los catalizadores NiMo/γ-alúmina borada.

Se calcula el área total bajo la curva del termograma de TPDA.

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

*(Área integrada) * (Factor de corrección) = moles de NH₃*

Para obtener el resultado en μmoles se hace lo siguiente:

*(Moles de NH₃) * (Factor de conversión) = μmoles*

$$\frac{\mu \text{ moles}}{\text{peso de la muestra (g)}} = \frac{\mu \text{ moles}}{\text{g}}$$

$$\text{Área específica del catalizador (m}^2 \text{ / g)} = \frac{\mu \text{ moles}}{\text{m}^2}$$

APÉNDICE D

Determinación de los sitios ácidos

Las tablas y las graficas se obtuvieron utilizando el programa de cómputo llamado pick fit 4.0. Este programa trabaja por medio de modelos matemáticos, que dan como resultado aproximaciones del número de sitios ácidos en un catalizador. Y consiste en ajustar lo mejor posible una curva a un termograma por medio de la deconvolución de los picos tratando de obtener un menor número de estos. Cada uno de los picos representa el tipo de especies ácidas que pueden estar presentes en los catalizadores.

Número de Pico	Área integrada	% de Área
1	514360	17
2	1112800	36
3	270850	9
4	596560	20
5	556060	18
Total	3050700	100

Tabla 10. Resultados deconvolución catalizador 0% en boro.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

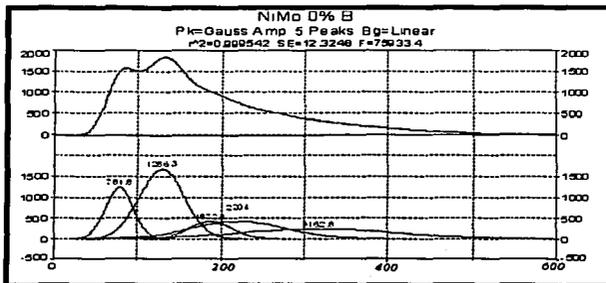


Figura 24. Especies ácidas presentes en el catalizador de 0% en boro.

En esta figura 24 se presenta un termograma para el catalizador del 0% boro. Los picos mostrados abajo del termograma indican las posibles especies presentes para este catalizador.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Número de Pico	Área integrada	% de Área
1	256240	13
2	578740	27
3	472980	22
4	455870	21
5	356520	17
Total	2122400	100

Tabla 11. Resultados deconvolución catalizador 1% en boro

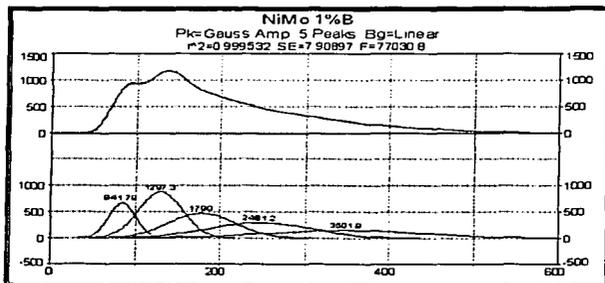


Figura 25. Especies ácidas presentes en el catalizador de 1% en boro.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Número de Pico	Área integrada	% de Área
1	393880	16
2	844900	35
3	51877	3
4	513580	21
5	610620	25
Total	2414900	100

Tabla 12. Resultados de deconvolución catalizador 2% en boro

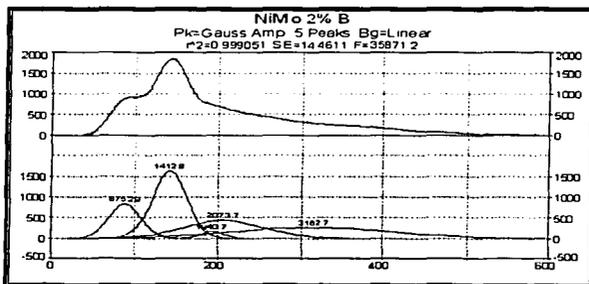


Figura 26. Especies ácidas presentes en el catalizador de 2% en boro.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Número de Pico	Área integrada	% de Área
1	376390	8
2	762570	15
3	758980	15
4	1402100	28
5	1664900	34
Total	4964900	100

Tabla 13. Resultados deconvolución catalizador 4% en boro

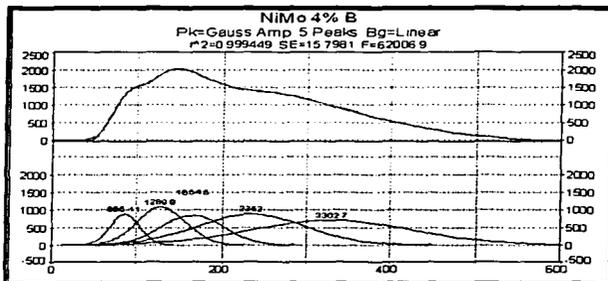


Figura 27. Especies ácidas presentes en el catalizador de 4% en boro.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

REFERENCIAS

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

REFERENCIAS

- [1] Barret, E. P. ; Joyner, L.S. ; and Halenda, P.P., J. Am. Chem. Soc. **73**, 373-380.
- [2] Schafer F., Van Basshuysen R., *Reduced Emissions and Fuel Consumption in the Automotive Engine*, Society of Automotive Engineers, **191**, (1995).
- [3] U.S. Environmental Protection Agency, Press Release May 1, 1999.
- [4] Kaufmann, T.G., Kaldor, A., *Catalysis Today*, **62** (2000) 77-90
- [5] Philippe R. Courty, Alain Chauvel, *Catalysis Today* **29** (1996) 3-15
- [6] Frédéric Bataille, Jean-Louis Lemberton, *Journal of Catalysis* **191**, 409-422 (2000)
- [7] S.T.Sie, *Fuel Processing Technology* **61** (1999) 149-171
- [8] Line S. Byskov, Jens K. Norskov, *Journal of Catalysis* **187**, 109-122 (1999)
- [9] M.V. Landau, D. Berger, and M.Herskowitz, *Journal of Catalysis* **159**, 236-245 (1996)
- [10] Bruce C. Gates, *Catalytic Chemistry*, **323** (1992).
- [11] Bruce C. Gates, *Catalytic Chemistry*, **324** (1992).
- [12] M.V. Landau, D.Berger, *Journal of Catalysis*, **238**, 236-245 (1996).
- [13] M.Houalla and B. Delmon, *Appl. Catal.*, **1** (1981) 285.
- [14] Candia, R. H., Topsoe, H., and Clausen, B. S., *Symp. Catal.* 1984, p.211
- [15] A. Erhan Aksoylu, *Applied Catalysis A: General* **168** (1998) 385-397.
- [16] Frédéric Bataille, Jean-Louis Lemberton, *Journal of Catalysis* **191**, 409-422 (2000)
- [17] Ienwhai Chen and Dar-Woei Shiue, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1988, **27**, 1391-1396.
- [18] Bruce C. Gates, *Catalytic Chemistry*, **407** (1992).
- [19] S.T.Die, *Fuel Processing Technology* **61** (1999) 149-171.
- [20] M. Karroua, A. Centeno, H.K. Matralis, P. Grange, *Appl. Catal.*, **57**, 1989.
- [21] Ma, X., Sakanishi, K., and Mochida, I., *Ind. Eng. Chem. Res.* **33**, 218 (1994).
- [22] Kabe, T., Ishihara, A., and Tajima, H., *Ind. Eng. Chem. Res.* **31**, 1577 (1992).
- [23] Houalla, M., D.H., Sapre., *J. Catal.* **61**, 523 (1980).
- [24] Michaud, P., Lemberton., *Appl. Catal. A* **169**, 343 (1988).
- [25] Riccardo Cattaneo., *Journal of Catalysis* **185**, 199-212 (1999)
- [26] H. lafitau, E. Neel and J.C. Clement, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1** (1976) 393
- [27] Ledoux M. J., Michaux O., Agostini G., *J. Catal.*, **102**, 275, (1986).
- [28] *Catal. Today*, **3**, 269, (1988).
- [29] (Rev) M. Zdrzizil, *Bull. Soc. Chem. Belg.*, **100**, 769, (1991).
- [20] M. Breyssse, D. Hamon, M. Lacroix, M. Vrinat, Proc, JITA and RITE, (1991).
- [31] M. Macaud., *Journal of Catalysis* **193**, 255-263 (2000).
- [32] Houalla, M., Broderick, D., *J. Catal.* **55**, 129 (1978)
- [33] Harris, S., Chianelli, R.R., " Theoretical Aspects of Heterogeneous Catal. N.Y. 1990.
- [34] Houalla, M., Broderick., *Journal of Catal.*, **61**, 523 (1980).
- [35] Meille, V., Shulz, E., Lemarie, M., *Journal of Catal.*, **170**, 29 (1997).
- [36] Harris, S., Chianelli, R.R., " Theoretical Aspects of Heterogeneous Catal. N.Y. 1990.
- [37] Prins, R., *Advance Catalysis*, **46**, 399 (2001).
- [38] Isoda, T., Ma, X., Mochida, I., *Jpn. Pet. Inst.*, **37**, 368 (1994)
- [39] M. Breyssse, D. Hamon, M. Lacroix, M. Vrinat, Proc, JITA and RITE, (1991).
- [40] H. Lafitau, E. Neel and J.C. Iement, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1** (1976) 396.
- [41] S. Meijers, L.H. Geiglesns, V. Ponec, *J. Catal.*, **156** 147, (1995).
- [42] H. Knozinger, P. Ratnasamy, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **17** 31 (1978).
- [43] Z.X. Cheng, V. Ponec, *J. Catal.*, **148**, 607 (1994).

- [44] K. Tanabe, *Solid Acid and Bases*, Academic Press, N.Y., 1970.
- [45] T. Curtin, J.B. Mc Monagle, B.K. Hodnett, *Appl. Catal.* **93**, 91. (1991).
- [46] C. Li, Y.W. Chen, *Catal. Lett.* **10** 297, (1991).
- [47] C. Li, Y.W. Chen, S.J. Yang and J.C. Wu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32** (1993) 1573.
- [48] Jorge Ramírez, Roegelio Cuevas et al. / *Applied Catalysis A: General* **132** (1995) 3 17-334
- [49] L. Ch. Chen, Y. W. Kang. *Catal. Ind. Eng. Chem. Res.* **32**, (1993).
- [50] D.M. Young and A.D Crowell, "Physical Adsorption of Gases" Londres, 1962.
- [51] L.G Joyner, "Scientific and Industrial Glass Blowing and Laboratory Techniques", 1949
- [52] G. Padberg y J. M Smith, *J. Catálisis*, **12**, 111 (1968).
- [53] S. Brunauer y P. H. Emmett, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 2682 (1937)
- [54] D.M. Young y A.D Crowell. "Physical Adsorption of gases", Londres, 1962
- [55] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361 (1916).
- [56] Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 578 (1931).
- [57] G. Padberg y J. M Smith, *J. Catálisis*, **12**, 111 (1968).
- [58] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **38**, 221 (1916).H.S.
- [59] D.O. Hayward. "Chemisorption", Londres, 1964.
- [60] Junling Zhang, Jianguang Chen, *Jie Ren. Appl. Catal. A: Gen.* **243**, 130 (2003).
- [61] Curtin T. and Mc Monagle "Applied Catalysis", Vol. 93, 1992, pp 75.
- [62] García Masso Ricardo, Tesis: Estudio de la HDS del diesel en catalizadores CoMo soportados en gama-alúmina modificada con boro, UNAM. - Facultad de Química. México D.F. (2003).