

710
29

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



ASPECTOS PRELIMINARES DEL DISEÑO DE UN CATALIZADOR PARA HIDRODESULFURACION

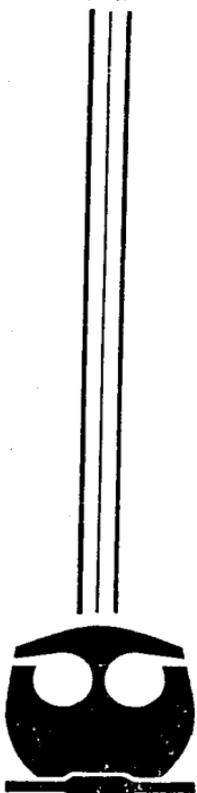
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A

MIGUEL ANGEL OLIVO ESPINOSA



MEXICO, D. F.

1989

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



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 está 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.

I N D I C E

INTRODUCCION.

OBJETIVO.

CAPITULO I. LAS REACCIONES DE HIDRODESULFURACION Y SU IMPORTANCIA.

I.1 Hidrodesulfuración. Reacción catalítica heterogénea.

I.1.1 Catálisis. Concepto.

I.1.2 Clasificación de las reacciones catalíticas.

I.1.3 Modificación de la energía de activación.

I.2 La catálisis heterogénea en la industria química.

I.3 Termodinámica de la reacción de hidrodesulfuración.

I.4 Las reacciones de HDS, indispensables en el ahorro de energía y conservación ambiental.

I.4.1 Fracciones de petróleo.

I.4.2 Reacciones.

I.4.3 Catalizadores.

I.4.4 Proceso industrial.

**CAPITULO II. INFLUENCIA DEL METODO DE PREPARACION
EN LOS CATALIZADORES EMPLEADOS EN HDS
SOBRE SU ACTIVIDAD.**

II.1 Introducción.

**II.1.1 Relación método de preparación-
actividad en catalizadores para HDS.**

II.1.2 Método general de preparación.

II.2 Tipos de impregnación.

**II.2.1 Impregnación por inmersión
total.**

II.2.2 Impregnación incipiente.

**II.3 Efecto del soporte y de la carga del
metal activo**

II.4 Efecto del metal promotor.

II.4.1 Efecto del níquel.

II.5 Efecto del pretratamiento.

**II.6 Interpretación de los efectos
catalíticos.**

II.6.1 Modelo de intercalamiento.

II.6.2 Modelo sinérgico.

**II.6.3 Modelo de conductividad
superficial.**

II.7 Caracterización.

**II.7.1 Acerca del mecanismo de
reacción.**

CAPITULO III. METODO EXPERIMENTAL.

III.1 Construcción del equipo de reacción.

III.1.1 Construcción del equipo.

III.1.2 Alternativas en el equipo.

- Activación del catalizador.
- Reacción.
- Dilución.

III.1.3 Sistema de análisis.

- Cromatógrafo de gases.
- Válvula de inyección.
- Columna.
- Temperatura del horno.

III.2 Preparación de catalizadores.

III.2.1 Impregnación incipiente.

III.2.2 Caracterización de los soportes.

III.3 Pruebas de actividad.

III.3.1 Condiciones de operación y procedimiento.

III.4 Tratamiento de los datos experimentales.

CAPITULO IV. PRESENTACION DE RESULTADOS.

CAPITULO V. DISCUSION DE RESULTADOS.

- Efecto del soporte.
- Efecto de la carga de molibdeno.
- Efecto del tipo de metal promotor y de su concentración en el catalizador.
- Unidades empleadas para la actividad.

CONCLUSIONES.

APENDICES.

- Apéndice de tablas.
- Apéndice de figuras.

BIBLIOGRAFIA.

INTRODUCCION

Se sabe que nuestro país sufre una fuerte dependencia tecnológica de los países que la desarrollan por sí mismos en un gran número de industrias de la transformación, entre las cuales se tiene la electrónica, la computación, la alimentación, y por supuesto la industria química.

Por lo que respecta a la industria petroquímica, se sabe que nuestras reservas de petróleo son vastas. México ocupa el octavo lugar en cuanto a reservas probadas estimadas a nivel mundial, solo atrás de países como Arabia Saudita, Kuwait, Rusia, Emiratos Arabes Unidos, Irán, Irak y Venezuela. (tabla A.1, figura A.1).

Vale la pena recordar que no es lo mismo vender el petróleo recién salido de nuestras plataformas, que transformarlo a petroquímicos primarios y secundarios y obtener así las divisas correspondientemente aumentadas por el valor agregado a dichos productos; es decir, estamos vendiendo nuestro petróleo a un precio muy bajo, mientras que por otro lado, estamos importando productos que no se parecen nada a ese viscoso fluido, pero que provienen precisamente de ahí, convertido en un producto de un alto valor agregado por el proceso de fabricación y la tecnología involucrada.

Uno de los procesos iniciales que necesita el petróleo durante su transformación a productos petroquímicos primarios es la " Eliminación Hidrogenolítica de Átomos de Azufre " conocida como HIDRODESULFURACION o más comunmente como HDS.

Los catalizadores usados en este proceso de HDS presentan una composición y un funcionamiento muy complejos, cuyo conocimiento implica un gran esfuerzo tanto de inversión como de investigación.

Por supuesto, nuestro país se encuentra muy atrasado en cuanto a desarrollo y caracterización de catalizadores, por lo que aquellos que se utilizan en los procesos de HDS son importados, razón por la cual nos encontramos atados tecnológicamente a las potencias mundiales que nos obligan a explotar este valioso recurso no

renovable en la medida de sus propios intereses.

Los catalizadores para HDS han sido, y lo siguen siendo, objeto de múltiples estudios a nivel mundial, tanto en empresas privadas y/o gubernamentales, como en los laboratorios de investigación científica de un buen número de universidades. México como un país en vías de desarrollo no puede estar ausente en el avance científico y tecnológico en cuanto a desarrollo y caracterización de catalizadores relacionados con la industria de refinación y petroquímica petroquímica por las siguientes razones fundamentales:

i) Las reservas probadas estimadas en nuestro país representan casi el 65 % de las reservas totales en América del Norte, y cerca del 6 % de las reservas totales mundiales, razón por la cual es necesario dar un uso más eficiente a estos recursos (Tabla A.1 y figura A.1).

ii) La fuerte dependencia tecnológica que México padece en materia de preparación y caracterización de catalizadores ya que la inmensa mayoría de los catalizadores que se utilizan en la industria petrolera son importados.

iii) Se ha comprobado que los mantos petrolíferos más profundos contienen un alto contenido de azufre.

iv) La gran importancia que presenta la explotación de este recurso no renovable para la economía de nuestro país. Las ramas de Petróleo y Derivados, y la de Petroquímica Básica contribuyeron con un 1.5 % al Producto Interno Bruto (PIB) del país en el periodo de 1981-1984 de acuerdo con el Instituto Nacional de Estadística, Geografía e Informática .

Como se sabe, la industria química derivada del petróleo en nuestro país, representa uno de los mayores apoyos para la economía nacional, y el manejo de estos productos que constituyen la petroquímica básica está reservado en forma exclusiva al Estado a través de Petróleos Mexicanos. A continuación se presenta una lista de productos de la petroquímica básica que PEMEX produce en las plantas petroquímicas que se encuentran distribuidas a lo largo de todo el territorio nacional:

- Acetaldehido
- Benceno
- Ciclohexano
- Cumeno
- Estireno
- Isopropanol
- Orto-xileno
- Oxido de propileno
- Propileno
- Acetonitrilo
- Acido clorhidrico
- Alquiariilos pesados
- Anhidrido carbónico
- Acrilonitrilo
- Butadieno
- Cloruro de vinilo
- Dodecilbenceno
- Etileno
- Metanol
- Oxido de etileno
- Para-xileno
- Tolueno
- Acido cianhidrico
- Acido muriático
- Amoniaco
- Etano

La Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, y particularmente el Departamento de Ingeniería Química de la División de Estudios de Posgrado tiene a su cargo el proyecto: "DESARROLLO DE CATALIZADORES PARA HIDRODESULFURACION". El presente trabajo de TESIS es la parte inicial de este proyecto, entre cuyas finalidades está la de conocer la relación existente entre la composición y la actividad de los catalizadores para HDS.

TABLA A. I
RESERVAS Y PRODUCCION DE CRUDO Y GAS NATURAL EN EL MUNDO

P A I S	RESERVAS PROBADAS ESTIMADAS (Al 31 de diciembre 1967)		PRODUCCION PROMEDIO DIARIA DE 1967		RELACION RESERVAS - PRODUCCION AÑOS	
	CRUDO (Millones de Bbl.)	GAS NATURAL (Millones Pies ³)	CRUDO Mill. Bbl.	GAS NATURAL (Millones Pies ³)	CRUDO	GAS
AMERICA:						
NORTE						
Canadá	6 825	98	1 508	9 514	12	28
Estados Unidos	25 270	187	8 277	46 868	8	11
México ⁽¹⁾	54 110	75	2 616	3 498	57	59
S U M A :	86 205	360	12 401	59 880		
SUR						
Argentina	2 270	24	419	1 807	15	36
Brasil	2 340	4	563	557	11	20
Ecuador	1 615	4	157	6	28	1 826
Trinidad	567	10	163	371	10	74
Venezuela	56 300	95	1 592	1 864	97	40
Otros	2 620	14	609	1 085	12	35
S U M A :	65 712	151	3 503	5 690		
TOTAL AMERICA:	151 917	511	15 904	65 570		
EUROPA:						
OCCIDENTAL						
Holanda	195	64	91	7 483	6	23
Noruega	14 800	106	973	2 724	42	107
Reino Unido	5 200	22	2 446	4 535	6	13
Otros	2 253	26	412	4 557	15	18
TOTAL EUROPA OCCIDENTAL:	22 448	218	3 922	19 299		
AFRICA:						
Argelia	8 500	106	648	4 032	36	72
Angola	1 149	2	341	18	9	304
Egipto	4 300	10	899	535	13	51
Libia	21 000	26	1 020	644	56	111
Nigeria	15 980	84	1 239	271	35	85
Túnez	1 800	3	104	38	47	216
Otros	2 521	18	504	12	14	4 110
TOTAL AFRICA:	55 250	249	4 755	5 550		

FUENTE: Oil and Gas Journal y Worldwide Report.

(1) Incluye crudo y condensado.

TABLA A.1 (CONTINUACION).
RESERVAS Y PRODUCCION DE CRUDO Y GAS NATURAL EN EL MUNDO
 (Continuación)

P A I S	RESERVAS PROBADAS ESTIMADAS (Al 31 de diciembre 1967)		PRODUCCION PROMEDIO DIARIA DE 1967		RELACION RESERVAS-PRODUCCION AÑOS	
	CRUDO (Millones de Bbl.)	GAS NATURAL (Biliones Pcf.)	CRUDO (Mill. Bbl.)	GAS NATURAL (Millones Pcf.)	CRUDO	GAS
ORIENTE:						
MEDIO						
Arabia Saudita	165 980	140	4 054	2 030	113	189
Emiratos Arabes						
Unidos	98 105	204	1 427	1 575	188	355
Irán	92 850	489	2 342	1 838	109	729
Irak	100 000	26	2 096	164	131	434
Katar	3 150	157	284	450	30	956
Kuwait	81 820	36	1 096	428	230	230
Omán	4 012	10	565	171	19	160
Siria	1 750	2	232	46	21	119
Zone Neutral	5 210	12	399		36	
Otros	703	9	58	487	33	51
S U M A :	564 680	1 085	12 553	7 189		
EXTREMO						
Brunei	1 420	7	134	750	29	26
India	4 250	18	609	737	19	67
Indonesia	8 400	73	1 186	3 383	19	59
Malasia	2 900	52	467	1 263	17	113
Pakistán	96	22	42	1 150	6	52
Otros	435	16	76	1 115	16	39
S U M A :	17 501	188	2 514	8 398		
TOTAL ORIENTE:	582 181	1 273	15 067	15 587		
OCEANIA:						
Australia	1 692	19	566	1 480	8	36
Nueva Zelanda	160	5	28	520	16	26
TOTAL OCEANIA:	1 852	24	594	1 980		
PAISES COMUNISTAS:						
China	18 400	31	2 647	1 983	19	43
U.R.S.S.	59 000	1 450	12 487	70 339	13	56
Otros	1 800	29	422	6 424	12	12
T O T A L :	79 200	1 510	15 556	78 746		
TOTAL MUNDIAL:	892 848	3 785	55 798	186 732		

RESERVAS ESTIMADAS DE PETROLEO CRUDO DE LOS PRINCIPALES PAISES .

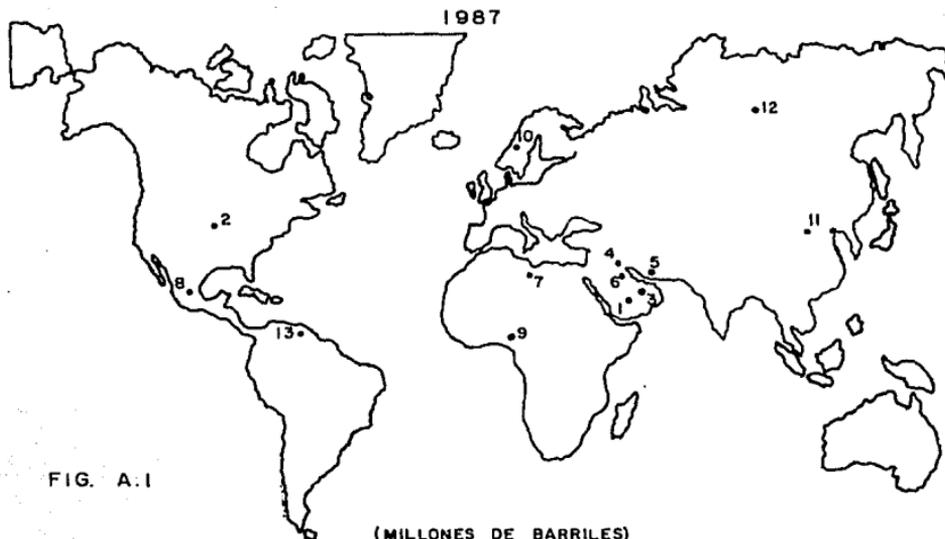


FIG. A.1

1-ARABIA SAUDITA	166 980	6-KUWAIT	91 920	11-R. POPULAR CHINA	18 400
2-ESTADOS UNIDOS	25 270	7-LIBIA	2 1000	12-U.R.S.S.	59 000
3-EMIRATOS ARABES	98 105	8-MEXICO	54 110	13-VENEZUELA	56 300
4-IRAK	100 000	9-NIGERIA	15 980	RESTO DEL MUNDO	78 133
5-IRAN	82 850	10-NORUEGA	14 800		
				TOTAL.	892 848

OBJETIVO

Utilizando la hidrodeshulfuración de tiofeno como modelo se investigó el efecto de la composición del catalizador sobre su actividad.

Específicamente se investigó:

i) EFECTO DEL SOPORTE.

Se investigó el efecto que causa el uso de un material diferente como soporte. Se usaron los siguientes materiales:

SiO₂, SiO₂(13%)-Al₂O₃, SiO₂(25%)-Al₂O₃, Al₂O₃, TiO₂.

ii) EFECTO DE LA CARGA DEL AGENTE ACTIVO.

Como agente activo se usó Molibdeno en las cargas siguientes: 1.4, 2.8, 5.6 Átomos de Mo/nm² de superficie.

iii) EFECTO DE LA CARGA DEL METAL PROMOTOR.

La carga del promotor se investigó en términos de la relación atómica:

$$r_a = \frac{\text{Átomos de promotor}}{\text{Átomos de promotor} + \text{Átomos de Mo}}$$

con los valores $r_a = 0.14, 0.30, 0.60$.

iv) EFECTO DEL TIPO DE PROMOTOR.

Se usaron níquel y cobalto como metales promotores.

CAPITULO I

LAS REACCIONES DE HIDRODESULFURACION Y SU IMPORTANCIA

1.1 HIDRODESULFURACION. REACCION CATALITICA HETEROGENEA

1.1.1 CATALISIS, CONCEPTO

La catálisis como rama de la ciencia, se encarga del estudio de los fenómenos que se presentan en un sistema reaccionante en el cual está presente una sustancia denominada CATALIZADOR. Dicha sustancia proporciona un camino alternativo al proceso de transformación química, el cual lleva consigo una modificación en la velocidad de la reacción. El cambio en la rapidez de la reacción puede ser positivo o negativo, y en el caso de un sistema complejo de reacciones el efecto catalítico puede ser selectivo hacia alguna de las reacciones, aumentándose con esto la cantidad relativa de los productos de dicha reacción.

1.1.2 CLASIFICACION DE LAS REACCIONES CATALITICAS.

En cuanto al número de fases que interviene en el proceso catalítico, se habla de catálisis homogénea y catálisis heterogénea. La primera se refiere al caso en que el sistema reaccionante en su conjunto, incluido el catalizador se encuentran en una sola fase, la cual generalmente es líquida. La segunda se refiere al caso en que se tiene más de una fase presente en el sistema de reacción. Ejemplos de catálisis heterogénea se presentan en la siguiente tabla I.1.

TABLA I.1

EJEMPLOS DE SISTEMAS CATALITICOS

FASE CATALIZADOR	FASE REACCIONANTE
Sólido	Gas
Sólido	Líquido
Líquido	Gas

I.1.3 MODIFICACION DE LA ENERGIA DE ACTIVACION.

En cuanto a su participación en el fenómeno catalítico puede decirse que un catalizador proporciona un camino alterno para la transformación de reactivos a productos llevando consigo una disminución en la energía de activación respecto al proceso no catalítico. La magnitud de dicha disminución, que es característica del conjunto específico: catalizador-reacción química puede verse afectado por varios factores tales como:

- i) Métodos de preparación del catalizador, en el que se incluye el proceso de activación o pretratamiento.
- ii) Formulación del catalizador.
- iii) Modificaciones de las propiedades químicas y físicas del catalizador, entre las cuales se encuentra el envenenamiento de los sitios activos del catalizador.

Los puntos i) y ii) se conocen genericamente como historia del catalizador.

I.2 LA CATALISIS HETEROGENEA EN LA INDUSTRIA QUIMICA

El papel que ha desempeñado la investigación de la catálisis heterogénea ha sido fundamental en el avance de la industria química en el presente siglo. Baste enumerar algunos ejemplos de procesos industriales que sin la presencia del catalizador no serían posibles. (Tabla I.2)

Cuando se habla del desarrollo de la tecnología en catálisis, se habla en realidad del desarrollo de la tecnología en la industria química. Más aún, basta recordar que a partir del primer cuarto del presente siglo, al hacer su aparición los fenómenos catalíticos en los procesos industriales de transformación, se inició una nueva etapa de la tecnología química. Fue entonces cuando el empleo de los catalizadores empezó a dar lugar a los cambios tecnológicos importantes con el desplazamiento de los procesos no catalíticos por otros económicamente más rentables gracias a la presencia de los catalizadores. Hoy en día se estima que de cada tres nuevos procesos industriales, dos de ellos se deben al empleo de una alternativa catalítica.

La explicación del papel determinante que ha venido jugando la catálisis en la tecnología química se encuentra en el hecho de que la parte medular en todo proceso industrial de transformación, el reactor químico o reactor catalítico supedita las condiciones de operación del resto del proceso. Esto quiere decir que en la medida que se logra desarrollar un catalizador que presenta mejoras en la transformación química, el empleo de este catalizador da lugar a un nuevo reactor, o a otro comportamiento del reactor, el cual a su vez determina el proceso en su conjunto (2).

TABLA I.2 (1)

EJEMPLOS DE REACCIONES QUE REQUIEREN CATALIZADORES

QUIMICA GENERAL

- Síntesis de NH_3 sobre catalizadores de Fe.
- Oxidación de SO_2 a SO_3 sobre catalizadores de Pt o V_2O_5 .
- Oxidación de NH_3 sobre catalizadores de Pt-Rh.

PROCESOS DE FABRICACION DE GAS DE SINTESIS

- Reformación de hidrocarburos con vapor sobre catalizadores de níquel para producir $\text{CO} + \text{H}_2$.
- Conversión de CO ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \text{ ----} \text{CO}_2 + \text{H}_2$) sobre catalizadores de óxido de Fe o mezclas de óxidos de Zn, Cr, o Cu.

EL CONJUNTO DE REFINACION Y OBTENCION DE INTERMEDIARIOS PRIMARIOS EN LA INDUSTRIA PETROQUIMICA

- Desintegración.
- Hidroisomerización catalítica.
- Hidrodesintegración catalítica.
- Hidrodealquilación catalítica.
- Hidrodesulfuración e Hidrotratamiento.
- Hidrogenación selectiva de productos de la hidrodesintegración catalítica.
- Alquilación.
- Polimerización.

PETROQUIMICA

- 1.- Hidrogenaciones.
 - Benceno a ciclohexano.
 - Nitrilos o dinitrilos a aminas o diaminas (nylon).
 - Fenol a ciclohexanol.
 - Nitrobenzeno a anilina.
 - Hidrogenación de Acidos grasos insaturados.
 - Hidrogenaciones selectivas diversas.
- 2.- Deshidrogenaciones.
 - Parafinas a olefinas.
 - Alcoholes a cetonas (alcohol isopropílico a acetona).

TABLA I.1 CONTINUACION

- 3.- Hidrataciones.
 - Etileno a alcohol etílico.
 - 4.- Oxidaciones selectivas.
 - Etileno a óxido de etileno sobre Ag.
 - Metanol a formaldehído sobre Ag o $\text{Fe}_{20}\text{-MoO}_3$
 - Etanol a acetaldehído sobre Ag.
 - Benceno a anhídrido Maléico, sobre $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$.
 - Naftaleno u o-xileno a anhídrido ftálico, sobre V_2O_5 .
 - Buteno a anhídrido maléico sobre $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$.
 - Propileno a acroleína o acrilonitrilo sobre molibdatos de bismutos, fosfomolibdatos de Bi, etc.
 - 5.- Oxidaciones y cloraciones.
 - Etileno + $\text{HCl} + \text{O}_2$ ----> Dicloro etano ----> Cloruro de vinilo
 - 7.- Polimerización.
 - Producción de polietileno sobre Cr_2O_5 o Ni soportados.
 - 8.- Producción de energía.
 - Pilas de combustible.
 - 9.- Problemas de contaminación.
 - Tubos de escape de automóviles.
 - Eliminación de SO_2 y H_2S (reacción de Claus).
 - Purificación de gases diversos, etc.
-

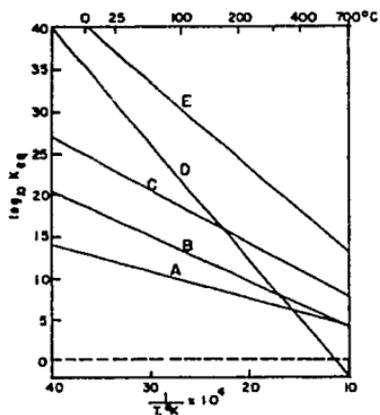


FIG. I.2
REF. (4)

- A; TIOETANO A ETANO
- B; TIOCICLOHEXANO A n-PENTANO
- C; 2TIOBUTANO A METANO + ETANO
- D; TIOFENO A n-BUTANO
- E; 3,4 DITIOHEXANO A ETANO

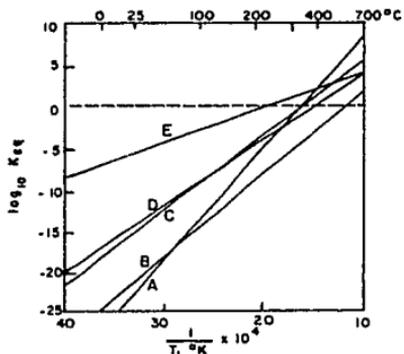


FIG. I.3
REF. (4)

- A; 3,4 DITIOHEXANO A ETILENO + ACETILENO
- B; TIOCICLOHEXANO A 1 PENTINO
- C; 3 TIO PENTANO A ETILENO
- D; TIOCICLOHEXANO A 1,4 PENTADIENO
- E; 2 PROPANOTIOL A PROPILENO

DESCOMPOSICION DE COMPUESTOS DE AZUFRE A HIDROCARBUROS INSATURADOS Y H_2S .

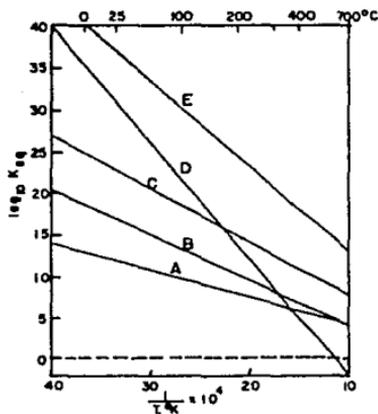


FIG. I.2

REF. (4)

- A; TIOETANO A ETANO
- B; TIOCICLOHEXANO A n-PENTANO
- C; 2 TIOBUTANO A METANO + ETANO
- D; TIOFENO A n-BUTANO
- E; 3,4 DITIOHEXANO A ETANO

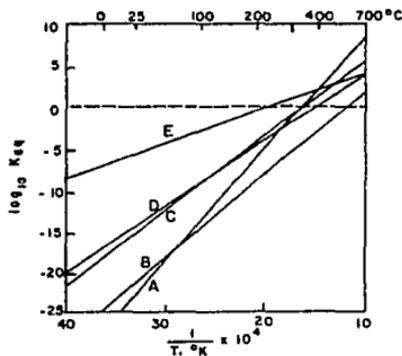


FIG. I.3

REF. (4)

- A; 3,4 DITIOHEXANO A ETILENO + ACETILENO
- B; TIOCICLOHEXANO A 1 PENTINO
- C; 3 TIOPIENTANO A ETILENO
- D; TIOCICLOHEXANO A 1,4 PENTADIENO
- E; 2 PROPANOTIOL A PROPILENO

DESCOMPOSICION DE COMPUESTOS DE AZUFRE A HIDROCARBUROS INSATURADOS Y H₂S.

I.4 LAS REACCIONES DE HDS : INDISPENSABLES EN EL AHORRO DE ENERGIA Y CONSERVACION AMBIENTAL

El desarrollo de la tecnología en la refinación petroquímica en las últimas dos décadas han llevado a las reacciones llamadas como de HIDROPROCESAMIENTO a un nivel económico muy importante; entre ellas están las reacciones de reformatión y de craqueo. En las aplicaciones del hidroprocesamiento, los componentes del petróleo reaccionan catalíticamente con hidrógeno. El Hidrocraqueo, uno de los ejemplos más importantes, involucra el craqueo e hidrogenación de hidrocarburos para producir hidrocarburos refinados con moléculas más pequeñas y más altos valores de la relación atómica H/C. La más importante aplicación en el hidroprocesamiento es la HIDRODESULFURACION, la cual involucra reacciones que tienen como finalidad eliminar azufre de los compuestos del petróleo mediante su conversión en H_2S y productos hidrocarbonados:

compuesto orgánico + H_2 ----->
con azufre

H_2S + compuesto orgánico (F)
sin azufre

Algunas razones importantes por las cuales las fracciones de petróleo deben ser desulfurizadas son presentadas a continuación : (4, 5)

- i) Reducción de la corrosión durante la refinación y proceso.
- ii) Para prevenir el envenenamiento por azufre de los catalizadores de platino, que es el componente activo de los reformadores catalíticos.
- iii) Mejoramiento de las propiedades del petróleo como son: olor, estabilidad, octanaje, resistencia a la formación de espuma, etc.
- iv) En nuestros días existen otras importantes razones tales como la protección de la calidad del aire.

El incentivo es ahora fuerte para eliminar el azufre de los combustibles, debido a que la combustión de combustibles con azufre es la primera causa de la presencia de SO_2 en la atmósfera.

- v) La desulfuración de fracciones pesadas de petróleo permite la producción de productos que incluyen el diesel y el gasavión, así como aceites resistentes a la temperatura.

I.4.1 FRACCIONES DE PETROLEO

La tabla I.3 resume los rangos de ebullición de las fracciones pesadas y ligeras usadas en los procesos de HDS.

Las fracciones del petróleo incluyen compuestos que contienen azufre, algunos de los principales se enlistan en la tabla I.4. En esta tabla, los compuestos aparecen en orden de reactividad decreciente en la HDS. Los tioles son muy reactivos, y los compuestos de la clase de los tiofenos son mucho menos reactivos.

I.4.2 REACCIONES

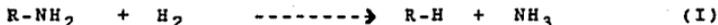
A continuación se presentan los tipos de reacciones más importantes que ocurren en los procesos de HDS. Las reacciones deseadas son las de hidrogenólisis, que resultan del rompimiento del enlace C-S (5):



Bajo condiciones industriales de reacción, también ocurren reacciones de hidrogenólisis que resultan del rompimiento del enlace C-C, (i.e., las reacciones de craqueo):



Otra clase de reacciones de Hidrogenólisis es la Denitrogenación:



Se procura favorecer las reacciones de este tipo para eliminar nitrógeno del combustible, lo cual es necesario antes de la refinación por hidrocraqueo y de la reformación.

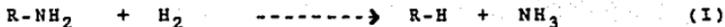
Generalmente, moléculas que contienen elementos del grupo VB (N, P, As, Sb) pueden actuar como fuertes agentes envenenantes para los catalizadores de platino, dependiendo de si estas especies pueden formar compuestos de cierta estabilidad con la superficie del catalizador. Algunos de los compuestos con nitrógeno que pueden envenenar los catalizadores de Pt son NH_3 , piridina y piperidina (5).

La hidrogenación de compuestos no saturados también ocurre durante la hidrosulfuración, y las velocidades de reacción son significativas comparadas con aquellas para HDS:

(J)



Otra clase de reacciones de Hidrogenólisis es la Denitrogenación:



Se procura favorecer las reacciones de este tipo para eliminar nitrógeno del combustible, lo cual es necesario antes de la refinación por hidrocraqueo y de la reformación.

Generalmente, moléculas que contienen elementos del grupo VB (N, P, As, Sb) pueden actuar como fuertes agentes envenenantes para los catalizadores de platino, dependiendo de si estas especies pueden formar compuestos de cierta estabilidad con la superficie del catalizador. Algunos de los compuestos con nitrógeno que pueden envenenar los catalizadores de Pt son NH_3 , piridina y piperidina (5).

La hidrogenación de compuestos no saturados también ocurre durante la hidrosulfuración, y las velocidades de reacción son significativas comparadas con aquellas para HDS:

(J)

TABLA I.3
FRACCIONES DEL PETROLEO
(5)

FRACCION	RANGO DE EBULLICION APROXIMADO (°C)
Ligera:	
- gasolina ligera	< 80
- naftas (alimentación a reformación)	80-160
- kerosena	150-730
- gasolina pesada y aceites	170-370
Pesada:	
- aceite residual	> 350

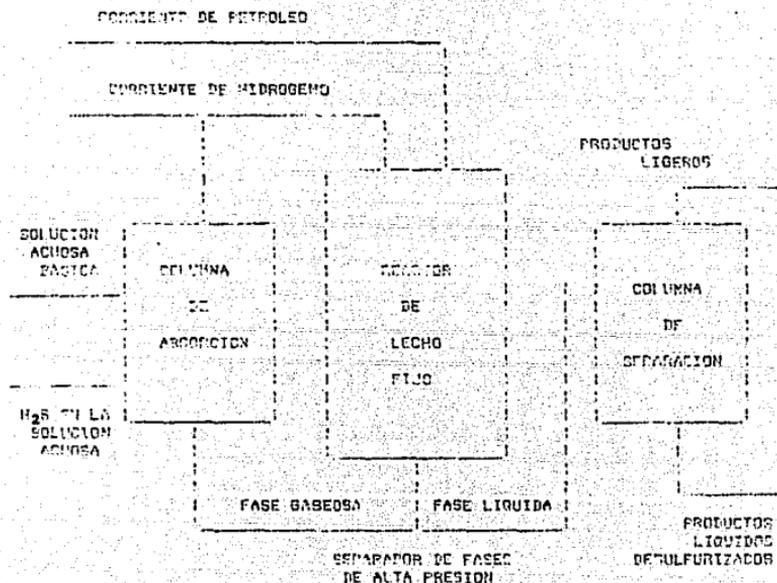
Las últimas tres clases de reacción (H, I, J), son de interés económico debido a que consumen hidrógeno sin eliminar azufre.

Las reacciones de craqueo térmico pueden también tener lugar a temperaturas relativamente altas, para producir una reducción en el peso molecular promedio de la fracción en consideración.

Las fracciones pesadas de cierto tipo de petróleo como el Maya, contienen concentraciones significativas de compuestos organometálicos, especialmente de V y Ni. Estos reaccionan para dar sulfuros metálicos sólidos, los cuales pueden acumularse en el reactor, y en último de los casos tapar los poros del catalizador y los espacios interparticulares del lecho catalítico. Por lo tanto es necesario eliminar dichos compuestos organometálicos, y esto se logra mediante la reacción de Demetalización.

FIGURA 1.3

DIAGRAMA SIMPLIFICADO DEL PROCESO DE HIDRODESULFURACION



Durante la HDS ocurren reacciones de formación de coque. El coque afecta la actividad catalítica envenenando la superficie del catalizador y bloqueando también los espacios interparticulares. En contraste con los compuestos inorgánicos de V y Ni, el coque puede ser eliminado del catalizador, y así este es regenerado (5).

Las reacciones de HDS son virtualmente irreversibles a temperaturas y presiones de operación ordinarias, (entre 300-400 C y hasta 200 atm.). Las reacciones de HDS son exotérmicas con calores de reacción del orden de 10-20 Kcal/mol H₂ .

I.4.3 CATALIZADORES

Los catalizadores usados en HDS de fracciones de petróleo están formados básicamente por óxidos de cobalto y molibdeno soportados en alúmina (5). Los catalizadores de este tipo se conocen comúnmente como catalizadores cobalto-molibdeno. Otros catalizadores para el mismo fin utilizan como promotor a níquel y fósforo entre otros, y como soportes alternativos a la alúmina se utilizan los materiales: sílica, sílica-alúmina, carbón activado y titanía entre otros.

En contraste con los catalizadores de Pt, usados en reformación, los catalizadores para HDS si exhiben actividad en presencia de altas concentraciones de compuestos de azufre; sus actividades catalíticas son, sin embargo característicamente inferiores a las de Pt por varios órdenes de magnitud (6).

Los catalizadores usados en HDS son utilizados como partículas porosas o extrudados con dimensiones típicas de 1.5 a 3.0 mm. Las dimensiones de la partícula y la geometría de sus poros influyen de manera importante su comportamiento, especialmente en el caso de las fracciones pesadas, debido a que el transporte de masa interparticular tiene un efecto significativo sobre la rapidez global de la reacción.

I.4.4 PROCESO INDUSTRIAL

En el proceso industrial de HDS de fracciones de petróleo (figura I.3) ya sea en fase líquida o gaseosa, estas son puestas en contacto con hidrógeno, dando lugar a la mezcla de reacción que se hace pasar a través de las partículas de catalizador sólido en un reactor de lecho fijo.

La figura I.3 muestra un diagrama simplificado del proceso industrial de HDS, en donde puede notarse que el hidrógeno no convertido en la corriente de productos es puesto en contacto con una solución acuosa básica para separar el H_2S y entonces se recircula nuevamente.

La tabla I.4 da una idea de la severidad de las condiciones de proceso, donde se pueden contrastar las condiciones de operación tan diferentes bajo las cuales se trabajan las fracciones pesadas y ligeras.

TABLA I. 3
ALGUNOS COMPUESTOS QUE CONTIENEN
AZUFRE EN EL PETROLEO .

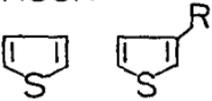
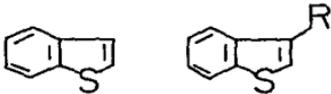
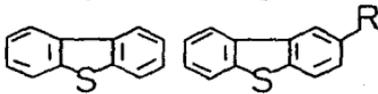
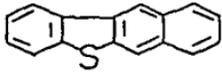
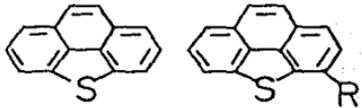
CLASE DE COMPUESTO	ESTRUCTURA
TIOLES (MERCAPTANOS)	RSH
SULFUROS	RSR'
DISULFUROS	$RSSR'$
TIOFENOS	
BENZOTIOFENOS	
DIBENZOTIOFENOS	
BENZONAFOTIOFENOS	
BENZODIBENZOTIOFENOS	

TABLA I.4
(5)

 CONDICIONES DE PROCESO APROXIMADAS
 EN HDS CATALITICA

CONDICIONES DE OPERACION	FRACCION LIGERA (DESTILADO)	FRACCION PESADA (DESTILADO)
T (°C)	300-400	340-425
Rango de presión (atm)	35-70	55-170
LHSV (vol alimentado/vol cat h)	2-10	0.2-1
H ₂ rapidez de reciclaje st ft /bbl)	300-2000	2000-10000
Vida de catalizador (años)	10	0.5-1

CAPITULO II

INFLUENCIA DEL METODO DE PREPARACION DE LOS CATALIZADORES EMPLEADOS EN HDS SOBRE SU ACTIVIDAD

II.1 INTRODUCCION

El diseño y preparación de un catalizador para HDS involucra una serie de parámetros, cuyo efecto sobre su actividad y selectividad básicamente, es necesario evaluar por separado, tratando de aislar uno solo del efecto de los demás y así poderlo estudiar convenientemente.

Lograr lo anterior no es nada sencillo, puesto que requiere realizar una serie de estudios cinéticos y de caracterización de los catalizadores, y después de hecho esto, con los resultados sobre el escritorio, analizarlos y obtener así una conclusión, que muy frecuentemente resulta en discrepancia con los resultados obtenidos por otro investigador sobre el mismo tema.

II.1.1 RELACION METODO DE PREPARACION :

ACTIVIDAD EN CATALIZADORES PARA HDS

Como ha señalado Massoth (6), la discrepancia en los resultados de los estudios sobre catalizadores como puede deberse a la diferencia en las técnicas de preparación (por ejemplo adición de fases reactivas, tiempo y temperatura de calcinado, pretratamiento, tipo de soporte, cargas metálicas, etc.).

A continuación se presenta una breve revisión de lo que se ha obtenido en relación con los parámetros que se utilizaron en esta tesis para investigar el efecto de estos sobre el comportamiento de los catalizadores para HDS:

- i) Método general de preparación.
- ii) Efecto del soporte y carga del metal activo.
- iii) Efecto del metal promotor.
- iv) Efecto del pretratamiento.

II.1.2 METODO GENERAL DE PREPARACION

Parte de la dificultad en el estudio de los catalizadores para HDS se encuentra en la incertidumbre involucrada en su preparación. Una técnica convencional involucra la impregnación de alúmina por medio de sales metálicas disueltas en agua, seguido de un secado y calcinado para dar óxidos metálicos soportados. Finalmente, las muestras son reducidas y presulfuradas antes de usarse como catalizadores.

En la actualidad no existe en la literatura una clara tendencia en cuanto a la optimización de las diferentes variables de preparación de catalizadores empleados en HDS (7).

Algunos investigadores por ejemplo, recomiendan que Mo debe impregnarse primero sobre Al_2O_3 antes que Ni para incrementar su actividad en la HDS. Sin embargo, otros investigadores han encontrado que se alcanza una mayor actividad si se impregna Ni antes que Mo.

En la figura II.1 se presenta el diagrama de flujo del proceso que se usa comunmente para la preparación de catalizadores soportados. Cada uno de los pasos es susceptible de variación, y aún algunos pueden ser omitidos (7).

II.2 TIPOS DE IMPREGNACION

Basicamente existen dos tipos de técnicas para la impregnación de soportes:

- i) Impregnación por inmersión total.
- ii) Impregnación incipiente.

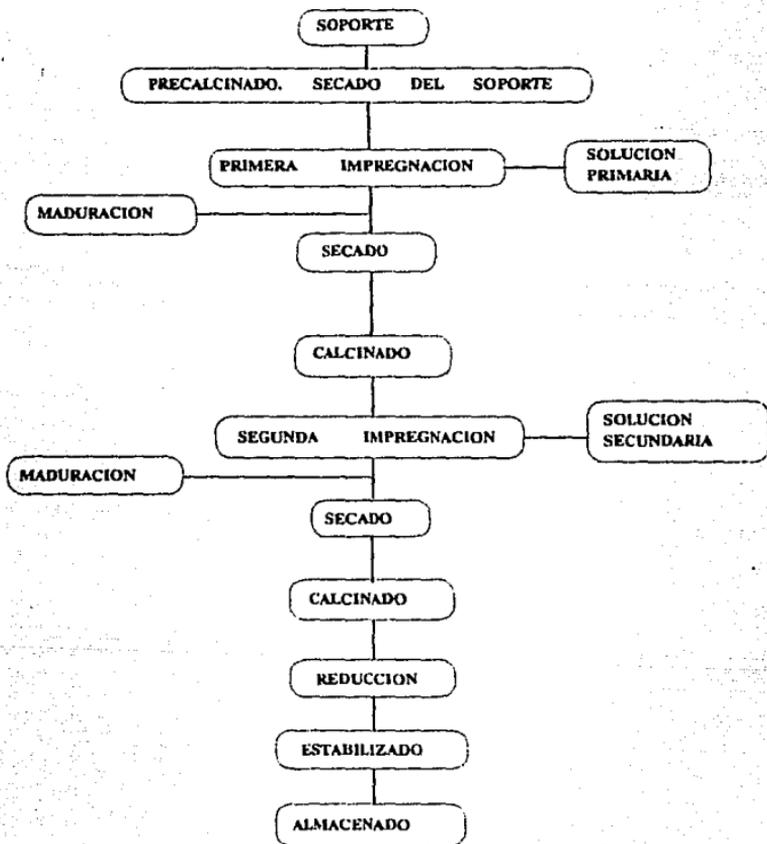
II.2.1 IMPREGNACION POR INMERSION TOTAL

Esta técnica de impregnación consiste en sumergir pastillas o extrudados del soporte en una solución acuosa de una sal que contenga al metal precursor de la fase activa para la reacción en cuestión y dejarlos en contacto un tiempo determinado.

La solución acuosa debe reunir ciertas características como son: concentración de sal, temperatura, pH. El tiempo de impregnación debe ser tal que facilite la deposición de la cantidad requerida de metal sobre el soporte, después de haberse establecido los equilibrios termodinámicos que darán lugar a la formación de los materiales óxidos precursores de los centros activos.

Una desventaja de este método de impregnación al equilibrio es que debe conocerse el efecto de cada variable (i.e., concentración de la sal, pH, T, etc.,) sobre la velocidad de deposición del metal para estimar a priori, la cantidad y tipo de compuestos metálicos que pueden tenerse en el soporte. Hasta la fecha no se tiene esta información para el caso que nos ocupa.

FIG. III
PREPARACION DE CATALIZADORES POR IMPREGNACION
(8)



II.2.2 IMPREGNACION INCIPIENTE

Esta técnica de impregnación incipiente goza de gran aceptación entre los investigadores de catalizadores usados en HDS por la razón principal de que permite tener una idea aproximada de la carga metálica adicionada al soporte.

Se basa en impregnar el soporte con un volumen de solución igual o menor al volumen total de poros que presenta la muestra en cuestión, de modo que al terminar de adicionar la solución acuosa, los poros del catalizador se encuentren llenos con una solución cuya concentración será uniforme en todos ellos. Después de la impregnación incipiente debe dejarse al soporte "madurar" para que la solución termine de llenar los poros y se establezcan los equilibrios termodinámicos correspondientes.

Más adelante se detalla la técnica de impregnación incipiente seguida en este trabajo para la preparación de catalizadores.

II.3 EFECTO DEL SOPORTE Y DE LA CARGA DEL METAL ACTIVO

Aunque parece lógico considerar que el soporte en los catalizadores CoMo ó NiMo debe jugar algún papel en la determinación de las propiedades fisicoquímicas (catalíticas) de los catalizadores, a la fecha existe poca información completa acerca de dicho efecto.

Según Kveta (9) la interacción entre el Mo y el soporte juega un papel muy importante, determinando la dispersión de la fase Mo en su estado oxidado, lo cual se refleja directamente en la actividad de dichos catalizadores.

En términos generales, las propiedades de los catalizadores se ven influenciadas significativamente por las propiedades del soporte cuando estos se impregnan con pequeñas cantidades de compuestos activos, o mejor aún cuando los cristales metálicos son pequeños. Cuando la carga metálica es grande, la influencia del soporte es menos determinante (9).

A continuación se presentan algunos resultados obtenidos por Muralidhar (10), en un estudio sobre catalizadores como soportados en diferentes materiales en reacciones de HDS (Tabla II.1).

Puede observarse en esta tabla II.1 que el tipo de alúmina (i.e., γ , δ o pseudoboehemita) tuvo un efecto pequeño sobre la actividad de los catalizadores. Se observa también que al aumentar la composición de sílica en los catalizadores $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ la actividad de estos catalizadores disminuye en la HDS.

Para otros soportes como $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ y TiO_2 , la actividad resultó muy baja comparada con los restantes soportes utilizados.

Entre los soportes utilizados por Muralidhar (8), la alúmina resultó ser el soporte más activo tanto en catalizadores de base de Mo como los que fueron modificados con Co.

La baja actividad mostrada por los catalizadores soportados por sílica-magnesia y titanía la atribuye Muralidhar a que estos soportes no permitieron una buena dispersión de los cristales de la fase activa.

En un artículo posterior, Massoth (11) analizó los catalizadores empleados por Muralidhar (10) mediante DRX, ESCA y otras técnicas para investigar más acerca de la actividad exhibida por los diferentes soportes, concluyendo que, efectivamente, los catalizadores de TiO_2 no fueron muy activos porque no se logró una dispersión importante de la fase activa.

De Beer (12), en una revisión del efecto del soporte en sistemas con Mo, sugiere que la interacción con el soporte no es el factor más importante que determina la actividad en la HDS; encontró que los soportes menos activos, pero con área superficial elevada, tales como sílica y carbón activado también pueden ser usadas como soportes en los catalizadores para HDS y aun tendrán actividad elevada.

TABLA II.1

EFFECTO DEL SOPORTE SOBRE LA ACTIVIDAD PARA HDS
DE CATALIZADORES Co-Mo
(10)

SOPORTE ^a DEL CATALIZADOR	AREA SUPERFICIAL (m ² /g)	CONSTANTE DE RAPIDEZ k (CM ³ /G MIN ATM)	ACTIVIDAD ^b RELATIVA k _{HDS}
γ-Al ₂ O ₃ ^c	209	32.5	1.00
η-Al ₂ O ₃	-	31.2	0.96
Pseudoboheimita	-	34.0	1.05
10% SiO ₂ -Al ₂ O ₃	331	18.7	0.58
25% SiO ₂ -Al ₂ O ₃	416	15.5	0.48
75% SiO ₂ -Al ₂ O ₃	425	14.4	0.44
SiO ₂	300	11.6	0.36
73% SiO ₂ -MgO	315	11.9	0.37
TiO ₂	55	6.9	0.21

a: todos los catalizadores contienen 3% de Co y 8% de Mo.
b: actividad relativa respecto al catalizador estandar.
c: catalizador estandar.

Sin embargo en un estudio realizado por Topsoe (13) se reporta que el soporte (alúmina, sílica y carbón activado) sí tienen influencia significativa en la estructura final de los catalizadores de HDS, y esta determina de manera importante la magnitud de la interacción soporte-fase activa y por lo tanto la actividad catalítica, la cual siguió el orden siguiente:

alúmina > sílica > carbón activado

Duchet (14) explica esta diferencia en términos de los diferentes grados de interacción Mo:soporte y aparentemente la actividad catalítica es inversamente proporcional a dicha interacción.

En un estudio realizado por Ng (15) se tomó un soporte de interacción fuerte, TiO_2 , y se encontró que con pocas excepciones, la estructura de Mo sobre TiO_2 es muy similar a la estructura sobre Al_2O_3 . Los resultados indicaron que la adsorción de molibdatos resultó muy uniforme sobre la superficie de titanía y que la magnitud de la interacción entre el soporte y la superficie de las fases presentes de Mo es muy fuerte.

Sin embargo, y a diferencia para el caso de la alúmina, la interacción entre el Mo y el promotor (Co por ejemplo) no depende del orden de impregnación (16).

En otra investigación sobre la actividad de HDS en catalizadores soportados sobre titanía, Muralidhar (10) encontró que comparada con los catalizadores "estandar" soportados sobre alúmina los primeros exhibieron una actividad de HDS menor.

En la figura II.2 (15) se observa que la actividad intrínseca (I reacc/mg Mo) decrece cuando la carga metálica aumenta en catalizadores CoMo/titanía. Esto parece ser una excepción a lo que ocurrió con otros soportes: por ejemplo, para alúmina se encontró que los catalizadores con bajo contenido de Mo ($< 3 I$) poseían baja actividad específica en HDS (16); esto se atribuyó a la dificultad de reducción del óxido sobre alúmina a bajas concentraciones (17).

Bachelier (18) sugirió que la marcada diferencia en la actividad de HDS entre los catalizadores de Mo con alta y baja carga metálica se debe al cambio en la distribución de dos tipos de sitios activos sobre la superficie del soporte.

Para los sistemas soportados por carbón activado y sílica, Duchet (14) observó que la tendencia general es que la actividad intrínseca se incrementa al aumentar la carga metálica, pero a diferencia de la alúmina existe un máximo de eficiencia para estos soportes menos reactivos.

En un trabajo previo, Ng y Gulari (19) encontraron que en el rango de 0-13 % de Mo, existe una cantidad significativa de especies oxidadas coordinadas tetrahedricamente. La fase MoO_3 se observó hasta después del 5 %. Asumiendo que la dispersión final y la actividad de los catalizadores se encuentra en fuerte correlación con la dispersión del precursor oxidado, se pueden explicar las diferencias en términos del tipo de especies presentes en la superficie catalítica.

Siguiendo sobre esta línea (19) la actividad total debería permanecer constante después de la formación de la monocapa (la cual se estima en 4.5 %) ya que el Área superficial BET es casi la misma. La curva de actividad total en la figura II.2 muestra este efecto. Sin embargo, se pudo comprobar (19) que la cantidad de molibdato superficial no cambió, lo que ocurrió fue que la fase MoO_3 se incrementó. Todo lo anterior indica que una vez alcanzada la monocapa, la actividad de los catalizadores no se ve mayormente afectada por una cantidad adicional de precursor oxidado sobre el soporte titania.

Lo anteriormente expuesto también explica que la actividad específica reportada por Massoth (11) para 8 % de Mo sobre titania haya resultado muy baja comparada con la misma carga sobre alúmina. Una carga de 8 % corresponde aproximadamente al doble de la cobertura de la monocapa sobre titania, y menos que la cobertura para alúmina (19).

Estos resultados concuerdan con otros tipos de catalizadores en cuanto a que los catalizadores con mayor dispersión se forman a partir de más bajas cargas metálicas, produciendo actividades específicas más altas. (19). Por otra parte, investigadores como Nakamura (20) reportan que la reducción de MoO_3 soportada en titania resultó más rápida que aquellas soportadas sobre SiO_2 , MgO , ThO_2 , etc..

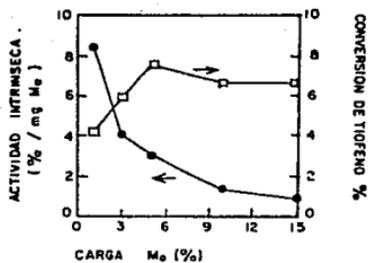


FIG. II.2 REF (15)

CONVERSION Y ACTIVIDAD INTRINSECA PARA EL SISTEMA M_o/TiO_2 EN HDS COMO FUNCION DE LA CARGA DE M_o .

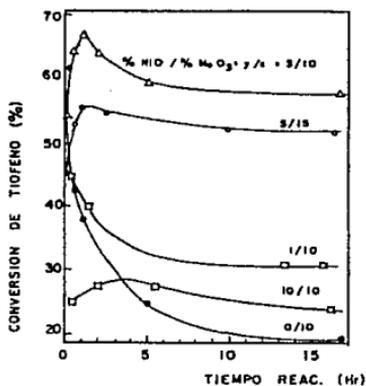


FIG. II.3 REF (28)

COMPORTAMIENTO CATALITICO (400°C) DE CATALIZADORES NO PRETRATADOS A DIFERENTES COMPOSICIONES.

por lo que es muy posible que la elevada actividad de HDS de catalizadores Mo/titania, a bajas cargas metálicas, comparadas con el mismo catalizador sobre Al_2O_3 resulte de esa facilidad en la reducción.

Sin embargo si atendemos a esa idea, como lo sugiere Duchet (14), los catalizadores soportados sobre carbón activado deberían ser reducidos más fácilmente por ser prácticamente inerte como soporte, aunque los datos encontrados por Ng y Gulari (15) no muestran tal efecto. Por lo anterior puede concluirse que el efecto del tipo soporte sobre la actividad catalítica específica debe estudiarse más.

II.4 EFECTO DEL METAL PROMOTOR

La fuerte dependencia de la actividad catalítica con la concentración de un metal "promotor" es una característica de los catalizadores de HDS que probablemente ha llamado más la atención. Generalmente se observa que la actividad pasa por un máximo cuando la concentración de átomos de promotor aumenta después del cual empieza a disminuir. La magnitud de la promoción máxima alcanzada, así como la localización del máximo (o en algunos casos dos máximos) puede variar de estudio en estudio.

En la actualidad el metal más usado como promotor en los catalizadores de HDS es el cobalto; es decir, cuando se adiciona en cantidades específicas a catalizadores (Mo/alúmina, por ejemplo) estos incrementan de manera sustancial su actividad catalítica. Se ha demostrado que cuando ambas fases, ya sea Mo/alúmina o Co/alúmina están presentes en el catalizador en forma aislada una de otra son relativamente inertes en reacciones de HDS. La relación atómica Co/Mo es una de las variables más importantes en este tipo de catalizadores. En la tabla II.2 se muestran algunos resultados sobre el valor óptimo para la relación Co/Mo encontrados por diferentes investigadores

Adicionalmente a Co, de Beer (22) tambien usó otros metales como promotores, tales como Zn, Ni, Mn, para catalizadores con Mo/alúmina en HDS. Encontró que para cada uno de estos metales promotores, incluyendo Co, la actividad se incrementa para relaciones Co/Mo menores a 0.3. El efecto promotor de estos metales se encontró en el orden:

Co > Zn > Ni > Mn

TABLA II.2
EFFECTO DE LA RELACION Co/Mo SOBRE LA ACTIVIDAD
DE CATALIZADORES
USADOS EN HDS SOPORTADOS EN ALUMINA
(21)

Relación Co/Mo con máxima actividad	Investigador, ref.
0.30	Beuther (24)
1.0	Mann (25)
0.75	Andrew (21)
0.18	Richardson (26)
0.25	Ahuja (27)
no se encontró máximo	Hargrava (21)

La función de Co como promotor no se encuentra establecida en forma completa, sin embargo Massoth (23) resume varias teorías sobre el efecto de Co contenido en un catalizador de Mo para HDS:

- i) Cobalto favorece la dispersión de Mo sobre el soporte, por lo que favorece también el incremento del área de la capa de Mo.
- ii) Cobalto favorece la reducción de Mo, con la cual se encuentra en fuerte dependencia.
- iii) Cobalto ocupa un sitio específico en los cristales de MoS_2 (fase activa) según el modelo de intercalamiento, razón por la cual el Mo^{3+} se considera como sitio activo para la HDS.
- iv) Cobalto favorece la actividad de los catalizadores de Mo en la interfase entre MoS_2 y Co_9S_8 , de acuerdo con el modelo sinérgico.
- v) Cobalto incrementa la habilidad de hidrogenación. Esto previene la formación de coque y la subsecuente desactivación del catalizador.
- vi) Cobalto puede afectar las propiedades adsorción-desorción o la actividad intrínseca de sitios vacantes, y entonces afectar la cinética específica de la reacción.
- vii) Cobalto evita la formación de conglomerados relacionados con la inactividad de los cristales de MoS_2 .

II.4.1 EFECTO DEL NIQUEL

Resumiendo la información anterior, podemos establecer que el promotor actúa:

- i) Incrementando el número de sitios activos.
- ii) Aumentando la actividad de los sitios activos de Mo.

En realidad no es difícil pensar que los dos efectos ocurren simultáneamente, mejorando el comportamiento del catalizador.

Diferencias estructurales entre catalizadores frescos y sulfurados sugieren (28) que las transformaciones que ocurren durante la etapa inicial de uso del catalizador son de suma importancia, tanto que determinan su actividad en estado estacionario. Es claro que el promotor tiene una influencia determinante en estos cambios, sin embargo debe ser estudiada cuidadosamente porque hasta la fecha no han sido comprendidos del todo dichos cambios.

En la figura II.3 (28) se puede observar como el promotor afecta la actividad inicial de los catalizadores de Mo; es claro que ocurre una marcada caída en la actividad con respecto al tiempo con el catalizador no promovido (Ni/Mo = 0/10), mientras que los catalizadores que contienen Ni en concentraciones cercanas al comercial (3/10 y 5/15) exhiben un incremento continuo en la actividad hasta alcanzar un máximo. También el catalizador no promovido (0/10) tiene inicialmente una actividad más alta aún que los catalizadores promovidos. Es interesante observar que aunque las muestras con 3/10 y 5/15 poseen valores similares para la relación Ni/Mo, la desactivación que sufre el primer caso es mucho más marcada.

La figura II.4 (28) muestra que existe una concentración óptima de Ni cercana a otros valores registrados con anterioridad (29). Puede observarse también que la diferencia entre la actividad máxima y la actividad en estado estacionario de muestras no pretratadas con H_2S/H_2 disminuye cuando el contenido de Ni aumenta. Se observa

tambien que el óptimo no se modifica con el pretratamiento de H_2S . En contraste la figura II.5 muestra que la concentración óptima de Mo si se ve afectada por el pretratamiento con H_2S .

Una explicación del comportamiento observado en la figura II.3 puede darse en términos de los variados procesos superficiales que pueden ocurrir durante la transformación de los catalizadores frescos bajo las condiciones de reacción de HDS. Dos de los procesos más probables son la sulfuración de óxidos de Ni y Mo y la deposición de carbón.

Tambien a partir de la figura II.3 puede establecerse una relación entre las desactivaciones observadas y el propuesto efecto de Ni de ayudar a mantener la dispersión, considerando la gran desactivación sufrida por el catalizador cuando la concentración de Mo está por debajo de la concentración de la monocapa (= 10 % en peso) o tomando en cuenta la gran desactivación experimentada por la muestra (3/10) con respecto a la muestra 5/15. Esto es, la muestra con un alto contenido de Mo (5/15) no experimenta una desactivación de la magnitud de la que sufre una con bajo contenido de Mo (3/10) debido a que en el primer caso existe una gran fuente de la fase MoO_3 para proveer más sitios despues de la formación de agregados de sulfuros, la cual impide que la dispersión siga ocurriendo.

Por otra parte, en otro estudio realizado por Llambias (30), se encontró que la actividad de una serie de catalizadores NiMo/alúmina en los que se ha variado la relación Ni/Mo así como la temperatura de operación, (figura II.6) exhiben una actividad máxima cuando Ni/Mo=0.9 para todas las temperaturas de análisis. En este estudio se encontró que existe una relación inversa entre la actividad de MoO_3 y las propiedades ácidas del soporte. Se encontró también una fuerte relación entre la cantidad de MoO_3 y la cantidad de grupos oxhidrilos superficiales presentes en el soporte.

Con el propósito de incrementar la actividad de los catalizadores para la HDS se han realizado un número considerable de estudios en los cuales se han formulado catalizadores trimetálicos como Ni-Co-Mo o Li-Co-Mo. Se ha encontrado (4) que pequeñas cantidades de Li sobre catalizadores CoMo/alúmina incrementa la actividad del catalizador, además de favorecer la isomerización de 1 buteno, reacción que ocurre simultaneamente a la

hidrogenólisis. La caracterización de dichos catalizadores indicó que para pequeñas cantidades de Li no se alteraron en mayor grado tamaño de poro y el Área superficial; lo contrario sucedió al añadir cantidades importantes de Li ($Li/Co < 6.30$) donde la estructura y el Área superficial disminuyeron de manera importante.

Otros intentos para incrementar la actividad de los catalizadores para HDS han consistido en añadir fósforo P a catalizadores NiMo (31), encontrándose que a contenidos medios de P se logra un aumento en la actividad de este tipo de catalizadores con baja carga metálica aun más alta que la del catalizador comercial.

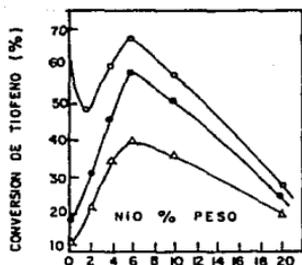


FIG. II.4 REF (28)

EFFECTO DEL CONTENIDO DE NI SOBRE LA ACTIVIDAD DE CATALIZADORES 10% MnO_3 MUESTRA SIN PRETRATAMIENTO (400°C): (○) ACTIVIDAD MÁXIMA, (●) ACTIVIDAD EN ESTADO ESTACIONARIO. MUESTRAS CON PRETRATAMIENTO (T = 300°C): (△) ACTIVIDAD EN ESTADO ESTACIONARIO.

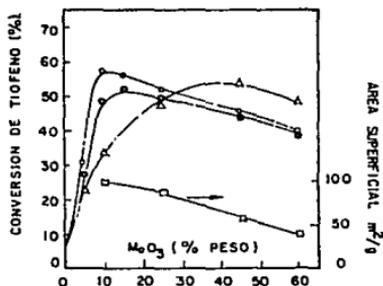


FIG. II.5 REF. (28)

EFFECTO DEL CONTENIDO DE MnO_3 SOBRE LA ACTIVIDAD DE CATALIZADORES CON 5% NIO.

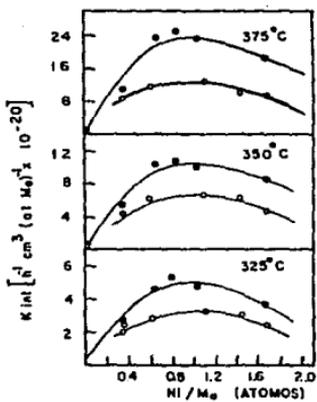


FIG. II.6 REF(30)

ACTIVIDAD DE HDS PARA CATALIZADORES
SOPORTADOS SOBRE $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ EN FUNCION
DE LA RELACION ATOMICA Ni / Mo .

II.5 EFECTO DEL PRETRATAMIENTO

El pretratamiento a que se somete un catalizador antes de usarse como tal, es aún un tema de amplia controversia debido a que las condiciones de operación son susceptibles de variación en un amplio rango de temperatura y composición de la mezcla H_2S/H_2 y los diferentes resultados que dichas condiciones pueden producir. Así, los investigadores no se han puesto de acuerdo en cuanto a que si la corriente de H_2S debe alimentarse al 100 % o en presencia de H_2 . Asimismo, la temperatura de la sulfuración se establece de acuerdo a resultados experimentales.

Los resultados obtenidos por Laine (33) resultan muy ilustrativos en cuanto al efecto del pretratamiento sobre el comportamiento de los catalizadores de acuerdo con su composición. Como se observa en la figura 2.7 la preredución de los catalizadores puede ser desventajosa si se lleva a cabo arriba de 350 C, una temperatura abajo de la cual los óxidos metálicos se reducen poco. Parece ser que si la fase MoO_3 se forma en cantidades significativas, la sulfuración subsecuente de estos óxidos puede resultar más difícil.

Los catalizadores reducidos a bajas temperaturas mostraron un aumento en su actividad al exponerlos a mezclas de tiofeno e hidrógeno, de acuerdo con la figura II.9. El incremento se encontró ser más grande cuanto más grande es la temperatura de operación, un hecho que parece estar relacionado con la concentración de H_2S producido en la reacción, y no exclusivamente con la temperatura de pretratamiento (33). La composición óptima de los catalizadores con mínima preredución y sin sulfuración se encontró en 3 % de NiO y entre 10 y 15 % de MoO_3 . Fig 2.9 y 2.10.

Se ha sugerido que uno de los papeles esenciales del ión Ni en la forma oxidica del catalizador es interferir en la formación del compuesto $Al_2(Mo_2O_7)_3$. Esto explicaría la baja actividad de los catalizadores promocionados por Ni a bajas cargas del mismo. (figura II.8). La presulfuración de los catalizadores se encontró que se logra de manera óptima a 400 C. (figura II.9, II.11 y II.12).

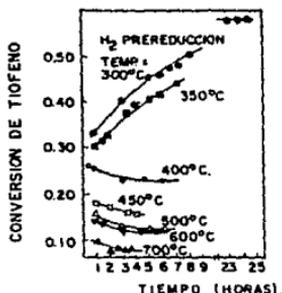


FIG. II.7 REF.(33)

EFFECTO DE LA PREREDUCCION SOBRE LA ACTIVIDAD DE HDS PARA UN CATALIZADOR 5% NiO : 10% MoO₃ SOBRE γ -Al₂O₃. ACTIVACION: REDUCCION CON H₂ POR 16 Hr. REACCION: 5 Gr. CATALIZADOR 300°C; 90 ml/min; RELACION MOLAR H₂/TIOFENO = 13

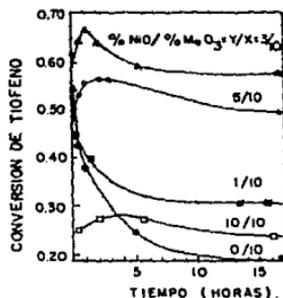


FIG. II.8 REF (33)

ACTIVIDAD COMO FUNCION DE LA CARGA DE Ni PARA 10% MoO₃. ACTIVACION: REDUCCION MINIMA. REACCION: 3Gr. CATALIZADOR; 400°C; 740 ml/min DE H₂- RELACION MOLAR H₂/TIOFENO = 45.

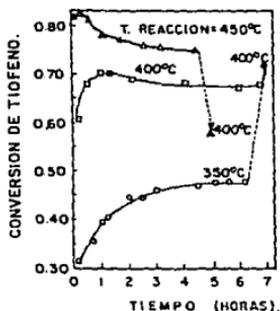


FIG. II.9 REF.(33)

ACTIVIDAD DE CATALIZADORES EN AUSENCIA DE PRESULFURACION PARA 3% NiO : 10% MoO₃. ACTIVACION: REDUCCION A 300°C. REACCION: 3Gr. CATALIZADOR: 330 ml/min DE H₂. RELACION MOLAR H₂/TIOFENO = 23.

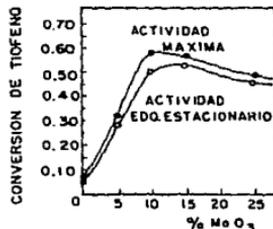


FIG. II.10 REF. (33)

LA ACTIVIDAD DE CATALIZADORES COMO FUNCION DE LA CARGA Mo PARA 3% NiO. ACTIVACION MINIMA.

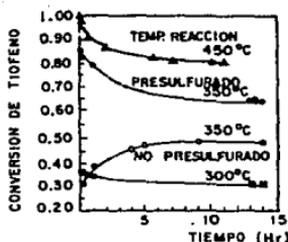


FIG: II. 11 REF. (33)

EFFECTO DE LA PRESULFURACION-
 DE 3% NiO : 10% MoO₃ ACTIVACION:
 PRESULFURACION CON H₂S A 400-
 °C POR 2Hr. REACCION: 3 g DE -
 CAT. 330 ml/min; RELACION MOLAR
 H₂/ TIOFENO = 23

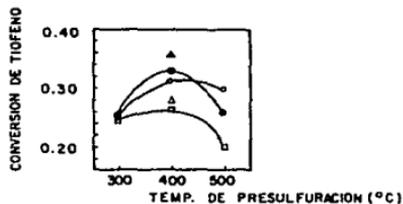


FIG: II. 12 REF. (33)

EFFECTO DE DIFERENTES PARAMETROS EN LA PRESULFURACION PARA-
 NiO = 5% : MoO₃ = 10% . ACTIVACION: (*) SULFURADO CON H₂S POR 1 Hr.;
 (•) SULFURADO CON H₂S POR 3 Hr.; (Δ) SULFURADO CON 30% DE H₂S;
 70% H₂ POR 1 Hr.; (□) PREREDUCCION CON H₂ (400°C. 1 Hr.) ANTES DE -
 PRESULFURAR CON H₂S POR 1 Hr. 400°C. REACCION: 3 g. DE CATALIZA-
 DOR; 300°C, 180 ml/min H₂: RELACION MOLAR H₂/ TIOFENO = 13

II.6 INTERPRETACION DE LOS EFECTOS CATALITICOS

En la literatura (34) pueden encontrarse diferentes interpretaciones sobre las características catalíticas de la fase MoS_2 . Las diferencias entre estas interpretaciones provienen fundamentalmente de los métodos de preparación y/o de los pretratamientos a los que se somete a los catalizadores, y a las condiciones a las que se someten durante las pruebas de actividad. Se asumen cosas como la validez de un modelo cinético, tomando en cuenta la superficie sulfurada y se interpretan de varias formas las modificaciones superficiales causadas por la adición del promotor.

Estas diferencias parecen provenir del origen de la sulfuración y de las condiciones de prueba. Por ejemplo, el modelo de intercalamiento, el cual se basa en consideraciones geométricas, se propone en trabajos donde se trabaja con materiales altamente cristalinos. Por otro lado, el modelo sinérgico describe propiedades de materiales cristalográficamente menos cristalinos. Wise (32, 35) concluye que las características de la fase MoS_2 promovida por Co depende de las propiedades electrónicas de la superficie.

II.6.1 MODELO DE INTERCALAMIENTO

En este modelo se considera la presencia de átomos de azufre S no típicos en regiones superficiales, preferentemente sobre los bordes de los cristales de MoS_2 . La concentración de dichos átomos depende del origen de los sulfuros y puede ser afectada durante su preparación y aún durante el pretratamiento.

La interacción de los promotores Co y Ni con MoS_2 se basa en un acomodamiento preferencial de estos sobre las estructuras octaédricas, más que sobre las tetrahédricas, a pesar de que estas últimas predominan en estos sulfuros. La coordinación octaédrica requerida puede ser formada adicionalmente en los bordes de los cristales, debido a que los iones atípicos S presentes ahí pueden ser reconstruidos en la estructura octaédrica. Se cree que la extensa cantidad de estructuras que se sabe existen en los sulfuros

aumentan la concentración de átomos atípicos por lo que promueven la intercalación. Es necesario que los iones metálicos promotores quepan perfectamente en la estructura octahédrica, y ambos Co y Ni cumplen dicha condición. Otros iones metálicos de transición cumplen esta condición, pero no modifican la actividad del catalizador, sugiriendo que el tamaño del ión, condición muy importante no es el único requerimiento.

II.6.2 MODELO SINERGETICO

Este modelo está basado en trabajos experimentales con catalizadores no soportados MoS_2 promovidos con Co. Aquí el incremento en la actividad es atribuido a la interacción de las fases MoS_2 y Co_9S_8 , la cual se cree involucra una transferencia electrónica entre ambas fases. La mezcla mecánica de estos sulfuros presenta una actividad más alta que la presentada por cada una por separado.

III.6.3 MODELO DE CONDUCTIVIDAD SUPERFICIAL

Este es el único modelo basado en la conductividad superficial de los catalizadores. Para MoS_2 los cambios en la conductividad eléctrica resultaron opuestos durante la reducción y sulfuración. La reducción inyecta electrones, mientras que la sulfuración los retira del catalizador. La introducción de Co tiene el efecto de crear cationes vacantes, lo que favorece la conductividad. Por otro lado, la introducción de Co produce un catalizador más estable, confirmándose con la constancia en la conductividad de la fase MoS_2 promovida por Co durante exposiciones prolongadas de la mezcla de reacción.

II.7 CARACTERIZACION

Dentro de los estudios que se llevan a cabo para la investigación de catalizadores soportados para HDS, uno de los aspectos más importantes, adicionales a las pruebas de actividad se encuentra el estudio de las fases químicas de los metales presentes en el catalizador. A continuación se presenta un panorama general acerca de estas especies químicas y de las técnicas que se emplean para determinarlas.

Las necesidades industriales han obligado a modificar el estado actual de la catálisis en HDS, y por lo tanto se han emprendido grandes esfuerzos en la investigación básica. Estos esfuerzos han tenido éxito en el sentido de que se han tratado aspectos cinéticos y estructurales.

Muchos de los progresos recientes pueden atribuirse a técnicas nuevas tales como Espectroscopia de Emisión Bossbauer (MES) y Adsorción de Rayos X Extendida a Estructuras Finas (EXAFS). El conocimiento acerca de la catálisis en HDS (y por supuesto de la catálisis en general) se ha obtenido combinando los resultados de estas nuevas técnicas con las mediciones de actividad catalítica y con los resultados obtenidos con técnicas más convencionales, tales como la Espectroscopia de Infrarrojo (IR), Microscopio Electrónico de Alta Resolución y de Análisis Electrónico (HREM y AEM), Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X, Susceptibilidad Magnética y Mediciones de Adsorción Atómica. La gran ventaja de MES y EXAFS (36) en los estudios de catálisis en HDS ha sido la posibilidad de obtener información química y estructural directa mientras los catalizadores se encuentran en plena reacción de HDS.

Mediciones "in situ" con MES han permitido identificar los compuestos o fases de Co presentes en un catalizador típico $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, tales como Co en alúmina, ($\text{Co}:\text{Al}_2\text{O}_3$) y en Co_9S_8 . La fracción de átomos de Co presentes en la alúmina se ha encontrado ser pequeño (36) pero se vio que depende de manera importante del método de preparación del catalizador. Por ejemplo, se encontró (36) que la cantidad de $\text{Co}:\text{Al}_2\text{O}_3$ se incrementa al aumentar la temperatura de calcinación. Se encontró también que la fase $\text{Co}:\text{Al}_2\text{O}_3$ depende también de la carga de Co presente y aún más del orden de impregnación y de las condiciones de

sulfuración.

Se ha encontrado también (36) que Co se encuentra presente en una fase MoS_2 como una estructura cobalto-molibdeno-azufre. Se ha llamado a esta fase Co-Mo-S. Se han encontrado estructuras similares en catalizadores similares con otros promotores y aún con otro metal activo como tungsteno. Se ha podido mostrar (36) que la fase Co-Mo-S se encuentra como una estructura cristalina de MoS_2 con Co localizado en los bordes del mismo.

La figura II.13 ilustra la complejidad del catalizador industrial $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$, el cual puede tener presentes simultáneamente, átomos de promotor en todas las diferentes estructuras discutidas anteriormente. Como se verá más adelante la determinación de la distribución de Co entre las posibles diferentes fases es el principal origen de las diferencias observadas en el comportamiento de los catalizadores.

Adicionalmente, las dos técnicas MES y EXAFS presentan la ventaja en común de que pueden estudiar fase amorfas o microcristalinas que pueden estar presentes en los catalizadores para HDS, es decir, se han detectado fases como Ni-Mo-S y Ni-W-S en catalizadores soportados sobre alúmina. Estudios con estas técnicas han revelado una fase similar a Co-Mo-S en los catalizadores promovidos por Ni.

Cabe aclarar que la fase Co-Mo-S no es estrictamente estequiométrica, con una relación fija de Co:Mo:S. En efecto, se ha demostrado (36) que la fase Co-Mo-S existe donde la relación atómica Co/Mo varía en algunos órdenes de magnitud y que esta lo hace en función de la concentración local de Co sobre los bordes de los cristales.

Combinando las técnicas MES y las determinaciones de actividad en una serie de catalizadores que exhiben un comportamiento promocional diferente se ha podido elucidar el origen de las variaciones en actividad.

La figura II.14 y la tabla II.3 resumen parte de la información obtenida por Topsøe (36). La figura II.14-a muestra un ejemplo de una serie de catalizadores

CoMo/alúmina con un contenido fijo de Mo, la cual exhibe un comportamiento sinérgico típico. En la figura II.14-b se muestra una serie de catalizadores CoMo/alúmina con un diferente y poco usual comportamiento catalítico. Para estos últimos se observa que la actividad catalítica se mantiene casi constante en un amplio rango de la relación Co/Mo. Puede verse que esta falta de comportamiento sinérgico no se debe a que no ha tenido lugar un efecto promocional. Por el contrario, se presenta un marcado efecto promocional en todos los catalizadores (lo cual se hace evidente comparando las figuras II.14-a y b).

La figura II.14-c muestra el efecto sobre la actividad catalítica del incremento en la temperatura de calcinación para una serie de catalizadores CoMo/alúmina manteniendo constante la relación CoMo. Es evidente que existe una correspondencia entre la promoción de la actividad y la cantidad de Co presente como Co-Mo-S, correspondencia que explica el comportamiento catalítico.

En todas las series de catalizadores analizadas (36) se encuentra que la promoción de la actividad para la HDS es proporcional a la cantidad de Co presente como Co-Mo-S; esto indica que desde el punto de vista catalítico la fase Co-Mo-S es la más importante en dichos catalizadores.

Se encontró también (36) que la promoción no está ligada a cambios en dispersión de MoS_2 , sino al número de átomos de Co presentes como Co-Mo-S. Por lo tanto, uno de los fines en la preparación de catalizadores CoMo/alúmina para la HDS es maximizar la cantidad de Co en la forma de Co-Mo-S y minimizar la formación de $\text{Co:Al}_2\text{O}_3$ y de Co_9S_8 .

La revisión de la literatura especializada nos obliga a tomar en cuenta lo siguiente:

- Se obtienen mejores resultados si se impregna en primer lugar Mo y en segundo lugar Co.
- Es necesario evitar temperaturas de sulfuración y calcinación excesivamente altas para evitar la posible formación de la especie Co_9S_8 .
- Es necesario buscar la estabilidad de la fase Co-Mo-S en función de la temperatura.
- Es necesario analizar el efecto de otro tipo de soportes diferentes de la alúmina sobre la actividad de los catalizadores.

TABLA II.3

ACTIVIDAD DE HDS DE DBT Y LA COMPOSICION
DE LOS CATALIZADORES POR LA
TECNICA MES EN SISTEMAS CoMo/Al₂O₃ PREPARADOS
POR DIFERENTES METODOS

Z	Mo	Co	Método de impregnación	Fase principal presente (MES)	Conversión DBT (mol/seg g)1E-08
10	3		Mo impreg.	10. Co-Mo-S	27
10	3		Co impreg.	10. Co-Mo-S	16.3
6	1		Co impreg.	10. Co-Mo-S + Co ₉ S ₈	12
6	1		Inmersión Mo.	Co ₉ S ₈	7.3

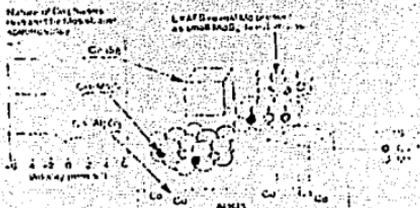


Figure 2. Illustration of the structural complexity of typical sulfided Co-Mo/Al₂O₃ catalysts. Reprinted with permission from Ref. 1. Copyright 1984 Societe Chimiques Belges.

FIG. 11.13

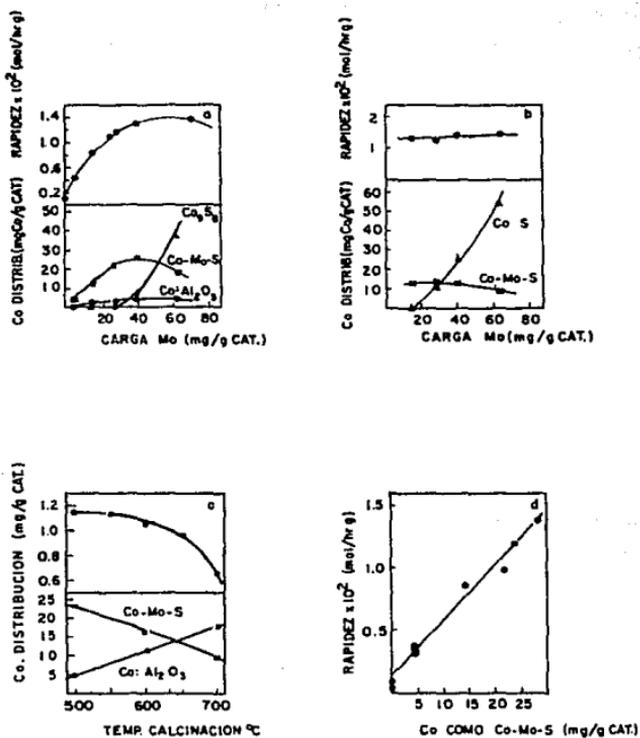


FIG: II. 14 REF: (38)

- (a-c). HDS DE TIOFENO EN FUNCION DE Co COMO Co Mo / Al O .
- (d). RELACION ENTRE LA ACTIVIDAD Y CANTIDAD DE Co COMO Co-Mo-S .

II.7.1 ACERCA DEL MECANISMO DE REACCION

El mecanismo de reacción es otro de los aspectos básicos que se estudian para entender una reacción catalítica. A manera de presentación de la complejidad que involucra la reacción de HDS, se expone un breve resumen del mecanismo de reacción seguido por la HDS sobre tiofeno (4).

- i) Aún no es clara si la adsorción de tiofeno ocurre vía del heteroátomo, o si se encuentran involucrados otros puntos de contacto.
- ii) La naturaleza de la interacción del tiofeno con la superficie del catalizador no es inequívoca, esta puede ocurrir: a) a través del átomo de azufre o b) a través de los átomos c-c.
- iii) La secuencia de pasos involucrados en la HDS para pasar de reactivos a productos puede seguir las siguientes alternativas:
 - iii-a) Hidrogenación de tiofeno, seguido de hidrogenólisis, más la hidrogenación del hidrocarburo insaturado.
 - iii-b) Hidrogenólisis del anillo tiofénico, seguido de hidrogenación del hidrocarburo insaturado.
 - iii-c) Hidrogenación del anillo tiofénico, ruptura del enlace C-S, seguido de hidrogenación del compuesto insaturado.

ACERCA DE LA ENERGIA DE ACTIVACION

Un parámetro muy importante que es necesario evaluar cuando se analizan catalizadores soportados es la Energía de Activación (E_a) involucrada en la reacción, ya que de saber interpretarla junto con los demás parámetros, nos puede dar información acerca de dos aspectos:

a) Acerca de la dificultad o facilidad que encuentran los reactivos para transformarse a productos. Esto nos habla cualitativamente de la reacción química que se efectúa sobre la superficie del catalizador.

b) Acerca de una posible resistencia a la transferencia de masa dentro del reactor, que impida o dificulte a los reactivos llegar a la superficie del catalizador, y una vez convertidos estos en productos dificulte también su integración a la corriente que abandona el reactor.

A continuación se presentan algunos resultados de Energía de Activación encontrados en la literatura, que más adelante nos servirán para comparar estos con los obtenidos en este trabajo experimental.

En el trabajo de investigación realizado por Hernández (4) se muestra un sumario de algunos valores para la Energía de activación encontrada por varios investigadores para la reacción de HDS en catalizadores soportados sobre alúmina. Hernández (4) encontró que la Energía de activación varió de 4.2 a 10.5 Kcal/mol.

En otro trabajo, Vrinat (38) presenta también una tabla comparativa de valores de Energía de activación para la reacción de HDS en catalizadores soportados en alúmina para sistemas Co-Mo y Ni-Mo obtenidos por varios autores (Tabla II.4). Se observa que el rango mostrado por este grupo de valores osciló de 3.7 a 21.6 Kcal/mol. Tomando los datos de las fechas más recientes, puede observarse que cuando se usó Ni como promotor se obtuvo una E_a más baja que cuando se usó Co.

En otra investigación realizada por Llambias (30) en donde analizó 2 series de catalizadores preparadas con alúminas diferentes con sistemas Co-Mo, para la reacción de HDS de tiofeno, encontró que la Energía de activación osciló en un rango de 20 a 25 Kcal/mol.

TABLA II.4 (38)

VALORES DE ENERGIA DE ACTIVACION EN LA LITERATURA PARA SISTEMAS Co-Mo y Ni-Mo SOPORTADOS EN ALUMINA

Autor	Fecha	Catalizador usado	Ea (Kcal/mol)
Satterfield	1968	Co-Mo/Al ₂ O ₃	3.7
Ozimek	1975	Co-Mo/Al ₂ O ₃	21.6
Morooka	1977	Co-Mo/Al ₂ O ₃	20.0
Chakraborty	1978	Ni-Mo/Al ₂ O ₃	3.0
Kawaguchi	1978	Ni-Mo/Al ₂ O ₃	16.0

CAPITULO III

METODO EXPERIMENTAL

El trabajo experimental realizado para estudiar la relación actividad-composición de catalizadores soportados para HDS consistió básicamente en los siguientes aspectos:

III.1 Construcción del equipo de reacción.

III.2 Preparación de catalizadores.

III.3 Pruebas de los catalizadores.

III.1 CONSTRUCCION DEL EQUIPO DE REACCION

III.1.1 CONSTRUCCION DEL EQUIPO

La reacción de hidrogenación de tiofeno se llevó a cabo a presión atmosférica, en un rango de temperatura de 250-310 °C, con un flujo volumétrico de gases de reacción de 100 ml/min, y con una composición de alimentación de 4% en volumen de tiofeno en hidrógeno en un reactor diferencial.

Las partes principales que constituyen al sistema de reacción son las que se describen a continuación, y están esquematizadas en la figura III.1.

- El reactor fue un tubo de vidrio pyrex de 30 cm de longitud, de 7 mm de diámetro interno, con juntas esmeriladas en los extremos. A los 15 cm de cada extremo contiene un plato de vidrio poroso que permite soportar el catalizador.

El reactor cuenta también con un termopozo, situado sobre el plato poroso, que permite medir la temperatura de la fase gas en una zona lo más cercana posible a la de reacción. (ver figura III.1, zona 1-A).

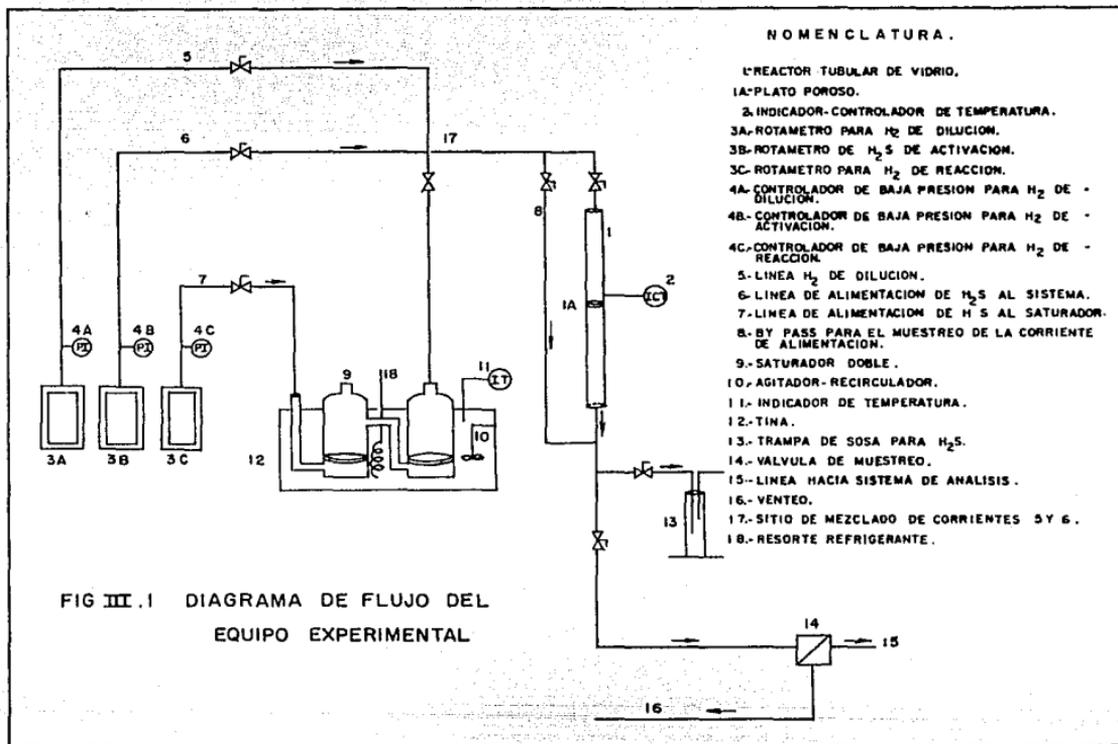
- Con el objeto de poner en contacto el hidrógeno en fase gas con tiofeno en fase líquida para lograr la saturación del primero con el segundo, se construyó un saturador gas-líquido doble, como se detalla en la figura III.2, y cuyo funcionamiento es el siguiente: en los dos compartimientos A y B se alimenta tiofeno líquido, arriba de los platos porosos; el hidrógeno fué alimentado por el tubo C y burbujeado a través del plato poroso D. El plato poroso permitió producir burbujas de hidrógeno pequeñas en el tiofeno, facilitando el contacto entre ambas fases y por ende la saturación de hidrógeno con tiofeno. Del compartimiento A, el hidrógeno con tiofeno en fase gas pasa por el tubo E hacia el compartimiento B donde volverá a burbujear y terminará por saturarse dicha corriente. La mezcla de composición conocida es enviada vía línea G hacia el reactor catalítico.

- Con el objeto de mantener constante la temperatura de saturación de hidrógeno con tiofeno, en 0 C., se utilizó un baño, el cual consistió básicamente en una tina de plástico que contiene agua de hielo para mantener el saturador a la temperatura de fusión del hielo durante el tiempo requerido. La temperatura a la que se efectúa la saturación es un parámetro muy importante de controlar ya que determina la composición de la mezcla tiofeno/hidrógeno (ver figura III.1, aditamento 12).

- El calentamiento del reactor se efectúa mediante una resistencia eléctrica enrollada en el cuerpo del reactor, y que permitió mantenerlo a la temperatura requerida. Las pérdidas de calor se disminuyeron enchaquetando la resistencia eléctrica con fibra de vidrio; así se pudo mantener la temperatura en el valor deseado.

- La resistencia de calentamiento estuvo conectada a un indicador- controlador de temperatura equipado con un termopar, lo cual permitió controlar la cantidad de calor alimentada y mantener la temperatura de reacción en el valor deseado (ver figura III.1, aditamento 2).

- Con objeto de manejar adecuadamente, así como de ejercer un buen control sobre las corrientes gaseosas, se instaló un regulador de baja presión para cada una de las corrientes (ver figura III.1, aditamento -3A-, -3B-, -3C-).



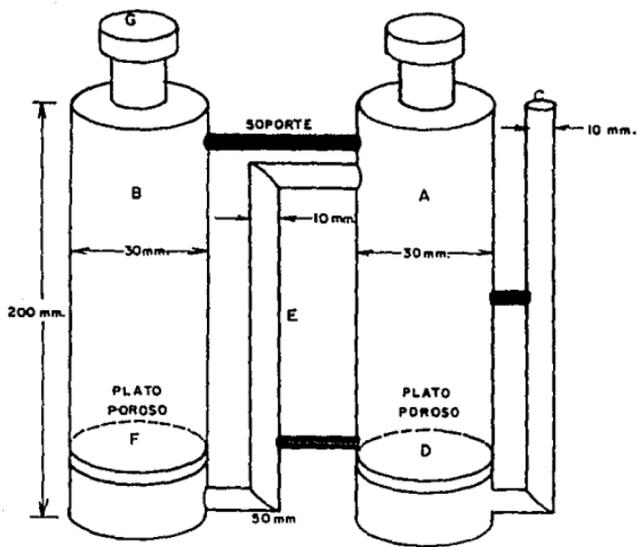


FIG. III. 2 SATURADOR DOBLE .

- Para mantener el agua de hielo contenida en la tina de enfriamiento se instaló un equipo de refrigeración con F-12 como fluido refrigerante con un mango de resorte (ver figura III.1, aditamento -18-).

- Con el objeto de mantener homogénea la temperatura del baño de hielo en la tina enfriadora, lo que redundaba en mantener constante la temperatura del tiofeno en el saturador, se instaló un agitador de recirculación, adaptado con un indicador de temperatura (ver figura III.1, aditamentos 10 y 11).

- El flujo de los gases que ingresan al sistema fueron determinados mediante el uso de rotámetros de balín flotante, previamente calibrados (ver figura III.1, aditamentos -4A-, -4B-, -4C-).

- Con el objeto de alimentar una muestra de tamaño conocido y de magnitud constante desde el reactor catalítico hacia el sistema de análisis, se instaló una válvula de muestreo manual (figura III.1, aditamento -14-).

III.1.2 ALTERNATIVAS EN EL EQUIPO

El equipo descrito en el párrafo anterior, y esquematizado en la figura III.1 permitió llevar a cabo las siguientes operaciones:

ACTIVACION DEL CATALIZADOR

Consistió básicamente en hacer pasar una corriente de H_2S/H_2 por el rotámetro (-3B-), así como de H_2 por (-3A-), llevándose a cabo la mezcla de ambos en el sitio de unión -17- para después dirigirse al reactor.

REACCION

Para llevar a cabo la reacción, se burbujea hidrógeno en tiofeno (como ya se indicó con anterioridad) siguiendo el procedimiento que se describe a continuación. Se permite el paso de H_2 por (-3C-) para que el flujo correspondiente se dirija al saturador, -9- y al abandonarlo puede optarse por dos caminos:

a) Puede pasarse la mezcla de tiofeno: H_2 a través del reactor -1- para llevar a cabo las pruebas de actividad.

b) Puede llevarse la mezcla tiofeno: H_2 por el by pass -8- con el objeto de mandarla hacia el sistema de análisis sin pasar por el reactor para determinar la concentración inicial de tiofeno en la alimentación.

DILUCION

Con el objeto de diluir la mezcla de reacción tiofeno/hidrógeno en un amplio rango de concentración, el equipo se implementó de tal forma que, como se muestra en la figura III.1, la línea -5- permite adicionar hidrógeno puro a la mezcla de reacción antes de que esta se introduzca al reactor. Esto significa que el equipo permite variar tanto la concentración de tiofeno como su tiempo de residencia en el reactor de lecho fijo.

III.1.3 SISTEMA DE ANALISIS

CROMATOGRAFO DE GASES

Como sistema de análisis se contó con un cromatógrafo de gases Perkin-Elmer GLC/35, equipado con un detector de ionización de flama, así como con una consola para el tratamiento de las señales.

VALVULA DE INYECCION

Para la alimentación de los gases de reacción al cromatógrafo de gases se contó con una válvula de inyección manual que permite mantener constante, a lo largo de toda la corrida experimental el volumen de inyección. El volumen de inyección fué de 0.5 ml.

COLUMNA

Para llevar a cabo la separación de los compuestos contenidos en la corriente que abandona el reactor se usó una columna de cromatografía de acero inoxidable de 5 m de longitud y de 1mm de diámetro interior. La fase estacionaria de la columna tuvo una composición de 20% en peso de OV-17 en Cromosorb P. Como fase móvil se utilizó He provisto por la la marca Infra. La flama del ionizador se mantuvo con H₂ y aire provistos por Infra y Aga respectivamente.

TEMPERATURA DEL HORNO

Para asegurarnos de llevar a cabo una separación efectiva de los compuestos contenidos en la corriente que abandona el reactor catalítico, se utilizó un programa de temperatura para lograr una máxima separación de productos y reactivos. El programa inicia en 30 C y permanece durante 3 minutos, lapso despues del cual se incrementó la temperatura en 39 /min. hasta alcanzar 100 C y permaneció ahí hasta la salida del tiofeno.

La detección de los compuestos se realizó mediante ionización de flama; el detector se mantuvo siempre en t=100 C. y la velocidad de la carta fué de 5 mm/min.

III.2 PREPARACION DE CATALIZADORES

En la realización de esta tesis se empleó la técnica de impregnación incipiente para la preparación de catalizadores, como se expone a continuación.

IMPREGNACION INCIPIENTE

Esta técnica, a diferencia de las que se llevan a cabo por inmersión del soporte granulado en soluciones de compuestos metálicos ofrece una gran ventaja, que consiste en que se puede impregnar al soporte con la cantidad muy aproximada requerida de metal. A continuación se expone paso por paso la técnica de impregnación incipiente seguida en este trabajo para la preparación de catalizadores:

1) Se lleva una muestra del soporte a utilizar a un mortero y se tritura a malla 100.

2) A esta muestra de soporte metálico se le lleva a una mufla y se le precalcina durante 2 horas a una $t=500$ C.

3) Se prepara una solución de la sal del metal que se impregnará en primer lugar. En este trabajo se impregnó en todos los casos en primer lugar Mo y en segundo lugar el metal promotor, Ni o Co según el caso.

Los datos necesarios para la realización de los cálculos en la preparación de las soluciones de Mo son:

SU : Área superficial del soporte (m^2 / g).

Vp : volumen de poro del soporte (ml/g).

Z : cantidad de metal que se quiere impregnar (at / nm^2).

En todos los casos se impregnó Mo a partir de heptamolibdato de amonio (tabla III.1).

Las cantidades de Mo impregnadas, independientemente del soporte fueron: Z = 1.4, 2.8 y 5.6 at Mo/nm².

La concentración de las soluciones de HMA se calcula de la siguiente ecuación:

$$\begin{array}{r}
 \begin{array}{c} Z \\ \text{at Mo} \\ \hline \text{nm}^2 \end{array} * \begin{array}{c} B \\ 1 \text{ mol Mo} \\ \hline 6.023 \text{ E}+23 \text{ at Mo} \end{array} * \\
 \\
 \begin{array}{c} C \\ 1 \text{ mol HMA} \\ \hline 7 \text{ mol Mo} \end{array} * \begin{array}{c} D \\ 1235.86 \text{ g de HMA} \\ \hline 1 \text{ mol HMA} \end{array} \\
 \\
 \begin{array}{c} E \\ 1 \text{ nm}^2 \\ \hline 1\text{E}-18 \text{ m}^2 \end{array} * \begin{array}{c} SU \\ \text{m}^2 \\ \hline \text{g cat} \end{array} * \begin{array}{c} G \\ \text{g cat} \\ \hline V \text{ poro} \end{array} = \\
 \\
 Cs = \frac{(\text{ g HMA })}{(\text{ ml sol. })}
 \end{array}$$

Es posible identificar cada término de la ecuación anterior:

- Cs : concentración de la solución de HMA.
- Z : cantidad de Mo a impregnar por unidad de Área superficial de soporte.
- B : conversión por el número de Avogadro.
- C : relación molar de Mo contenido en la sal de HMA.

- D : peso molecular de HMA.
- E : conversión de unidades de superficie.
- SU : Area superficial de soporte / g catalizador.
- G : peso de la muestra dividido por el volumen de poro del soporte.

4) Una vez preparada la solución anterior y utilizando una bureta de 5 ml. graduada en 0.1 ml. se adiciona al soporte la cantidad necesaria de solución para llenar el volumen total de poros de la muestra:

$$\text{Volumen a adicionar} = V \text{ poro (ml/g cat)} * M \text{ (g cat)} - V \text{ sol (ml)}$$

donde M es la masa de soporte a impregnar. Al agregar paulatinamente la solución al soporte, debe mezclarse con un agitador de vidrio y en forma continua para mantener homogénea la mezcla. Al terminar de adicionar todo el volumen de solución, el soporte se encontrará apenas mojado completamente; es de aquí de donde toma su nombre la técnica.

5) Tiempo de maduración. Se deja la muestra impregnada a condiciones ambientales durante un lapso de 2 horas, durante el cual se supone el establecimiento de equilibrios en la interfase líquido-sólido, además de la penetración total de la solución en el soporte.

6) Secado. Se pasa la muestra a un periodo de secado de una noche a una $t=100-110$ C.

TABLA III.1
SALES DE IMPREGNACION

METAL	FUNCION	SAL DE IMPREGNACION
Molibdeno	Agente activo	Heptamolibdato de amonio
Cobalto	Agente promotor	Nitrato de cobalto
Niquel	Agente promotor	Nitrato de niquel

7) Calcinado. Se calcina la muestra por un lapso de 2 horas a una $t=350$ C en una atmósfera estacionaria de O_2 . Es en este punto donde tiene lugar la descomposición de la sal y la formación de los óxidos metálicos.

8) El siguiente paso es el cálculo de la concentración de la solución que contiene el metal promotor. En todos los casos se usó nitrato de niquel y nitrato de cobalto para depositar Ni y Co respectivamente.

Se utilizó la relación atómica para expresar la concentración del metal promotor en el catalizador:

$$ra = \frac{at \text{ promotor}}{at \text{ promotor} + at \text{ Mo}}$$

Se emplearon los valores para ra: 0.14, 0.30 y 0.60.

$$at \text{ promotor} = \frac{ra}{1 - ra} * 2$$

y la ecuación para el cálculo de la concentración de la solución del metal promotor es:

$$Cs \text{ prom} = \frac{at \text{ prom}}{nm^2} * \frac{1 \text{ mol prom}}{6.023 \text{ E}+23 \text{ at prom}} * \frac{1 \text{ mol sal prom}}{1 \text{ mol prom}}$$

$$PM \text{ sal} * \frac{1 \text{ nm}^2}{1\text{E}-18 \text{ m}^2} * SU * \frac{g \text{ cat}}{Vp} = \frac{(g \text{ sal})}{(ml \text{ sol})}$$

9) De la misma manera como se realizó la adición de la solución del metal activo, se realiza para el promotor, procurando mantener siempre homogénea la mezcla soporte-solución.

10) Se permite la maduración y el establecimiento de nuevos equilibrios en la interfase sólido-solución por un lapso de 2 horas a condiciones ambientales. Puede deducirse que ahora el número de interfases ha aumentado debido a la presencia de nuevas fases presentes en el soporte, lo que da una idea de la complejidad de los equilibrios precursores de las fases activas.

11) Se deja evaporar el exceso de agua durante una noche a una temperatura de 100-110 C.

12) Se calcina la muestra durante 2 horas a una temperatura de 500 C. en atmósfera de O_2 estática.

13) Se guarda el catalizador hermeticamente para evitar una posible contaminación.

III.2.2 CARACTERIZACION DE LOS SOPORTES

El Area superficial y el volumen de poro de los soportes usados para la preparación de los catalizadores se evaluó mediante adsorción-desorción de N_2 en un equipo BET. Los resultados de esta caracterización se muestran en la tabla III.2.

III.3 PRUEBAS DE ACTIVIDAD

Todos los catalizadores se probaron bajo las mismas condiciones de operación, y además se utilizó siempre la misma masa de catalizador (tabla III.3).

III.3.1 CONDICIONES DE OPERACION Y PROCEDIMIENTO

1) El proceso se inicia pesando cuidadosamente aproximadamente 0.1 g de catalizador y se introduce en el reactor hasta depositarlo sobre el plato poroso para evitar que este se quede pegado en las paredes del reactor.

2) Se acomoda el reactor en posición vertical (figura III.1) y se sellan las juntas esmeriladas para evitar cualquier fuga de gases de reacción.

3) Se introduce el termopar en el termopozo y se cubre el reactor con la resistencia eléctrica, y sobre ella se pone un enchaquetamiento de fibra de vidrio para aislarlo

termicamente lo mejor posible.

4) Se conecta la resistencia al indicador-controlador de temperatura.

5) Se hace pasar una mezcla de 10% en volumen de H_2S en H_2 con un flujo volumétrico total de 100 ml/min.

6) Se comienza a incrementar la temperatura del reactor a una velocidad aproximada de 10 /min. hasta alcanzar 400 C.

7) Se deja el sistema en estas condiciones de activación : 10% H_2S/H_2 , flujo de 100 ml/min., $t=400$ C, por 4 horas.

8) Al término del periodo de activación se disminuye la temperatura del reactor a $t=80$ C. Una vez en este estado se cierra el rotámetro que permite el paso de H_2S para dejar pasar durante 30 minutos H_2 puro.

9) Posteriormente al periodo de purga, se deja pasar H_2 a través del saturador que contiene tiofeno líquido. En primer lugar se lleva la mezcla tiofeno/ H_2 por el by pass para determinar en el sistema de análisis la concentración inicial de tiofeno. Luego de obtenida una respuesta constante para el cromatógrafo de gases se cierra la llave del by pass y se permite que la mezcla de reacción pase al reactor, al cual se le incrementa la temperatura paulatinamente hasta alcanzar 250 C.

10) Se espera una hora para permitir que el sistema alcance un estado estacionario, antes de contabilizar la conversión de tiofeno a estas condiciones de operación.

11) Una vez obtenida una respuesta constante despues de 3 ó 4 muestreos se incrementa la temperatura de reacción y el proceso vuelve al punto 10.

12) Las temperaturas analizadas fueron: 250, 270, 290, 310 C.

13) El flujo volumétrico total de reacción fué de 100 ml/min. con un contenido de tiofeno del 4% en H₂.

TABLA III.2
CARACTERIZACION DE LOS SOPORTES

SOPORTE	AREA SUPERFICIAL (m ² /g)	VOLUMEN DE PORO (ml/g)
SiO ₂	115	0.5
SiO ₂ (13%)-Al ₂ O ₃	410	0.9
SiO ₂ (25%)-Al ₂ O ₃	600	1.2
Al ₂ O ₃	260	0.8
TiO ₂	120	0.6

TABLA III.3

CONDICIONES DE OPERACION

Masa de catalizador (g)	0.1
Temperatura de activación (C)	400
Composición de la mezcla de activación H_2S/H_2 (% H_2S)	10
Gasto de activación (ml/min)	100
Tiempo de activación (hr)	4
Periodo de purga (min)	30
Composición de la mezcla de reacción tiofeno/ H_2 (% tiof)	4
Gasto de reacción (ml/min)	100
Presión de operación	Atmosférica
Rango de temperatura de operación (C)	250-310

III.4 TRATAMIENTO DE LOS DATOS EXPERIMENTALES

En una corrida experimental los pasos a manejar son:

- a) Masa de catalizador en el reactor.
- b) Flujo volumétrico de la mezcla tifenol/ H_2 .
- c) Temperatura del baño del saturador, que es un dato necesario para conocer la concentración de la mezcla tifenol/ H_2 .
- d) Temperatura de reacción.
- e) Flujo y composición de la mezcla de activación H_2S/H_2 .
- f) Temperatura de activación del catalizador.
- g) Tiempo de activación.

De mantener constantes los parámetros anteriores y de las condiciones de operación del cromatógrafo de gases depende la confiabilidad del experimento.

En la consola de datos se han convertido las señales eléctricas de los compuestos ionizados y aparecen en forma de picos en un cromatograma. Después de aparecer el cromatograma, aparece un reporte del área física de cada pico sobre el papel. Esta área correspondiente al pico de tifenol es el dato que se correlaciona para seguir o rastrear la conversión de tifenol con respecto a la temperatura.

Como se mencionó antes, se lleva el flujo de gases por el by pass hacia el cromatógrafo de gases como paso preliminar a la reacción para conocer la concentración de tifenol inicial.

Basicamente el cálculo requerido final es el de la rapidez de reacción a la temperatura de operación.

El balance de masa para un reactor diferencial tubular de lecho fijo es:

$$r \, dW = F \, dX \quad (1)$$

r : rapidez de reacción (gmol tiof convertidor/h * g cat).

dW : diferencial de masa de catalizador (g).

F : flujo molar de tiofeno alimentado (gmol/h).

dX : diferencial de conversión alcanzada en dW .

Se define X como:

$$X = \frac{(\text{moles iniciales} - \text{moles finales})}{\text{moles iniciales}}$$

La ecuación (1) integrada nos dá:

$$r = \frac{F}{V} * X$$

CALCULO DE F

Fujo volumétrico de la mezcla tiofeno/H₂ :

Q (ml/min.)

$$N_t = \frac{P \, V}{R \, T} ; \text{ moles totales.}$$

P = 585 mm Hg.

$$R = 82 \frac{\text{cm}^3 \text{ atm}}{\text{mol K}}$$

$$T = 298 \text{ K.}$$

Composición de tiofeno : 4% en volumen.

CALCULO DE LOS MOLES DE TIOFENO

El cálculo de tiofeno alimentado al reactor catalítico, en función del flujo volumétrico de la mezcla de reacción $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ ($Q=(\text{ml}/\text{min})$), se llevó a cabo de la siguiente forma:

$$N_{\text{tiof}} = \frac{0.04 * (585 \text{ mm Hg}) * Q}{82 \frac{\text{cm}^3 \text{ atm}}{\text{mol K}} * 298 \text{ K} * 60 * 760}$$

$$N_{\text{tiof}} = 2.7 \text{ E-}08 * Q \quad (\text{moles de tiofeno / seg}).$$

donde :

- N_{tiofeno} : flujo molar de tiofeno alimentado al reactor (mol/seg).

- % de tiofeno en la mezcla de reacción : 4 % en volumen.

- Presión de operación : 585 mm Hg.

- Constante de los gases ideales : $82 \frac{\text{cm}^3 \text{ atm}}{\text{mol K}}$

- Temperatura de alimentación : 298 K.

- 60 : factor de conversión de minutos a segundos.

- 760 : factor de conversión de mm Hg a atm.

Para el cálculo de la actividad debe tenerse en cuenta la conversión alcanzada X por el tiofeno. El área de pico obtenida en el cromatógrafo es proporcional a la concentración de tiofeno, por lo que:

$$X = \frac{A_o - A_t}{A_o}$$

donde A_o : Area del pico inicial de tiofeno.

A_t : Area del pico de tiofeno a la temperatura t.

b) Se mide el flujo volumétrico que se alimenta al reactor, Q.

c) r se calcula de la siguiente manera:

$$r = 2.7 \text{ E-08 } \frac{Q}{V} X$$

donde r en $\frac{\text{(moles de tiofeno reaccionados)}}{\text{(seg * g cat)}}$

W : masa de catalizador en el reactor.

X : conversión alcanzada.

d) Podemos definir ahora una rapidez por Atomo de Mo depositado sobre el catalizador de la siguiente manera:

$$r_{\text{esp}} = \frac{r}{AM} = \frac{\text{moles de tiof reaccionado}}{\text{seg * g cat}} * \frac{\text{g cat}}{\text{at Mo}}$$

$$r_{\text{esp}} = \frac{\text{(moles de tiofeno reaccionado)}}{\text{(seg)} * \text{(at Mo)}}$$

donde: AM = SU * Z * 1 E+18.

AM : Atomos de Mo/g cat.

SU : Area superficial del soporte
(m² /g).

Z : Atomos de Mo/nm² de soporte.

1 E+18 : factor de conversión.

Podemos decir que la actividad especifica r_{esp} nos permite conocer al menos en forma comparativa y cualitativa, alguna información sobre la dispersión de los cristales de la fase activa sobre el catalizador.

CAPITULO IV

PRESENTACION DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en el trabajo experimental. Cabe recalcar que todos los catalizadores se pretrataron bajo las mismas condiciones de activación y se evaluaron bajo las mismas condiciones de operación; dichas condiciones se muestran en la tabla III.3.

Se probaron 11 series de catalizadores, cuya composición se detalla en la tabla IV.1. La serie 1, se preparó con una carga de Mo de 2.8 at Mo/nm² de área superficial de soporte, usando Co como promotor de la fase activa, con una relación atómica (ra=(at prom/(at prom+at Mo)) ra=0.3, utilizando como soporte los siguientes materiales: SiO₂, SiO₂ (13%)-Al₂O₃, SiO₂ (25%)-Al₂O₃, -Al₂O₃ y TiO₂.

Se prepararon catalizadores variando sistemáticamente los cuatro parámetros de la composición de los catalizadores usados en este trabajo: i) carga del agente activo Mo en 1.4, 2.8, 5.6 at Mo/nm²; ii) la relación atómica ra (at prom/(at prom+at Mo)) en 0.14, 0.30, 0.60; iii) el tipo de promotor, Ni y Co; y iv) el tipo de soporte, γ -alúmina y titanía.

La actividad catalítica, tanto por unidad de masa de catalizador (r=gmol tiofeno convertido/(g cat * seg)), como por átomo de Mo depositado sobre la superficie del catalizador, conocida como actividad específica (r_{esp}=gmol tiofeno convertido/(at Mo * seg)), correspondientes a los niveles de temperatura explorados (250, 270, 290, 310 C), se presenta en las tablas IV.2 a IV.25, que corresponden a los resultados obtenidos para los catalizadores preparados y probados en este trabajo. Para cada catalizador se muestra también la energía de activación (Ea=(Kcal/mol)) calculada en el rango de temperatura explorado.

TABLA IV.1
 CATALIZADORES EMPLEADOS EN HDS DE TIOFENO

SERIE	AGENTE ACTIVO (at Mo/nm ²)	SOPORTE	PROMOTOR (en términos de ra) ^a
1	2.8	A, B, C, D, E	Co: 0.30
2	2.8	D	Ni: 0.14, 0.30, 0.60
3	2.8	E	Ni: 0.14, 0.30, 0.60
4	2.8	D	Co: 0.14, 0.30, 0.60
5	2.8	E	Co: 0.14, 0.30, 0.60
6	1.4, 2.8, 5.6	D	Ni: 0.30
7	1.4, 2.8, 5.6	E	Ni: 0.30
8	1.4, 2.8, 5.6	D	Co: 0.30
9	1.4, 2.8, 5.6	E	Co: 0.30
10	1.4, 2.8, 5.6	D	0.00
11	1.4, 2.8, 5.6	E	0.00

A: SiO₂ .
 B: SiO₂ (13X)-Al₂O₃ .
 C: SiO₂ (25X)-Al₂O₃ .
 D: Al₂O₃ .
 E: TiO₂ .
 a: relación atómica ra=(at prom/(at prom+at Mo))

ESTA TESIS NO DEBE
 SALIR DE LA BIBLIOTECA

La actividad (gmol tiofeno convertido/g cat * seg) de la serie de catalizadores No. 1, que corresponde a aquellos preparados con la misma carga de Mo (2.8 at/nm^2) y con la misma carga de Co (expresada en términos de la relación atómica $r_a = (\text{at prom}/\text{at prom} + \text{at Mo})$) $r_a = 0.30$, y variando el material usado como soporte, se presenta en la tabla IV.26. La tendencia presentada por esta serie de catalizadores, en función del soporte empleado en su preparación se muestra esquematizada en la figura IV.1. (ver apéndices A y B).

Cabe hacer notar que el valor de actividad que se reporta para un nivel de temperatura determinado, es el resultado de por lo menos tres muestreos consecutivos. Lo anterior, con el objeto de conocer si el muestreo ha sido realizado cuando el sistema se encuentra en un estado cercano al estacionario.

Por otra parte, es importante mencionar también que los resultados presentados en las tablas IV.27 en adelante, corresponden al nivel de temperatura de 290 C , elegido dentro del rango de temperatura de trabajo, para efecto de comparaciones. La elección de este valor de temperatura se realizó con el fin de poder comparar los resultados aquí con los obtenidos en la literatura.

La actividad específica (gmol tiofeno convertido/at Mo * seg), de la serie de catalizadores No. 1, se presenta también en la tabla IV.26, y la tendencia de los resultados se esquematiza en la figura IV.2.

Como puede observarse, la diferencia entre las dos columnas de actividad que se presentan en la tabla IV.26, y por lo tanto entre las figuras IV.1 y IV.2 es el uso de las diferentes unidades empleadas para expresar la actividad catalítica que, como se discutirá más adelante, lleva a conclusiones diferentes en un caso y en otro.

La actividad (gmol tiofeno convertido/g cat * seg), de las series de catalizadores 2, 3, 4, 5 (tabla IV.1), en cuya composición se ha mantenido constante la carga de Mo (en 2.8 at/nm^2), y se han usado alternativamente $-\text{Al}_2\text{O}_3$ y TiO_2 como materiales de soporte, así como el tipo de

promotor, Co y Ni, y se ha variado la carga metálica de estos, en términos de la relación atómica ra (at prom/at prom+at Mo) en 0.14, 0.30 y 0.60, se presentan en la tabla IV.27, y la tendencia gráfica en función de ra se presenta en la figura IV.3.

La actividad específica (gmol tiofeno convertido/at Mo * seg) para estas mismas series de catalizadores 2, 3, 4, 5 (tabla IV.2) se presenta en la tabla IV.28, y su tendencia gráfica en función de la relación atómica ra (at prom/at prom+at Mo), se muestra en la figura IV.4.

La actividad (gmol tiofeno convertido/g cat * seg) de las series de catalizadores 6, 7, 8, 9, (tabla IV.1), en cuya composición se ha mantenido constante la carga del agente promotor (Ni y Co), en términos de la relación atómica ra (at prom/at prom+at Mo) modificando la carga del agente activo (Mo) en 1.4, 2.8, 5.6 at Mo/nm², así como el soporte empleado en su preparación (-Al₂O₃ . TiO₂). se muestra en la tabla IV.29.

La actividad específica (gmol/at Mo * seg) obtenidas para estas series de catalizadores 6, 7, 8, 9, se presenta en la tabla IV.30. La tendencia gráfica de los resultados en función de la carga del agente activo Mo, se presentan en las figuras IV.5 y IV.6.

Se prepararon dos series de catalizadores de Mo monometálicos (es decir, en ausencia de agente promotor). En estas series de catalizadores 10 y 11 (tabla IV.1), se usó como material de soporte -Al₂O₃ y TiO₂ respectivamente, y se varió la carga de Mo en 1.4, 2.8, 5.6 at Mo/nm². Las actividades tanto másica (gmol/g cat * seg), como específica (gmol/at Mo * seg) para estas series se presentan en la tabla IV.31, y cuyo comportamiento se compara en las figuras IV.7.

Debido a que los catalizadores se probaron en 4 niveles de temperatura (250, 270, 290, 310 C), fué posible construir gráficas de Arrhenius para obtener la energía de activación involucrada en el proceso de hidrogenación de tiofeno, dentro del rango de temperatura explorado. Estos resultados se encuentran reportados en las tablas IV.2 - IV.25, y su representación gráfica se presenta en las figuras IV.7 - IV.14.

CAPITULO V

DISCUSION DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

EFFECTO DEL SOPORTE

La tendencia observada de la actividad por unidad de masa (gmol tiofeno convertido/g_{cat} * seg) para los sistemas Co-Mo estudiados en este trabajo, en función del tipo de soporte usado, se muestra en la figura IV.1; la primera parte de la curva (soportes A: SiO₂, B: SiO₂(13%)-Al₂O₃, C: SiO₂(25%)-Al₂O₃) muestra que la actividad expresada por unidad de masa de catalizador se incrementa al aumentar el Area superficial del soporte; este hecho era de esperarse, ya que una superficie mayor permitiría acomodar un mayor número de Átomos de Mo sobre ella. Sin embargo, siguiendo la trayectoria de esta línea, cuando se utilizó como soporte -Al₂O₃, se observó que la actividad aumenta en forma considerable a pesar de que el Area superficial de la -Al₂O₃ es menor (260 m²/g) que la de SiO₂(25%)-Al₂O₃ de Area superficial de 600 m²/g.

Este efecto es todavía más drástico con el catalizador soportado en E: TiO₂, donde la actividad (gmol tiofeno convertido/g cat * seg) se incrementa ligeramente con una disminución importante del Area superficial (TiO₂: 120 m²/g).

En la figura IV.2 se presenta la misma serie de catalizadores 1, en la que se grafican los valores de actividad específica (gmol tiofeno convertido/at Mo * seg) también en función del soporte empleado en su preparación. A diferencia de lo que ocurre en la figura IV.1, en la primera parte de la gráfica (figura IV.2), en los soportes A, B, C la actividad específica disminuye en el orden en que se enuncian, aunque realmente lo hacen en magnitudes pequeñas. Cuando se llega al soporte D: ~~8~~-Al₂O₃, la actividad específica se incrementa, y aún más lo hace cuando se trata del soporte E: TiO₂ con el cual la actividad específica resulta muy alta comparada con aquella obtenida con los catalizadores soportados en A, B, C, D.

Lo anterior pone en evidencia, que el cambio en el Area superficial del soporte no es suficiente para explicar el cambio en el comportamiento de catalizadores de contenido metálico similar pero soportados en materiales diferentes.

La figura IV.4 muestra los valores de actividad específica (gmol tiofeno convertido/at Mo * seg) obtenidos experimentalmente para las series de catalizadores 2, 3, 4, 5, que se encuentran en función de la relación atómica $r_{\text{atómica}}$ ((at prom/at prom+at Mo)), y nos permite realizar ciertas comparaciones.

Comparando en primer lugar las líneas 5 y 4, que corresponden a las series de catalizadores CoMo/TiO₂ y CoMo/Al₂O₃ respectivamente, se observa que utilizando la misma carga de Mo (at Mo/nm²) y de Co (en términos de la relación atómica $r_{\text{atómica}}$ (at Co/at Co+at Mo)), los catalizadores soportados en titanía mostraron una actividad específica más alta en la mayoría de los casos, excepto cuando $r_{\text{atómica}}=0.14$ en cuyo caso el catalizador soportado en alúmina muestra una actividad específica ligeramente superior al catalizador soportado en titanía.

Las líneas 2 (serie NiMo/alúmina) y 3 (NiMo/titanía) nos permiten realizar una comparación similar a la que se llevó a cabo en el párrafo anterior con series de catalizadores distintos. En este caso la diferencia es mucho más clara cuando se compara la actividad específica que exhibieron los catalizadores; puede observarse que para cualquier relación atómica $r_{\text{atómica}}$, el catalizador correspondiente soportado en TiO₂ es claramente superior en actividad a los catalizadores soportados en alúmina.

En la figura IV.6 se han graficado valores de actividad específica en función de la carga de Mo de las series de catalizadores 6, 7, 8, 9, 10 y 11. En estos casos se fijó una relación atómica constante $r_{\text{atómica}}=0.30$, y se usó Al₂O₃ y TiO₂ como soportes y Ni y Co como promotores. Las líneas 8 (serie CoMo/alúmina) y 9 (serie CoMo/titanía) permiten observar que para la misma composición, el efecto de usar como soporte alúmina o titanía es en el sentido de desplazar las curvas hacia arriba o hacia abajo de la gráfica manteniendo un comportamiento similar.

Se observa que TiO₂ favorece en mayor proporción la reacción de HDS de tiofeno puesto que para la mayoría de los valores de Z (at Mo/nm²), la actividad de los catalizadores soportados sobre este material resulta superior a la

correspondiente de los catalizadores soportados sobre alúmina.

Lo mismo ocurre al comparar las líneas 6 (NiMo/alúmina) y 7 (NiMo/titanía). Se observa que en este caso también para la mayoría de los valores de Z (at Mo/nm²) la actividad específica de los catalizadores soportados en titanía resulta ser superior a la actividad mostrada por aquellos soportados en alúmina, excepto para el caso en que $Z=1.4$ at Mo/nm² en donde resulta ligeramente mayor la actividad específica para el catalizador soportado en alúmina.

La figura IV.6 muestra las series de catalizadores 10 y 11 que corresponden a Mo soportado en alúmina y titanía respectivamente en ausencia de agente promotor alguno. Se observa un comportamiento similar al mostrado por las series de catalizadores promovidos, con la diferencia que su actividad se encuentra por debajo de la mostrada por los catalizadores bimetálicos estudiados en este trabajo.

En términos generales, puede decirse que TiO₂ resultó favorecer o incrementar la actividad de los catalizadores en la hidrogenación de tiofeno en comparación con Al₂O₃, independientemente de la carga tanto de metal activo (Mo) como de agente promotor (Ni o Co).

Resulta interesante comparar los resultados obtenidos en este trabajo con los obtenidos previamente en la literatura acerca del efecto del soporte en catalizadores para HDS. Específicamente, los resultados obtenidos por Massoth (10), presentados en el capítulo II de este mismo trabajo concuerdan con los obtenidos en esta tesis experimental.

Aquí se ha considerado la formación de una monocapa de molibdeno al adicionar 2.8 at Mo/nm², y como se establece más adelante, se encontró que, efectivamente, alrededor de este valor se alcanza un máximo en la actividad del catalizador, independientemente del soporte empleado, - Al₂O₃ o TiO₂.

La tabla II.1 tomada del trabajo de Massoth (10), muestra que, precisamente al utilizar $\text{-Al}_2\text{O}_3$ con un 87 de Mo, que corresponde a un valor de 2.4 at Mo/nm^2 (en las unidades empleadas aquí), se observa que alcanzó una actividad máxima respecto a los demás soportes empleados. La tabla V.1 indica los valores de Z (at Mo/nm²) para cada catalizador empleado por Massoth (10), lo cual nos permite relacionarlos con la actividad mostrada con la actividad mostrada de la misma forma como se realizó en esta tesis.

Resulta interesante observar que cuando se utilizó SiO_2 - Al_2O_3 como soporte, al aumentar la composición de SiO_2 , la actividad de los catalizadores disminuyó cuando el valor de Z (at Mo/nm²) se alejó del presentado por $\text{-Al}_2\text{O}_3$, como resultado del aumento del área superficial del soporte.

Para el caso de SiO_2 y SiO_2 - MgO , aún cuando el valor de Z (at Mo/nm²) se acercó al óptimo ($Z=2.8 \text{ at Mo/nm}^2$), la actividad catalítica no se vio favorecida en una proporción semejante, sino que por el contrario disminuyó. Este último resultado podría indicarnos que el valor de Z no es suficiente para explicar la relación metal-soporte-actividad.

En el caso de TiO_2 parece evidente que la actividad relativa, respecto del catalizador preparado con $\text{-Al}_2\text{O}_3$, se debe a que se ha depositado alrededor de 3 veces la carga considerada para formar una monocapa. Esto explicaría el porqué el mismo Massoth (11) al realizar la caracterización de los catalizadores empleados por él mismo en un trabajo anterior (10) encontró una pobre dispersión de Molibdeno cuando se usó TiO_2 como soporte.

TABLA V.1

EFFECTO DEL SOPORTE SOBRE LA ACTIVIDAD PARA HDS
DE CATALIZADORES Co-Mo
TOMANDO EN CONSIDERACION LA CARGA DE Mo
(37)

SOPORTE ^a DEL CATALIZADOR	AREA SUPERFICIAL (m ² /g)	CARGA DE Mo Z (At Mo/nm ²)	ACTIVIDAD RELATIVA k ^b
γ-Al ₂ O ₃ ^c	209	2.4	1.00
η-Al ₂ O ₃	-	-	0.96
Pseudoboehemita	-	-	1.05
10Z SiO ₂ -Al ₂ O ₃	331	1.5	0.58
25Z SiO ₂ -Al ₂ O ₃	416	1.2	0.48
75Z SiO ₂ -Al ₂ O ₃	425	1.2	0.44
SiO ₂	300	1.7	0.36
73Z SiO ₂ -HgO	315	1.6	0.37
TiO ₂	55	9.1	0.21

a: todos los catalizadores contienen 3% de Co y 8% de Mo.
b: actividad relativa respecto al catalizador estandar.
c: catalizador estandar.

Vale la pena resaltar que los catalizadores empleados (10), y luego caracterizados (11) por Massoth, presentados en la tabla II.1 presentan un valor para la relación atómica $\text{-Co}/(\text{Co}+\text{Mo})= 0.38$, que resulta muy cercano al empleado y encontrado como óptimo aquí ($r_{\text{atómica}}=0.30$), resultado que permite soportar las comparaciones realizadas.

En la figura II.6 tomada de un estudio realizado por Llambias (30), puede notarse claramente que de los dos tipos de $\text{-Al}_2\text{O}_3$ usadas, Girdler (G), y Echevarria (E), para la preparación de los catalizadores, los preparados con la primera (G), mostraron una actividad intrínseca mayor que los preparados con (E), debido a que los preparados con (G) poseen un valor para $Z=1.8$ at Mo/nm², contra 1.4 presentado por los preparados con (E); es decir, se mostraron más activos aquellos catalizadores con una carga de molibdeno Z más cercano a la encontrada como óptima en esta tesis.

EFEECTO DE LA CARGA DE MOLIBDENO

Con objeto de obtener información acerca de la relación entre la carga de Mo (Z at Mo/nm²) sobre la actividad específica para catalizadores similares: series 6 (NiMo/alúmina), 7 (NiMo/titanía), 8 (CoMo/alúmina) y 9 (CoMo/titanía), la figura IV.6 permite realizar ciertas comparaciones útiles.

En las series 7, 8, y 9 se observa un valor máximo en la actividad específica cuando $Z=2.8$ at Mo/nm². Sin embargo, la serie 6 muestra un comportamiento diferente. Para $z=1.4$ at Mo/nm², la actividad específica es ligeramente superior a la mostrada cuando $Z=2.8$ at Mo/nm², es decir, para esta serie en especial, no se encontró un máximo en actividad evidente respecto a la carga de Mo.

Es decir, en la mayoría de los casos se observa que existe una cantidad óptima de carga metálica, expresada en términos del número de at/nm².

Los resultados obtenidos por Ng y Gulari (15), los cuales se presentan en la figura II.2 coinciden con los encontrados aquí en cuanto a la carga óptima de molibdeno se refiere. En esta figura se muestra que a pesar de que la conversión de tiofeno alcanza un máximo cuando el sistema Mo/TiO₂ posee una carga de 6 % de Mo (que equivale a 6.9 at Mo/nm²), los resultados de actividad (Z/mg Mo) establecen que se obtiene un máximo cuando la actividad de Mo se encuentra alrededor de 2 %, que corresponde a un valor de Z=2.3 at Mo/nm², valor cercano al utilizado y encontrado como óptimo en esta tesis (Z=2.8 at Mo/nm²).

EFEECTO DEL TIPO DE METAL PROMOTOR Y DE SU CONCENTRACION EN EL CATALIZADOR

Con el fin de obtener información acerca del efecto del tipo de promotor y de su concentración en el catalizador, en términos de la relación atómica r_{atómica} (at prom/at prom+at Mo), la figura IV.4 permite comparar las series de catalizadores; 2 (Ni-Mo/-Al₂O₃), 3 (Ni-Mo/TiO₂), 4 (Co-Mo/-Al₂O₃) y 5 (Co-Mo/TiO₂).

Las series de catalizadores promovidas por Ni: 2 y 3 muestran un máximo en su actividad específica en función de la relación atómica r_{atómica} (at prom/at prom+at Mo) alrededor de 0.30; es decir el valor de la actividad específica en este punto es considerablemente superior a la actividad correspondiente a los valores de la relación r_{atómica} de 0.14 y 0.60. Sin embargo no sucede lo mismo cuando se usa Co como promotor, series 4 y 5, donde por Co (series 4 y 5), por Co (4 y 5), muestran una actividad máxima, respecto a la carga de Co; es decir que el aumento de la relación atómica r_{atómica} (at Co/at Co+at Mo) no produce un incremento adicional en la actividad específica (gmol tiofeno convertido/g cat * seg), aunque tampoco produce un efecto inhibitorio.

Al parecer Ni ejerce una promoción diferente a la que ejerce Co en altas concentraciones de metal promotor (de r_{atómica}=0.30 a 0.60), independientemente del tipo de soporte usado (Al₂O₃ ó TiO₂).

Comparando las series de catalizadores 2 (promovidos por Co) y 4 (promovidos por Ni) soportados en alúmina (en esta misma figura IV.4), se observa una clara diferencia en la actividad específica, cuando el valor de relación atómica es de 0.30. Es decir, se observa que para catalizadores similares, cuando ha sido variado únicamente el tipo de promotor (Co ó Ni), níquel muestra un efecto promotor más pronunciado.

En esta misma figura IV.4, puede observarse que, para el valor $r_{atómica}=0.60$ la actividad específica de los catalizadores promovidos con Co resultan ligeramente más activos más activos que los promovidos por Ni; mientras que para $r_{atómica}=0.14$, la actividad para ambos catalizadores promocionados por Co y Ni resultó ser muy similar. En esta misma figura IV.4 se puede hacer la comparación de las series de catalizadores 3 y 5 donde resulta más evidente el efecto del metal promotor sobre la actividad específica de catalizadores soportados en el mismo material. Se observa claramente que los catalizadores promovidos por Ni resultaron más activos que los promovidos por Co, independientemente de la relación atómica $r_{atómica}$ y del soporte empleado en su preparación.

Cuando se comparan las series de catalizadores 6 y 8 (figura IV.6), se puede observar que la serie promovida por Ni exhibe una actividad mayor que la promovida por Co, independientemente de la carga de Mo presente en los catalizadores.

La comparación de los catalizadores de las series 7 (NiMo/titania) y 9 (CoMo/titania) en esta misma figura IV.6, muestra resultados similares a los anteriores. La serie 7 (promovida por Ni) resulta ser claramente más activa que la serie 9, promovida por Co.

La comparación de los resultados discutidos aquí con los reportados en la literatura, presentados en el capítulo II de este trabajo parecen coincidir cuando se utiliza Cobalto como promotor. La tabla II.2 tomada del trabajo de De Beer (21) permite ubicar el óptimo obtenido aquí para la relación Co/Mo.

En esta tesis se exploraron los valores para la relación Co/Mo de 0.16, 0.43, y 1.5, que prácticamente cubren el rango mostrado en los resultados de la tabla II.2. El valor encontrado como óptimo en este trabajo fué de 0.43, el cual queda ubicado en el centro de los valores ordenados. En cuanto al otro agente promotor utilizado en este estudio, Ni, la figura II.4 tomada del trabajo de Laine (28) permite comparar no coincide con los resultados obtenidos aquí. En esta figura puede observarse el comportamiento de 3 series de catalizadores soportados en Al_2O_3 , las cuales se sometieron a un tipo de pretratamiento diferente. Sin embargo, en todas ellas se observa que la conversión máxima de tiofeno coincide en los tres casos, para un 6% de Mo y una relación atómica Ni/Mo= 1.17 ó Ni/(Ni+Mo)=0.54, resultado que no coincide con el obtenido en este trabajo, que es de Ni/(Ni+Mo)=0.30 ó Ni/Mo=0.43. Cabe hacer notar que la carga de Mo para esta serie de catalizadores utilizados por Laine (28) fue de 3.7 at Mo/nm², que resulta muy alta comparada con la utilizada en este trabajo y que fué de 2.8 at Mo/nm². El resultado anterior sugiere que la carga de Mo sobre el soporte determina el valor de la relación óptima Ni/Mo.

La figura II.6, presentada por Llambias (30) muestra que en todos los casos que presenta en catalizadores soportados sobre alúmina para la reacción de HDS, que la actividad intrínseca alcanza un máximo cuando se alcanza el valor para la relación Ni/Mo=0.8, valor que es prácticamente el doble del encontrado como óptimo en este trabajo que es de Ni/Mo=0.43. Sin embargo, los catalizadores cuyos resultados se presentan en la figura II.6 contienen una carga de Mo de 1.78 at Mo/nm², que resulta ser inferior al encontrado como óptimo en este trabajo, lo cual indica que el valor óptimo para la relación atómica Ni/Mo se ve afectado por la carga de Mo sobre el catalizador, que refuerza el párrafo anterior.

EFFECTO DE LA COMPOSICION DEL CATALIZADOR SOBRE LA ENERGIA DE ACTIVACION

La figura IV.15 muestra el valor de la energia de activación en función de la composición de los catalizadores empleados. Se observa claramente que de todos los catalizadores presentados la mayor parte presentaron una energia de activación de 15 a 29 Kcal/mol. Unicamente tres de ellos presentan valores fuera de ese rango y corresponden los tres a catalizadores soportados en $-Al_2O_3$. Todos los catalizadores soportados en TiO_2 presentaron valores de energia de activación dentro del rango promedio. Adicionalmente a esto, dos de los tres catalizadores que caen fuera del rango promedio tienen como promotor Cobalto, y solo uno de ellos contiene Niquel. Los tres presentan un valor de la relación atómica:

$$\text{promotor}/(\text{promotor}+\text{metal activo})$$

diferente al encontrado como óptimo en este trabajo.

Por otra parte el catalizador encontrado como más activo, graficado en los puntos 5 y 11 de la misma figura VI.15 (Ni-Mo/ TiO_2 , 2.8 at Mo/nm² y $r_{\text{atómica}}=0.30$) fué el que presentó el valor más bajo de energia de activación.

Observando los valores de E_a de los catalizadores graficados en los puntos 1,2,3 se desprende que para el mismo sistema Co-Mo, con 2.8 at Mo/nm² la E_a es menor cuando se soportan en $-Al_2O_3$ que cuando se soportan en TiO_2 , independientemente del valor que tome la relación atómica $r_{\text{atómica}}$.

Cuando pasamos a los puntos 4, 5, 6, en los que ahora tenemos a Ni como promotor ocurre exactamente lo contrario; los catalizadores soportados en TiO_2 presentan un valor de E_a más bajo para los tres puntos.

Al analizar los puntos 7, 8, 9, se observa que el mínimo valor para la E_a encontrado corresponde al catalizador encontrado como óptimo con Cobalto como promotor ($r_{\text{atómica}} = 0.30$ y 2.8 at Mo/nm^2 , soportado sobre $\text{-Al}_2\text{O}_3$. Sin embargo, cuando pasamos a los puntos 10, 11, 12, vemos que el valor mínimo para la E_a corresponde al catalizador con Ni como promotor, soportado en TiO_2 ($r_{\text{atómica}} = 0.30$ y 2.8 at Mo/nm^2).

UNIDADES EMPLEADAS PARA LA ACTIVIDAD

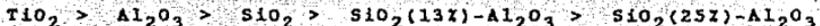
Un marco de comparación adicional lo constituyen la unidades utilizadas para representar la actividad de los catalizadores; actividad por unidad de masa r ($\text{gmol/seg} \cdot \text{g cat}$) y r_{esp} ($\text{gmol/seg} \cdot \text{g cat}$) (a la que se conoce como actividad específica. La r (actividad másica) indica la actividad que presenta el catalizador en función de la cantidad global de las fase activas presente, que en ciertos casos parece depender del tipo de soporte usado, en cuanto a que presenten superficies diferentes, y en otros casos en cuanto a la interacción presentada por el soporte con los sitios activos.

La r_{esp} indica la actividad del catalizador en función del número de átomos de metal activo presentes, es decir, que para una carga determinada de metal activo, Mo, las discrepancias en actividad de series de catalizadores similares deben explicarse exclusivamente en términos de cómo el tipo de promotor y su concentración, y del soporte utilizado promueven tanto la dispersión como la formación de los sitios activos.

Las figuras IV.1 y IV.2 presentan un ejemplo de las diferencias encontradas por el uso de distintas unidades para la evaluación de la rapidez de reacción. Mientras en la figura IV.1 se observa que de acuerdo al material usado en la preparación de esta serie de catalizadores (serie 1), el orden de reactividad fue el siguiente: (ver efecto del soporte en este mismo capítulo):



en la figura IV.2 el orden encontrado fue:



Las figuras IV.5 y IV.6 constituyen otro ejemplo. Mientras que en la figura IV.5 se muestra que la serie de catalizadores 6 (NiMo/alúmina) resulta más activa que la serie 7 (NiMo/titanía), independientemente de la carga de Mo, en la figura IV.6 en donde se usa la actividad específica como parámetro de comparación se observa lo contrario, que la actividad de la serie NiMo soportada en titanía es considerablemente más alta que la serie NiMo soportada en alúmina.

Otra cuestión que resalta en la comparación de estas figuras IV.5 y IV.6 es que cuando parece que en la figura IV.11 la actividad de la serie de catalizadores se incrementa en la zona de $Z=2.8$ a 5.6 at Mo/nm², la figura IV.12 establece que cuando se utiliza la actividad específica para evaluar la serie 6 su actividad realmente disminuye en términos de la rapidez específica para el mismo intervalo de carga de Mo.

Las figuras IV.3 y IV.4 presentan un ejemplo más. Se observa en la figura IV.3 que la actividad normal máxima alcanzada en estas series de catalizadores corresponde a la serie 2 (NiMo/alúmina), mientras que en la figura IV.4 se observa claramente que la actividad específica para la serie 3 (NiMo/titanía) es sustancialmente mayor que la de la serie 2.

Estos resultados podrían explicar el porqué de las extensas contradicciones en los resultados de estudios sobre este mismo tema encontrados en la literatura. Esto indica que debe explorarse $r_{\text{atómica}}$ en un amplio rango de valores, antes de tomar uno de ellos y realizar comparaciones que podrían llevar a conclusiones engañosas.

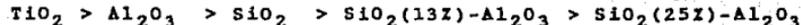
CONCLUSIONES

De acuerdo a las evidencias presentadas y discutidas con anterioridad se pueden obtener las siguientes conclusiones:

a) Las comparaciones entre catalizadores deben llevarse a cabo en base a actividades específicas, es decir, (gmol tiofeno reaccionado/at Mo * seg), y no por unidad de masa de catalizador, que llevaría a conclusiones engañosas.

b) Se encontró que la actividad específica de los catalizadores soportados depende fuertemente del tipo de soporte, del tipo y carga y de las especies metálicas: agente activo y promotor; y que es muy probable que exista una fuerte interacción entre dichos componentes del catalizador.

Se encontró que el orden de reactividad, expresada en términos de actividad específica (gmol tiofeno convertido/at Mo * seg) para los catalizadores preparados y evaluados aquí, en función del soporte empleado fué:



Cabe aclarar que los tres últimos soportes mostraron una actividad muy semejante.

c) Al comparar los valores obtenidos en este trabajo se observa que coinciden con los reportados en la literatura, en cuyas determinaciones experimentales se usaron condiciones de operación semejantes, por ejemplo vease el trabajo de Hernández (4).

d) Se encontró que para las series de catalizadores preparadas aquí, existe una carga óptima de Mo, y que esta se encuentra alrededor de 2.8 at Mo/nm² de área superficial. Es posible que dicha concentración es la correspondiente que forma una monocapa activa que cubre la superficie del soporte.

e) En cuanto a la carga del promotor, se encontró que cuando esta se expresa en términos de la relación atómica $r_{\text{atómica}}$ ($\text{at prom/at prom+at Mo}$), existe un valor óptimo para esta relación, que se encuentra alrededor de 0.30. Este valor óptimo indica que para dicha carga de promotor, la actividad alcanza un máximo, respecto a catalizadores similares con menor o mayor carga de promotor. Se encontró también que esta efectividad mostró el mismo comportamiento independientemente del tipo de promotor empleado, Ni ó Co. Lo anterior parece indicar la optimización de la interacción electrónica entre el agente activo y el agente promotor.

f) Se encontró que cuando se utiliza Ni como promotor de Mo, la actividad específica es considerablemente mayor que cuando se utiliza Co, independientemente de los otros componentes del catalizador. Hecho que merece una mayor investigación, sobre todo desde el punto de vista de la caracterización fisicoquímica de la superficie catalítica.

g) La energía de activación del proceso de HDS de tiofeno para los diferentes catalizadores probados fluctuó entre 15-36 Kcal/mol, aunque en la mayoría de los casos esta no fué mayor de 29 Kcal/mol. Aquellos que sobrepasaron este valor fueron catalizadores soportados en Al_2O_3 . Este rango de valores encontrados en este trabajo para la energía de activación, se encuentra en correspondencia con los valores reportados en la literatura, lo que nos indica una ausencia de resistencia a la transferencia de masa, y por lo tanto la actividad medida es la intrínseca.

Se encontró una relación entre la energía de activación involucrada en la reacción y las diferentes parejas formadas por los metales promotores empleados y el material usado como soporte. Se observó que la pareja Co/ Al_2O_3 presentó una menor E_a que la pareja Ni/ Al_2O_3 , para una carga de 2.8 at Mo/ nm^2 y un valor de $r_{\text{atómica}} = 0.30$. Por otra parte, para los mismos valores de $r_{\text{atómica}}$ y la misma carga de Mo también se observó que cuando se usó TiO_2 como soporte, el catalizador promovido con Ni produjo una Energía de Activación menor que la producida por el catalizador promovido por Co.

A

P

E

N

D

I

C

E

D

E

T

A

B

L

A

S

T A B L A IV.2

Catalizador: Ni-Mo/Al ₂ O ₃		
ra = 0.30		
Carga Mo = 2.8 at Mo/nm ²		
Ea = 23.3 Kcal/mol		
T (C)	r (1E-07) ^a	r _{esp} (1E-28) ^b
250	4.8	6.6
270	17.0	24.0
290	33.0	45.0
310	49.0	68.0

a: unidades (gmol/g_{cat} * seg)
b: unidades (gmol/at_{cat} * seg)

T A B L A I V . 3

```

:-----:
:
:   Catalizador: Co-Mo/TiO2 .
:
:   ra = 0.30
:
:   Carga Mo = 2.8 at Mo/nm2
:
:   Ea = 24.2 Kcal/mol
:
:   T( C)           r(1E-07)a           resp(1E-28)b
:
:   250             2.7                 8.1
:
:   270             2.9                 8.7
:
:   290             14.0                41.8
:
:   310             23.0                68.0
:-----:
a: unidades (gmol/gcat * seg)
b: unidades (gmol/atcat * seg)

```

T A B L A IV.4

Catalizador: Ni-Mo/TiO ₂ .		
ra = 0.60		
Carga Mo = 2.8 at Mo/nm ²		
Ea = 26.0 Kcal/mol		
T (C)	r (1E-07) ^a	r _{esp} (1E-28) ^b
250	2.7	8.2
270	11.0	34.0
290	22.0	67.0
310	37.0	110.0

a: unidades (gmol/g_{cat} * seg)
b: unidades (gmol/at_{cat} * seg)

T A B L A IV.5

Catalizador: Co-Mo/Al ₂ O ₃		
r _a = 0.30		
Carga Mo = 2.8 at Mo/nm ²		
E _a = 18.2 Kcal/mol		
T (C)	r (1E-07) ^a	r _{esp} (1E-28) ^b
250	3.0	4.1
270	6.4	8.7
290	12.0	16.0
310	18.0	25.0

a: unidades (gmol/g_{cat} * seg)

b: unidades (gmol/at_{cat} * seg)

T A B L A IV.6

Catalizador: Co-Mo/SiO ₂		
r _a = 0.30		
Carga Mo = 2.8 at Mo/nm ²		
E _a = 18.0 Kcal/mol		
T (C)	r (1E-07) ^a	r _{esp} (1E-28) ^b
250	0.6	1.7
270	1.1	3.4
290	2.1	6.6
310	3.5	11.0

a: unidades (gmol/g_{cat} * seg)
b: unidades (gmol/at_{cat} * seg)

T A B L A I V . 7

Catalizador: Co-Mo/Al ₂ O ₃	
Tipo: Comercial.	
Ea = 21.5 Kcal/mol	
T (C)	r(1E-07) ^a
250	0.3
270	1.1
290	2.2
310	3.4

a: unidades (gmol/g_{cat} * seg)

T A B L A IV.8

Catalizador: Co-Mo/SiO ₂ (13%)-Al ₂ O ₃ .		
r _a = 0.30		
Carga Mo = 2.8 at Mo/nm ²		
E _a = 20.1 Kcal/mol		
T (C)	r (1E-07) ^a	r _{esp} (1E-28) ^b
250	1.3	1.2
270	2.9	2.6
290	5.7	4.9
310	11.0	9.3

a: unidades (gmol/g_{cat} * seg)
b: unidades (gmol/at_{cat} * seg)

T A B L A IV.9

Catalizador: Co-Mo/SiO ₂ (25%)-Al ₂ O ₃		
ra = 0.30		
Carga Mo = 2.8 at Mo/nm ²		
Ea = 33.0 Kcal/mol		
T (C)	r(1E-07) ^a	r _{esp} (1E-28) ^b
250	0.4	0.3
270	0.6	3.6
290	0.7	4.2
310	1.2	7.1
a: unidades (gmol/g _{cat} * seg)		
b: unidades (gmol/at _{cat} * seg)		

T A B L A IV.10

T (C)	r (1E-07) ^a	r _{esp} (1E-28) ^b
250	2.6	3.5
270	6.5	9.0
290	12.0	166
310	18.0	24.0

a: unidades (gmol/g_{cat} * seg)
 b: unidades (gmol/at_{cat} * seg)

T A B L A IV.12

T (C)	r (1E-07) ^a	r _{esp} (1E-28) ^b
250	0.5	0.3
270	1.7	1.2
290	8.3	5.7
310	14.0	9.4

a: unidades (gmol/g_{cat} * seg)
 b: unidades (gmol/at_{cat} * seg)

T A B L A IV.13

Catalizador: Co-Mo/Al ₂ O ₃		
ra = 0.30		
Carga Mo = 1.4 at Mo/nm ²		
Ea = 33.8 Kcal/mol		
T (C)	r (1E-07) ^a	r _{esp} (1E-28) ^b
250	0.2	0.5
270	0.6	1.5
290	2.9	7.9
310	4.5	12.0

a: unidades (gmol/g_{cat} * seg)
b: unidades (gmol/at_{cat} * seg)

T A B L A IV.14

Catalizador: Co-Mo/TiO ₂ .		
r _a = 0.14		
Carga Mo = 2.8 at Mo/nm ²		
E _a = 29.0 Kcal/mol		
T(C)	r(1E-07) ^a	r _{esp} (1E-28) ^b
250	0.4	1.2
270	0.9	2.6
290	2.4	7.2
310	6.3	19.0

a: unidades (gmol/g_{cat} * seg)
b: unidades (gmol/at_{cat} * seg)

T A B L A IV.15

```

:-----:
:                                     :
:      Catalizador: Co-Mo/TiO2 .    :
:      ra = 0.60                      :
:      Carga Mo = 2.8 at Mo/nm2    :
:      Ea = 21.8 Kcal/mol            :
:      T( C)      r(1E-07)a          resp(1E-28)b :
:      250        3.1                9.3      :
:      270        6.8                20.0     :
:      290        1.4                42.0     :
:      310        2.5                74.0     :
:-----:

```

a: unidades (gmol/g_{cat} * seg)
b: unidades (gmol/at_{cat} * seg)

T A B L A IV.16

Catalizador: Ni-Mo/Al ₂ O ₃		
r _a = 0.30		
Carga Mo = 5.6 at Mo/mm ²		
E _a = 17.4 Kcal/mol		
T (C)	r (1E-07) ^a	r _{esp} (1E-28) ^b
250	10.0	7.1
270	24.0	17.0
290	39.0	27.0
310	55.0	38.0

a: unidades (gmol/g_{cat} * seg)
b: unidades (gmol/at_{cat} * seg)

T A B L A IV.18

Catalizador: Ni-Mo/Al ₂ O ₃		
ra = 0.14		
Carga Mo = 2.8 at Mo/nm ²		
Ea = 36.0 Kcal/mol		
T (C)	r (1E-07) ^a	r _{esp} (1E-28) ^b
250	0.6	0.8
270	4.7	6.4
290	11.0	15.0
310	22.0	30.0

a: unidades (gmol/g_{cat} * seg)

b: unidades (gmol/at_{cat} * seg)

T A B L A I V . 1 9

Catalizador: Ni-Mo/TiO ₂ .		
r _a = 0.14		
Carga Mo = 2.8 at Mo/nm ²		
E _a = 24.0 Kcal/mol		
T (C)	r (1E-07) ^a	r _{esp} (1E-28) ^b
250	1.9	5.7
270	6.6	20.0
290	13.0	38.0
310	22.0	60.0
a: unidades (gmol/g _{cat} * seg)		
b: unidades (gmol/at _{cat} * seg)		

T A B L A IV.20

Catalizador: Ni-Mo/TiO ₂ .		
r _a = 0.30		
Carga Mo = 1.4 at Mo/nm ²		
E _a = 28.0 Kcal/mol		
T (C)	r(1E-07) ^a	r _{esp} (1E-28) ^b
250	0.9	5.5
270	5.2	31.0
290	7.1	41.0
310	19.0	111.0

a: unidades (gmol/g_{cat} * seg)
 b: unidades (gmol/at_{cat} * seg)

T A B L A IV.21

Catalizador: Ni-Mo/Al ₂ O ₃		
r _a = 0.60		
Carga Mo ~ 2.8 at Mo/nm ²		
E _a = 27.3 Kcal/mol		
T (C)	r (1E-07) ^a	r _{esp} (1E-28) ^b
250	0.2	2.2
270	9.1	13.0
290	16.0	23.0
310	27.0	37.0
a: unidades (gmol/g _{cat} * seg)		
b: unidades (gmol/at _{cat} * seg)		

T A B L A IV.22

Catalizador: Ni-Mo/TiO ₂ .		
ra = 0.30		
Carga de Mo = 2.8 at Mo/nm ²		
Ea = 15.4 Kcal/mol		
T (C)	r(1E-07) ^a	r _{esp} (1E-28) ^b
250	7.8	23.0
270	15.0	46.0
290	27.0	80.0
310	36.0	111.0
a: unidades (gmol/g _{cat} * seg)		
b: unidades (gmol/at _{cat} * seg)		

T A B L A IV.23

Catalizador: Ni-Mo/TiO ₂		
ra = 0.30		
Carga Mo = 5.6 at Mo/nm ²		
Ea = 20.0 Kcal/mol		
T(C)	r(1E-07) ^a	resp(1E-28) ^b
250	3.4	7.8
270	4.4	20.0
290	17.0	40.0
310	26.0	60.0

a: unidades (gmol/g_{cat} * seg)
 b: unidades (gmol/at_{cat} * seg)

T A B L A IV.24

Catalizador: Co-Mo/TiO ₂ .		
ra = 0.30		
Carga Mo = 5.6 at Mo/nm ² :		
Ea = 19.0 Kcal/mol		
T (C)	r(1E-07) ^a	r _{esp} (1E-28) ^b
250	6.8	10.0
270	10.0	15.0
290	14.0	21.0
310	36.0	53.0

a: unidades (gmol/g_{cat} * seg)
b: unidades (gmol/at_{cat} * seg)

T A B L A I V . 2 5

Catalizador: Co-Mo/TiO ₂ .		
r _a = 0.30		
Carga Mo = 1.4 at Mo/nm ²		
E _a = 18.7 Kcal/mol		
T (C)	r(1E-07) ^a	r _{esp} (1E-28) ^b
250	1.3	7.7
270	3.1	19.0
290	6.1	36.1
310	8.9	53.2

a: unidades (gmol/g_{cat} * seg)
b: unidades (gmol/at_{cat} * seg)

TABLA IV.26

ACTIVIDADES CATALITICAS EN FUNCION
DEL TIPO DE SOPORTE

AGENTE ACTIVO: Mo 2.8 at/nm ²		
PROMOTOR: Co (ra ^a =0.30)		
SOPORTE	r ^b	r ^c
SiO ₂	2.1	6.6
SiO ₂ (13%) - Al ₂ O ₃	5.7	4.9
SiO ₂ (25%) - Al ₂ O ₃	7.2	4.2
Al ₂ O ₃	12.0	16.0
TiO ₂	14.0	42.8

a: relación atómica ra = Co/(Co+Mo)

b: unidades (gmol/g cat seg)

c: unidades (gmol/at Mo seg)

Tabla IV.27

Actividad catalítica^b a 290 C en función de la
relación atómica ra^a.

AGENTE ACTIVO : Mo 2.8 at/nm ² .						
P R O M O T O R						
SOPORTE	Co			Ni		
		0.14	0.30	0.60	0.14	0.30
Al ₂ O ₃	1.2 ^c	12.0	12.1	10.9	32.6	16.6
TiO ₂	2.4	14.1	13.9	13.0	27.0	22.5

a: relación atómica ra = Co/(Co+Mo) ó Ni/(Ni+Mo) adimensional.

b: unidades de rapidez (gmol/g cat seg).

c: valores de rapidez 1 E-07.

Tabla IV.28

Actividad específica a 290 °C en función de la relación atómica ra^a .

AGENTE ACTIVO : Mo 2.8 at/nm ²						
SOPORTE	PROMOTOR					
	Co			Ni		
	0.14 ^c	0.30	0.60	0.14	0.30	0.60
Al ₂ O ₃	1.2 ^b	1.7	2.9	1.5	5.5	2.2
TiO ₂	0.7	4.2	4.2	3.8	8.0	6.7

a: unidades de rapidez específica (gmol/at Mo seg)

b: el valor por 1 E-27.

c: relación atómica $ra=(at\ prom/at\ ptom + at\ Mo)$.

Tabla IV.29
 Actividad catalítica^b a 290 °C en función
 la carga de Mo.

CARGA DE PROMOTOR $r_a^a = 0.30$						
SOPORTE	CARGA AGENTE ACTIVO : at Mo/nm ²					
	Co			Ni		
	1.4	2.8	5.6	1.4	2.8	5.6
Al ₂ O ₃	2.9	12.0	8.3	16.8	32.6	39.2
TiO ₂	6.0	14.1	14.4	7.0	27.0	17.0

a: r_a = relación atómica = $Co/(Co+Mo)$ ó $Ni/(Ni+Mo)$

b: unidades de rapidez (gmol/g cat seg)

c: el valor por 1 E-07.

Tabla IV.30

Actividad específica a 290 °C en función de la carga de Mo.

CARGA DE PROMOTOR : $r_a^a = 0.30$								
CARGA AGENTE ACTIVO : at. Mo/nm ²								
SOPORTE	Co			Ni				
		1.4	2.8	5.6	1.4	2.8	5.6	
Al ₂ O ₃	0.8 ^c	1.6	0.6	4.6	4.5	2.7		
TiO ₂	3.6	4.2	2.2	4.1	8.0	3.9		

a: r_a = relación atómica = Co/(Co+Mo) ó Ni/(Ni+Mo)

b: unidades de rapidez (gmol/at Mo seg)

c: el valor por 1 E-27.

Tabla IV.31

Actividad catalítica de catalizadores
no promovidos ($r_a = 0$).

CATALIZADORES SIN PROMOTOR ($r_a = 0$)						
SOPORTE ^d	CARGA AGENTE ACTIVO : at Mo/nm ²					
	r ^b			r ^c		
	1.4	2.8	5.6	1.4	2.8	5.6
Al ₂ O ₃	2.3	6.0	6.5	0.6	0.8	0.5
TiO ₂	1.5	3.2	6.2	0.9	1.0	0.9

a: r_a = relación atómica = Co/(Co+Mo) ó Ni/(Ni+Mo)

b: unidades de rapidez (gmol/g cat seg) 1E-07.

c: unidades de rapidez (gmol/at Mo seg) 1E-27.

d: temperatura de operación 290 °C.

A
P
E
N
D
I
C
E

D
E

F
I
G
U
R
A
S

CATALIZADORES CoMo $r_a=0.30$ 2.8 AT Mo/nm²

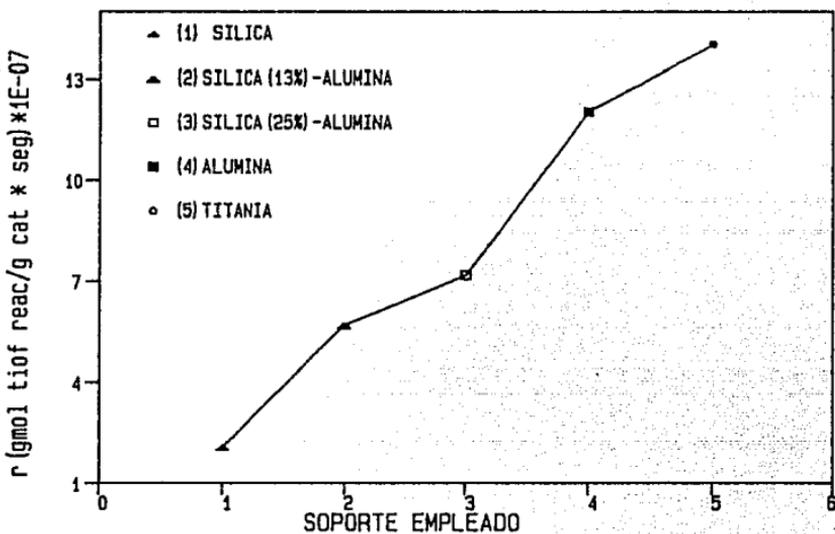


Fig W.1

CATALIZADORES CoMo $\tau_a=0.30$ 2.8 AT Mo/nm²

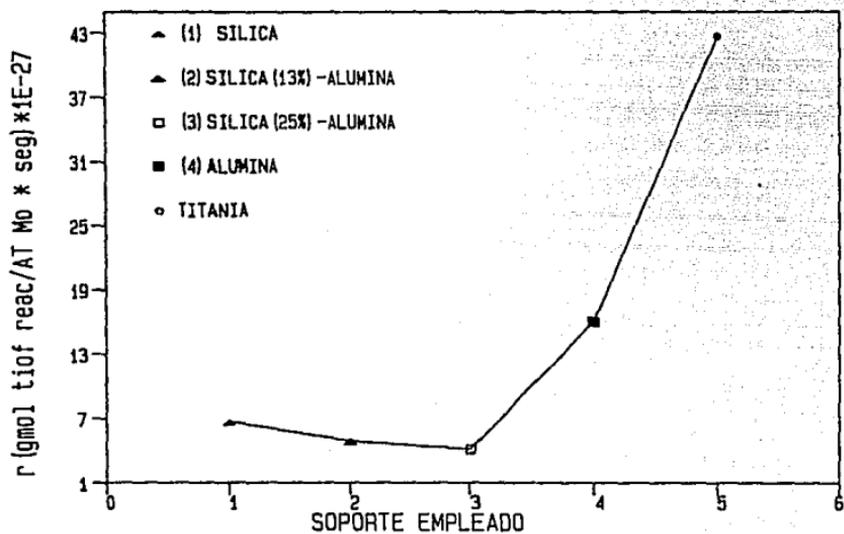


Fig 10.2

AGENTE ACTIVO : Mo 2.8 AT/nm²

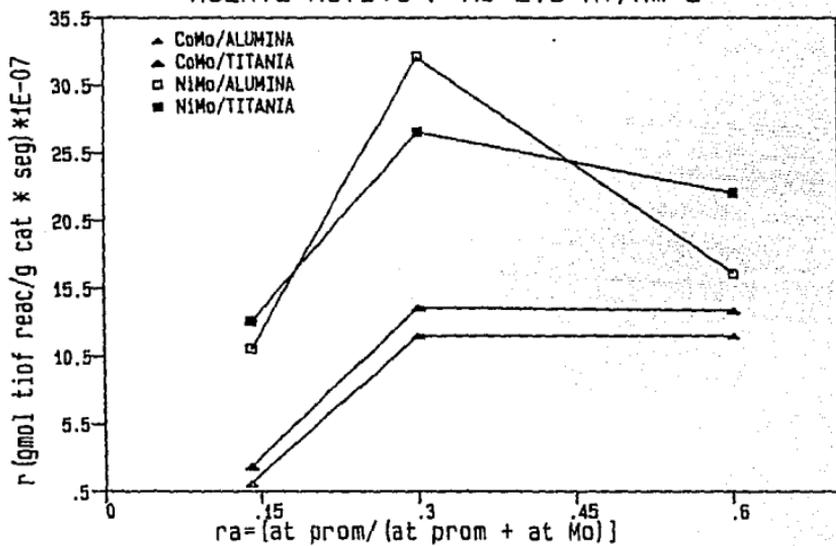


Fig w.3

AGENTE ACTIVO : Mo 2.8 AT/nm²

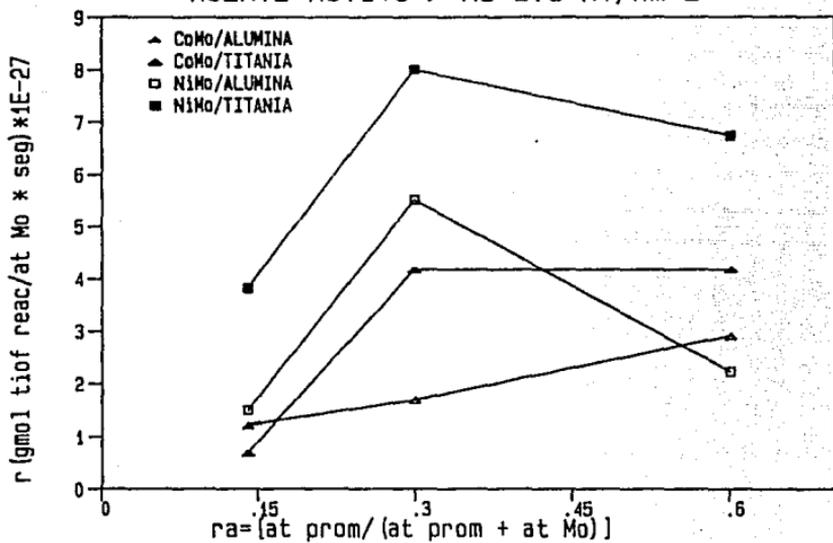
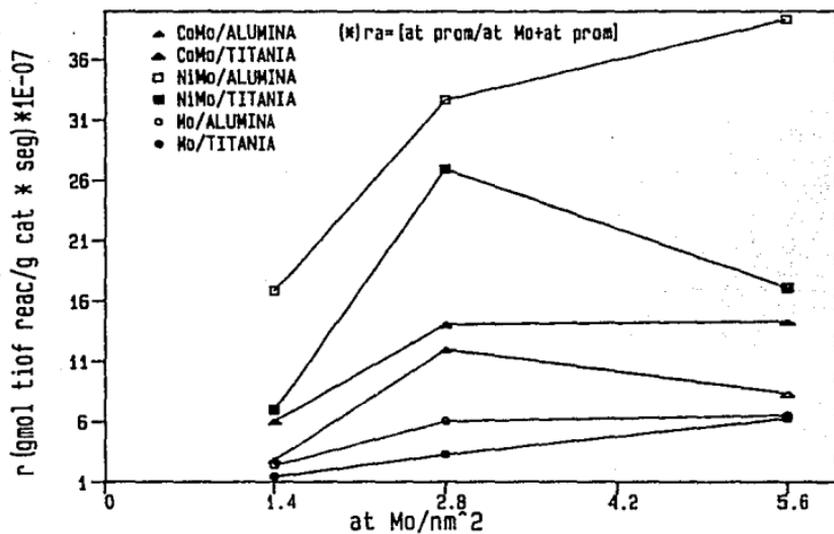


Fig 10.4

AGENTE ACTIVO : Mo $r_a = 0.30$ (*)



716.10.5

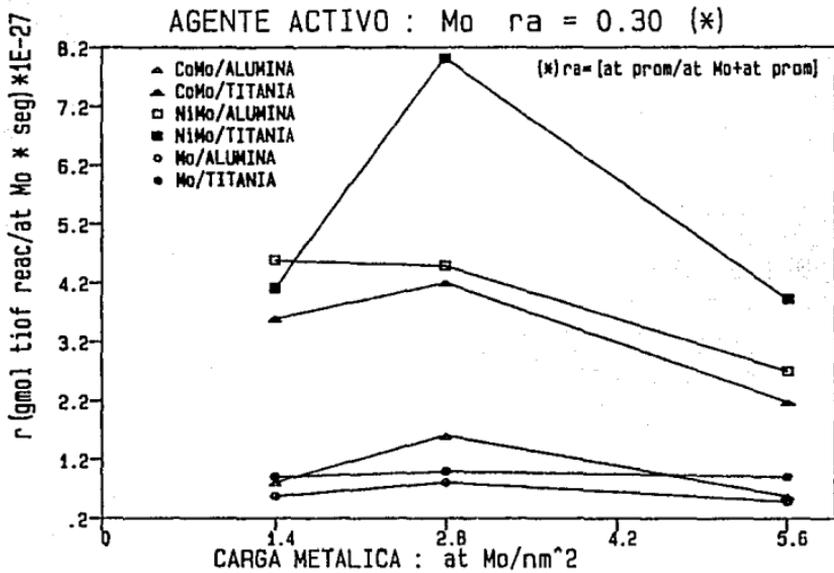


Fig IV.6

ARRHENIUS CoMo/TITANIA 2.8 AT Mo/nm²

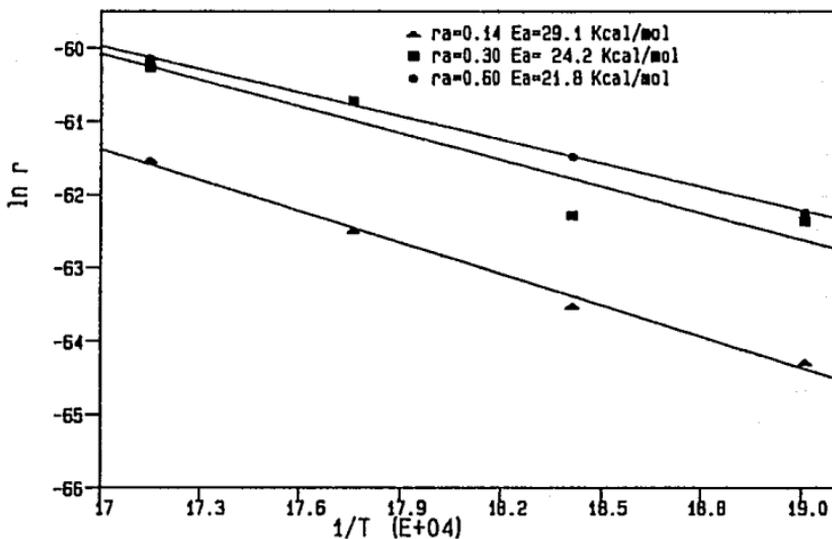


Fig 10.7

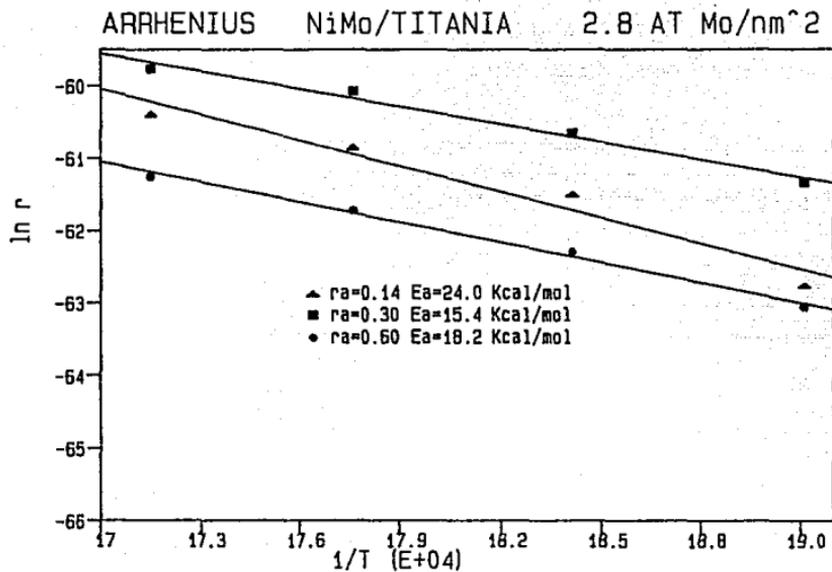


FIG W.8

ARRHENIUS CoMo/ALUMINA 2.8 AT Mo/nm²

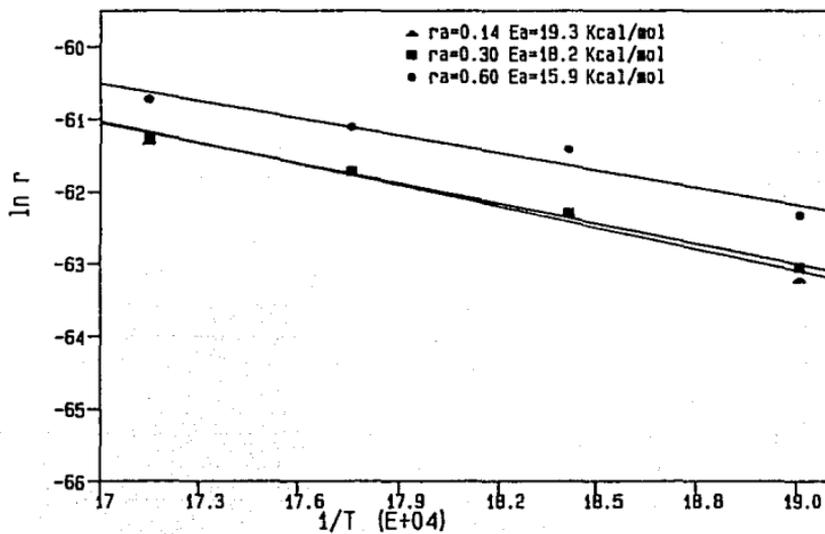


Fig 10.9

ARRHENIUS NiMo/ALUMINA $r_a=0.30 \text{ at/nm}^2$

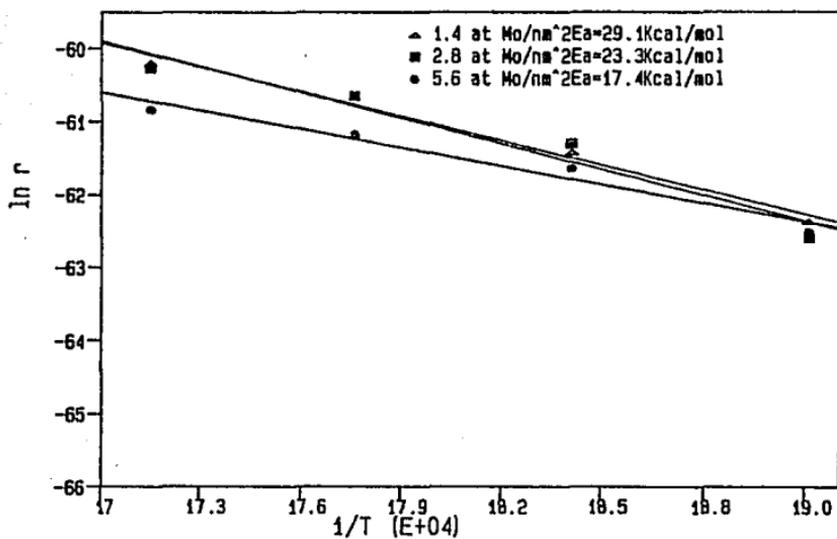


FIG 10.10

ARRHENIUS NiMo/TITANIA $\rho_a=0.30 \text{ at/nm}^2$

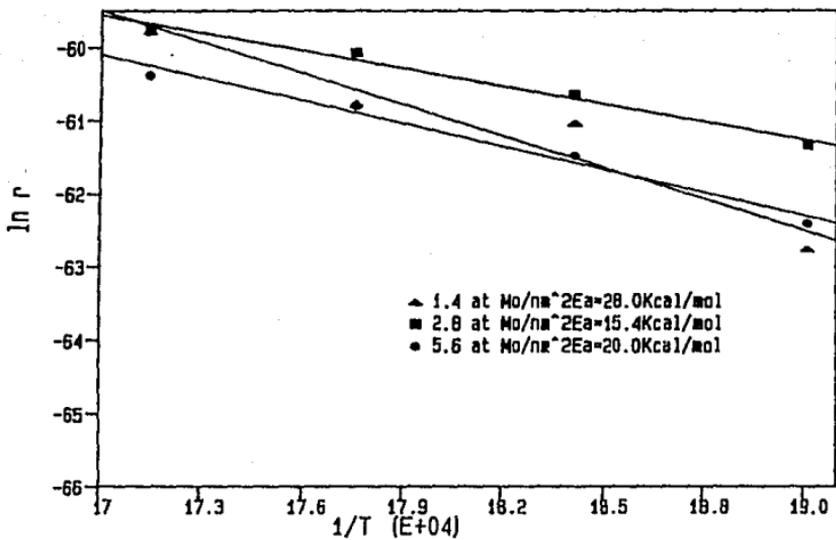


Fig IV.11

ARRHENIUS CoMo/ALUMONA $r_a=0.30 \text{ at/nm}^2$

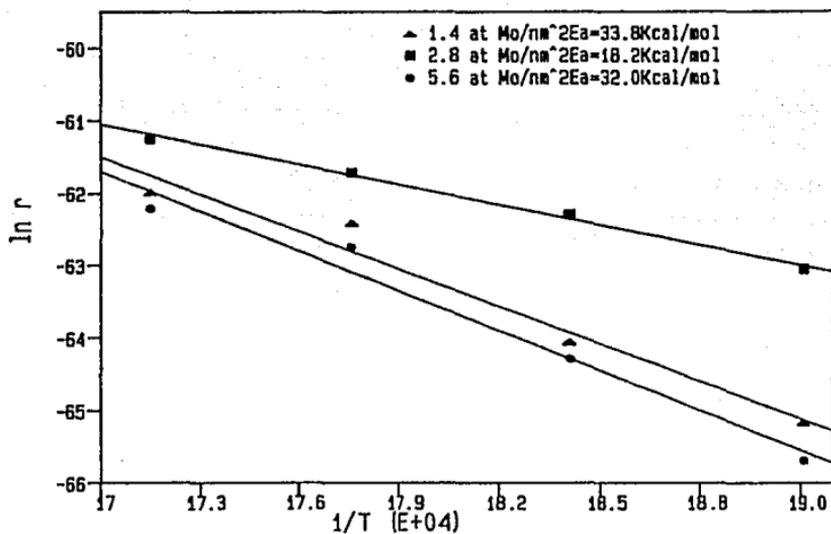


Fig 10.12

ARRHENIUS CoMo/TITANIA $\rho_a=0.30 \text{ at/nm}^2$

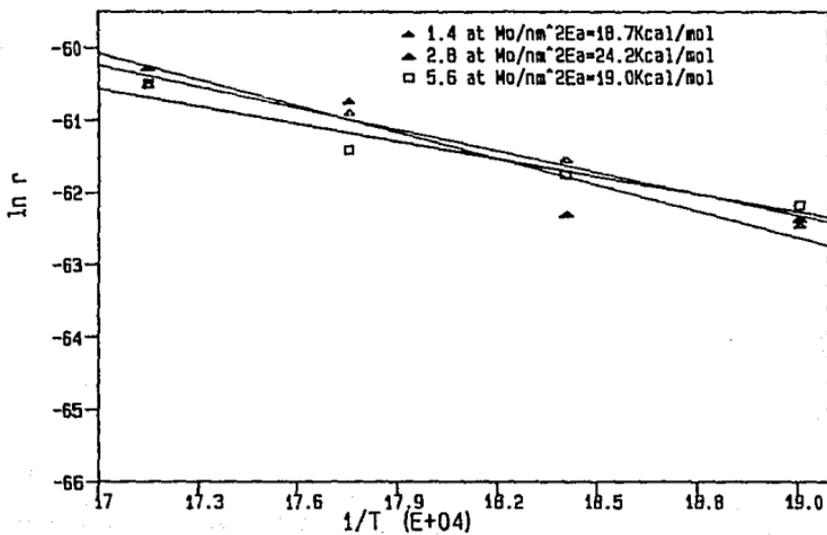


Fig IV.13

ARRHENIUS NiMo/ALUMINA 2.8 AT Mo/nm²

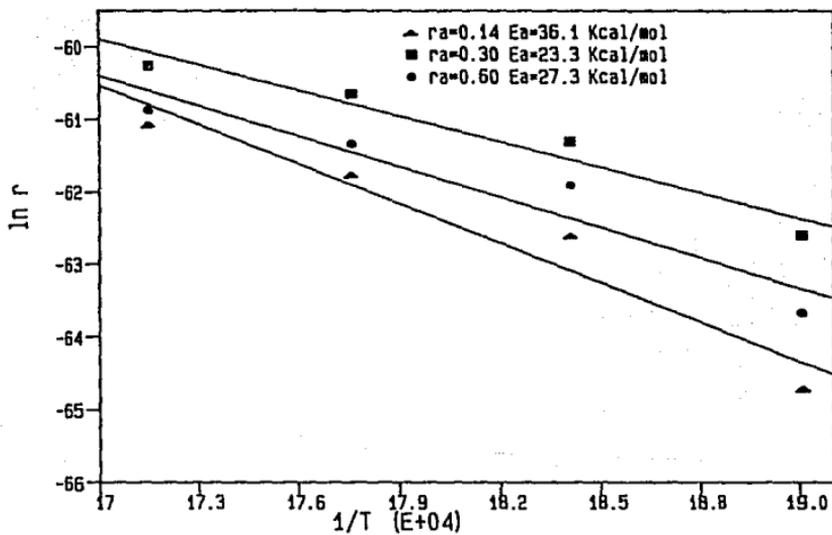


FIG IV.14

- (1) Anuario estadístico de Petróleos Mexicanos (1985).
- (2) Miquel J., Hernández Luna M.G., Herce Vigil J.L. Bases para la preparación y empleo de catalizadores sólidos, Fac. Química. UNAM, México 1983.
- (3) Tomado de la referencia (4).
- (4) Hernández José, Catalytic activity and kinetic studies for the hidrodesulfurization of thiophene. Tesis Doctoral, Universidad de Bech, 1983.
- (5) Gates B.C., Katzer J.R., Shuit G.C.A., Chemistry of catalytic processes. Mc Graw Hill Book Company N.Y. 1979.
- (6) Massoth F.E., Adv. Catal., 27, 265 (1978).
- (7) Hagenbach G., Courty P.H., Delmon B., J.Catal., 31, 264 (1973).
- (8) Adaptado de: STILES A.B., Catalyst Manufacture. Mancel Dekker Inc. N.Y. 1983.
- (9) KVETA J., MILAN K., Applied Catal. 27, 21 (1986).
- (10) MURALIDHAR G., MASSOTH F.E., SHABATAI J., J.Catal. 85, 44 (1984).
- (11) MASSOTH F.E., MURALIDHAR G., SHABITAI J., J. Catal. 85, 53 (1984).
- (12) De BEER V.H.J., VAN DER AALST M.J.M., MACHIELS C.J., SHUIT G.C.A., J. Catal. 43, 78 (1976).
- (13) Tomado de la referencia (12).
- (14) DUCHET J.C., VAN OERS E.H., De BEER V.H.J., PRINS R.J., J. Catal. 80, 386 (1983).
- (15) NG K.Y.S., GULARI E., J. Catal. 95, 33 (1985).
- (16) OKAMOTO Y., TOMIOKA H., IMANAKA T., TERANISHI S., J. Catal. 66, 93 (1980).
- (17) MASSOTH F.E., J. Catal. 30, 204 (1973).
- (18) BACHELIER J., TILLIETTE M.J., DUCHET J.C., CORNET D.J., J. Catal. 30, 204 (1973).
- (19) NG K.Y.S., GULARI E., J. Catal. 92, 340 (1985).
- (20) Tomado de la referencia (19).

- (21) Tomado de la referencia (22).
- (22) De BEER V.H.J., VAN SINT FIERLT., ENGELEN J.F., VAN HAANDEL A.C., WOLFS M.V.J., AMBERG C.H., SCHUIT G.C.A., J. Catal. 27, 357 (1972).
- (23) MASSOTH F.E., Adv. Catal. 27, 265 (1978).
- (24) BEUTHER H., FLINN R.A., MCKINLEY J.B., Ind. Eng. Chem. 51, 1349 (1949).
- (25) MANN R.J., J Chem Soc. 1531 (1964).
- (26) RICHARDSON J.T., Ind. Eng. Chem. Fund. 3, 154 (1964).
- (27) AHUJA S.P., DERRIEN M.L., LE PAGE J.F., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 9, 272 (1970).
- (28) LAINE J., BRITO J., GALLARDO J., SEVERINO F., J. Catal. 91, 64 (1985).
- (29) PHILLIP R.W., FOTE A.A., L. Catal. 41, 168 (1976).
- (30) LLAMBIAS F.J.G., MEDIOROZ S., ANIA F., LOPEZ AGUDO A., Applied Catal. 8, 335 (1983).
- (31) FITZ CARL W. Jr., RISE W.F., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 22, 40 (1983).
- (32) VENTRCEK P.R., WISE H., J. Catal. 51, 80 (1978).
- (33) LAINE J., PRATT K.C., TRIMM D.L., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 18 (4), 1979.
- (34) FURIMSKY E., Catal. Rev. Sci. Eng. 22 (3), 371 (1980).
- (35) AOSHIMA A., WISE H., J. Catal. 34, 145 (1974).
- (36) TOPSOE H., CLAUSEN B.J., TOPSOE N., PEDERSEN E., Ind. Eng. Chem. Fundam. 25, 25 (1986).