

21
24



Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA

"HIDRODESULFURACION CON CATALIZADORES DE NiW SOPORTADOS Y MODIFICADOS CON FLUOR"

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERA QUIMICA
P R E S E N T A
PERLA YOLANDA CASTILLO VILLALON



MEXICO. D. F.

1991

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

CAPITULO I. INTRODUCCION	
GENERALIDADES	2
CATALIZADORES DE HIDROPURIFICACION	3
ACERCA DE LA REACCION Y LA ACTIVACION	10
OBJETIVO	12
CAPITULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL	
PREPARACION DE LOS CATALIZADORES	14
PRUEBAS CATALITICAS	18
CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES	25
CAPITULO III. RESULTADOS	
OBTENCION DE RESULTADOS	27
CALCULOS	27
CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES	57
CAPITULO IV. DISCUSION DE RESULTADOS	
DISCUSION DE RESULTADOS	61
CONCLUSIONES	65
CAPITULO V. APENDICE	
I. MEDICION DE ANFAS	67
II. TABLAS DE RESULTADOS	70
III. CURVA DE CALIBRACION DE HOFENO	81
IV. MEMORIA DE CALCULO	84

INTRODUCCION

GENERALIDADES

La refinación es un conjunto de procedimientos industriales que transforman el petróleo bruto en productos de consumo. El primero de estos procedimientos es una destilación que lo separa en fracciones llamadas cortes petroleros.

CORTE PETROLERO	T _{eb} (°C)
Gas	
Corte C ₃ -C ₄ (propano, butano)	
Gasolina ligera estabilizada (base para combustible de automoviles)	70-170
Corte nafta (carga para la unidad de reformación catalítica)	
Queroseno	160-240
Gasóleo atmosférico (para la elaboración de diesel)	240-350
Gasóleo pesado bajo vacío (carga del craqueo catalítico)	300-380
Destilados bajo vacío (mat. prima para lubricantes)	
Residuos atmosféricos (materia prima para aceites pesados)	
Residuos bajo vacío (materia prima para asfaltos)	350-550

Viene después una serie de operaciones dentro de las cuales hay una reacción de la carga petrolera con hidrógeno en presencia de un catalizador. Se trata del hidrotreamiento catalítico. Dentro de este tratamiento hay dos tipos de reacciones posibles: hidropurificación e hidroconversión¹.

Las diferentes facetas de la hidropurificación son:

¹M. Delmas, "Etude de catalyseurs sulfures a base de cobalt et de molybdene. Influence du support dans les reactions d'hydrodesulfuration et d'hydrogenation", Institute de Recherches sur la Catalyse, 1987 (Reporte interno).

hidrodesulfuración (HDS), hidrogenitrogenación (HDN), hidrogenación (HYD), hidrometalización e hidrodeoxigenación. La masa molar media de las cargas tratadas, lo mismo que el esqueleto de las moléculas de hidrocarburo, no sufren una modificación muy fuerte. La hidroconversión comprende el hidrocrackeo y la hidrosomerización. En este caso la naturaleza química de las moléculas orgánicas se modifica profundamente.

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

CATALIZADORES DE HIDROPURIFICACION

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

A pesar de que los sistemas CoMo, NiMo y NiW depositados sobre alumina han sido utilizados industrialmente con éxito durante años, las restricciones actuales de refinación conducen a la investigación de catalizadores más activos y selectivos. Estos catalizadores pueden obtenerse ya sea por la introducción de diferentes metales de transición (de base y promotores); la utilización de precursores diferentes a los óxidos empleados tradicionalmente en su preparación; el mejoramiento en las condiciones de sulfuración o activación de dichos precursores; el desarrollo de nuevos soportes, como los óxidos mixtos de titanio

y aluminio o la modificación de los soportes tradicionales.

Para explicar la naturaleza de los sitios activos de los catalizadores sulfurados de Co y Mo soportados sobre alúmina (Al_2O_3) que se utilizan en estos procesos se propusieron varios modelos, pero ninguno de ellos tomaba en cuenta la influencia del soporte en la actividad catalítica^{2,3,4,5,6,7}. Sin embargo, estudios posteriores sugirieron que la naturaleza del soporte juega un papel importante en la determinación de la actividad del catalizador. Así, en un estudio comparativo entre los soportes catalíticos Al_2O_3 y $SiO_2-Al_2O_3$, la función del soporte se explicó en términos de la acidez del mismo⁸. También se ha escrito sobre diferencias en la dispersión de los sitios activos inducida por soportes diferentes, TiO_2 y Al_2O_3 en este caso^{9,10,11,12}.

Ahora bien, la interacción entre el metal y el soporte no queda sólo restringida a la preparación del catalizador, influyendo en la dispersión de los sitios activos, sino que tiene también un efecto en los niveles de sulfuración de dichos metales. Si la interacción entre éstos y el soporte es muy fuerte será difícil obtener los sulfuros, y por lo tanto se necesitarán condiciones más drásticas en el proceso de activación del catalizador, es decir, mayores temperaturas o más tiempo de sulfuración.

²F. E. Massoth, *Adv. Catal.*, 27 (1978) 265

³R. J. R. Voorhoeve y J. C. M. Stuijver, *J. Catal.*, 23 (1971) 228

⁴R. J. R. Voorhoeve y J. C. M. Stuijver, *J. Catal.*, 23 (1971) 243

⁵R. J. R. Voorhoeve, *J. Catal.*, 23 (1971) 236

⁶B. Delmon, *Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem. Prepr.*, 22-2 (1977) 503

⁷H. Topsoe, B. S. Clausen, N. Y. Topsoe y E. Pedersen, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 25 (1986)

⁸S. P. Ahuja, M. L. Derrien y J. F. Le Page, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 9 (1970) 272

⁹G. Muralidhar, F.E. Massoth y J. Shabtai, *J. Catal.*, 85 (1984) 44

¹⁰G. Muralidhar, F.E. Massoth y J. Shabtai, *J. Catal.*, 85 (1984) 53

¹¹K. Y. S. Ng y E. Gulari, *J. Catal.*, 92 (1985) 340

¹²K. Y. S. Ng y E. Gulari, *J. Catal.*, 95 (1985) 33

Un estudio más completo se encargó de analizar por diferentes técnicas la forma oxidada de diversos catalizadores soportados sobre TiO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y carbón. Dicho estudio reveló que la fase oxidada se encuentra alta y homogéneamente dispersa, esencialmente en forma de monocapa, sobre TiO_2 ; bien y heterogéneamente dispersa sobre Al_2O_3 ; y pobre y heterogéneamente, sobre SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y carbón. La interacción entre el metal y el soporte resultó ser menor para TiO_2 y carbón que para Al_2O_3 . La suma de la dispersión del metal y la interacción metal soporte conduce presumiblemente a una sulfuración más completa, y por lo tanto, a catalizadores más activos en hidrodesulfuración. La actividad intrínseca en hidrodesulfuración de tiofeno decreció en el siguiente orden: TiO_2 , carbón, Al_2O_3 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 ; indicando que la actividad hidrodesulfurante está determinada en gran medida por la interacción entre el metal y el soporte. En cuanto a la hidrogenación, las variaciones observadas sugieren que se lleva a cabo en diferentes sitios de la fase sulfurada, y que está fuertemente asociada a la dispersión del metal¹³.

En otro caso se ha encontrado que los catalizadores soportados en titanía (TiO_2) presentan una actividad intrínseca mayor a la de los catalizadores soportados en alúmina. Estos hechos, aunados a la necesidad de catalizadores multifuncionales, ha promovido la investigación en el uso de diferentes soportes^{14,15,16,17}.

Finalmente, si la naturaleza del soporte afecta la dispersión de los ingredientes activos, es posible que en algunos casos se obtenga una mejor promoción. Efectivamente, en un estudio

¹³ C. V. Cáceres, J. L. G. Fierro, J. Lázaro, A. López Agudo y J. Sorla, *Journal of Catalysis*, **122** (1990) 113-125

¹⁴ A. Nishijima, H. Shimado, T. Sato, Y. Yoshimura y J. Hiraishi, *Polyhedron*, **5** (1986) 243

¹⁵ R. Cid, J. Villaseñor, F. Orellana, J. L. G. Fierro y A. López Agudo, *Appl. Catal.*, **18** (1985) 357

¹⁶ J. Brito y J. Laine, *Polyhedron*, **5** (1986) 273

¹⁷ H. Topsøe y B. S. Clausen, *Appl. Catal.*, **25** (1986) 273

comparativo se vió que la actividad por átomo de molibdeno era mayor, en catalizadores promovidos y no promovidos, en los soportados sobre titanía que en los de alúmina, que presentó una sinergia mayor¹⁸.

Estos estudios han arrojado alguna luz sobre el efecto que el soporte produce en la actividad catalítica. Sin embargo, en ninguno de ellos se ha determinado de manera contundente dicho efecto. Esto indica que es necesario continuar investigando en esta dirección para poder establecerlo.

Ahora bien, se ha demostrado que los catalizadores sulfurados convencionales no son suficientemente efectivos para eliminar exhaustivamente los heteroátomos de los cortes petroleros. Además, en algunas reacciones de hidrotratamiento estos catalizadores presentan baja selectividad y la reacción principal va acompañada de reacciones secundarias, que si bien no son todas indeseables, es necesario aumentar la selectividad hacia la reacción de interés.

Para preparar una nueva generación de catalizadores sulfurados más efectivos y selectivos fue necesario implementar el uso de modificadores. Se han hecho estudios sobre el efecto que diferentes modificadores tienen sobre la actividad catalítica, como el de Muralidhar et al¹⁹, en donde se reportó que la actividad en hidrodesulfuración se incrementó con el uso de NH_4HF_2 y NH_4Cl y se decrementó con NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ y H_3BO_3 . La adición de modificadores afecta la dispersión del metal sobre el soporte y provoca cambios en el área superficial, así como en la

¹⁸ J. Ramírez, S. Fuentes, G. Díaz, M. Vrinat, M. Breyse, M. Lacroix, *Applied Catalysis*, 52 (1989) 211

¹⁹ G. Muralidhar, F.E. Massoth y J. Shabtai, *J. Catal.*, 85 (1984) 44

estructura del mismo. Estos hechos se han estudiado y reportado en numerosas publicaciones^{20,21}.

La adición del ion fluor en catalizadores de hidrot ratamiento ha dado como resultado un incremento en la actividad catalítica^{22,23,24}, o en todo caso una modificación en dicha actividad, principalmente porque influye en la cobertura superficial de las fases activas²⁵.

A partir de la necesidad de obtener mejores catalizadores para el tratamiento de aceites y residuos pesados, se abrió el campo de investigación a los catalizadores de NiW para el hidrot ratamiento. Estos catalizadores se han utilizado con éxito en la hidrogenación, pero su alto costo y la dificultad comparativa para sulfurarlos hizo que no se utilizaran de una manera tan extendida como se han utilizado los NiMo y CoMo. Sin embargo, debido a la evidencia de que semejantes catalizadores podían mejorar el hidrot ratamiento y a la poca información que sobre ellos se encuentra en la literatura, a principios de los años ochenta se empezaron a estudiar con mayor interés.

Se han estudiado las actividades catalíticas como una función de la composición en catalizadores soportados; las formas en que se encuentra el W sobre la superficie y la aportación del níquel a la formación de una u otra especie; la actividad catalítica como función de las condiciones de sulfuración; los estados oxidados y

²⁰ Ch. Kordulis, S. Voliotis, A. Lycourghiotis, D. Vattis, *Applied Catalysis*, **11** (1984) 179

²¹ R. López Cordero, F. J. Gil Liambias, J. M. Palacios, J. L. G. Fierro, A. López Agudo, *Applied Catalysis*, **56** (1989) 197

²² Z. Sarbak, P. M. Boorman, R. A. Kydd y A. Somogyvari, "Catalyst on the Energy Scene", 1984, Elsevier Science Publishers

²³ Ch. Papadopoulou, A. Lycourghiotis, P. Orange y B. Delmon, *Applied Catalysis*, **38** (1988) 255

²⁴ J. Ramirez, K. Cuevas, A. López Agudo, S. Mendroez, J. L. G. Fierro, *Applied Catalysis*, **57** (1990) 223

²⁵ H. K. Matralis, A. Lycourghiotis, P. Orange, B. Delmon, *Applied Catalysis*, **38** (1988) 273

sulfurados de los catalizadores; la acidez de los estados oxidados y sulfurados; entre otros.²⁶

En un estudio comparativo de las actividades catalíticas en función de los contenidos de Ni y W en HDS se encontró que el catalizador con W solo casi no presentó actividad. Esto puede deberse a la mala sulfuración del metal en el catalizador. La consecuencia más inmediata de este comportamiento es que el efecto sinérgico sea muy importante, ya que atendiendo al modelo de Topsoe et al.²⁷, en el cual se propone que la actividad catalítica es la suma de contribuciones de los sitios promovidos y no promovidos, en este caso encontramos que la contribución de los sitios promovidos es la más importante, y por lo tanto que la actividad catalítica depende sólo de la concentración de níquel y que el límite es la saturación de las caras laterales de los cristales de WS_2 .²⁸

Las propiedades catalíticas en catalizadores de hidrotratamiento dependen críticamente de la preparación y de las condiciones de activación. Estas últimas influyen en cuestiones tales como extensión de la sulfuración, estructura de los sulfuros y dispersión de las fases activas. De todos los parámetros que influyen en el proceso de sulfuración, tales como rapidez de calentamiento y flujo de gases, el que tiene un mayor impacto en la actividad es la temperatura final del proceso de sulfuración. Como ilustración, citaremos que a 400°C sólo el 70% de los átomos de tungsteno se encontraron en la forma de WS_2 , mientras que a 650°C el porcentaje aumenta hasta el 95%. Sin embargo, la hidrodesulfuración de tofeno no está influenciada tan

²⁶ *Catalysis Today*, 4 (1988)

²⁷ H. Topsoe, B. S. Clausen, N. Y. Topsoe, y E. Pedersen, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 25 (1986) 27

²⁸ C. Gachet et al, *Catalysis Today*, 4 (1988) 7

drásticamente por la temperatura de sulfuración como lo está, por ejemplo, la reacción de dibenzotiofeno²⁹

Así que por un lado tenemos que la adición de flúor como modificador incrementa la actividad catalítica en hidrotratamiento; por otro, el que los catalizadores de NiW preparados a partir de óxidos pueden mejorar también dicha actividad. Se decidió pues, preparar y probar un catalizador de NiW soportado sobre alumina y titanía modificadas con flúor. Los catalizadores de NiW modificados no han sido estudiados con anterioridad

Los catalizadores fluorados preparados a la manera tradicional a partir de óxidos presentan un decremento en el área superficial³⁰, lo que necesariamente repercute en la actividad del mismo. Otro hecho necesario de resaltar es que a las temperaturas de sulfuración de dichos catalizadores el flúor se desprende de la superficie del soporte³¹. Fue necesario pues encontrar un precursor tal que suavizara las condiciones de sulfuración del catalizador. Apoyados en el trabajo de Nechadi-Boutarfa³², que probó que el tiotungstato de amonio era un buen precursor para catalizadores mósicos, se decidió utilizar dicha tiosal como precursor de nuestros catalizadores. Las composiciones que se utilizaron son las que demostraron tener mayor actividad en HDS (nuestra reacción prueba) en el estudio comparativo de composiciones hecha por Gachet et al.³³.

²⁹M. Breyse et al, *Catalysis Today*, 4 (1988) 39

³⁰Gosh A. K. y R. A. Kydd, *Cat. Rev.-Sci. Eng.*, 27-4 (1985) 540

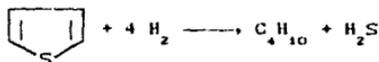
³¹M. Sadaki y S. Takai, *J. Chromatography*, 95(1984) 73

³²N. Nechadi-Boutarfa, "Propriétés catalytiques en hydrogenation et propriétes adsorbantes des sulfures des metaux de transition", tesis doctoral

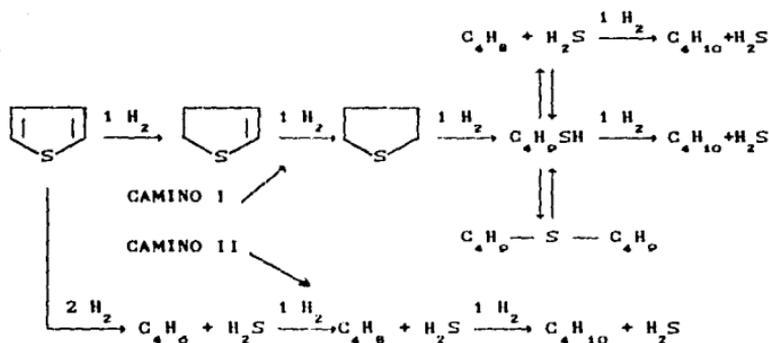
³³G.Gachet et al, *Catalysis Today*, 4 (1988) 7

ACERCA DE LA REACCION Y LA ACTIVACION

El tiofeno es una molécula simple que representa a una de las diversas familias de compuestos sulfurados presentes en los cortes petroleros. La reacción con hidrógeno completa la podemos representar:



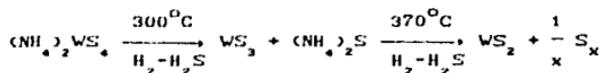
Los diversos caminos de reacción están representados en la figura:



Dentro del primer camino es poco probable, en virtud del principio del menor cambio de estructura, que el tiofeno y el dibutilsulfuro den lugar a una hidrogenólisis directa con producción de sulfuro de hidrógeno. El segundo camino es más difícil y no interviene notablemente más que a baja presión parcial de hidrógeno³⁴.

³⁴M. Delmas, Institute de Recherches sur la Catalyse, op. cit.

En cuanto a la activación del catalizador, la descomposición de la Urosal utilizada como precursor se realiza en dos etapas³⁵:



De esta manera al hacer pasar una corriente al 10% de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ a 400°C durante 4 h por el catalizador obtenemos el WS_2 , que es la fase activa en HDS.

³⁵ N. Nechadi-Boutarfa, *op. cit.*

OBJETIVO

●El objetivo fundamental de este trabajo es obtener un catalizador a partir de un precursor diferente a los tradicionales para suavizar las condiciones de activación y así poder modificar el soporte con fluor.

●Es necesario también comparar la actividad de los catalizadores obtenidos con la de los utilizados comercialmente.

Los objetivos experimentales son:

●Preparar dos series de catalizadores de NiW soportadas sobre alúmina y titanía modificadas con fluor.

●Obtener en el laboratorio y caracterizar la tiosal de tungsteno que se utiliza como precursor en estos catalizadores.

●Diseñar y poner a punto la línea de HDS de tiofeno.

●Hacer las pruebas de actividad de los catalizadores preparados en la reacción prueba de hidrodesulfuración de tiofeno.

●Caracterizar dichos catalizadores, para poder explicar su comportamiento.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

DESARROLLO EXPERIMENTAL

El trabajo experimental consistió fundamentalmente de cuatro partes: OBTENCION DEL PRECURSOR, PREPARACION DE LOS CATALIZADORES, PRUEBAS CATALITICAS Y CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES. En este capítulo se describen detalladamente las diferentes secuencias experimentales que se siguieron en el laboratorio.

PREPARACION DE LOS CATALIZADORES

Se prepararon dos series de catalizadores, una soportada en γ -alúmina Girder T-126, con un área superficial de $188 \text{ m}^2/\text{g}$ y volumen de poros $0.39 \text{ cm}^3/\text{g}$ y otra en titanía Degussa P.25 de área superficial $50 \text{ m}^2/\text{g}$ y volumen de poros de $0.6 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Cada serie consiste de 5 catalizadores cuya variante es el contenido de flúor, que toma los siguientes valores: 0, 0.2, 0.8, 1.5 y 2.5 % en peso. El metal base se agregó en una proporción igual para todos de 20% en peso como WO_3 y la relación entre el metal base y el promotor fue igualmente fija y de 0.3.

PRECURSOR DE TUNGSTENO. La tiosal utilizada para la preparación de estos catalizadores, $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$, se obtuvo por saturación de una solución amoniacal de H_2WO_4 con H_2S^1 . Después de varias horas de burbujeo lento precipitan unos cristales anaranjados, que una vez lavados y secados se utilizan como precursores en la preparación. Para poder saber si efectivamente estos cristales eran la tiosal que se necesitaba obtener se analizaron con la

¹Nechadi-Boutarfa, N., These présentée devant l'Université Claude Bernard - Lyon I, "Propriétés Catalytiques en hydrogenation et propriétés adsorbantes des sulfures des métaux de transition", 1987.

técnica de UV-VIS con un equipo Hewlett Packard modelo HP-8452, utilizando agua como disolvente. Los picos obtenidos concuerdan con los reportados en la literatura².

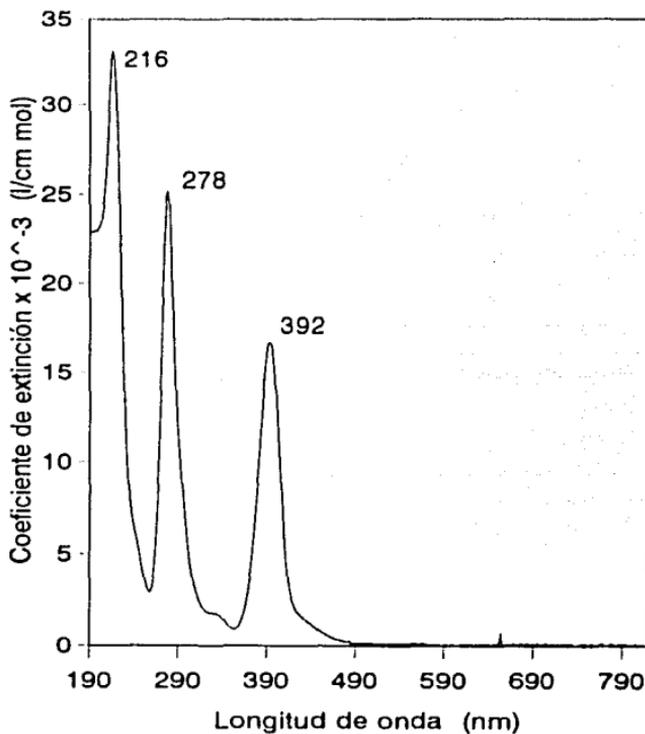


FIGURA 1. ESPECTRO UV-VIS DE LA TIOSAL.

²A. Müller, E. Diemann, K. Jostes, y H. Rogge, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20, (1981) 934

SECUENCIA EXPERIMENTAL. La preparación de los catalizadores es como sigue (Figura 2):

● Precalcinción. Los soportes se calcinan a 500°C durante 18 h para su limpieza.

● Modificación con fluor. Para modificarlos se utiliza una solución acuosa de NH_4F , que se agrega al soporte en un volumen igual al de los poros del catalizador preparado. Le sigue una etapa de maduración de 2 h, un secado a 110°C durante 18 h y una calcinación a 450°C durante 2 h.

● Impregnación del metal base y del promotor. Esta se lleva a cabo de manera simultánea, para lo cual se prepara una solución acuosa de NiNO_3 y $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ y se le agrega el soporte modificado. Debido a que no es posible disolver la tiosal en un volumen de agua igual al de los poros del soporte catalítico y preparar el catalizador a la manera tradicional, se siguieron las siguientes etapas:

- Se pesa en un vaso de precipitados el $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ necesario para preparar el catalizador y se va agregando agua hasta disolver la tiosal.
- Se agrega el NiNO_3 a la solución.
- Se agrega el soporte ya modificado con F^- , según se describe en el párrafo correspondiente.
- El exceso de agua utilizada en este tipo de preparación se elimina metiendo el vaso con la mezcla en un baño maria de temperatura controlada. Se mantiene a 34°C hasta que se evapora toda el agua.
- Una vez que el catalizador se ha secado, se almacena en un desecador

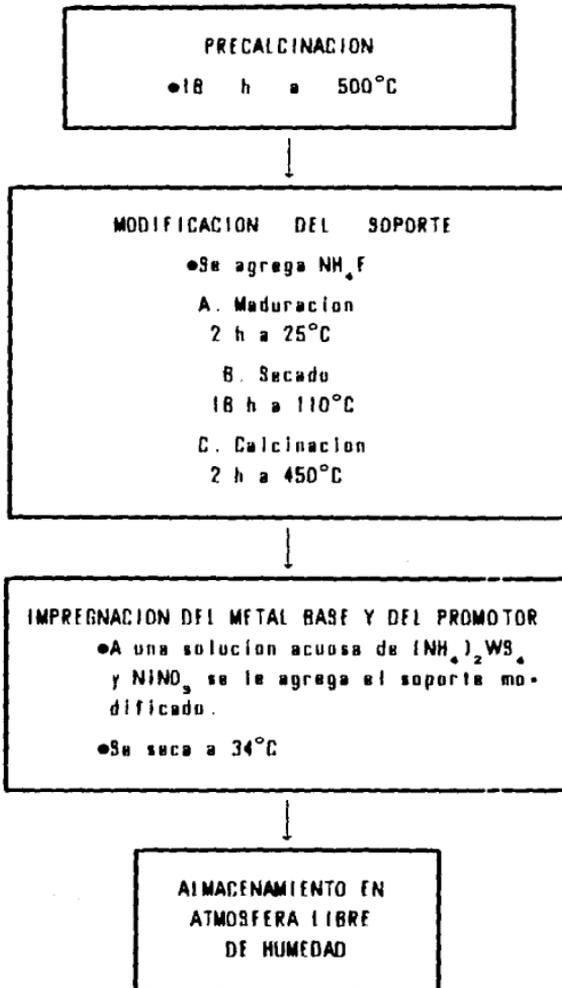


FIGURA 2. SECUENCIA DE PREPARACION DE LOS CATALIZADORES

PRUEBAS CATALITICAS

La reacción prueba que se utiliza en este proceso es la hidrodesulfuración de tiofeno, que se lleva a cabo colocando el catalizador en el reactor y haciendo pasar por él una corriente de H_2 saturada de tiofeno. Este proceso se lleva a cabo a diferentes temperaturas. Para explicar detalladamente el proceso, se empezará por una:

DESCRIPCION DEL EQUIPO. El equipo en donde se realizaron las pruebas catalíticas está esquematizado en la Figura 3 y fotografiado en la Figura 4, y consta de las siguientes partes:

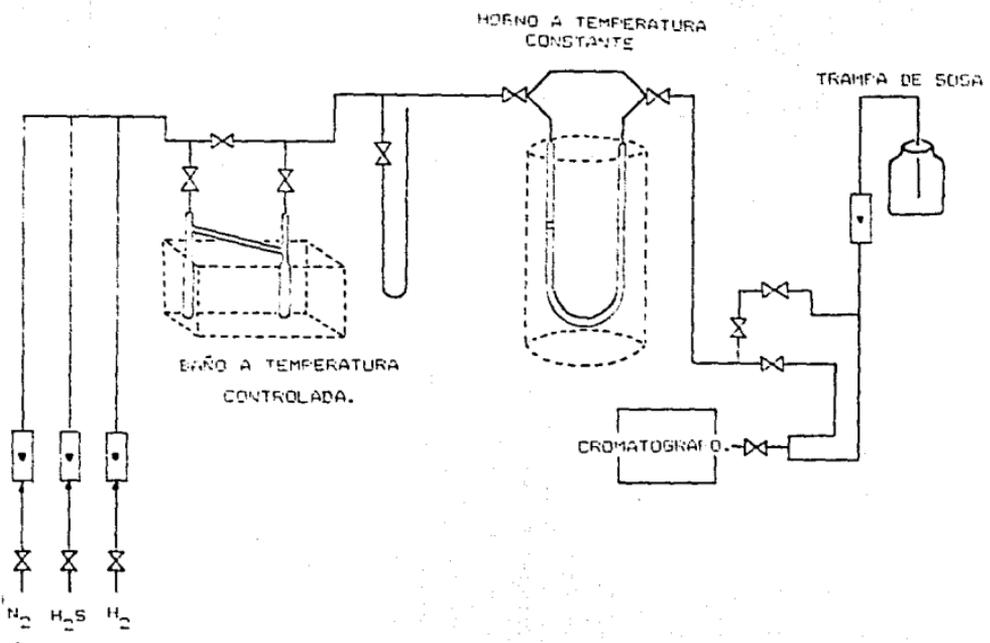
●**Rotámetros.** Los gases entran al equipo abriendo las válvulas de paso, y su flujo se regula con una válvula de aguja que se encuentra inmediatamente después. Los gases que se utilizan son H_2 y H_2S para la reacción y sulfuración, y N_2 para la limpieza del equipo y su flujo se observa por medio de los rotámetros Gilmont colocados después de la válvula de aguja.

●**Saturadores de tiofeno.** Son dos burbujeadores en serie inmersos en un baño de hielo, de manera que el H_2 que pasa por ellos los abandona saturado de tiofeno a la temperatura del baño.

●**Medidor de presión.** Es un medidor diferencial de presión tipo "U" cuyo líquido es agua, y se utiliza para medir la presión de la corriente que sale de los saturadores y entra al reactor.

●**Reactor.** Es un tubo de vidrio en U con un plato poroso en donde se deposita el catalizador. En él se encuentra un termopozo, donde se coloca el termopar que va al controlador de temperatura del horno, así como el del indicador. El horno es un cilindro hueco de cerámica cuya temperatura se controla por medio del controlador de temperatura marca Phillips modelo Plastomatic. El horno sube y baja por medio de un elevador mecánico.

FIGURA 3. ESQUEMA DE LA LINEA DE REACCION



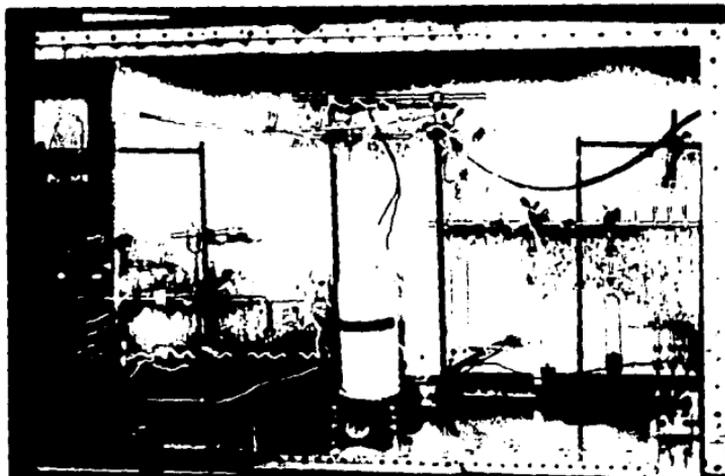


FIGURA 4. FOTOGRAFIA DEL EQUIPO

● Valvula de muestreo. Es una válvula de 6 vías que en una de sus posiciones permite recolectar la corriente de salida del reactor en el loop de 10 ml. El cambio de posición permite que el gas de arrastre del analizador se lleve la muestra para su posterior análisis en el cromatógrafo.

● Medidor de presión. Se trata nuevamente de un medidor diferencial, con agua como líquido y se utiliza para medir la presión del sistema de muestreo.

● Cromatógrafo. Se trata de un Perkin Elmer Sigma 3B, en el cual se hace el análisis de la corriente de salida del reactor utilizando una columna Carbowax sobre Cromosorb GMW de malla 20. Este equipo cuenta con un integrador Perkin Elmer LCI-100.

● Burbujómetro. Es una bureta graduada por la que pasa una burbuja

de jabón. Midiendo el tiempo que tarda en recorrer un cierto volumen se conoce el flujo de gas que pasa por el equipo.

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

Existen varias opciones de flujo en el equipo:

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

Las líneas por las que circula el hidrógeno saturado de tiofeno se calientan con resistencias eléctricas enrolladas, que evitan que condense al encontrar un punto frío.

El procedimiento experimental de las pruebas catalíticas es como sigue:

● Activación del catalizador. Antes de iniciar la prueba del catalizador es necesario activarlo. Esto se consigue haciendo pasar una corriente al 10% de H_2S en H_2 por el reactor, que se encuentra a $400^{\circ}C$, durante 4 h. El calentamiento hasta los $400^{\circ}C$, y el posterior enfriamiento una vez terminada la activación, se lleva a cabo en la mezcla de sulfhídrico e hidrógeno.

Antes de iniciar el calentamiento, y una vez que se termina la activación, el equipo se limpia haciendo circular nitrógeno. El flujo de gas en esta etapa es como sigue: la mezcla de gases no pasa por el sistema de saturación, pasa por el reactor y abandona el equipo, es decir, no pasa por el sistema de muestreo.

Las diferentes etapas que se siguen en la activación son las siguientes:

●Se pesa aproximadamente 0.1 g de catalizador y se coloca en el reactor.

●Se coloca el reactor en el equipo. Se ponen los termopares en el termopozo y se sube el horno.

●Se abre la válvula de paso de H_2 . Con los saturadores cerrados y utilizando el bypass de la zona de muestreo, se calienta el horno hasta $100^{\circ}C$. Se mantiene una hora a esa temperatura para eliminar el agua y gases adsorbidos en el catalizador.

●Se abre la válvula de paso del H_2S . Con la mezcla circulando por el reactor se sube la temperatura hasta los $400^{\circ}C$ en que se lleva a cabo la activación del catalizador. Se mantiene en esas condiciones durante 4 h.

●Una vez terminada la activación, el reactor se enfría a temperatura ambiente en la mezcla de sulfhídrico e hidrógeno. Se aísla el reactor y se cierran las válvulas de paso de los gases.

●Para arrastrar fuera del equipo el sulfhídrico, se abre la válvula del nitrógeno y se deja circulando media hora. Una vez que se drena el equipo se abre el venteo.

●Corrida. Todo catalizador fresco sufre una desactivación inicial en las condiciones de reacción. Es por esto que es necesario esperar a que los resultados que se obtengan en el cromatógrafo sean estables y poder entonces medir la conversión a esa temperatura. Para realizarlo, primero se lleva el reactor hasta la temperatura a la que se va a hacer la primera medición en una corriente de hidrógeno. Se cambia la posición de las válvulas de los saturadores, y el hidrógeno que se satura con tiofeno pasa por el reactor. El tiempo se empieza a contar en el momento en que el hidrógeno pasa por los saturadores con tiofeno.

Se empieza a recolectar muestra en la válvula de 6 vías y se manda al cromatógrafo en intervalos variables de tiempo. La variable que se observa es la conversión de tiofeno através del porcentaje del área bajo la curva del pico de productos. Es necesario aclarar que la columna utilizada en las condiciones de operación solamente separaba el tiofeno de otro pico, que bien puede ser un solo producto, o una mezcla de ellos. Una vez que se estabiliza ésta área, se toman tres puntos en intervalo de 7 minutos y se modifica la temperatura.

En el caso de estos catalizadores los tiempos de desactivación se encontraron entre 2 y 5 horas. En la mayor parte de los catalizadores, se midió la actividad del catalizador en 6 diferentes temperaturas. En algunos casos no fue posible recolectar todos estos datos, debido a fallas del equipo que no permitían que llegara a término la corrida. En esos casos, los cálculos se efectuaron con los puntos obtenidos. Sobra decir que cuando no eran suficientes los puntos, se repetía la corrida.

El análisis de muestras una vez que el catalizador se había desactivado se hizo en un intervalo que iba de 7 a 10 min, dependiendo de las condiciones experimentales. Cada toma de muestra fue acompañada de una lectura de flujo de gas en el momento del muestreo.

Las condiciones del cromatógrafo fueron las siguientes: 80°C en el horno, 100°C en el inyector y detector. Los muestreos fueron manuales. Los resultados del integrador se muestran en las tablas del Apéndice.

Las diferentes etapas en la corrida son:

●Se abre la válvula de nitrógeno para arrastrar fuera de la línea de reacción el aire. Pasados quince minutos, se cierra el nitrógeno y se hace circular hidrógeno.

●El hidrógeno pasa por el reactor a la vez que se sube la

temperatura. Esta corriente no pasa por los saturadores, pero sí por el sistema de muestreo.

● Cuando se ha alcanzado la temperatura a la cual se va a trabajar se aísla el reactor y se abren los saturadores, que se encuentran inmersos en hielo.

● Se espera a que se estabilice la corriente de alimentación. Esto se mide analizándola en el cromatógrafo

● Una vez que se ha estabilizado, se abre el reactor y se empieza a contar el tiempo de reacción. Se analiza la corriente de reacción en intervalos que van de 10 a 30 minutos. La conversión va bajando según se va estabilizando el catalizador. Una vez estabilizado, se hacen tres lecturas en el cromatógrafo, que corresponden a la conversión en ese punto de temperatura.

● Se cambia la temperatura, y una vez estabilizada se toman cuando menos tres lecturas en el cromatógrafo. Se toman lecturas en varias temperaturas.

● Una vez que se termina la corrida, se limpia el equipo haciendo pasar nitrógeno por el reactor y el sistema de muestreo mientras va bajando la temperatura.

CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES

MEDICION DE AREAS. Para determinar las áreas de los catalizadores preparados se utilizó un equipo Pulse Chemisorb 2700 de Micromeritics. La técnica de fisiorción utilizada es la de un solo punto, cuyo fundamento teórico se encuentra explicado en el apéndice. Esta técnica resulta adecuada en nuestro caso, ya que lo que se desea establecer con mayor precisión es el cambio de área dentro de una misma serie de catalizadores.

Como se desarrolla en el apéndice, cuando el aparato se ajusta para indicar 2.21 m^2 de superficie de muestra por cada cm^3 de gas adsorbido, la medición nos dice directamente el área superficial total de la muestra.

SECUENCIA EXPERIMENTAL

●**CALIBRACION.** Para llevarla a cabo se inyecta 1 cm^3 de nitrógeno a temperatura ambiente por medio de una jeringa de precisión. Después de 5 minutos, el indicador comenzará a sumar información de área superficial, hasta completarla en alrededor de 3 min. Con el botón de calibración se lleva este valor a 2.21. El procedimiento se repite hasta que esta lectura sea constante.

●**DETERMINACION DE AREAS.** Para adsorber el nitrógeno de la mezcla de gases se utiliza nitrógeno líquido. El detector mide la cantidad adsorbida y el equipo da una lectura directa del área superficial de la muestra. Enseguida se retira el nitrógeno líquido y el gas adsorbido abandona la muestra, obteniéndose nuevamente el área superficial. Se hicieron adsorciones y desorciones sucesivas, hasta obtener un valor de área constante.

RESULTADOS

OBTENCION DE RESULTADOS

En las TABLAS del Apéndice se presentan los resultados primarios obtenido directamente del trabajo experimental. En ellas encontramos los siguientes datos: masa de catalizador, hora de inicio de la corrida, temperaturas de trabajo. Las columnas representan: hora de toma de la muestra, minutos transcurridos desde el inicio de la corrida, el flujo de gas en el momento de tomar la muestra, área bajo la curva y porcentaje de reactivo y productos leída en el integrador y finalmente el área total. La separación entre los valores indica el cambio de temperatura.

El procedimiento experimental se describió en el capítulo anterior, pero recordaré que:

●Se procede a tomar muestras y analizarlas en el cromatógrafo una vez que la corrida se ha estabilizado.

●La variable que determina el cambio de temperatura en el reactor es el porcentaje de área bajo la curva del pico de productos (medida de la conversión de tiofeno).

CALCULOS

Las tablas y gráficas que se presentan en este capítulo corresponden a los cálculos efectuados con los datos obtenidos.

En la MEMORIA DE CALCULO del Apéndice se encuentra detallada la manera en que se calcula la velocidad de reacción para cada punto de temperatura. Es necesario indicar que en algunos casos se han eliminado puntos experimentales, siendo las principales razones: a. en la primera temperatura el catalizador toma un tiempo en desactivarse, así que sólo se toman en cuenta los últimos puntos medidos en los cuales los valores de conversión se repiten. b. problemas experimentales temporales, como por ejemplo: descompostura del horno, que el baño de hielo del tiofeno se

derritió, inestabilidad de la corriente gaseosa. En algunos casos se han eliminado todos los puntos de una temperatura. Por supuesto, cuando toda la corrida presentaba estos problemas, se repitió la prueba con ese catalizador.

En las siguientes páginas se presenta una tabla de resultados por cada punto de temperatura. La conversión que se indica es de tiofeno; la velocidad de reacción está expresada en moles de tiofeno/segundo y de catalizador. Con estos datos se procede a elaborar una gráfica de $\ln r$ vs $1/T$ (en K), que se presenta en la página siguiente, de manera que obtenemos por medio de la pendiente la energía de activación de la reacción.

De los puntos experimentales se han eliminado en algunos casos las temperaturas mayores debido a que en esas condiciones la conversión era muy alta para el tipo de análisis de datos con el que se trabaja, además de que se empieza a observar que las velocidades caen en esos puntos. El criterio de selección se basó tanto en el análisis estadístico como en la primera gráfica que se presenta en cada uno de los casos. Los resultados estadísticos que se presentan corresponden a la recta que mejor ajusta a los datos experimentales, tanto en coeficiente de correlación como en el menor error estándar de pendiente y $\ln r$.

TABLA 1. CATALIZADOR T-NiW/AL₂O₃ 0%F

X	r	ln r	X	r	ln r
T = 275°C			T = 290°C		
0.05282	3.925 x 10 ⁻⁷	-14.750	0.08803	6.538 x 10 ⁻⁷	-14.240
0.05286	3.930 x 10 ⁻⁷	-14.749	0.09152	6.747 x 10 ⁻⁷	-14.209
0.05292	3.914 x 10 ⁻⁷	-14.753	0.08985	6.643 x 10 ⁻⁷	-14.224
			0.09076	6.710 x 10 ⁻⁷	-14.214
			0.09059	6.697 x 10 ⁻⁷	-14.216
T = 305°C			T = 320°C		
0.13216	9.746 x 10 ⁻⁷	-13.841	0.18439	1.363 x 10 ⁻⁶	-13.505
0.13247	9.769 x 10 ⁻⁷	-13.838	0.18349	1.356 x 10 ⁻⁶	-13.510
0.13196	9.808 x 10 ⁻⁷	-13.834	0.18202	1.345 x 10 ⁻⁶	-13.518
			0.18382	1.359 x 10 ⁻⁶	-13.508
T = 335°C			T = 350°C		
0.23737	1.754 x 10 ⁻⁶	-13.253	0.26752	1.977 x 10 ⁻⁶	-13.133
0.23521	1.739 x 10 ⁻⁶	-13.262	0.27307	2.018 x 10 ⁻⁶	-13.113
0.23471	1.735 x 10 ⁻⁶	-13.264	0.27085	2.002 x 10 ⁻⁶	-13.121
			0.26922	1.990 x 10 ⁻⁶	-13.127

En este caso se eliminan las dos temperaturas más altas. El resultado del análisis de los 15 puntos restantes es:

ANÁLISIS ESTADÍSTICO

pendiente de la recta = -8777.29

ordenada al origen = 1.3232

coeficiente de regresión = 0.9906

Los valores de la velocidad de reacción calculados con estos parámetros son:

T = 275°C	r = 4.1552 x 10 ⁻⁷
T = 290°C	r = 6.3668 x 10 ⁻⁷
T = 305°C	r = 9.5419 x 10 ⁻⁷
T = 320°C	r = 1.4011 x 10 ⁻⁶
T = 335°C	r = 2.0186 x 10 ⁻⁶
T = 350°C	r = 2.8576 x 10 ⁻⁶

Energía de activación: -17,554 cal/mol

FIGURA 1 CATALIZADOR T-NiW/AL₂O₃ 0%F

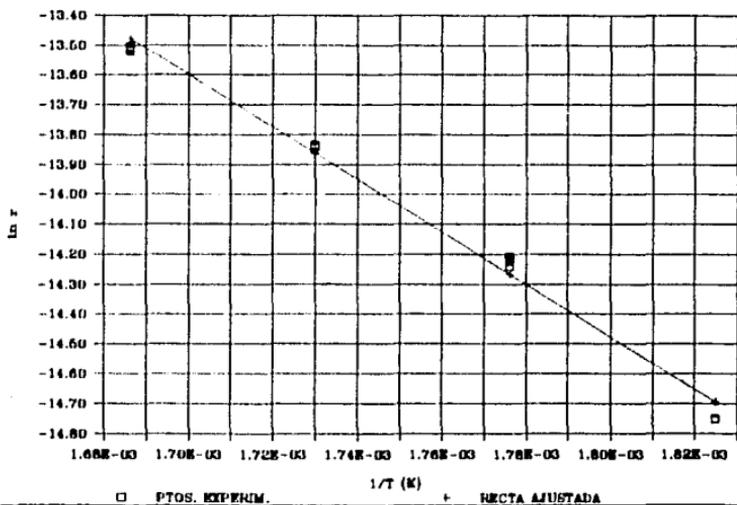
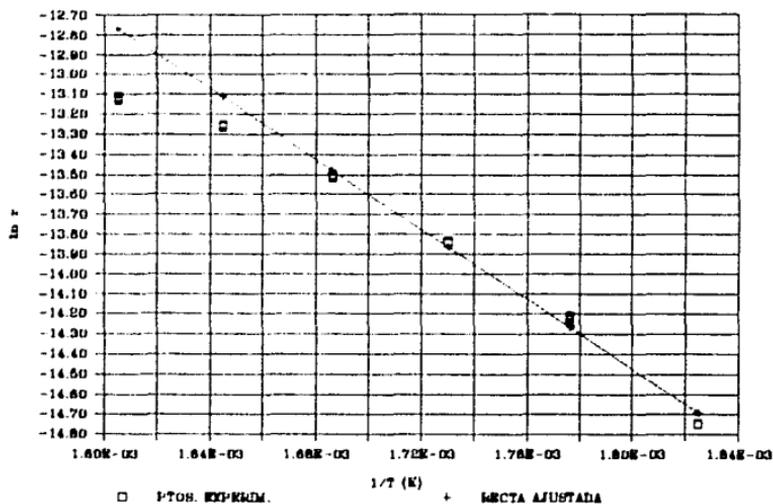


TABLA 2. CATALIZADOR T-NiW/AL₂O₃ 0.2%F

X	r	ln r	X	r	ln r
T = 275°C			T = 290°C		
0.03657	2.624 × 10 ⁻⁷	-15.153	0.05951	4.128 × 10 ⁻⁷	-14.700
0.03784	2.597 × 10 ⁻⁷	-15.163	0.05892	4.149 × 10 ⁻⁷	-14.695
			0.05916	4.162 × 10 ⁻⁷	-14.691
			0.05903	4.105 × 10 ⁻⁷	-14.705
T = 305°C			T = 320°C		
0.08935	6.236 × 10 ⁻⁷	-14.287	0.12882	9.019 × 10 ⁻⁷	-13.918
0.08806	6.127 × 10 ⁻⁷	-14.305	0.12564	8.735 × 10 ⁻⁷	-13.950
0.08833	6.125 × 10 ⁻⁷	-14.305	0.13136	8.896 × 10 ⁻⁷	-13.932
0.08786	6.081 × 10 ⁻⁷	-14.312	0.12937	9.022 × 10 ⁻⁷	-13.918
			0.13649	9.538 × 10 ⁻⁷	-13.862
			0.12894	9.030 × 10 ⁻⁷	-13.917
			0.13548	9.523 × 10 ⁻⁷	-13.864
T = 335°C			T = 350°C		
0.16426	1.139 × 10 ⁻⁶	-13.684	0.19274	1.348 × 10 ⁻⁶	-13.518
0.16513	1.138 × 10 ⁻⁶	-13.686	0.18918	1.323 × 10 ⁻⁶	-13.535
			0.18939	1.324 × 10 ⁻⁶	-13.534

En este caso se eliminan las dos temperaturas más altas. El resultado del análisis de los 17 puntos restantes es:

ANALISIS ESTADISTICO

pendiente de la recta = -8928.6
ordenada al origen = 1.1483
coeficiente de regresión = 0.9973

Los valores de la velocidad de reacción calculados con estos parámetros son:

T = 275°C	r = 2.6469 × 10 ⁻⁷
T = 290°C	r = 4.0857 × 10 ⁻⁷
T = 305°C	r = 6.1660 × 10 ⁻⁷
T = 320°C	r = 9.1139 × 10 ⁻⁷
T = 335°C	r = 1.3214 × 10 ⁻⁶
T = 350°C	r = 1.8819 × 10 ⁻⁶

Energía de activación: -17,857 cal/mol

FIGURA 2. CATALIZADOR T-NiW/AL₂O₃ 0,2%F

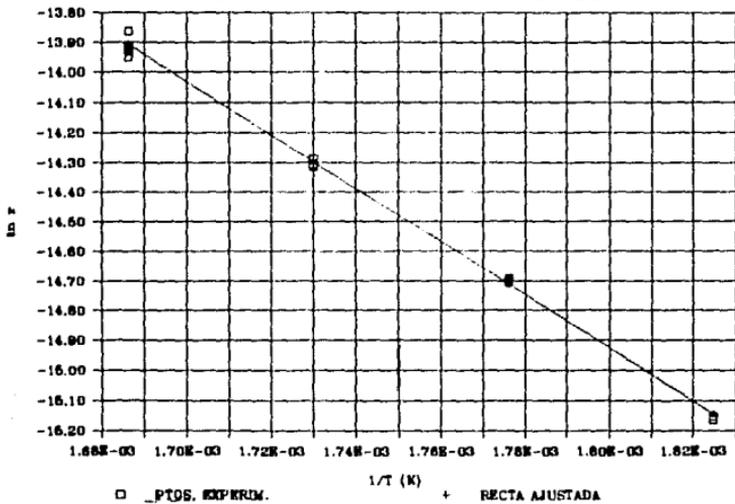
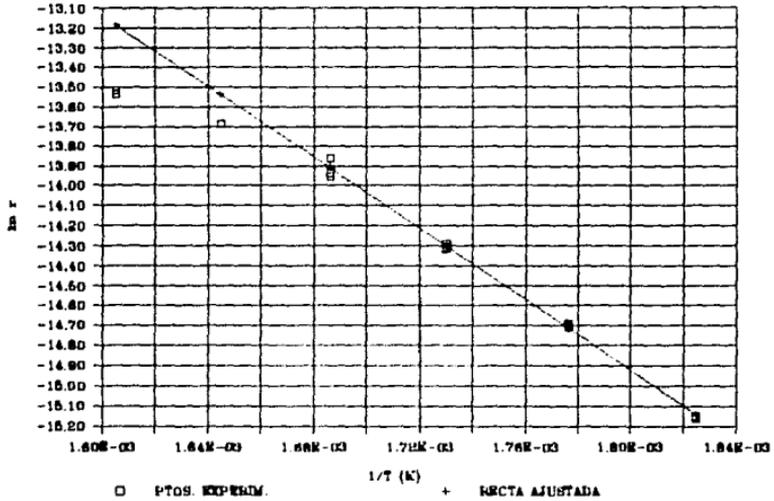


TABLA 3. CATALIZADOR T-NW/AL₂O₃, 0.8%F

X	r	ln r	X	r	ln r
	T = 275°C			T = 290°C	
0.04294	2.667 × 10 ⁻⁷	-15.136	0.07254	4.375 × 10 ⁻⁷	-14.642
0.04334	2.605 × 10 ⁻⁷	-15.160	0.07153	4.334 × 10 ⁻⁷	-14.651
0.04276	2.598 × 10 ⁻⁷	-15.163	0.07218	4.327 × 10 ⁻⁷	-14.653
	T = 305°C			T = 320°C	
0.11062	6.615 × 10 ⁻⁷	-14.228	0.15530	9.350 × 10 ⁻⁷	-13.882
0.11116	6.673 × 10 ⁻⁷	-14.220	0.15642	9.319 × 10 ⁻⁷	-13.886
0.11043	6.702 × 10 ⁻⁷	-14.215			

Tomando en cuenta todos los puntos, se obtiene el siguiente:

ANALISIS ESTADISTICO

pendiente de la recta = -9279.4
ordenada al origen = 1.8059
coeficiente de regresión = 0.9954

Los valores de la velocidad de reacción calculados con estos parámetros son:

T = 275°C	r = 2.6934 × 10 ⁻⁷
T = 290°C	r = 4.2290 × 10 ⁻⁷
T = 305°C	r = 6.4863 × 10 ⁻⁷
T = 320°C	r = 9.7356 × 10 ⁻⁷

Energía de activación: -18,558 cal/mol

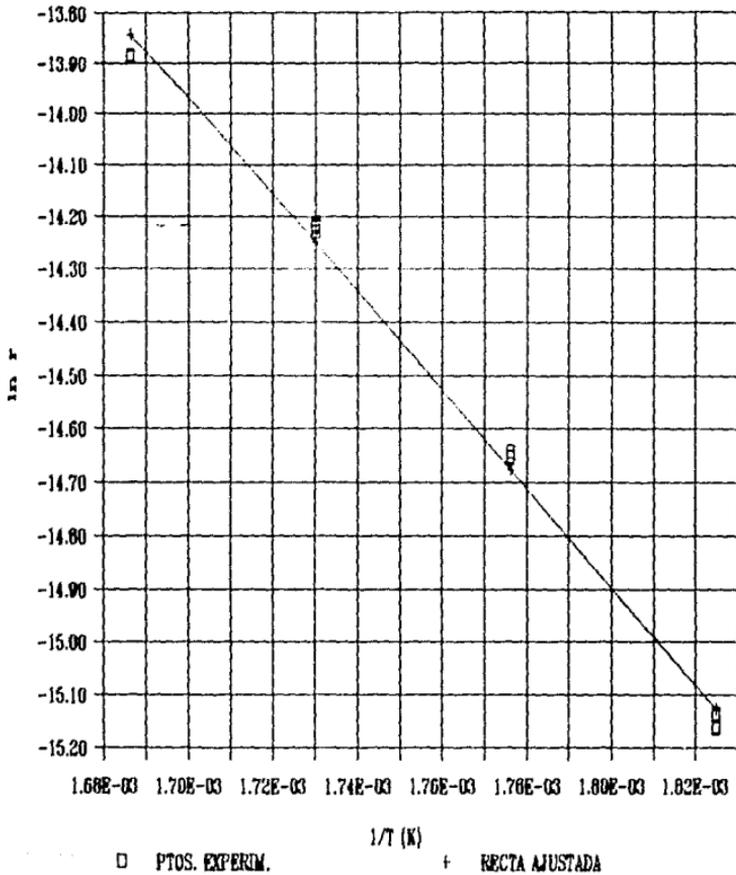
FIGURA 3. CATALIZADOR T-NiW/AL₂O₃ 0.8%F

TABLA 4. CATALIZADOR T-NiW/AL₂O₃ 15%F

X	r	ln r	X	r	ln r
	T = 275°C			T = 290°C	
0.08035	4.135 x 10 ⁻⁷	-14.698	0.12936	6.600 x 10 ⁻⁷	-14.230
0.07833	4.041 x 10 ⁻⁷	-14.721	0.13390	6.821 x 10 ⁻⁷	-14.198
0.07601	3.930 x 10 ⁻⁷	-14.749	0.12630	6.435 x 10 ⁻⁷	-14.256
0.07427	3.853 x 10 ⁻⁷	-14.769	0.12323	6.258 x 10 ⁻⁷	-14.284
0.07553	3.929 x 10 ⁻⁷	-14.749			
0.07272	3.802 x 10 ⁻⁷	-14.782			
0.07276	3.820 x 10 ⁻⁷	-14.777			
0.07550	3.951 x 10 ⁻⁷	-14.743			
	T = 305°C			T = 320°C	
0.18676	9.459 x 10 ⁻⁷	-13.871	0.24495	1.258 x 10 ⁻⁶	-13.585
0.18557	9.339 x 10 ⁻⁷	-13.883	0.24648	1.262 x 10 ⁻⁶	-13.582
0.18579	9.381 x 10 ⁻⁷	-13.879	0.24473	1.257 x 10 ⁻⁶	-13.586
	T = 335°C				
0.31441	1.607 x 10 ⁻⁶	-13.340			
0.31033	1.583 x 10 ⁻⁶	-13.355			
0.30742	1.565 x 10 ⁻⁶	-13.367			

En este caso se elimina la última temperatura. Analizando los 18 puntos restantes tenemos:

ANÁLISIS ESTADÍSTICO

pendiente de la recta = -8602.68
ordenada al origen = 0.9737
coeficiente de regresión = 0.9886

Los valores de la velocidad de reacción calculados con estos parámetros son:

T = 275°C	r = 4.0291 x 10 ⁻⁷
T = 290°C	r = 6.1215 x 10 ⁻⁷
T = 305°C	r = 9.1006 x 10 ⁻⁷
T = 320°C	r = 1.3261 x 10 ⁻⁶
T = 335°C	r = 1.8968 x 10 ⁻⁶

Energía de activación: -17,205 cal/mol

FIGURA 4 CATALIZADOR T-NiW/AL₂O₃ 15%F

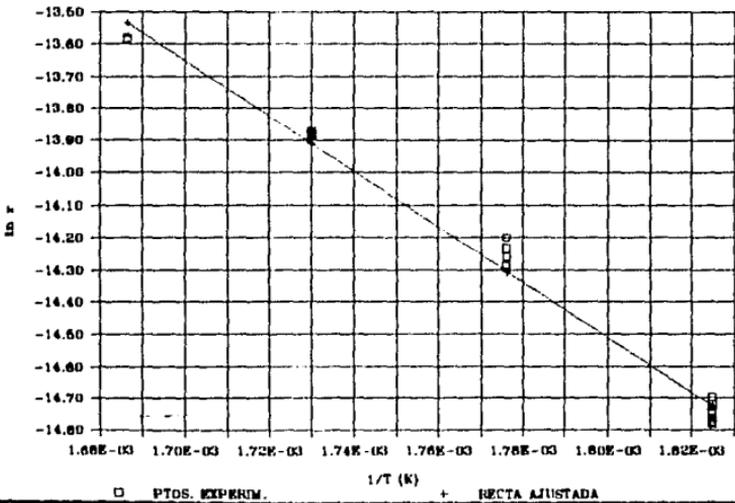
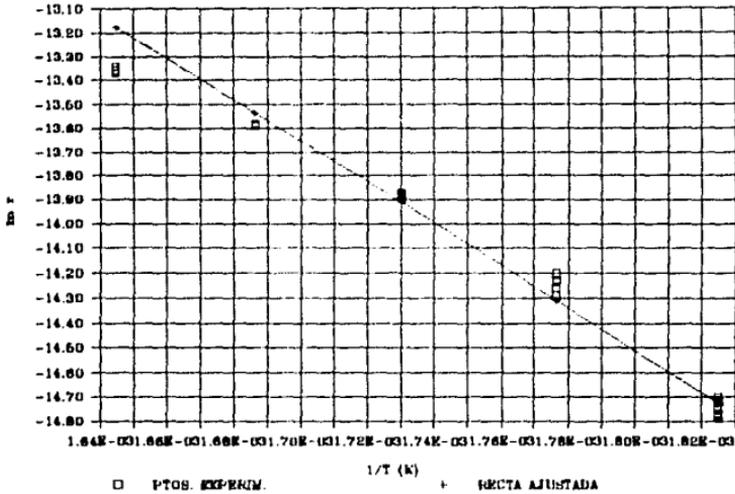


TABLA 5. CATALIZADOR T-NiW/AL₂O₃ 2.5%F

X	r	ln r	X	r	ln r
T = 295°C			T = 305°C		
0.15660	1.142 x 10 ^{-d}	-13.682	0.20227	1.461 x 10 ^{-d}	-13.436
0.15626	1.141 x 10 ^{-d}	-13.683	0.19824	1.414 x 10 ^{-d}	-14.468
0.15322	1.119 x 10 ^{-d}	-13.702	0.19769	1.409 x 10 ^{-d}	-14.472
T = 318.5°C			T = 334°C		
0.25038	1.816 x 10 ^{-d}	-13.218	0.31840	2.297 x 10 ^{-d}	-12.986
0.25631	1.849 x 10 ^{-d}	-13.200	0.31537	2.248 x 10 ^{-d}	-13.005
T = 350°C					
0.34866	2.604 x 10 ^{-d}	-12.858			
0.35551	2.620 x 10 ^{-d}	-12.852			
0.34859	2.569 x 10 ^{-d}	-12.871			

En este caso se eliminan las dos últimas temperaturas. El resultado de los 8 puntos restantes es:

ANALISIS ESTADISTICO

pendiente de la recta = -6876.62
ordenada al origen = -1.5752
coeficiente de regresión = 0.9925

Los valores de la velocidad de reacción calculados con estos parámetros son:

T = 295°C	r = 1.1429 x 10 ^{-d}
T = 305°C	r = 1.4092 x 10 ^{-d}
T = 318.5°C	r = 1.8488 x 10 ^{-d}
T = 334°C	r = 2.4878 x 10 ^{-d}
T = 350°C	r = 3.3279 x 10 ^{-d}

Energía de activación: -13,753 cal/mol

FIGURA 5. CATALIZADOR T-NiW/AL₂O₃ 25%F

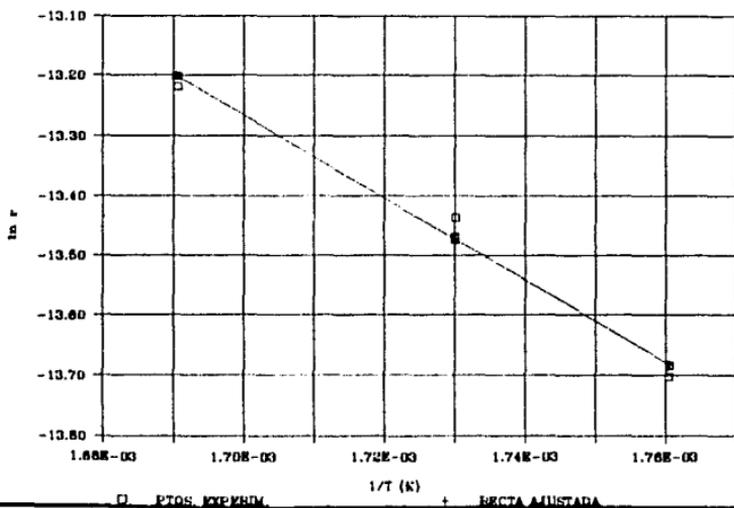
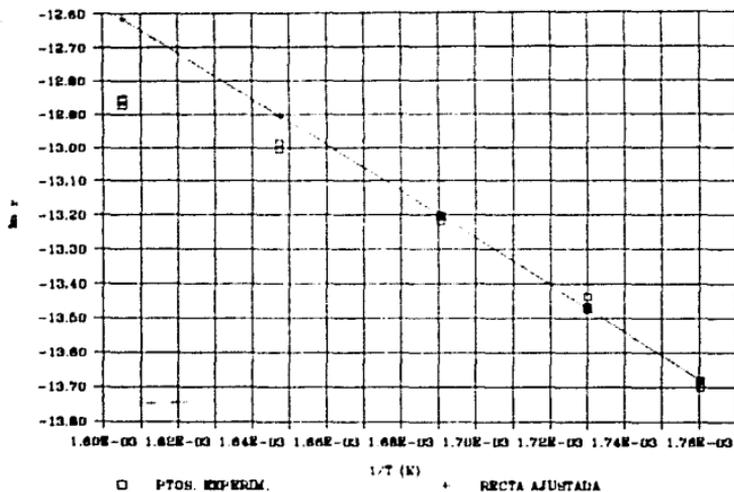


TABLA 6. CATALIZADOR T-NiW/TiO₂ 0%F

X	r	ln r	X	r	ln r
T = 272°C			T = 275°C		
0.09223	6.294 × 10 ⁻⁷	-14.278	0.10991	7.596 × 10 ⁻⁷	-14.090
0.09467	6.447 × 10 ⁻⁷	-14.254	0.11291	7.705 × 10 ⁻⁷	-14.076
0.09488	6.469 × 10 ⁻⁷	-14.251	0.11196	7.684 × 10 ⁻⁷	-14.078
			0.10855	7.378 × 10 ⁻⁷	-14.119
			0.10846	7.401 × 10 ⁻⁷	-14.116
			0.10789	7.414 × 10 ⁻⁷	-14.114
T = 280°C			T = 290°C		
0.11099	7.570 × 10 ⁻⁷	-14.093	0.16204	1.115 × 10 ⁻⁶	-13.706
0.11433	7.899 × 10 ⁻⁷	-14.051	0.16076	1.107 × 10 ⁻⁶	-13.713
0.11759	8.096 × 10 ⁻⁷	-14.026	0.15779	1.092 × 10 ⁻⁶	-13.726
0.11701	7.973 × 10 ⁻⁷	-14.042			
T = 301°C			T = 312.5°C		
0.20355	1.395 × 10 ⁻⁶	-13.482	0.25832	1.770 × 10 ⁻⁶	-13.244
0.20622	1.420 × 10 ⁻⁶	-13.464	0.25032	1.701 × 10 ⁻⁶	-13.284
0.20691	1.419 × 10 ⁻⁶	-13.465	0.25029	1.704 × 10 ⁻⁶	-13.282
			0.24835	1.685 × 10 ⁻⁶	-13.293
T = 325.5°C					
0.30220	2.056 × 10 ⁻⁶	-13.094			
0.29846	2.020 × 10 ⁻⁶	-13.112			
0.29577	2.009 × 10 ⁻⁶	-13.117			

En este caso se elimina sólo la temperatura más alta.

ANÁLISIS ESTADÍSTICO

pendiente de la recta = -7600.79
ordenada al origen = -0.2636
coeficiente de regresión = 0.9844

Los valores de la velocidad de reacción calculados son:

T = 272°C	r = 6.7399 × 10 ⁻⁷
T = 275°C	r = 7.2746 × 10 ⁻⁷
T = 280°C	r = 8.2466 × 10 ⁻⁷
T = 290°C	r = 1.0527 × 10 ⁻⁶
T = 301°C	r = 1.3635 × 10 ⁻⁶
T = 312.5°C	r = 1.7685 × 10 ⁻⁶
T = 325.5°C	r = 2.3446 × 10 ⁻⁶

Energía de activación: -15,201 cal/mol

FIGURA 6. CATALIZADOR T-NiW/TiO₂ 0%F

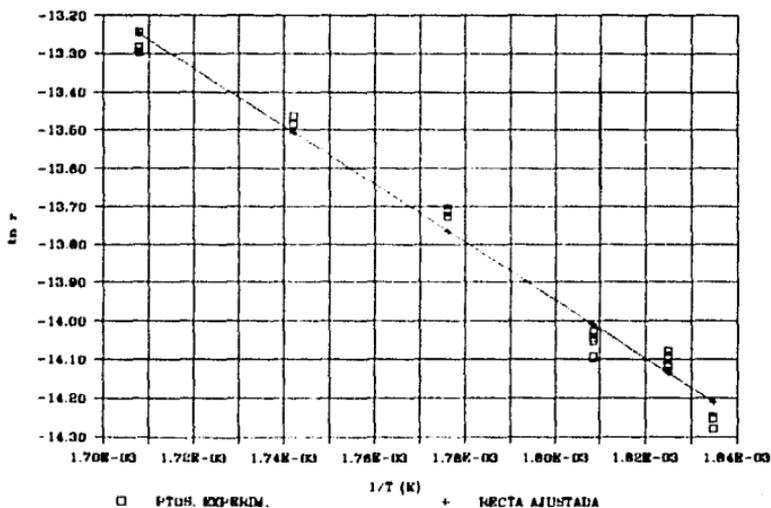
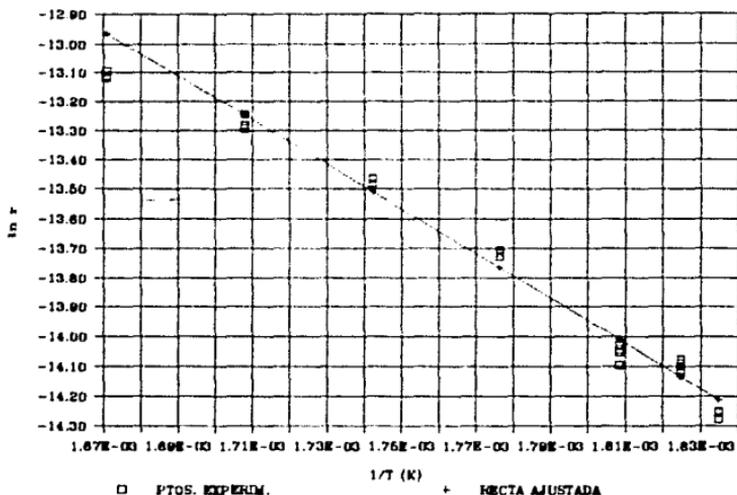


TABLA 7. CATALIZADOR T-NW/TiO₂ 0.2%

X	r	ln r	X	r	ln r
T = 279°C			T = 293.5°C		
0.09746	4.805 × 10 ⁻⁷	-14.548	0.15144	7.377 × 10 ⁻⁷	-14.119
0.09781	4.823 × 10 ⁻⁷	-14.544	0.15289	7.525 × 10 ⁻⁷	-14.099
0.09866	4.867 × 10 ⁻⁷	-14.535	0.15227	7.511 × 10 ⁻⁷	-14.101
T = 305.5°C			T = 318°C		
0.19642	9.654 × 10 ⁻⁷	-13.850	0.23808	1.162 × 10 ⁻⁶	-13.664
0.19458	9.570 × 10 ⁻⁷	-13.859	0.23655	1.160 × 10 ⁻⁶	-13.666
0.19487	9.611 × 10 ⁻⁷	-13.855	0.23447	1.150 × 10 ⁻⁶	-13.675
T = 332°C					
0.28294	1.387 × 10 ⁻⁶	-13.487			
0.27763	1.362 × 10 ⁻⁶	-13.506			
0.27699	1.349 × 10 ⁻⁶	-13.516			
0.27615	1.347 × 10 ⁻⁶	-13.517			
0.27210	1.324 × 10 ⁻⁶	-13.534			
0.26922	1.311 × 10 ⁻⁶	-13.544			
0.26887	1.309 × 10 ⁻⁶	-13.545			

En este caso se elimina la temperatura más alta. El resultado del análisis de los 12 puntos restantes es:

ANALISIS ESTADISTICO

pendiente de la recta = -7330
ordenada al origen = -1.22
coeficiente de regresión = 0.981

Los valores de la velocidad de reacción calculados con estos parámetros son:

T = 279°C	r = 5.0458 × 10 ⁻⁷
T = 293.5°C	r = 7.0883 × 10 ⁻⁷
T = 305.5°C	r = 9.2707 × 10 ⁻⁷
T = 318°C	r = 1.2120 × 10 ⁻⁶
T = 332°C	r = 1.6149 × 10 ⁻⁶

Energía de activación: -14,660 cal/mol

FIGURA 7. CATALIZADOR T-NiW/TiO₂ 0.2%F

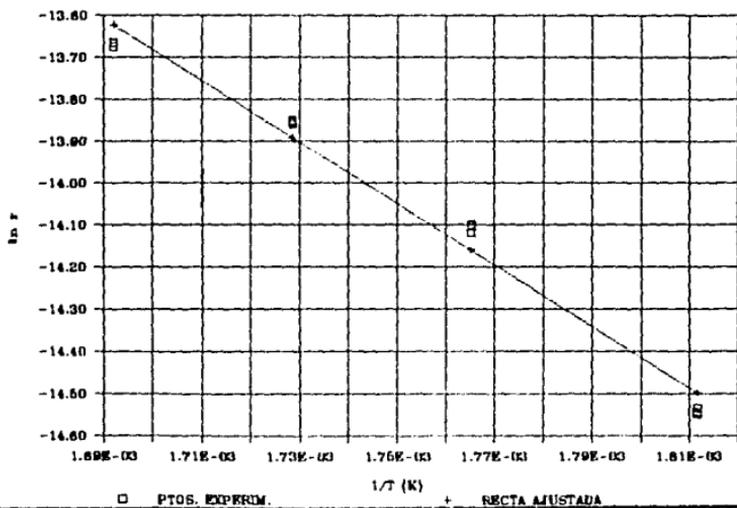
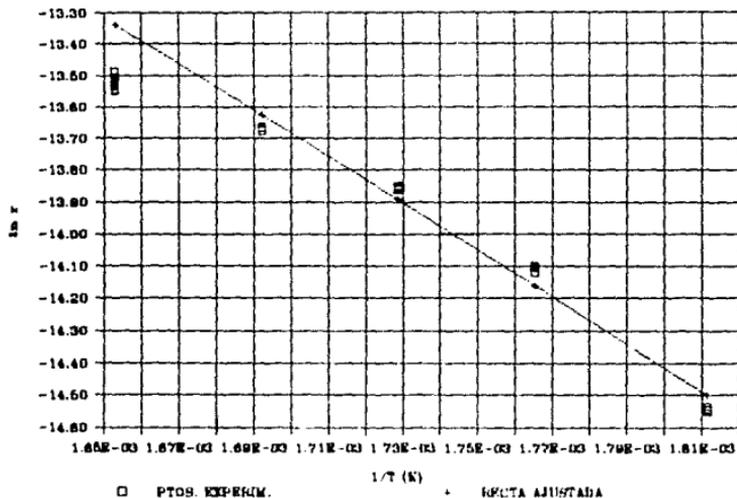


TABLA 8. CATALIZADOR T-NiW/TiO₂ 0.8%

X	r	ln r	X	r	ln r
T = 286°C			T = 293°C		
0.11280	7.282×10^{-7}	-14.132	0.14839	9.515×10^{-7}	-13.865
0.11149	7.159×10^{-7}	-14.149	0.14506	9.379×10^{-7}	-13.879
0.11348	7.343×10^{-7}	-14.124	0.14396	9.272×10^{-7}	-13.891
0.11144	7.162×10^{-7}	-14.149	0.14154	9.089×10^{-7}	-13.910
T = 305°C			T = 314°C		
0.19060	1.221×10^{-6}	-13.613	0.22428	1.433×10^{-6}	-13.455
0.18919	1.210×10^{-6}	-13.624	0.22574	1.439×10^{-6}	-13.451
0.19042	1.228×10^{-6}	-13.609	0.22676	1.441×10^{-6}	-13.449
0.18866	1.209×10^{-6}	-13.625			
T = 320°C			T = 322°C		
0.24371	1.543×10^{-6}	-13.381	0.25512	1.610×10^{-6}	-13.338
0.24266	1.533×10^{-6}	-13.388	0.25404	1.596×10^{-6}	-13.347
			0.25128	1.582×10^{-6}	-13.356
			0.25025	1.574×10^{-6}	-13.361
			0.25175	1.584×10^{-6}	-13.355

En este caso se eliminan las dos temperaturas más altas. El resultado del análisis de los 15 puntos restantes es:

ANÁLISIS ESTADÍSTICO

pendiente de la recta = -7974.42
ordenada al origen = 0.1617
coeficiente de regresión = 0.9828

Los valores de la velocidad de reacción calculados con estos parámetros son:

T = 286°C r = 7.4954×10^{-7}
T = 293°C r = 8.9417×10^{-7}
T = 305°C r = 1.1980×10^{-6}
T = 314°C r = 1.4802×10^{-6}
T = 320°C r = 1.6983×10^{-6}
T = 322°C r = 1.7768×10^{-6}

Energía de activación: -15,948 cal/mol

FIGURA 8. CATALIZADOR T-NW/TiO₂ 0.8%F

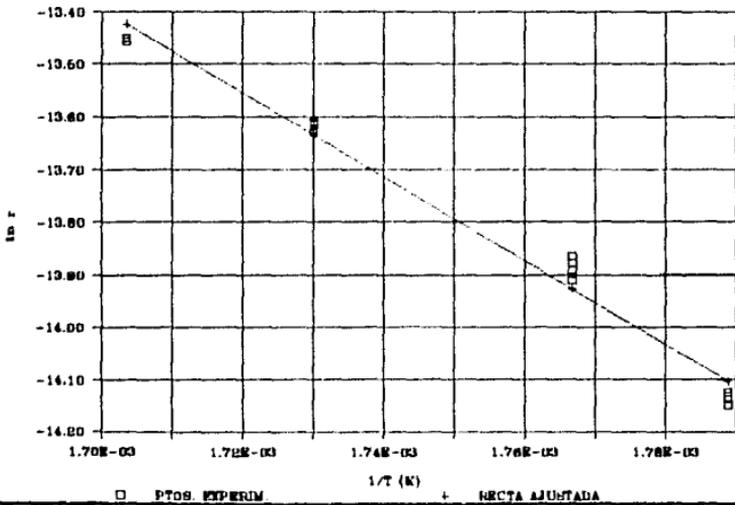
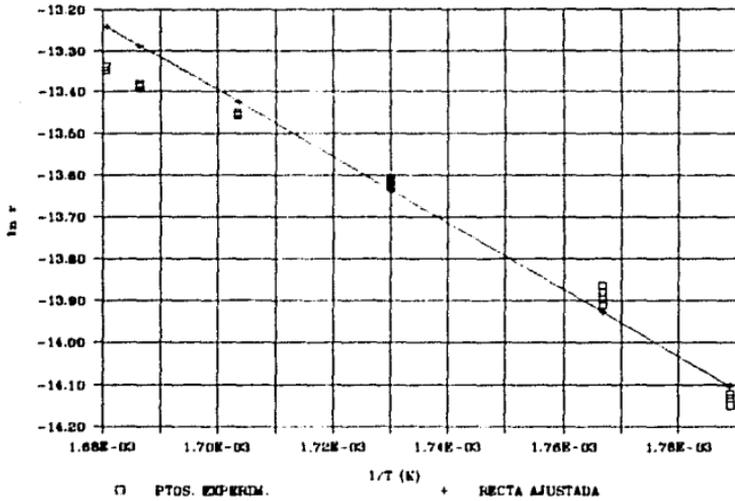


TABLA 9. CATALIZADOR T-NiW/TiO₂ 15%F

X	r	ln r	X	r	ln r
T = 286°C			T = 290.7°C		
0.10017	6.185 x 10 ⁻⁷	-14.295	0.11615	7.172 x 10 ⁻⁷	-14.147
0.10140	6.242 x 10 ⁻⁷	-14.286	0.11479	7.060 x 10 ⁻⁷	-14.163
0.09943	6.160 x 10 ⁻⁷	-14.300	0.11461	7.072 x 10 ⁻⁷	-14.161
T = 295.7°C			T = 306.2°C		
0.13174	8.083 x 10 ⁻⁷	-14.028	0.16791	1.023 x 10 ⁻⁶	-13.792
0.13122	8.042 x 10 ⁻⁷	-14.033	0.16895	1.019 x 10 ⁻⁶	-13.795
0.13284	8.156 x 10 ⁻⁷	-14.019	0.16975	1.030 x 10 ⁻⁶	-13.785
T = 314.7°C			T = 324°C		
0.19733	1.200 x 10 ⁻⁶	-13.633	0.23454	1.409 x 10 ⁻⁶	-13.472
0.19939	1.201 x 10 ⁻⁶	-13.631	0.23260	1.410 x 10 ⁻⁶	-13.471
0.19820	1.191 x 10 ⁻⁶	-13.640	0.23406	1.419 x 10 ⁻⁶	-13.465
			0.23284	1.412 x 10 ⁻⁶	-13.470

En este caso, analizando todos los puntos, tenemos como resultado:

ANALISIS ESTADISTICO

pendiente de la recta = -7117.66
ordenada al origen = -1531
coeficiente de regresión = 0.9948

Los valores de la velocidad de reacción calculados con estos parámetros son:

T = 286°C	r = 6.3854 x 10 ⁻⁷
T = 290.7°C	r = 7.0996 x 10 ⁻⁷
T = 295.7°C	r = 7.9331 x 10 ⁻⁷
T = 306.5°C	r = 9.9536 x 10 ⁻⁷
T = 314.7°C	r = 1.1890 x 10 ⁻⁶
T = 324°C	r = 1.4416 x 10 ⁻⁶

Energía de activación: -14,235 cal/mol

FIGURA 9. CATALIZADOR T-NiW/TiO₂ 15%F

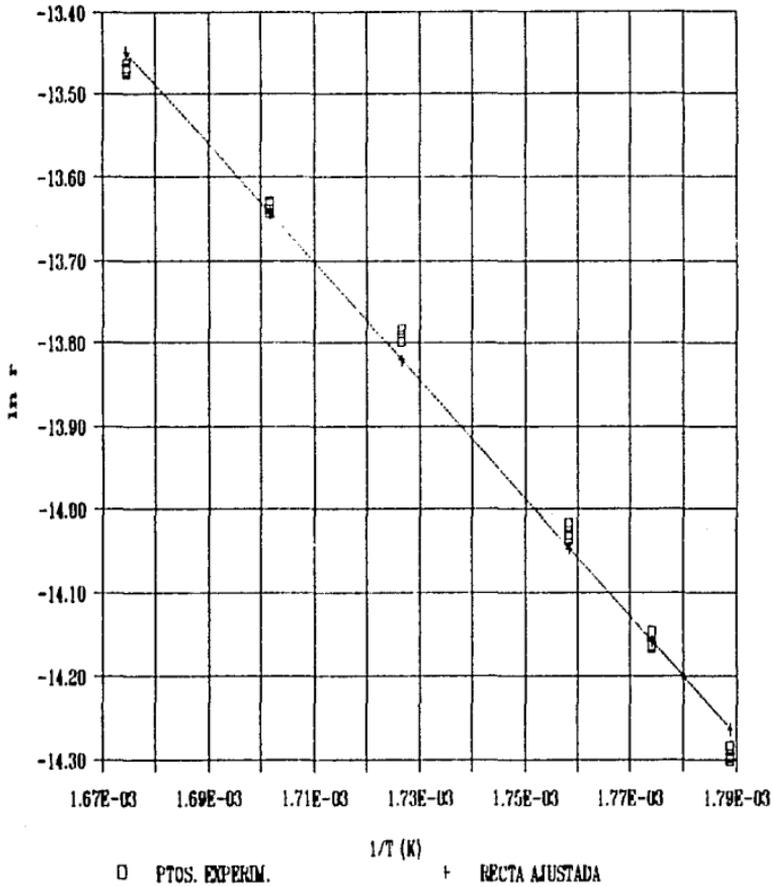


TABLA 10. CATALIZADOR T-NiW/TiO₂ 2.5%F

X	r	ln r	X	r	ln r
T = 278.7°C			T = 284°C		
0.08516	5.268 x 10 ⁻⁷	-14.456	0.10322	6.538 x 10 ⁻⁷	-14.240
0.08564	5.263 x 10 ⁻⁷	-14.457	0.10266	6.747 x 10 ⁻⁷	-14.209
0.08778	5.329 x 10 ⁻⁷	-14.444	0.10136	6.643 x 10 ⁻⁷	-14.224
0.08788	5.382 x 10 ⁻⁷	-14.434	0.10206	6.710 x 10 ⁻⁷	-14.214
0.08876	5.416 x 10 ⁻⁷	-14.428			
0.08988	5.502 x 10 ⁻⁷	-14.412			
T = 292.2°C			T = 301.7°C		
0.14303	8.678 x 10 ⁻⁷	-13.957	0.18600	1.137 x 10 ⁻⁶	-13.686
0.14275	8.679 x 10 ⁻⁷	-13.957	0.18163	1.113 x 10 ⁻⁶	-13.707
0.14274	8.716 x 10 ⁻⁷	-13.952	0.18413	1.122 x 10 ⁻⁶	-13.700
0.14251	8.611 x 10 ⁻⁷	-13.965	0.17974	1.103 x 10 ⁻⁶	-13.717
T = 314.5°C			T = 321°C		
0.23382	1.431 x 10 ⁻⁶	-13.456	0.26033	1.577 x 10 ⁻⁶	-13.359
0.23513	1.425 x 10 ⁻⁶	-13.461	0.26103	1.584 x 10 ⁻⁶	-13.355
0.23388	1.421 x 10 ⁻⁶	-13.464	0.25750	1.551 x 10 ⁻⁶	-13.376

Tomando en cuenta todos los puntos, el resultado del análisis es:

ANALISIS ESTADISTICO

pendiente de la recta = -8647.88
 ordenada al origen = 1.2693
 coeficiente de regresión = 0.9806

Los valores de la velocidad de reacción calculados con estos parámetros son:

T = 278.7°C	r = 5.5429 x 10 ⁻⁷
T = 284°C	r = 6.4344 x 10 ⁻⁷
T = 292.2°C	r = 8.0600 x 10 ⁻⁷
T = 301.7°C	r = 1.0380 x 10 ⁻⁶
T = 314.5°C	r = 1.4407 x 10 ⁻⁶
T = 321°C	r = 1.6925 x 10 ⁻⁶

Energía de activación: -17,295 cal/mol

FIGURA 10. CATALIZADOR T-NW/TiO₂ 2.5%F

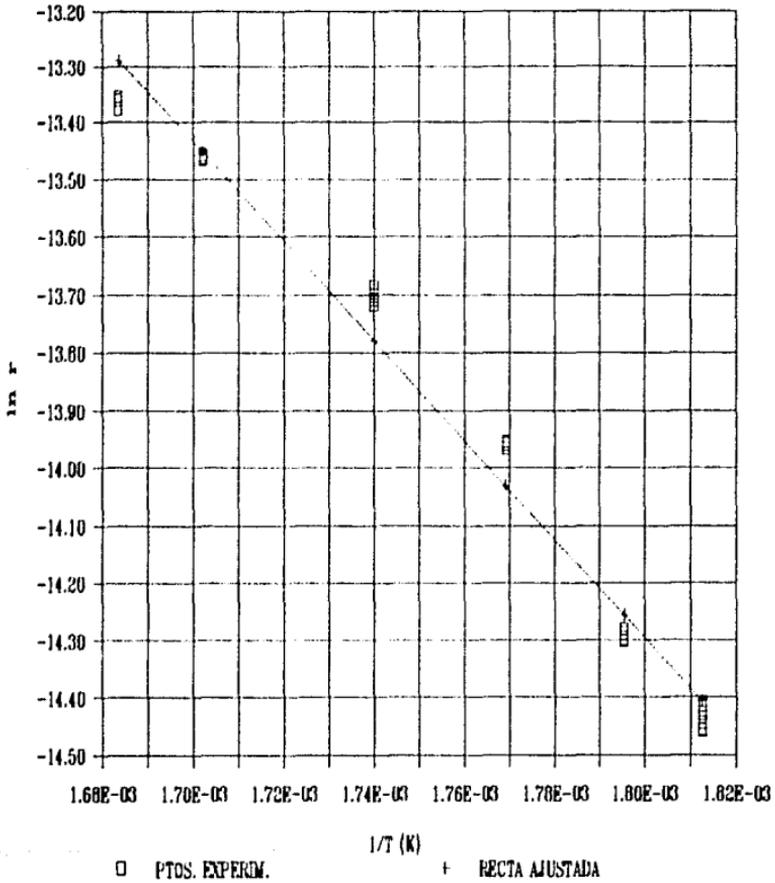


TABLA 11. CATALIZADOR COMERCIAL HR 354 PROTOCATALYSE

X	r	ln r	X	r	ln r
	T = 283°C			T = 292.5°C	
0.11211	7.988×10^{-7}	-14.040	0.14204	9.978×10^{-7}	-13.817
0.10996	7.815×10^{-7}	-14.062	0.14091	1.001×10^{-6}	-13.814
0.11014	7.778×10^{-7}	-14.066	0.14247	1.009×10^{-6}	-13.806
	T = 304.5°C			T = 319°C	
0.17160	1.253×10^{-6}	-13.589	0.21511	1.555×10^{-6}	-13.373
0.17291	1.267×10^{-6}	-13.578	0.21335	1.554×10^{-6}	-13.374
	T = 330.5°C			T = 319°C	
0.23872	1.746×10^{-6}	-13.257	0.21255	1.556×10^{-6}	-13.373
0.24238	1.776×10^{-6}	-13.241			
0.24331	1.792×10^{-6}	-13.232			

En este caso se eliminan las dos temperaturas más altas. El resultado del análisis de los 8 puntos restantes es:

ANÁLISIS ESTADÍSTICO

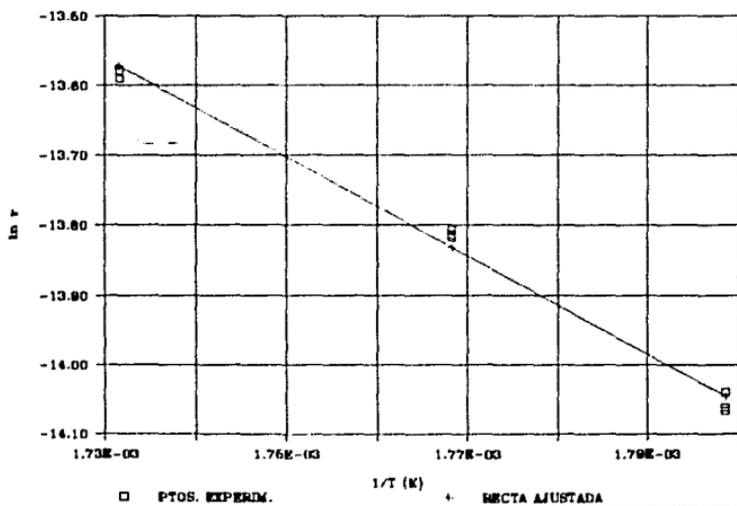
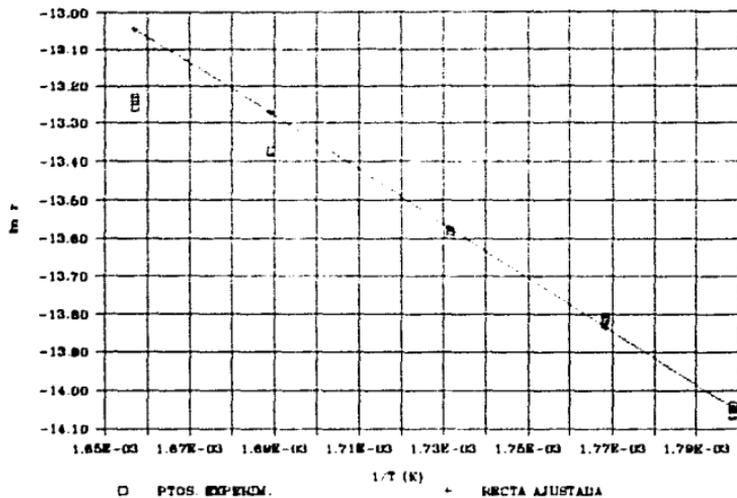
pendiente de la recta = -7085.43
ordenada al origen = -1.3022
coeficiente de regresión = 0.9916

Los valores de la velocidad de reacción calculados con estos parámetros son:

T = 283°C r = 7.9427×10^{-7}
T = 292.5°C r = 9.8388×10^{-7}
T = 304.5°C r = 1.2765×10^{-6}
T = 319°C r = 1.7239×10^{-6}
T = 330.5°C r = 2.1656×10^{-6}

Energía de activación: -14,170 cal/mol

FIGURA 11. CATALIZADOR COMERCIAL HR 354 PROTOCATALYSE



En la siguiente tabla y gráfica se resumen los resultados de todos los catalizadores soportados sobre alúmina, para poder compararlos entre sí. Enseguida se hace lo mismo con los catalizadores soportados sobre titanía.

En las Figuras 14 y 15 se grafica la actividad de los catalizadores contra el contenido de fluor a la temperatura de 305°C para alúmina y titanía, respectivamente. En estas gráficas puede observarse el comportamiento de la actividad contra el contenido de fluor para una misma serie. La Figura 16 representa la actividad contra el contenido de fluor, pero esta vez por nm^2 .

TABLA 12 ACTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES T-NW/ AL_2O_3 - F

$\frac{r}{C}$	%F					
	0	0.2	0.8	15	25	COM
	$\frac{r}{\ln r}$					
275	4.155E-7 -14.693	2.646E-7 -15.144	2.693E-7 -15.127	4.029E-7 -14.724	7.346E-7 -14.123	6.594E-7 -14.231
285	5.536E-7 -14.406	3.544E-7 -14.952	3.648E-7 -14.823	5.338E-7 -14.443	9.199E-7 -13.898	8.313E-7 -14.000
295	7.303E-7 -14.129	4.697E-7 -14.571	4.889E-7 -14.531	7.002E-7 -14.171	1.142E-6 -13.682	1.039E-6 -13.776
305	9.541E-7 -13.862	6.166E-7 -14.299	6.486E-7 -14.248	9.100E-7 -13.909	1.409E-6 -13.472	1.290E-6 -13.560
315	1.235E-6 -13.604	8.018E-7 -14.036	8.522E-7 -13.975	1.172E-6 -13.656	1.725E-6 -13.270	1.589E-6 -13.352
325	1.585E-6 -13.354	1.033E-6 -13.782	1.109E-6 -13.711	1.497E-6 -13.412	2.097E-6 -13.074	1.943E-6 -13.150

FIGURA 12 CATALIZADORES T-NiW/AL₂O₃ - F

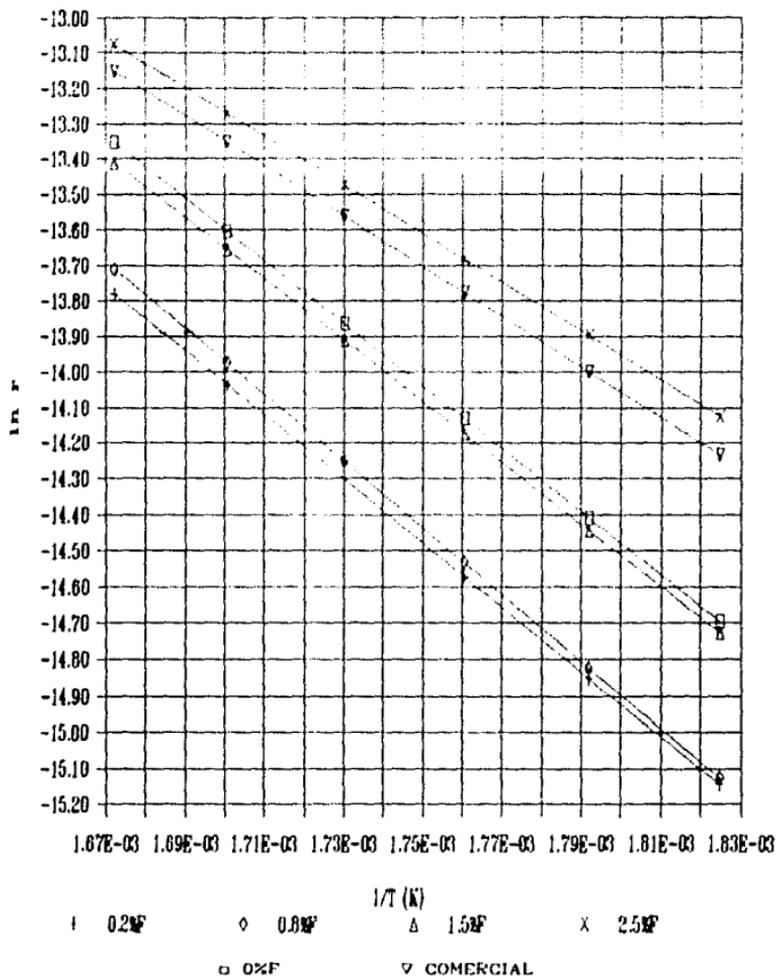


TABLA 13. ACTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES T-NiW/TiO₂ - F

°T °C	%F					
	0	0.2	0.8	1.5	2.5	COM
	r ln r					
275	7.274E-7 -14.133	4.579E-7 -14.596	5.629E-7 -14.390	4.944E-7 -14.519	4.986E-7 -14.511	6.594E-7 -14.231
285	9.327E-7 -13.885	5.820E-7 -14.356	7.306E-7 -14.129	6.240E-7 -14.287	6.616E-7 -14.228	8.313E-7 -14.000
295	1.185E-6 -13.645	7.334E-7 -14.125	9.396E-7 -13.877	7.811E-7 -14.062	8.691E-7 -13.955	1.039E-6 -13.776
305	1.494E-6 -13.413	9.169E-7 -13.902	1.198E-6 -13.634	9.702E-7 -13.845	1.131E-6 -13.692	1.290E-6 -13.560
315	1.868E-6 -13.190	1.137E-6 -13.478	1.514E-6 -13.400	1.196E-6 -13.636	1.458E-6 -13.437	1.589E-6 -13.352
325	2.319E-6 -12.974	1.401E-6 -13.478	1.900E-6 -13.173	1.464E-6 -13.433	1.865E-6 -13.192	1.943E-6 -13.150

FIGURA 13. CATALIZADORES DE T-NiW/TiO₂ - F

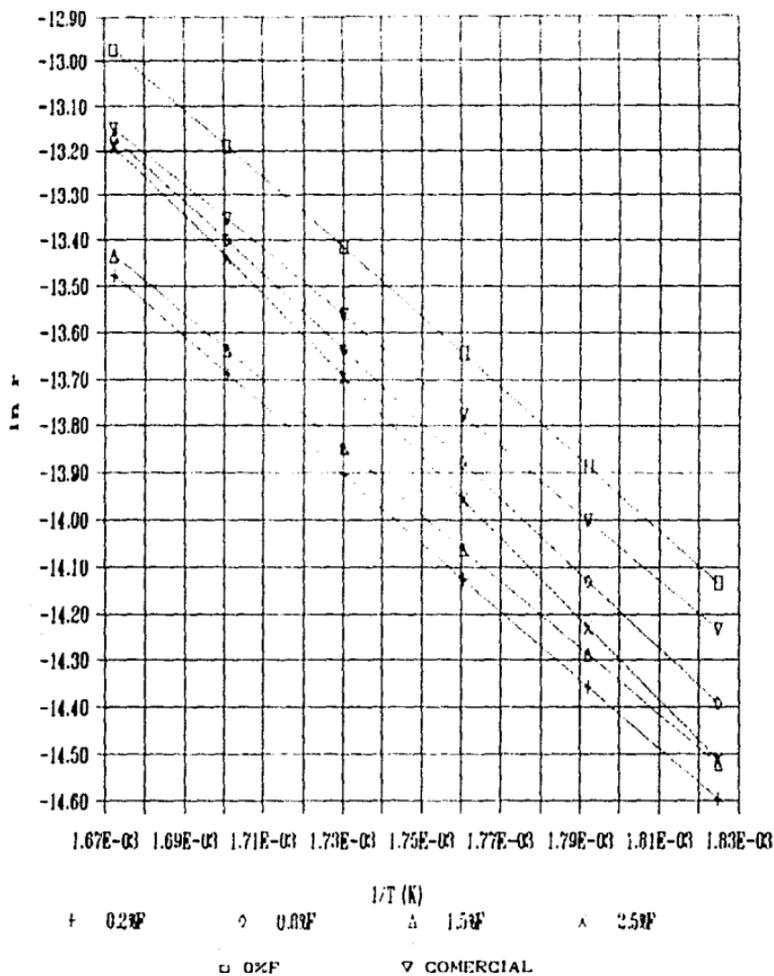


FIGURA 14. CATALIZADORES DE T-NiW/Al₂O₃- F A 305°C

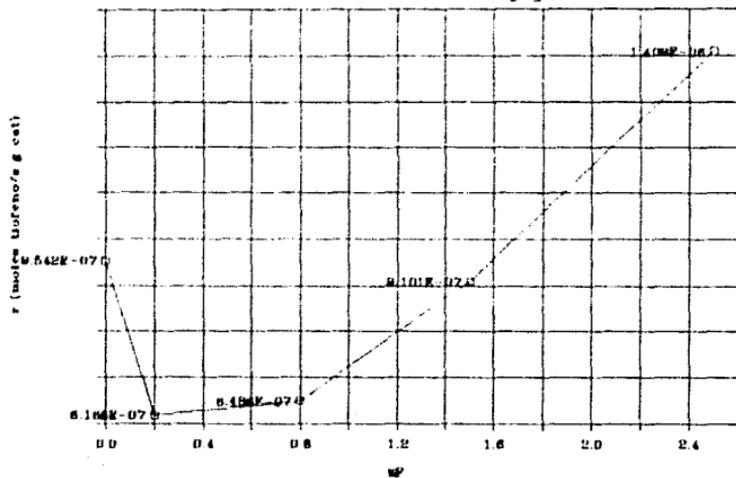


FIGURA 15. CATALIZADORES T-NiW/TiO₂- F A 305°C

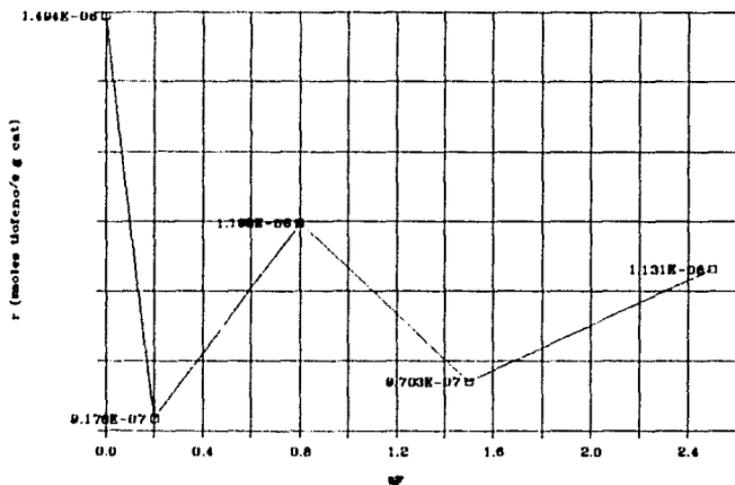
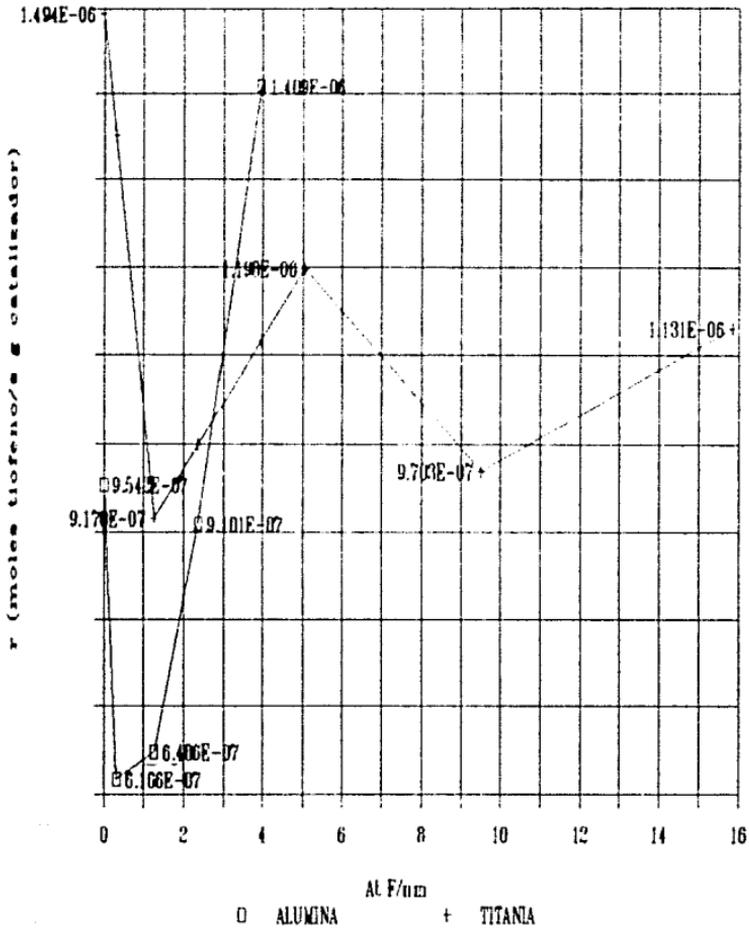


FIG 16. CATALIZADORES NiW SOBRE SOPORTES MODIFICADOS CON FLUOR
(TEMPERATURA: 305°C)



CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES

Primeramente se determinó el área de los soportes, para poder determinar el efecto que sobre esta tiene la preparación de los catalizadores. El área de la titania es de $52.23 \text{ m}^2/\text{g}$ y de la alumina es $177.23 \text{ m}^2/\text{g}$. En la tabla que sigue se encuentran los datos de Área de cada uno de los catalizadores. En las gráficas se comparan estas áreas con la del catalizador sin fluor.

TABLA 14. AREAS SUPERFICIALES DE LOS CATALIZADORES

%F	CAT. T-NiW/ Al_2O_3 m^2/g	CAT. T-NiW/ TiO_2 m^2/g
0	68.13	24.13
0.2	76.55	24.91
0.8	63.91	20.59
1.5	61.18	19.39
2.5	56.18	19.13

Estos resultados de área nos permiten expresar la velocidad de reacción en moles de tolueno/s m^2 . La gráfica con estos resultados se encuentra en la Figura 19.

FIGURA 17. CATALIZADORES EN ALUMINA

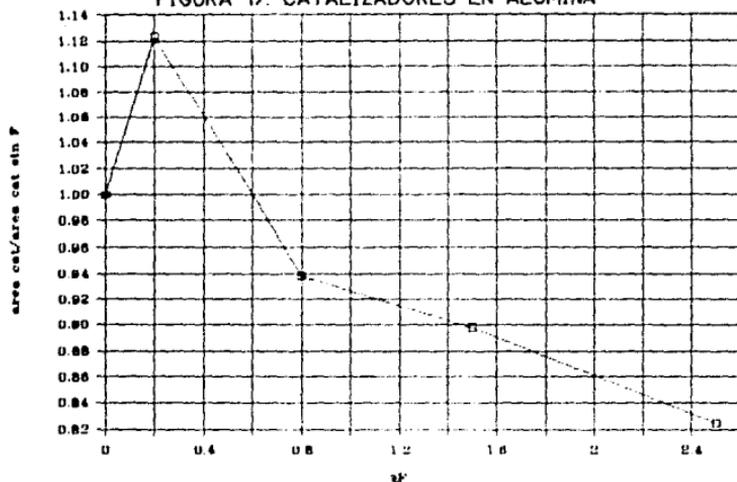


FIGURA 18. CATALIZADORES EN TITANIA

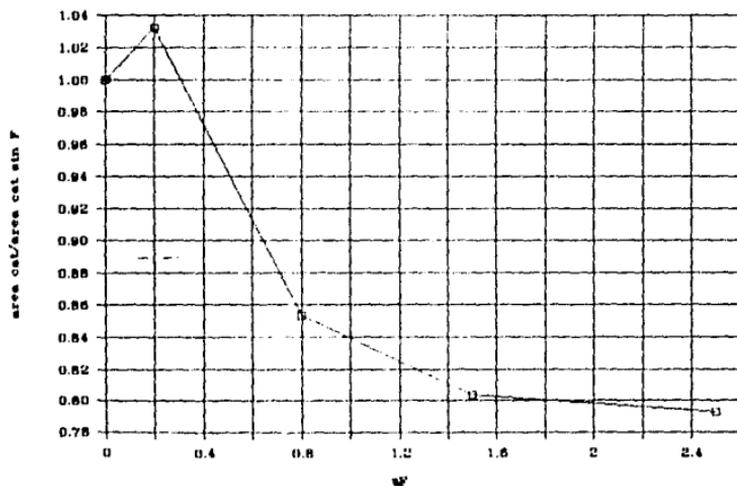
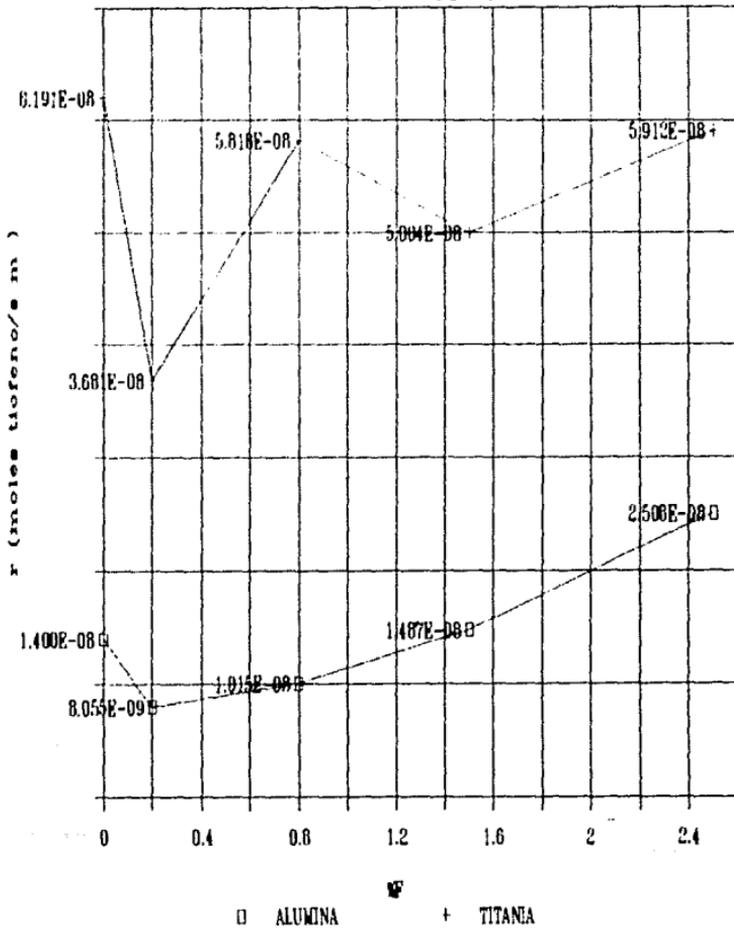


FIG 19. CATALIZADORES NW SOBRE SOPORTES MODIFICADOS CON FLUOR
(TEMPERATURA: 305°C)



DISCUSION DE RESULTADOS

DISCUSION DE RESULTADOS

Las figuras de la página 55 del capítulo de RESULTADOS presentan la actividad catalítica de ambas series de catalizadores (T-NiW/Al₂O₃ y T-NiW/TiO₂) contra el contenido de fluor a la misma temperatura.

Para el caso de los catalizadores soportados sobre alúmina se encuentra que la incorporación de pequeñas cantidades de fluor al soporte produce inicialmente una baja en la actividad catalítica. El incorporar mayores contenidos de fluor ocasiona un incremento en la misma, llegando a sobrepasar la actividad del catalizador sin modificar a partir de un contenido de 15% F.

En la serie preparada sobre titania el adicionar fluor ocasiona inicialmente un decremento en la actividad catalítica hasta contenidos de fluor de 0.2%. A partir de esa concentración la actividad se incrementa a valores similares a la del catalizador sin modificar.

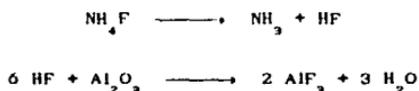
Para poder explicar estos resultados es necesario analizar detenidamente lo que ocurre en cada una de las etapas de preparación de los catalizadores. Ahora bien, las explicaciones que se darán respecto a los cambios de actividad que presentan estos catalizadores deberán corroborarse por otros métodos fuera del alcance y objetivos del presente trabajo, por lo que la discusión tiene por el momento un carácter meramente especulativo.

Fuentes¹ ha reportado que a concentraciones menores al 1% de halógeno (cloro) se lleva a cabo un proceso de sustitución de los grupos hidroxilo presentes en la superficie de la alúmina por el

¹S. Fuentes, A. Cruces, F. Madera, M. Rosas, *Tecnol. Ciencia Ed. (JMIQ)*, 4 (1) (1989) 21

halógeno. A concentraciones más altas, se presenta una disolución de esta superficie. Este proceso ya ha sido postulado previamente para el caso de catalizadores de TiO_2-F y $Al_2O_3-P^{2}$.

A altas concentraciones de fluor existe la posibilidad de formación de AlF_3 a la temperatura de calcinación por ataque de la superficie de la alumina al reaccionar con el HF de acuerdo al siguiente esquema de reacción:



Debido a este ataque se obtendría AlF_3 segregado y se dejarían al descubierto nuevas capas de Al_2O_3 sobre las que puede adsorberse nuevamente WS_2 , incrementándose de esta manera la dispersión y por lo tanto la actividad.

Los resultados de actividad sugieren que existen dos procesos que llevan a un arreglo diferente de las fases activas:

● La disminución en la actividad a bajas concentraciones de fluor puede ser debida al aglomeramiento de las especies WS_2 , ya que los OH^- superficiales se intercambian por F^- y esta presencia en la superficie ocasiona un rechazo a la adsorción del precursor dando como resultado una mala dispersión del mismo.

● A altas concentraciones se produce un fenómeno de ataque de la superficie del soporte, proceso que consume el fluor a la vez que deja al descubierto una superficie reconstituida del soporte original. En esta superficie reconstituida la adsorción del precursor puede llevarse a cabo mejor que en la alumina sin

²R. López Cordero, F.J. Gil Llambias, J.M. Palacios, J.L.G. Fierro, A. López Agudo, *Applied Cat.*, 56 (1989) 197-206

modificar. Resultados similares se han encontrado en los catalizadores tratados con ácido fosfórico y clorhídrico.

Ahora bien, al parecer la incorporación de altas concentraciones de flúor a la titanía da como resultado una superficie reconstituida con características similares a las del soporte sin modificar. Es por ello que las actividades de los catalizadores con un mayor contenido de flúor sólo alcanzan valores cercanos a la actividad del catalizador no modificado.

El análisis del comportamiento de los precursores durante el proceso de impregnación se ve complicado por el hecho de una posible formación de un complejo de Ni y W previo a la impregnación del soporte.

Para poder comparar de una manera más adecuada el comportamiento de Al_2O_3 y TiO_2 los resultados mostrados en las figuras mencionadas (14 y 15) se graficaron (Figura 16) como actividad catalítica vs concentración superficial de flúor (átomos de F/nm^2). La gráfica se encuentra en la página 56 del capítulo de RESULTADOS.

En esta figura se ve que el comportamiento en ambas series es similar a bajas concentraciones superficiales de flúor, es decir, menores a 15 átomos de F/nm^2 . En este rango la actividad catalítica en ambas series disminuye. A partir de ese valor, la actividad aumenta en ambas series, pero en el caso de los catalizadores soportados sobre titanía esta tiende a hacerse independiente del contenido de flúor para valores por encima de 5 átomos de F/nm^2 .

En las páginas 57 y 58 del capítulo de RESULTADOS se encuentran las tablas y gráficas de área de los catalizadores sin sulfurar. De las tablas podemos observar que el área de los catalizadores es mucho menor al área de los soportes solos. En las gráficas están representadas las áreas relativas con respecto al

catalizador sin modificar y en ellas se puede observar un máximo para los catalizadores con 0.2% F.

El área superficial disminuye para los contenidos mayores de flúor, mostrando así el ataque postulado a la superficie. En el caso de la titanía, a altas concentraciones de flúor el área superficial se estabiliza en valores de área relativa alrededor a 0.8, mientras que en el caso de la alumina el área disminuye linealmente de 0.8 a 2.5% F.

Resulta interesante observar que mientras la actividad catalítica de los catalizadores soportados sobre titanía se estabiliza a altos contenidos de flúor, la actividad de los catalizadores soportados sobre alumina, donde las concentraciones superficiales de flúor son menores, no muestra tendencia a estabilizarse. Este comportamiento es congruente con las variaciones de área superficial y con la idea de un ataque a la superficie del soporte, dando como resultado una superficie reconstituida donde la dispersión del precursor es mejor.

Finalmente, se puede agregar que la actividad de los mejores catalizadores preparados es, en el caso de los catalizadores soportados sobre alumina (2.5% F), de 1.1 veces la actividad del catalizador comercial (HR-354 Protocatalyse) y para el catalizador soportado en titanía (0% F), de 1.16 veces.

CONCLUSIONES

●El uso de la tiosal permitió obtener las fases activas sulfuradas sin el uso de condiciones drásticas de calcinación como es el caso de los catalizadores tradicionales preparados a partir de óxidos.

●Se logró mediante el uso de tiosales obtener catalizadores más activos que el HR-354 Protocatalyse.

●Las curvas de actividad catalítica indican que la incorporación de fluor a la superficie promueve varios procesos de tendencia distinta en la dispersión de la fase activa NiWS.

●Una posible explicación de la actividad catalítica se da en función de la mayor o menor dispersión de la fase activa inducida por la incorporación de F^- a la superficie de los soportes durante los procesos de adsorción de los precursores.

APENDICE

I. MEDICION DE AREAS

La ecuación de BET que describe la adsorción física de un gas sobre una superficie sólida es:

$$\frac{P/P_o}{V(1-(P/P_o))} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_o}$$

en donde:

- V, volumen de gas adsorbido a la presión P a condiciones estándar de presión y temperatura
- P_o, presión de saturación, que es la presión de vapor del gas licuado a la temperatura de adsorción
- V_m, volumen del gas a condiciones estándar requerido para formar una capa monomolecular adsorbida
- C, constante relacionada con la energía de adsorción

El área superficial de la muestra en donde está adsorbida la monocapa de nitrógeno a condiciones estándar está dada por:

$$S = \frac{V_m A N}{M}$$

en donde:

- A, número de Avogadro (número de moléculas de gas en una mol a condiciones estándar)
- M, volumen molar del gas
- N, área de cada molécula de gas adsorbida

La constante C de la ecuación de BET es normalmente un número muy grande, es decir, mucho mayor que 1. Por lo tanto, la ecuación se reduce a:

$$\frac{P/P_o}{V(1-(P/P_o))} = \frac{1}{V_m} \left[\frac{1}{C} + \frac{P}{P_o} \right]$$

Ahora, si P/P_0 es mucho mayor que $1/C$, la ecuación se puede reorganizar:

$$\frac{P/P_0}{V(1-(P/P_0))} = \frac{1}{V_m} \cdot \frac{P}{P_0}$$

que se puede expresar:

$$V_m = V(1 - P/P_0)$$

Otra manera de llegar al mismo resultado es considerar que el término $1/V_m C$ de la ecuación de BET es pequeño. Al despreciarlo, la pendiente cambia sólo una pequeña cantidad, y por lo tanto el área superficial de la muestra se modifica muy poco. La ecuación se puede reorganizar haciendo esta consideración y finalmente obtenemos el resultado escrito anteriormente.

Sustituyendo este resultado en la ecuación de área:

$$S = \frac{V A N (1 - P/P_0)}{M}$$

A partir de esta ecuación se determina fácilmente el área superficial de la muestra una vez que se mide el volumen de gas adsorbido (o desorbido, que debe ser igual) y se incorporan los valores adecuados a los otros términos de la ecuación.

En el laboratorio se adsorbió nitrógeno de una mezcla 30% en mol de N_2/He , utilizando un baño de nitrógeno líquido. El volumen de N_2 gas con el que se calibró el equipo se inyectó a temperatura ambiente y a la presión de la Cd. de México, por lo que debe multiplicarse por las relaciones $273.2/T_{amb}$ (K) y P (mm Hg)/760 para convertirlo a las condiciones estándar.

El número de Avogadro A es 6.023×10^{23} moléculas/g mol. El volumen molar M de un gas a las condiciones estandar es de $22.414 \text{ cm}^3/\text{g mol}$. El valor aceptado actualmente para el área N de una superficie sólida ocupada por una molécula de nitrógeno adsorbida es $16.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ (16.2 \AA^2).

P es 0.3 veces la presión atmosférica en mm Hg, ya que la mezcla de gases tiene 30% de nitrógeno y la adsorción toma lugar a presión atmosférica. P_0 , la presión de saturación del nitrógeno líquido, que es un poco mayor que la atmosférica debido a la circulación térmica inducida, oxígeno disuelto y otros factores. Con nitrógeno relativamente puro y fresco, la presión de saturación es 15 mm Hg mayor que la presión atmosférica.

Con estos valores, la ecuación de superficie toma la siguiente forma:

$$S = V \cdot \frac{273.2}{T_{\text{amb}}} \cdot \frac{P_{\text{atm}}}{760} \cdot K \cdot \left[1 - \frac{0.3 \cdot P_{\text{atm}}}{P_{\text{sat}}} \right]$$

en donde
$$K = \frac{6.023 \times 10^{23} \times 16.2 \times 10^{-20}}{22.414 \times 10^3} = 4.3531$$

Para calibrar el equipo se inyectó 1 cm^3 de nitrógeno a una temperatura que en promedio fue de 20°C y a una presión de 586 mm de Hg. Sustituyendo estos valores en la ecuación tenemos:

$$S = 1 \cdot \frac{273.2}{293.2} \cdot \frac{586}{760} \cdot 4.3531 \cdot \left[1 - \frac{0.3 \cdot 586}{601} \right] = 2.2126$$

II. TABLAS DE RESULTADOS

CATALIZADOR T-NiW/AL₂O₃ 0%F

Masa de catalizador: 100 mg

Hora de inicio de la corrida: 10:45

Temperaturas: 275°C, 290°C, 305°C, 320°C, 335°C, 350°C, 290°C

HORA	t (min)	FLUJO ml/min	AREA PRODUCTOS	% AREA	AREA REACTIVO	% AREA	AREA TOTAL
11:00	1	20.00	464,562	0.28	4,921,922	91.72	5,386,484
11:05	4.0	20.00	135,333	0.26	4,895,777	91.49	5,031,110
11:58	7.0	20.00	43,111	0.05	4,997,655	91.03	5,040,766
12:15	10.0	20.00	131,842	0.08	4,943,549	91.15	5,075,391
12:30	13.0	20.00	464,244	0.21	5,010,312	91.29	5,474,556
12:50	18.0	20.00	432,275	0.30	4,864,251	91.00	5,296,526
13:07	14.0	20.00	431,337	0.05	4,941,753	91.05	5,373,090
13:40	18.5	20.00	433,010	0.05	4,981,670	91.05	5,414,680
13:55	18.0	20.00	2,56,624	13.11	4,091,259	86.88	5,657,883
14:05	20.0	19.94	759,337	13.80	4,019,792	86.46	5,779,129
14:12	20.0	20.00	754,318	13.45	4,722,163	86.55	5,476,481
14:41	32.0	19.95	1,104,908	19.57	4,559,057	80.43	5,664,965
14:49	24.0	19.95	1,082,317	19.83	4,373,122	80.17	5,455,439
14:57	25.2	20.11	1,093,350	19.63	4,476,265	80.37	5,569,615
15:07	26.2	20.00	1,605,841	28.25	4,077,636	71.75	5,683,477
15:14	26.9	20.00	1,550,530	27.23	4,143,549	71.27	5,694,079
15:24	27.9	20.00	1,543,241	27.10	4,151,362	71.90	5,694,603
15:31	28.6	20.00	1,539,794	26.80	4,202,606	71.20	5,742,400
15:39	29.4	20.00	1,513,054	27.44	3,997,705	72.56	5,509,759
16:09	32.4	20.00	1,990,960	35.10	3,680,812	64.90	5,671,772
16:16	33.1	20.00	1,941,074	35.05	3,595,539	64.95	5,536,613
16:22	33.7	20.00	1,950,650	34.96	3,644,416	65.14	5,595,064
16:39	35.4	20.00	2,242,799	39.57	3,425,080	60.43	5,667,879
16:45	36.0	20.00	2,289,991	40.20	3,408,317	59.80	5,698,308
16:51	36.6	20.00	2,279,404	39.90	3,420,057	60.10	5,700,461
16:59	37.4	20.00	2,079,719	39.63	3,171,351	60.37	5,251,070
17:07	40.2	20.00	757,620	13.45	4,023,049	86.55	5,780,669
17:12	40.7	20.00	755,126	13.43	4,064,212	86.57	5,819,338

CATALIZADOR T-NiW/AL₂O₃ 0.2%

Masa de catalizador: 105.7 mg

Hora de inicio de la corrida: 14:34

Temperaturas: 275°C, 290°C, 305°C, 320°C, 335°C, 350°C

HORA	t (min)	FLUJO ml/min	AREA PRODUCTOS	% AREA	AREA REACTIVO	% AREA	AREA TOTAL
14:38	4	20.16	493,119	7.66	5,371,733	92.40	6,433,142
14:46	12	20.12	414,600	6.94	5,393,846	93.06	5,968,249
14:52	18	20.51	408,977	7.11	5,376,440	92.89	6,095,617
15:58	84	20.57	388,517	5.59	4,830,628	94.41	5,117,395
16:21	107	19.63	393,624	5.79	4,851,010	94.20	5,148,634
16:41	119	19.81	436,117	6.36	4,711,415	90.94	5,193,526
16:48	126	20.11	464,525	6.98	4,701,117	91.02	5,167,747
16:55	133	20.12	480,975	7.60	4,735,797	91.00	5,203,917
17:03	141	19.88	471,426	6.94	4,728,604	91.06	5,269,424
17:21	146	19.96	710,816	11.36	4,576,780	86.44	5,231,416
17:27	152	19.90	711,613	11.34	4,562,886	86.46	5,285,399
17:34	159	19.83	709,760	11.34	4,611,175	86.56	5,321,335
17:40	165	19.79	709,111	11.34	4,615,870	86.74	5,337,641
17:57	170	20.42	1,044,820	19.17	4,341,821	89.57	5,388,842
18:03	176	19.88	1,041,671	18.81	4,435,504	81.19	5,463,125
18:09	182	19.76	1,077,003	18.58	4,411,158	91.41	5,488,251
18:44	189	19.94	941,028	20.63	3,620,558	79.37	4,561,586
19:57	202	19.98	1,197,823	18.84	4,787,742	80.16	5,985,365
11:26	211	20.01	989,628	19.85	3,968,671	80.05	4,959,299
11:44	249	20.10	1,117,413	17.63	4,797,507	80.17	5,925,690
12:41	289	19.84	1,731,180	24.31	4,011,774	75.11	5,313,464
12:55	303	19.71	1,293,793	25.27	3,825,412	74.73	5,119,126
13:09	317	19.83	1,177,136	24.39	3,654,606	75.72	4,831,784
13:17	325	20.00	1,335,570	26.55	3,600,385	71.45	4,934,255
13:24	332	20.00	1,469,403	29.54	3,438,231	70.06	4,907,724
13:27	345	20.00	1,464,302	29.14	3,600,385	70.86	5,024,585
13:44	357	20.00	1,479,625	28.47	3,445,825	79.54	4,885,460

CATALIZADOR T-NiW/AL₂O₃ 0.8%F

Masa de catalizador: 122.3 mg

Hora de inicio de la corrida: 13:30

Temperaturas: 275°C, 290°C, 305°C, 320°C

HORA	t (min)	FLUJO ml/min	AREA PRODUCTOS	% AREA	AREA REACTIVO	% AREA	AREA TOTAL
13:59	29	26.74	217,312	7.4	2,651,975	92.6	4,339,387
14:00	30	26.15	241,411	7.3	2,794,111	92.7	4,385,522
14:27	57	26.11	229,962	7.2	2,844,136	92.8	4,374,148
14:44	74	26.78	224,175	6.9	2,921,152	93.1	4,395,327
15:10	100	19.89	225,151	6.7	2,968,947	93.3	4,394,098
15:27	117	26.11	214,572	6.7	2,951,261	93.3	4,365,833
15:44	134	19.71	208,412	6.5	2,948,910	93.4	4,357,322
17:34	244	19.98	248,716	11.4	2,171,175	88.6	4,339,191
18:03	273	26.09	212,662	11.2	2,102,665	88.8	4,315,327
18:09	279	19.33	231,654	11.4	2,175,641	88.6	4,387,295
18:10	288	19.72	220,472	11.7	2,137,322	88.3	4,357,794
18:27	295	19.66	234,132	11.4	2,091,404	88.6	4,325,536
18:51	365	16.65	225,693	13.6	2,069,150	86.4	4,394,843
18:45	315	19.72	1,120,550	24.2	2,351,151	75.8	4,871,701
18:49	319	19.71	1,125,072	24.5	2,340,598	75.5	4,765,670

CATALIZADOR T-NiW/AL₂O₃ 15%F

Masa de catalizador: 143.2 mg

Hora de inicio de la corrida: 17:42

Temperaturas: 300°C, 275°C, 290°C, 305°C, 320°C, 335°C

HORA	t (min)	FLUJO ml/min	AREA PRODUCTOS	% AREA	AREA REACTIVO	% AREA	AREA TOTAL
10:00	10	20.11	1,495,297	31.71	3,279,610	68.29	4,774,907
10:17	25	19.61	1,558,566	30.96	3,499,736	69.04	5,058,302
10:34	50	19.87	1,591,969	30.15	3,576,193	69.75	5,168,162
10:55	75	19.56	1,564,100	30.25	3,505,915	69.75	5,110,015
11:07	145	19.49	1,491,039	31.14	3,309,767	68.06	4,800,806
11:16	154	19.57	1,496,767	31.15	3,307,093	68.85	4,803,860
11:25	165	19.53	1,507,081	30.96	3,270,925	69.10	4,778,006
11:55	193	19.94	695,694	12.56	4,215,125	67.44	4,910,819
12:10	208	19.99	591,150	12.02	4,239,773	67.77	4,830,923
12:30	233	20.03	575,780	11.64	4,260,432	68.16	4,836,212
12:54	257	20.10	574,862	11.55	4,239,620	68.45	4,814,482
13:16	274	20.15	576,741	11.72	4,245,507	68.28	4,822,248
13:27	283	20.25	559,500	11.34	4,233,005	68.66	4,792,505
14:07	325	20.34	557,979	11.31	4,240,504	68.69	4,798,483
14:21	339	20.38	569,731	11.79	4,260,770	68.21	4,830,501
14:44	342	20.38	469,997	10.36	4,199,039	69.72	4,569,036
14:54	350	20.23	461,605	10.15	4,064,413	69.85	4,526,018
14:44	362	19.77	970,601	20.04	3,751,067	72.96	4,721,668
14:52	370	19.73	989,679	21.16	3,695,565	70.84	4,685,244
15:00	379	19.74	977,526	19.91	3,769,630	68.09	4,747,156
15:08	388	19.67	980,611	19.58	3,795,817	68.42	4,776,428
15:24	402	19.64	1,302,042	27.02	3,378,185	72.18	4,680,227
15:35	417	19.62	1,309,183	26.50	3,354,237	70.48	4,663,420
15:41	419	19.60	1,322,155	29.80	3,306,211	70.18	4,628,367
15:40	426	19.56	1,392,445	29.12	3,396,655	70.06	4,789,100
16:11	449	19.70	1,011,741	20.70	2,863,954	61.30	4,875,695
16:18	454	19.85	1,057,823	20.53	2,963,773	61.47	4,021,596
16:24	462	19.70	1,391,999	30.90	2,814,876	61.10	4,206,875
16:41	479	19.81	2,328,915	49.64	2,362,611	50.36	4,691,526
16:47	485	19.77	2,296,104	49.02	2,367,141	50.98	4,663,245
16:54	493	19.72	2,721,271	49.61	2,401,036	51.39	4,672,307

CATALIZADOR T-NiW/AL₂O₃ 2.5%F

Masa de catalizador: 100 mg

Hora de inicio de la corrida: 10:50

Temperaturas: 275°C, 295°C, 305°C, 318.5°C, 334°C, 350°C

HORA	t (min)	FLUJO ml/min	AREA PRODUCTOS	% AREA	AREA REACTIVO	% AREA	AREA TOTAL
13:07	175	20.24	411.675	7.56	4,755,677	90.42	4,766,352
13:24	191	20.18	444.685	8.1	4,752,115	91.9	4,760,200
13:51	191	20.12	432.948	8.1	4,752,115	91.9	4,760,063
13:00	196	20.11	462.177	8.699	4,750,591	91.30	4,759,768
14:19	209	20.11	472.177	8.999	4,748,420	89.0	4,757,617
14:30	209	20.11	472.177	8.999	4,748,420	89.0	4,757,617
14:56	246	20.10	505.185	9.491	4,741,768	87.9	4,656,953
15:47	357	19.72	1,112,458	24.32	3,551,896	75.68	4,664,354
16:57	475	19.75	1,131,567	24.37	3,556,974	75.63	4,717,541
17:06	475	19.77	1,132,611	24.38	3,615,460	75.64	4,748,071
17:35	405	19.54	1,511,611	31.36	3,242,262	68.62	4,754,295
17:44	414	19.51	1,402,770	31.32	3,261,176	68.68	4,763,946
17:50	420	19.29	1,462,624	31.24	3,217,811	68.76	4,679,435
18:19	449	19.94	1,254,790	11.23	2,746,689	58.76	4,741,479
18:25	455	19.82	1,051,217	39.12	2,034,679	60.88	4,741,896
18:31	461	19.92	1,210,929	40.32	2,026,509	59.68	4,736,438
19:09	499	19.47	2,362,731	50.21	2,343,460	49.79	4,706,191
19:16	508	19.29	2,352,167	49.50	2,372,758	50.42	4,745,925
19:22	512	19.71	2,272,647	48.61	2,402,525	51.39	4,675,172
19:49	579	20.21	2,590,685	54.05	2,127,843	45.95	4,718,528
19:55	545	19.94	2,614,494	55.99	2,128,750	44.01	4,743,244
20:07	553	19.94	2,562,415	51.94	2,181,870	45.06	4,744,285

CATALIZADOR T-NW/TiO₂ 0%F

Masa de catalizador: 108.6 mg

Hora de inicio de la corrida: 10:10

Temperaturas: 275°C, 290°C, 301°C, 312.5°C, 325.5°C, 272°C, 280°C

HORA	L (min)	FLUJO ml/min	AREA PRODUCTOS	% AREA	AREA REACTIVO	% AREA	AREA TOTAL
13:34	144	20.79	375,924	16.64	4,402,200	83.76	5,381,124
13:53	151	20.99	358,197	17.06	4,402,200	82.94	5,314,397
13:14	193	20.17	709,433	16.91	4,425,794	83.10	5,316,227
13:33	201	20.66	372,525	16.32	4,501,776	83.68	5,337,301
13:47	217	20.04	377,220	16.33	4,494,595	83.67	5,371,725
14:05	235	20.19	369,770	16.27	4,457,780	83.73	5,356,550
16:09	310	20.21	1,329,381	25.25	3,636,489	74.75	4,864,870
16:10	319	20.24	1,215,584	25.04	3,650,877	74.96	4,866,461
16:25	326	20.24	1,195,459	24.59	3,664,810	75.41	4,860,269
16:54	355	20.14	1,555,597	31.57	3,271,028	68.43	4,926,625
19:02	363	20.24	1,567,562	32.09	3,318,165	67.92	4,885,727
19:00	369	20.15	1,539,655	32.58	3,195,725	67.42	4,735,380
19:23	384	20.13	1,966,242	40.16	2,929,568	59.84	4,895,810
19:33	394	19.96	1,875,772	39.26	2,901,890	60.74	4,777,662
19:39	400	20.01	1,874,550	39.26	2,899,181	60.74	4,773,731
19:46	407	19.93	1,857,758	38.99	2,908,908	61.01	4,766,666
20:04	425	19.99	2,320,735	47.32	2,527,632	52.68	4,798,367
20:10	431	19.88	2,242,410	46.74	2,555,190	53.26	4,797,600
20:17	438	19.95	2,219,952	46.74	2,570,603	53.66	4,789,555
11:45	544	20.04	745,324	13.89	4,619,957	86.11	5,365,281
11:00	559	20.00	799,865	13.95	4,973,061	86.05	5,321,926
12:10	577	20.03	866,825	13.94	4,990,459	86.06	5,787,284
13:13	672	20.02	640,698	13.31	4,612,146	82.69	4,953,844
13:33	652	20.29	933,785	13.17	4,517,710	82.86	5,451,495
13:45	668	20.22	993,132	13.11	4,738,288	82.82	5,731,420
14:06	685	20.01	992,665	13.01	4,775,061	82.79	5,767,726

CATALIZADOR T-NiW/TiO₂ 0.2%

Masa de catalizador: 151.8 mg

Hora de inicio de la corrida: 10:47

Temperaturas: 279°C, 293.5°C, 305.5°C, 318°C, 332°C

HORA	t (min)	FLUJO ml/min	AREA PRODUCTOS	% AREA	AREA REACTIVO	% AREA	AREA TOTAL
12:52	315	20.25	315,000	15.46	1,714,497	84.54	4,670,470
13:59	322	20.25	322,000	15.49	1,832,001	84.52	4,657,101
13:23	346	20.25	346,000	15.50	1,968,470	84.50	4,700,141
13:53	376	20.00	1,130,000	23.39	3,618,054	76.20	4,749,027
14:07	390	20.21	1,130,000	24.05	3,598,924	75.95	4,728,529
14:12	400	20.26	1,135,000	23.95	3,604,995	76.05	4,740,247
14:47	425	20.19	1,460,058	29.04	3,292,050	69.16	4,761,410
14:52	435	20.20	1,460,058	30.40	3,371,040	69.52	4,792,494
15:00	443	20.25	1,456,000	30.36	3,303,563	69.40	4,760,403
15:43	486	20.06	1,392,000	31.21	3,021,400	69.77	4,814,156
15:53	496	20.15	1,392,000	32.04	3,021,400	69.94	4,799,033
16:01	504	20.15	1,392,000	36.81	2,000,074	63.19	4,761,017
16:21	524	20.14	2,127,000	44.38	2,678,050	55.72	4,805,085
16:31	534	20.16	2,070,000	43.42	2,724,461	56.58	4,815,286
16:43	546	20.00	2,081,000	43.37	2,716,592	56.63	4,797,654
16:49	552	20.03	2,074,000	43.25	2,711,915	56.75	4,795,118
16:59	562	19.99	2,072,000	42.39	2,697,032	57.71	4,899,969
17:05	560	20.00	2,137,542	40.41	2,686,363	57.09	5,223,905
17:11	574	20.00	2,092,000	41.23	2,575,180	58.71	5,067,981

CATALIZADOR T-NW/TiO₂ 0.8%F

Masa de catalizador: 114.4 mg

Hora de inicio de la corrida: 10:45

Temperaturas: 286°C, 293°C, 305°C, 314°C, 320°C, 322°C

HORA	t (min)	FLUJO ml/min	AREA PRODUCTOS	% AREA	AREA REACTIVO	% AREA	AREA TOTAL
14:29	304	19.62	936,200	17.85	4,274,572	82.13	5,210,772
14:35	311	19.69	966,305	17.51	4,211,175	82.49	5,177,480
14:41	318	19.58	892,488	17.17	4,203,672	82.82	5,196,160
14:47	324	19.67	831,912	16.98	4,212,336	83.02	5,194,248
14:56	331	20.05	895,961	17.30	4,283,504	82.70	5,179,465
15:04	339	19.89	878,748	17.60	4,287,524	82.40	5,166,272
15:14	359	19.84	1,156,431	21.77	3,926,846	78.23	5,083,277
15:25	381	20.01	1,146,719	22.09	3,642,307	77.91	5,139,026
15:32	387	19.95	1,122,256	22.09	3,958,147	77.91	5,080,403
15:38	393	19.87	1,113,738	21.56	4,069,183	76.44	5,182,921
16:38	351	19.81	1,509,729	29.60	3,695,250	71.40	5,204,979
16:45	358	19.86	1,500,602	29.78	3,712,626	71.22	5,213,228
16:52	365	19.97	1,480,608	29.26	3,575,022	70.74	5,055,630
17:04	379	19.84	1,496,214	28.75	3,692,976	71.25	5,189,190
17:26	401	19.78	1,775,335	34.14	3,424,776	65.86	5,200,111
17:34	409	19.74	1,791,383	34.32	3,428,549	65.68	5,219,932
17:44	419	19.68	1,799,452	34.48	3,426,108	65.52	5,219,560
18:23	458	19.60	1,949,045	36.90	3,332,705	63.10	5,281,750
18:29	464	19.55	1,938,685	36.76	3,374,755	63.24	5,273,440
18:50	485	19.54	2,041,332	38.62	3,244,441	61.38	5,285,773
18:56	491	19.45	2,024,777	38.53	3,229,655	61.47	5,254,432
19:01	499	19.42	1,964,820	38.99	3,257,907	61.91	5,262,727
19:09	504	19.42	1,994,149	37.92	3,268,805	62.08	5,252,954
19:15	510	19.48	1,980,659	38.35	3,200,898	61.65	5,191,557

CATALIZADOR T-NiW/TiO₂ 15%F

Masa de catalizador: 121.5 mg

Hora de inicio de la corrida: 10:05

Temperaturas: 342.2°C, 314.7°C, 306.2°C, 295.7°C, 290.7°C, 286°C

HORA	t (min)	FLUJO ml/min	AREA PRODUCTOS	% AREA	AREA REACTIVO	% AREA	AREA TOTAL
13:49	224	19.62	1,862,508	35.55	3,282,901	64.41	5,225,409
13:57	232	20.00	1,852,374	35.19	3,319,993	64.81	5,272,367
14:05	240	20.00	1,851,172	35.60	3,342,077	64.40	5,193,249
15:06	301	20.00	1,839,151	35.57	3,307,444	64.43	5,146,595
15:30	325	20.06	1,521,019	30.44	3,471,240	69.56	4,992,259
15:39	334	19.88	1,565,319	30.45	3,563,203	69.54	5,128,522
15:57	354	19.87	1,547,474	30.39	3,544,176	69.61	5,091,650
16:30	395	20.19	1,277,549	26.75	3,547,197	73.25	4,824,745
16:39	394	19.91	1,200,780	26.31	3,551,122	73.69	4,751,902
16:53	400	20.02	1,304,931	26.24	3,566,362	73.76	4,871,293
17:35	450	20.24	1,026,377	20.21	3,648,467	79.79	5,074,844
17:44	459	20.22	1,012,582	20.25	3,980,464	79.75	5,001,046
17:59	474	20.25	1,032,600	20.52	3,959,286	79.48	4,991,886
18:22	497	20.37	893,486	17.95	4,082,395	82.05	4,975,881
18:30	505	20.39	880,366	17.77	4,073,254	82.23	4,953,620
18:37	512	20.35	893,492	17.50	4,101,052	82.50	4,994,544
18:40	523	20.37	774,733	15.44	4,144,147	84.56	5,018,880
18:55	530	20.30	773,071	15.47	4,126,204	84.53	4,899,275
19:02	537	20.43	763,713	15.38	4,200,952	84.62	4,964,665

CATALIZADOR T-NW/TiO₂ 2.5%

Masa de catalizador: 119.5 mg

Hora de inicio de la corrida: 15:42

Temperaturas: 284°C, 278.7°C, 292.2°C, 301.7°C, 314.5.7°C, 321°C

HORA	L (min)	FLUJO ml/min	AREA PRODUCTOS	% AREA	AREA REACTIVO	% AREA	AREA TOTAL
18:36	177	19.70	757,008	16.44	3,826,298	83.56	4,583,306
18:54	190	19.71	752,197	16.31	3,859,210	83.69	4,611,407
19:16	214	19.70	757,705	16.20	3,766,687	83.80	4,524,392
19:46	244	19.66	745,891	16.24	3,845,581	83.76	4,591,472
19:57	319	20.67	807,896	17.76	3,805,294	82.24	4,613,190
13:47	409	19.94	814,161	14.79	3,846,592	85.21	4,660,753
13:55	437	19.89	820,804	14.25	3,758,276	85.75	4,579,080
14:05	447	19.87	829,740	14.15	3,819,914	85.85	4,649,654
14:17	455	19.86	831,661	14.76	3,841,049	85.24	4,672,710
14:20	462	19.86	840,579	14.52	3,759,647	85.48	4,600,226
14:47	489	19.66	1,001,612	23.09	3,405,310	76.91	4,406,922
15:03	505	19.77	1,019,238	23.04	3,405,565	76.96	4,424,803
15:16	512	19.81	1,018,301	22.65	3,399,545	76.35	4,417,846
15:19	521	19.69	1,015,780	23.00	3,385,632	76.00	4,401,412
15:34	536	19.84	1,057,057	21.10	3,705,767	68.90	4,762,824
15:41	543	19.89	1,074,987	20.25	3,114,244	70.25	4,189,231
15:48	550	19.77	1,014,295	29.72	3,109,864	70.27	4,124,159
15:56	557	19.82	1,081,217	29.03	3,131,707	70.97	4,212,924
16:21	580	19.86	1,078,217	37.61	2,787,398	62.39	4,465,615
16:29	591	19.86	1,092,874	37.75	2,796,976	62.25	4,489,850
16:36	598	19.71	1,079,522	37.61	2,785,781	62.39	4,465,303
16:52	614	19.66	1,074,519	41.80	2,610,115	50.20	4,484,634
16:59	621	19.69	1,080,854	41.78	2,631,613	56.22	4,520,467
17:06	627	19.55	1,061,049	41.25	2,650,620	50.75	4,511,669

CATALIZADOR COMERCIAL HR 354 PROTOCATALYSE

Masa de catalizador: 102.5 mg

Hora de inicio de la corrida: 9:37

Temperaturas: 330.5°C, 319°C, 304.5°C, 292.5°C, 283°C

HORA	t (min)	FLUJO ml/min	AREA PRODUCTOS	% AREA	AREA REACTIVO	% AREA	AREA TOTAL
12:18	161	20.31	1,780,718	37.90	2,961,782	62.10	4,742,500
13:03	206	20.34	1,805,461	38.18	2,927,531	61.82	4,733,092
13:10	213	20.45	1,813,056	38.27	2,925,275	61.73	4,738,331
13:59	262	19.95	1,427,778	33.52	2,851,861	66.48	4,279,649
14:06	269	20.02	1,417,578	34.58	2,821,254	65.42	4,238,832
14:13	276	20.05	1,409,473	34.63	2,849,922	65.37	4,259,395
14:20	283	20.37	1,422,171	34.66	2,813,059	65.34	4,235,230
14:43	306	20.42	1,155,724	36.03	2,312,648	73.97	4,468,372
14:51	314	20.27	1,282,339	36.89	2,501,536	73.11	4,783,875
15:05	328	20.34	1,287,308	37.31	2,444,138	72.79	4,731,446
15:52	375	19.50	1,051,562	33.43	2,324,867	72.57	4,376,429
16:01	384	19.72	1,046,491	33.11	2,383,798	72.79	4,430,289
16:09	392	19.66	1,033,433	33.22	2,504,128	72.83	4,537,561
16:34	417	19.78	823,875	17.78	3,807,133	82.22	4,631,008
17:18	461	19.73	798,069	17.57	3,744,000	82.43	4,542,069
17:30	473	19.60	795,198	17.65	3,708,986	82.35	4,504,184

III. CURVA DE CALIBRACION DE TIOFENO

Para calcular el número de moles (o milimoles) que corresponden a los conteos del cromatógrafo se hizo una curva de calibración. Para ello se inyectaron volúmenes conocidos de tiofeno con una jeringa, obteniéndose los siguientes resultados:

VOLUMEN DE TIOFENO (Microlitros)	CONTEOS
0.15	11,902,979
0.10	6,875,153
0.08	5,109,768
0.06	2,861,429
0.04	1,362,546

Al graficar estos datos se obtiene una recta, cuyo análisis estadístico es:

pendiente de la recta = 96,953,610
ordenada al origen = -2,715,635
coeficiente de regresión = 0.9991

Para obtener la recta que relaciona el número de conteos con las milimoles de tiofeno, es necesario hacer los siguientes cálculos:

●Utilizando la pendiente y ordenada al origen obtenidos, se calculan los conteos correspondientes a la recta ajustada:

VOLUMEN DE TIOFENO (Microlitros)	CONTEOS
0.15	11,827,410
0.10	6,979,726
0.05	2,132,046

● Con estos datos y utilizando las siguientes ecuaciones, calculamos el número de moles correspondientes a los volúmenes inyectados.

$$n = \frac{m}{M} \qquad m = \rho V$$

de donde:
$$n = \frac{\rho V}{M}$$

el significado de las literales es:

n: número de moles.

ρ : densidad del tiofeno

m: masa en g.

V: volumen inyectado de tiofeno

M: peso molecular tiofeno

y los valores son:

$$M_{\text{tiofeno}} = 84.136 \text{ g/gmol}$$

$$\rho_{\text{tiofeno}} = 1.071 \text{ g/cm}^3$$

Sustituyendo en la ecuacion:

$$n = \frac{1.071 \text{ g/cm}^3 \cdot V \text{ (cm)}^3}{84.136 \text{ g/gmol}} = 1.27293 \times 10^{-2} \cdot V \text{ (cm)}^3 \text{ g mol}$$

$$\bullet V = 0.15 \mu\text{l} = 1.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^3$$

$$n = 1.27293 \times 10^{-2} \cdot 1.5 \times 10^{-4} = 1.90939 \times 10^{-6} \text{ g mol}$$

$$V = 0.10 \mu\text{l} = 1 \times 10^{-4} \text{ cm}^3$$

$$n = 1.27293 \times 10^{-2} \text{ g mol}$$

$$V = 0.05 \mu\text{l} = 5 \times 10^{-5} \text{ cm}^3$$

$$n = 6.36465 \times 10^{-7} \text{ g mol}$$

● Con estos resultados la tabla queda, en milimoles:

Milimoles	Area
1.90939×10^{-3}	11.827.410
1.27293×10^{-3}	6.979.726
6.36465×10^{-4}	2.132.046

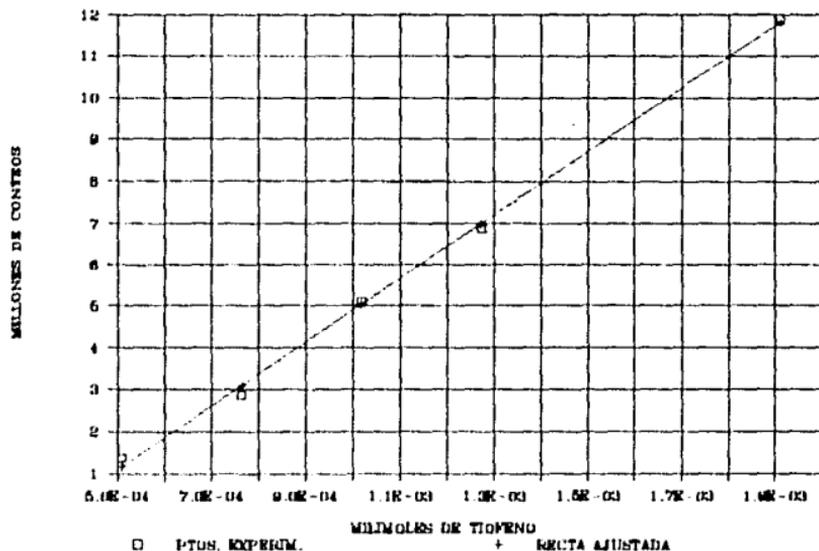
Esta nueva recta (que se encuentra graficada en la figura) es con la que se trabaja, con los siguientes valores de:

pendiente = 7.616599×10^9

ordenada al origen = -2,715,657

por supuesto, con un coeficiente de regresión de 1.

CURVA DE CALIBRACION DE TIOFENO



IV. MEMORIA DE CALCULO

El reactor con el que se trabajó en el laboratorio es un microreactor isotermico en el que dadas las condiciones de operación se obtienen bajas conversiones. Es por esto que tenemos un reactor diferencial. El balance de materia aplicable en este caso es:

$$F_{A0} X_A = - r_A W$$

en donde:

F_{A0} : flujo de alimentación de tiofeno en milimoles/s

r_A : velocidad de reacción en milimoles de tiofeno/s g cat

W : masa del catalizador en g

X_A : conversión de tiofeno en el reactor

Despejando la ecuación, obtenemos:

$$- r_A = \frac{F_{A0}}{W} X_A$$

Esta ecuación está toda en función de las moles de tiofeno que entran y las que reaccionan, las cuales se registran en el cromatógrafo.

Para calcular el flujo de alimentación de tiofeno (F_{A0}) utilizamos las siguientes relaciones:

$$Q_{A0} = Y_A F_T$$

en donde F_T es el flujo total de gas que medimos en cada corrida. Y_A la podemos calcular de esta manera:

$$Y_A = \frac{p_{\text{tlofeno}}^{\circ}}{P_{\text{TOTAL}}} = \frac{p_{\text{tlo}}^{\circ}}{p_{\text{tlo}}^{\circ} + P_{\text{H}_2}} = \frac{p_{\text{tlo}}^{\circ}}{P_{\text{SISTEMA}}} = \frac{p_{\text{tlo}}^{\circ}}{P_{\text{MAN}} + P_{\text{ATM}}}$$

Tal y como se dijo en la descripción del equipo y experimento, el tlofeno se encuentra sumergido en un baño de hielo, que lo mantiene a una temperatura de 2°C. Con esta temperatura se calcula la presión de vapor del tlofeno.

$$\ln p^{\circ} = 16.0243 - \frac{2869.07}{(275 - 51.8)} \quad \longrightarrow \quad p^{\circ} = 23.8084$$

Sustituyendo este valor en la ecuación obtenemos:

$$Y_A = \frac{23.8084}{P_{\text{MAN}} + 585}$$

Multiplicando la fracción mol por el flujo volumétrico obtenemos el flujo de tlofeno en ml/min, por lo que es necesario convertirlo a milimoles/seg:

$$F_{A_0} = Q_{A_0} \cdot \frac{1 \text{ l}}{1000 \text{ ml}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{22.4 \text{ l}} \cdot \frac{1 \text{ min}}{60 \text{ seg}} \cdot \frac{1000 \text{ mmoles}}{1 \text{ mol}}$$

Es necesario ahora hacer la corrección de presión y temperatura:

$$F_{A_0} \cdot \frac{760 \text{ mm Hg}}{P_{\text{SIST}}} \cdot \frac{T_{\text{SIST}}}{298 \text{ K}}$$

El flujo de gas, la presión del sistema y la temperatura, son variables que se miden en cada corrida. Estamos ahora en posición de obtener la velocidad de la reacción en cada punto de temperatura.