



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN**



U. N. A. M.

**CARACTERIZACION DE CATALIZADORES POR
METODOS DE TEMPERATURA PROGRAMADA.**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERA QUIMICA
P R E S E N T A :
LUISA FERNANDA PEÑA OLGUIN

Asesor de Tesis: M. en C. Luis Cedeño Caero

Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx.

1993

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE

I.- Introducción.	1
II.- Generalidades	3
2.1 Antecedentes	4
2.2 Métodos de temperatura programada (TPD, TPO Y TPR)	8
2.3 Revisión Bibliográfica	11
III.- Descripción del equipo (TPD, TPO Y TPR)	22
3.1 Descripción del equipo	23
3.2 Manual de operación	26
3.3 Parte experimental	31
IV.- Análisis de Datos	33
4.1 Patrón (V_2O_5)	34
4.2 MoO_3 máscico y catalizadores de molibdeno soportados	43
4.3 Catalizadores de Molibdeno con promotor	50
V.- Conclusiones	54
Referencias	56
Apéndices	57

I. INTRODUCCION.

Los métodos de temperatura programada para la caracterización de catalizadores son baratos y sencillos, ya que en un mismo equipo se pueden hacer una desorción, una oxidación o una reducción a temperatura programada (TPD, TPO y TPR respectivamente).

La TPD presenta cuatro tipos básicos de información;

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

La TPR se utiliza con frecuencia para obtener información estructural sobre el tipo de especies presentes en catalizadores de hidrodesulfuración (HDS) basados en molibdeno o tungsteno.

Los objetivos del presente trabajo son la puesta en operación de la técnica de reducción a temperatura programada, obtener sus condiciones óptimas y caracterizar catalizadores de Mo para hidrotratamiento. El equipo utilizado realiza simultáneamente TPR, TPD y TPO.

En el capítulo II se dan los antecedentes de los catalizadores de hidrotratamiento, un resumen de las técnicas de caracterización a temperatura programada y algunos resultados interesantes de la técnica de reducción a temperatura programada.

En el capítulo III se da una descripción del equipo utilizado, su diagrama de flujo, así como su manual de operación. Además, una breve explicación del trabajo experimental realizado.

En el capítulo IV se presentan los resultados del trabajo experimental realizado y el análisis de estos para los catalizadores utilizados.

Finalmente el capítulo V presenta las conclusiones de este trabajo.

II. GENERALIDADES

En este capítulo se hace una descripción del uso de los catalizadores para hidrot ratamiento, de sus principales características, de los métodos de temperatura programada y un resumen de algunas investigaciones con catalizadores de molibdeno.

2.1 Antecedentes.

Hace veinte años, los procesos de hidrot ratamiento (hidrodesulfuración, hidrodesnitrogenación e hidro craqueo) eran considerados como procesos poco sofisticados que usaban catalizadores poco elaborados. En los últimos años, ha quedado claro que estos procesos son la clave para producir combustibles más limpios que necesitaremos para los motores de autotransporte. En los Estados Unidos y Suecia se han promulgado normas con respecto a las especificaciones de dichos combustibles, las cuales no se pueden satisfacer hoy en día. La Comunidad Europea está por implantar normas parecidas a las de los países mencionados.

En la tabla No. 2.1 se presentan algunas especificaciones futuras de los carburantes para el diésel, y su comparación con las actuales.

	Proposición de la Comunidad Europea	Actuales
Azufre (ppm)	500	3000
Aromáticos, total (% vol)	25	no limitado
Pollaromáticos, (% vol)	1	no limitado
No. de Cetano	47	45

Tabla No. 2.1
Especificaciones de carburantes para motores Diesel

Es importante notar la drástica reducción en la cantidad de azufre y de aromáticos (siendo estos últimos los que fijan el poder de los carburantes) sin modificar el No. de cetano que debe ser prácticamente constante.

La importancia de la HDS radica en el hecho de que al eliminar el azufre de las fracciones

del petróleo se logra:

- La reducción o eliminación de la corrosión durante la refinación, manejo y uso del petróleo y sus productos.
- Productos con un olor aceptable.
- La reducción de la contaminación producida por SO_2 .
- En el gas, evitar la formación de productos sulfurados durante las operaciones de craqueo, e impartir estabilidad y características adecuadas para su uso como combustible.
- En las fracciones pesadas, hacerlas apropiadas para usarse en la fabricación de acero.

Los procesos comerciales de HDS utilizan hoy en día catalizadores basados en sulfuros de Co-Mo, Ni-Mo ó Ni-W, soportados sobre alúmina [1,5,6,7,8,9,13].

Los precursores de los catalizadores (que es la manera en que se manejan comercialmente) son los óxidos metálicos. Estos se sulfuran "in situ" dentro del reactor, obteniendo los catalizadores (forma sulfurada). Por ejemplo, para el MoO_3 , su reacción de sulfuración es la siguiente:



De la reacción podemos observar que el molibdeno pasa de un estado de oxidación +6 a +4. Por lo que el estudio de la reducción de los precursores de los catalizadores es una herramienta importante para la caracterización de los mismos.

De las teorías propuestas para poder explicar la sinergia entre los metales del grupo VIB (Mo, W) y los promotores del grupo VIII B (Co, Ni, Fe), sólo dos sobreviven. Una atribuye la actividad catalítica a una asociación estructural (llamada "fase CoMoS", "fases similares NiMoS y FeMoS") ver figura No. 2.1. En ella se observan las diferentes especies del cobalto (Cobalto

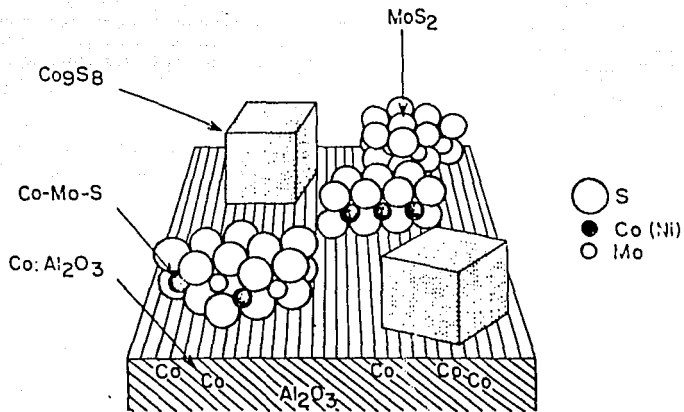


Figura No. 2.1

segregado Co_9S_8 , dentro de la alúmina como CoAl_2O_4 y el que forma la fase CoMoS y de los cristales de molibdeno (MoS_2). La otra teoría es la del control a distancia, la cual considera una cooperación entre fases separadas, por ejemplo MoS_2 y CoS .

En algunos experimentos [1], se ha demostrado la inestabilidad de la mayoría de las "fases" sulfuradas asociando metales del grupo VI y del grupo VIII. Por lo cual la teoría de control a distancia tampoco ha sido totalmente aceptada.

2.2 METODOS DE TEMPERATURA PROGRAMADA

Caracterización de sólidos por métodos térmicos.

Le Châtelier en 1887, fue el primero en usar la medición de la diferencia de temperaturas entre las paredes del horno y una muestra de arcilla dentro del mismo, para la identificación de arcillas minerales.

Roberts-Austen (1889) implementó el método al identificar las fases de transición del hierro midiendo la diferencia de temperaturas entre la muestra de hierro y un bloque de platino (como referencia) dentro de un mismo horno.

El uso del análisis térmico en la caracterización de materiales sólidos se basa en el hecho de que se escoge un intervalo de temperaturas, en el cual se observan los posibles cambios de fase. La temperatura característica a la cual ocurre un cambio térmico en la muestra dependerá: (a) de la naturaleza del sistema estudiado, y (b) de los factores que afectan la cinética de la transformación (como flujo del gas reaccionante, programa de temperaturas, efectividad de la transferencia de calor y masa entre el sólido y sus alrededores) [2,3].

Los análisis térmicos son útiles de dos diferentes maneras: (a) como una herramienta para análisis cualitativos y cuantitativos, (b) como una manera de evaluación de la influencia de varios factores sobre la reactividad de diferentes sustancias conocidas.

Lemaitre, Skoog y West [3, 4] estudiaron las diferentes técnicas del análisis térmico, y presentan una explicación breve de cada una de ellas.

En el campo de catálisis heterogénea, los análisis térmicos son frecuentemente utilizados como una herramienta para investigar cambios de superficie; como resultado de la variación en composición, de los métodos de preparación, el pretratamiento, etc.

Murray, White [14] y Sewell [15] dedujeron algunas energías de activación de reacciones heterogéneas. Kissinger [16] desarrolló la manera de deducir formalmente órdenes de reacción, energías de activación y factores de frecuencia de diferentes picos de análisis térmicos diferenciales (DTA) vs. la razón del incremento de temperatura.

Las técnicas de temperatura programada de desorción (TPD), oxidación (TPO) y reducción (TPR) se realizan en el mismo equipo y dan información complementaria en la caracterización de catalizadores. La idea básica de las técnicas antes mencionadas es monitorear la superficie de reacción del catalizador por medio de un análisis continuo de la fase gaseosa.

La técnica de TPD fue desarrollada en 1963 por Amenomiya y Cvetanovic; perfeccionada más tarde por Ehrlich en la desorción flash para el estudio de filamentos metálicos calentados en alto vacío. La TPD proporciona cuatro tipos básicos de información;

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

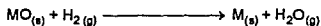
En TPD, una muestra de catalizador, al cual se le adsorbió un gas activo previamente, es puesta en una corriente de gas inerte y la temperatura de la misma es entonces incrementada de acuerdo a una velocidad de calentamiento constante. La concentración del gas desorbido en la corriente de gas efluente es monitoreada como función de la temperatura de la muestra y la gráfica temperatura vs. concentración del gas desorbido es referida como una curva TPD. El área bajo la curva es proporcional a la cantidad de gas desorbido. Por ejemplo, si el gas adsorbido presenta sobre la superficie dos diferentes estados de unión, con dos diferentes calores de adsorción, se espera entonces que la curva del TPD exhiba dos diferentes picos.

La técnica de TPR fue propuesta por Robertson et al en 1975 [17]. En TPO Y TPR los procesos estudiados son una reacción de oxidación ó reducción más que una adsorción. Por ejemplo: la reducción de un catalizador en su forma oxidada con hidrógeno gaseoso o la

oxidación de coque sobre un catalizador con oxígeno gaseoso. En estos casos, el gas que pasa sobre la muestra es una mezcla que contiene una pequeña concentración del gas reductor u oxidante (por ejemplo: H_2 u O_2), y el consumo de éste, en la corriente efluente, es monitoreado como una función de la temperatura.

La reducción a temperatura programada (TPR) es una técnica relativamente nueva, la cual tiene una alta sensibilidad y no requiere ninguna propiedad específica del catalizador sino únicamente que esté en forma reducible.

La reacción entre el óxido de un metal y el hidrógeno para formar el metal M y vapor de agua se representa por la siguiente ecuación general:



La energía libre estándar (ΔG°) para la reducción es negativa para ciertos óxidos (Ag_2O , CuO , Sb_2O_5 , etc.) y la reducción es termodinámicamente posible [11].

Para óxidos con ΔG° positiva, puede ser posible que la reducción proceda si se va eliminando el agua formada de la reacción. De esta manera, se pueden obtener termogramas de óxidos de vanadio, zinc y cromo, los cuales a las temperaturas de reducción tienen valores de ΔG° de 45, 50 y 100 kJ/mol respectivamente.

2.3 REVISION BIBLIOGRAFICA.

A continuación se da un resumen de algunas investigaciones realizadas con catalizadores para hidrot ratamiento, utilizando el TPR como técnica de caracterización.

ARNOLDY y MOULIJN [5]

Arnoldy y Moulijn [5] estudiaron las estructuras de catalizadores de $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ preparados por diferentes maneras y además ilustraron la sensibilidad de los termogramas aplicados a ellos.

En su trabajo, utilizan dos diferentes instrumentos para la detección del consumo de hidrógeno: el detector de termconductividad (TCD) y el detector de ionización de flama (FID).

El TCD detecta todos los cambios en la fase gaseosa (causados por el H_2 , NO , NO_2 , O_2 y CH_4). El FID es selectivo al CH_4 , pero también detecta el NO y el NO_2 (30 veces menos sensible que para el CH_4). En la figura No. 2.2 se muestra la sensibilidad relativa de los dos detectores en la reducción del catalizador de $\text{CoO}(9.1\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ a 750 K por medio de pulsos de CO_2 en una corriente de H_2/Ar . Los pulsos de CO_2 ($3 \mu\text{mol}$) fueron introducidos por medio de una válvula de inyección de 8 vías. El consumo de hidrógeno ($4\text{H}_2/\text{CO}_2$) y la producción de CH_4 (CH_4/CO_2) fueron detectados por medio de la disminución de la conductividad térmica de la mezcla de H_2/Ar .

La sensibilidad absoluta del TCD fue determinada por medio de la reducción a temperatura programada del pentóxido de vanadio (V_2O_5) de alta pureza, en el cual V_2O_5 es reducido a V_2O_3 con una mezcla al 67% de H_2 en Ar (flujo 18 ml/min) figura 2.3 (donde se observa que la señal de arriba corresponde al TCD y la señal de abajo al FID).

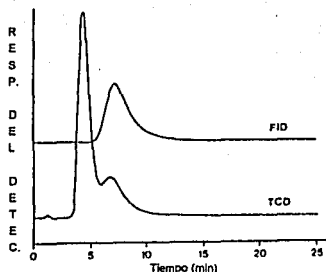


Figura No. 2.2

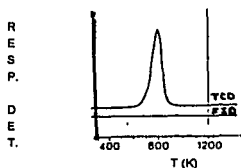


Figura No. 2.3.

TPR del V_2O_5

LOPEZ CORDERO et al [6]

López Cordero y colaboradores prepararon cuatro catalizadores de MoO_3/Al_2O_3 con igual contenido de MoO_3 : a) mediante el método de humedad incipiente utilizando una disolución de heptamolibdato amónico (HMA) en amoníaco a $pH = 9.8$ ($Mo-NH_3$) y en peróxido de hidrógeno a $pH = 4.7$ ($Mo-H_2O_2$) respectivamente, b) $Mo-H_2O$ y $Mo-H_3O^+$ se impregnaron en rotavapor con exceso de HMA a $pH = 5.1$ y $pH = 1.5$. Todos los catalizadores se secaron en atmósfera de aire a $110^\circ C$ durante 8 h y después se calcinaron a $550^\circ C$ durante 8 h.

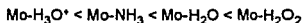
Además elaboraron muestras de referencia: a) un catalizador con 14% en peso de MoO_3 , siguiendo el mismo procedimiento de $\text{Mo-H}_3\text{O}^+$, denominado $\text{Mo(14)-H}_3\text{O}^+$; y b) varias muestras con menor contenido de Mo a partir de los catalizadores $\text{Mo-H}_3\text{O}^+$ y $\text{Mo(14)-H}_3\text{O}^+$ por extracción con diferentes disoluciones amoniacales.

La reducción se efectuó en un equipo convencional de TPR que utiliza un detector de termoconductividad. Con una muestra de 0.25 g. y un pretratamiento con aire a 500°C durante 2 horas, se dejó enfriar a temperatura ambiente y se redujo con una mezcla H_2/Ar ; 70/30 (25 ml/min) a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 1000°C .

Los cuatro catalizadores soportados presentaron en el TPR características similares: dos picos anchos y asimétricos, de intensidad variable, situados a 390 y 740°C ; y una zona intermedia poco resuelta, también de intensidad variable (ver figura 2.4).

El MoO_3 másico se utilizó como referencia y se obtuvieron dos picos a 600 y 690°C totalmente resueltos (Fig. 2.4). Su reducción comienza a temperaturas próximas a 500°C y finaliza a 750°C .

Al evaluar cuantitativamente se encuentra que la reducibilidad de los catalizadores aumenta en el orden:



La diferencia entre el perfil del MoO_3 másico y el de los cuatro catalizadores indica que éstos no presentan una gran fracción de Mo en forma de cristales de MoO_3 . El Mo parece estar relativamente bien disperso. Esto se confirmó mediante resultados de la Espectroscopía de fotoelectrones excitados por Rayos X (XPS) los cuales sugieren que la dispersión del Mo es próxima a la monocapa en los catalizadores $\text{Mo-H}_3\text{O}^+$, $\text{Mo-H}_2\text{O}_2$ y Mo-NH_3 , y aproximadamente a la mitad en el $\text{Mo-H}_2\text{O}$.

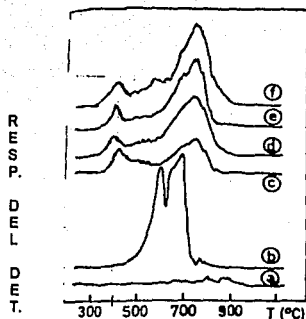


Fig. 2.4.

Perfiles TPR de los catalizadores y compuestos de referencia:
 a) Al_2O_3 ; b) MoO_3 ; c) $Mo-H_3O^+$; d) $Mo-H_2O$; e) $Mo-NH_3$; f) $Mo-H_2O_2$.

En el catalizador $Mo-H_3O^+$ existe una fracción de Mo relativamente dispersa y unida fuertemente a la alúmina (probablemente especies en coordinación tetraédrica (Mo_7) y localizada en el interior de los poros. Deben existir especies de Mo octaédrico (Mo_6) (en formas poliméricas en monocapa y multicapas), además de una posible fracción, aunque pequeña, de microcristales de MoO_3 (localizados posiblemente en la superficie externa). Donde el primer pico del termograma corresponde a las especies Mo_6 y el segundo pico a las especies de Mo_7 . Esta distribución del Mo en la superficie externa de los catalizadores $Mo-NH_3$ y $Mo-H_2O_2$ es muy similar a la del $Mo-H_3O^+$.

La actividad catalítica para la HDS de tiofeno se midió en un reactor convencional de flujo; a presión atmosférica y temperaturas de 350, 375 y 400°C. El orden de actividad observada (temperaturas de 375 y 400°C) es $Mo-H_2O > Mo-H_2O_2 > Mo-NH_3 > Mo-H_3O^+$. A 350°C no existe diferencia significativa de actividad de los cuatro catalizadores.

Las diferencias entre los TPR de los cuatro catalizadores (Fig. 2.4) sugieren que los catalizadores Mo-H₂O y Mo-H₂O₂ presentan una fracción menor de Mo en la forma tetraédrica difícilmente reducible y, por el contrario, una fracción alta de Mo bajo la forma de especies octaédricas. La zona de los perfiles de reducción entre los dos picos principales representan un consumo de H₂ que decrece en el orden Mo-H₂O > Mo-H₂O₂ > Mo-NH₃ > Mo-H₃O⁺, y al mismo tiempo coincide con el orden de actividad catalítica para HDS. Parece, por lo tanto, que la actividad para HDS está asociada a estas especies de reducibilidad intermedia, se presume que son especies poliméricas en multicapas y monocapa con distinto grado de agregación.

Un alto grado de dispersión del Mo, con una fracción notable de Mo_T, como ocurrió en el caso del Mo-H₃O⁺, no reducible y difícilmente sulfurable, no da lugar a alta actividad para HDS. Esta última observación confirma la necesidad de especies MoS₂ en este tipo de catalizadores como activas en las reacciones de hidrogenólisis de enlaces C-S.

R. THOMAS, E.M. van OERS et al [7]

Thomas, van Oers et al [7], hacen un estudio de diferentes métodos de preparación para catalizadores de Mo y W (sin promotor) soportados en alúmina.

Establecen una correlación entre la reducibilidad de los precursores oxidados y la actividad catalítica de las formas sulfuradas. La reducibilidad es arbitrariamente caracterizada por la temperatura a la cual el 50% del metal de transición es reducido. En la fig. 2.5 se grafica la actividad para HDS en función de la temperatura promedio de reducción. Ahí se puede ver que la actividad catalítica aumenta a temperaturas de reducción menores. Esto sugiere que la reducción de los metales de transición es un paso crucial en la transformación de los precursores (forma oxidada) de los catalizadores a su forma sulfurada.

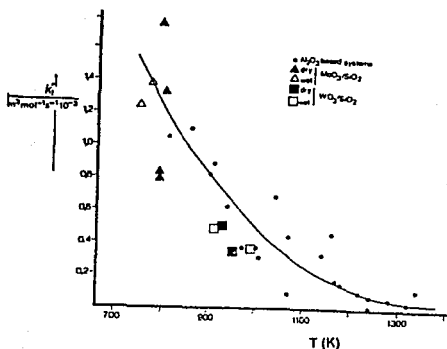


Fig. 2.5.
Relación entre la constante de reacción para HDS de tiofeno y la temperatura promedio de reducción para los catalizadores de $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{WO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Se concluye que los catalizadores preparados por impregnación seca y húmeda dan casi los mismos resultados.

- Existe una correlación entre la reducibilidad de las formas oxidadas de los catalizadores y la actividad catalítica de las formas sulfuradas. A mayor reducibilidad, mayor actividad de hidrodesulfuración.
- La razón entre actividad de hidrogenación y actividad de HDS decrece en el orden $\text{W} < \text{Mo} < \text{Re}$.
- La TPR es una técnica preliminar que ahorra tiempo para estudiar la actividad de catalizadores de hidrodesulfuración.

R. THOMAS, E.M. van OERS et al [8]

Thomas, van Oers *et al* [8], en el artículo anterior [7], utilizaron Al_2O_3 como soporte, el cual tiene una interacción fuerte con la fase activa del catalizador. En este artículo cambian el soporte por sílice (con menor interacción con la fase activa) y disminuye la dispersión del metal de transición, manifestándose en con formación de cristales más grandes en el catalizador soportado.

Debido a la formación de cristales de trióxido de Mo, la sulfuración no es completa, por lo que la mayor activación se presenta con bajos contenidos de Mo, lo que refleja la baja capacidad de adsorción de la sílice.

Al efectuar la relación entre actividad de HDS y la reducibilidad de los catalizadores estudiados se puede observar que se comportan de manera similar a los soportados en alúmina [7], pero únicamente con bajos contenidos del metal de transición.

La eficiencia de la fase soportada de Mo depende de dos propiedades del precursor oxidado. La primera concierne a la dispersión: a mayor dispersión mayor actividad catalítica. La segunda es la capacidad de sulfuración: cuando la sulfuración ocurre más fácilmente (mayor reducibilidad) aumenta la eficiencia de la fase sulfurada de Mo.

P. ARNOLDY, J.C.M. DE JONGE Y J.A. MOULIJN [9]

Arnoldy, de Jonge y Moulijn [9] hacen un estudio de la cinética de reducción de catalizadores no soportados de MoO_3 y MoO_2 por medio de TPR. Estudian la influencia de diferentes parámetros experimentales (tamaño de muestra, temperatura de precalcinación, velocidad de calentamiento y contenido de agua en la mezcla reductora) sobre la razón de reducción. Los principales resultados de estas variables se describen a continuación:

El contenido de agua de la mezcla de reducción y el tamaño de la muestra afectan la presión parcial de agua en el reactor. La presencia de agua puede limitar la posibilidad de la formación de átomos de Mo con baja valencia, por rápida reoxidación de iones reducidos por agua a nivel molecular, y cataliza la reconstrucción de la superficie.

La precalcinación afecta la formación de átomos de Mo con bajas valencias, modificando las propiedades del sólido. La precalcinación a 500°C aumenta el tamaño de cristales del MoO₃. A temperaturas de 150 y 300°C no afectan el tamaño de la partícula, pero modifican las propiedades superficiales; por ejemplo: destrucción de defectos superficiales.

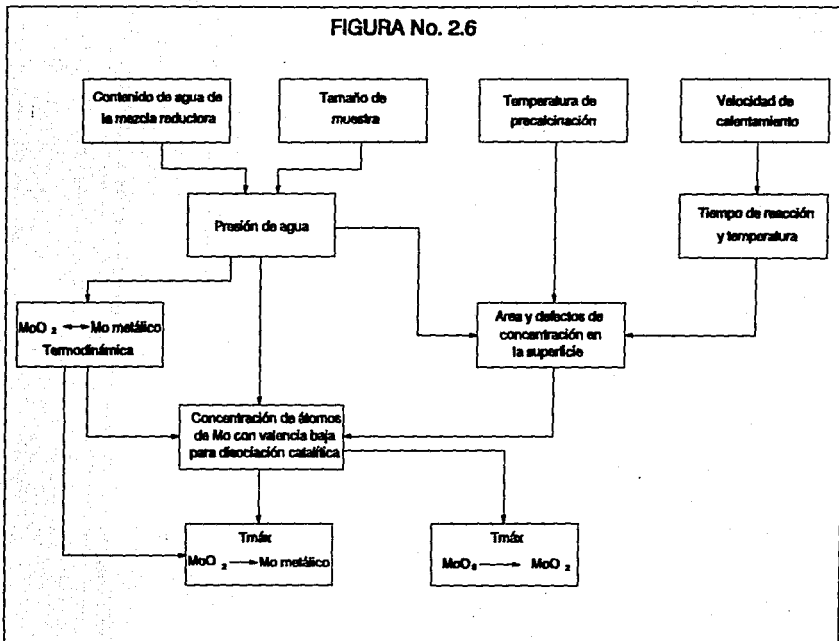
La velocidad de calentamiento afecta el balance entre el tiempo de reacción y la temperatura, influenciando las propiedades del estado sólido de MoO₃ y los productos de reducción de MoO₂ y Mo metálico: largos tiempos de reacción y altas temperaturas disminuyen el área superficial y la concentración de defectos.

La figura No. 2.6 muestra la influencia de los diferentes parámetros experimentales sobre la temperatura de reducción.

Así, podemos observar que a mayor temperatura de precalcinación y mayor velocidad de calentamiento, las cuales influyen sobre el tiempo y temperatura de reacción, se presenta una disminución en la reducción de átomos de MoO₃ a MoO₂, mientras que la temperatura máxima del primer pico se recorre a mayores temperaturas.

Por otro lado, al tener una muestra grande y la mezcla reductora con un contenido de agua específico, las cuales influyen sobre la presión de agua (constante), la superficie, los defectos de concentración y la termodinámica (de MoO₂ a Mo metálico), hay una reducción de átomos de MoO₂ por lo que la temperatura máxima del segundo pico también presenta un incremento en su temperatura.

FIGURA No. 2.6



J. BRITO Y J. LAINE [10]

Brito y Laine [10] estudiaron tres series de catalizadores de Mo. La primera serie, son catalizadores soportados en sílice con diferentes porcentajes de alúmina (0, 5, 15, 25, 75 y 100 % en peso de Al_2O_3). La segunda serie son catalizadores con diferentes contenidos de níquel (como promotor) calcinados a diferentes temperaturas (400, 500, 600, 660 y 800°C) y la última serie se refiere a catalizadores soportados en alúmina con Co y Ni como promotores bimetalícos y como promotores trimetalícos [Co/(Co+Ni) de 0 a 1].

En la primera serie, los catalizadores presentan dos picos; el primer pico se debe a las multicapas del Mo y el segundo pico se debe a la monocapa. Los catalizadores con altos contenidos de alúmina presentan picos recorridos a mayores temperaturas comparados con los de sílice, debido a la fuerte interacción de MoO_3 con Al_2O_3 comparado con SiO_2 . Los catalizadores con bajos contenidos de Al_2O_3 en SiO_2 presentan bandas que pueden tener varios picos superpuestos, debido a la interacción entre los dos soportes con el Mo (estos catalizadores tiene mayor acidez y son más heterogéneos).

Al tener Ni, los catalizadores presentan una banda mayor entre los dos picos, pero el primer pico no se modifica al tener mayores contenidos de Ni. Por lo que este promotor no afecta la dispersión del MoO_3 en los precursores de los catalizadores. Cationes como Ni tienden a entrar en las celdas de la alúmina al incrementar la temperatura de calcinación. Puede pensarse que el efecto del Ni sobre la reducibilidad de las multicapas del MoO_3 se refiere a su presencia en la superficie y puede atribuirse a que el hidrógeno tiende a verse sobre los centros reducidos de Ni a la superficie del molibdeno.

Al incorporar Co al sistema de Mo/Al_2O_3 los termogramas presentan dos picos con mayor tamaño, lo que puede significar que el Co interactúa más con el Mo en comparación al caso de Ni.

De los artículos anteriores, se puede concluir de manera general que el estudio de los precursores de los catalizadores (óxidos metálicos) es muy importante. Esto se debe a que si se aumenta su reducibilidad, se está aumentando la actividad catalítica porque la sulfuración ocurre más fácilmente aumentando la cantidad de fases sulfuradas. Además, si se tiene una dispersión mayor, también la actividad catalítica aumenta.

En resumen, la reducción a temperatura programada es una técnica que nos da resultados preliminares para la caracterización de catalizadores a utilizarse en el hidrot ratamiento.

III. DESCRIPCION DEL EQUIPO

En este capítulo se presenta el diagrama de flujo del equipo utilizado, así como el manual de uso del mismo. Además, una breve descripción del trabajo experimental realizado.

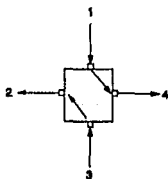
3.1 DESCRIPCION DEL EQUIPO

El equipo fue construido como lo sugiere Lemaitre [3]; aunque después de ciertas modificaciones en el laboratorio quedó como se muestra en la figura 3.1.

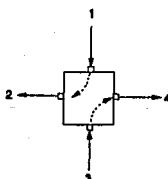
Este equipo consta del siguiente material:

4 trampas para vapor de agua (TR1, TR3, TR4 y TR5) rellenas de zeolita molecular. Dos después de las válvulas T1 y T2, otra antes del detector de termconductividad (TCD) y la última a la salida del tanque del H₂.

- Las tuberías son de acero inoxidable y cobre de 1/8" de diámetro, según el fluido.
- 1 TCD marca GOW MAC modelo 20-270.
- 8 válvulas de 3, 4, 5 y 6 vías.
 - * Las válvulas de 3 vías son: la de referencia del TCD y la V6. Consisten de 1 entrada y 2 salidas. Con estas válvulas se selecciona sólo una salida.
 - * Las válvulas de 4 vías son V1 y V5, tienen 2 entradas y 2 salidas, para cada gas de entrada se selecciona sólo una salida, dependiendo de la posición de está:



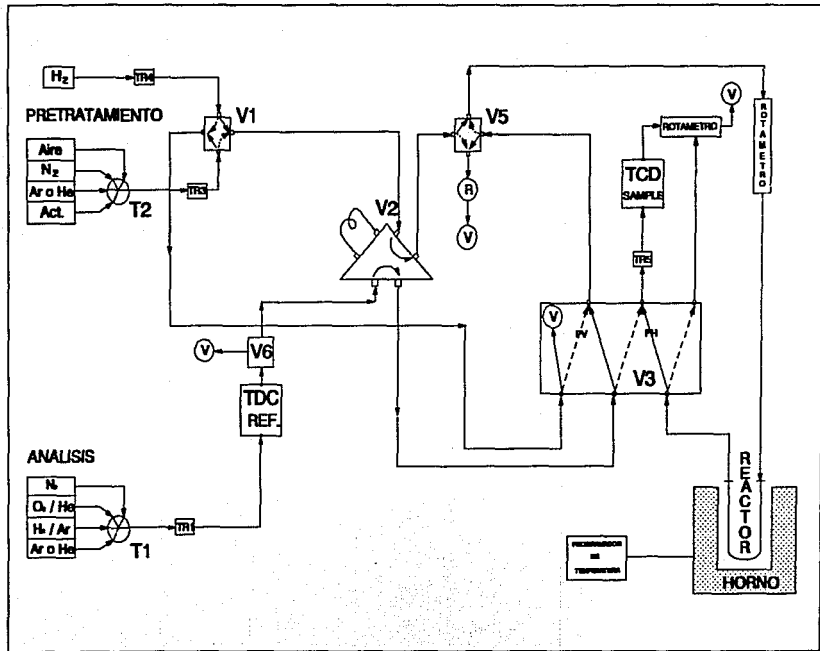
Posición Vertical



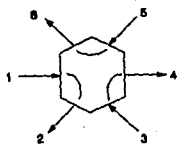
Posición Horizontal

- * Las válvulas de 5 vías son T1 y T2. Tienen 4 entradas y 1 salida y se utilizan para seleccionar el gas de trabajo.

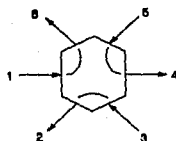
Figura No. 3.1



- Las válvulas de 6 vías son V2 y V3, las cuales tienen 3 entradas y 3 salidas. Para cada entrada se selecciona una salida dependiendo de la posición:



Posición Vertical



Posición Horizontal

NOTA: En el diagrama se tienen representadas todas las válvulas de una manera más simple.

- 1 reactor de cuarzo.
- 1 filtro, ubicado a la salida del reactor para evitar el arrastre de sólidos.
- 1 Programador de temperaturas marca CONATEC Mod. 4600 (digital).
- 1 Mufla cilíndrica (horno).
- 1 rotámetro a la entrada del reactor.
- 2 burbujómetros; a la salida de las válvulas V3 y SAMPLE del TCD.
- 9 válvulas de pasos para los gases de alimentación.
- 2 válvulas de aguja (para regular el flujo).

3.2 MANUAL DE OPERACION DE LA TECNICA DE TPR.

PRETRATAMIENTO.

El pretratamiento se utiliza para asegurarse que todas las especies del catalizador se encuentran oxidadas y, simultáneamente, realizar una limpieza del catalizador, del detector de termconductividad (TCD) y la trampa de agua (TR5).

PASOS

- (1) Para iniciar se coloca una muestra del catalizador (0.25 g.) en el reactor de cuarzo.
- (2) Abrir las válvulas de los tanques de aire y la del nitrógeno.
- (3) Poner las válvulas en las posiciones:

T2 en aire

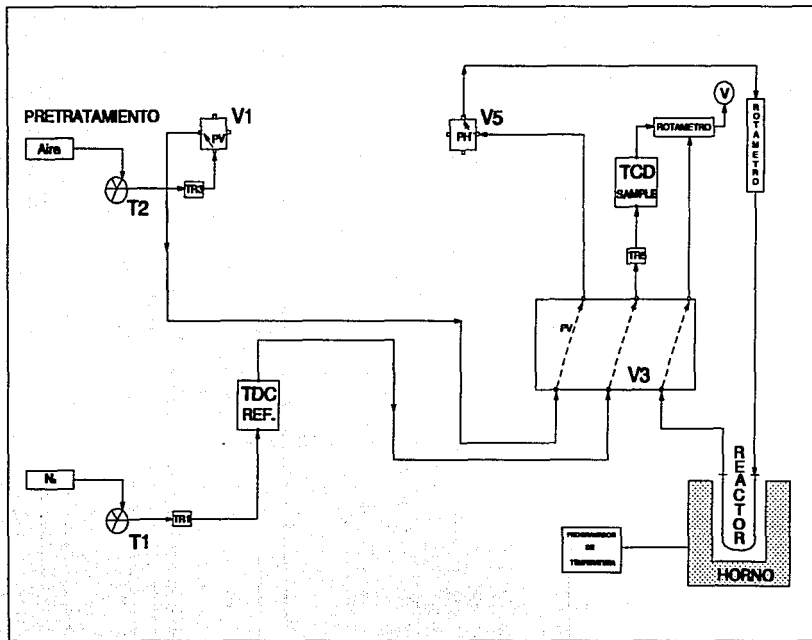
T1 en N₂

(ver figura No. 3.2).

El aire es el gas encargado de hacer el pretratamiento al catalizador y el nitrógeno hace la limpieza del TCD y TR5.

- (4) Abrir las válvulas de paso del aire y N₂ del tablero.
- (5) Calentar la TR5 para deshidratar la malla molecular.
- (6) Asegurarse que las siguientes válvulas se encuentren en la siguientes posiciones:
 - V1 en posición vertical (PV)
 - V3 en PV
 - V5 en posición horizontal (PH)
 - V6 en posición normal (PN)
- (7) Programar el controlador de temperatura del horno.
 - Primera rampa: de temperatura ambiente a 500°C (en 20 min).
 - Primera plataforma: a 500°C durante 2 hrs.
- (8) Controlar el flujo de aire y N₂ a 50 ml/min (aprox.), por medio de la válvula del rotámetro y la válvula de aguja después de la válvula T1, respectivamente
- (9) Iniciar el programa del controlador.

Figura No. 3.2



- (10) Al final del programa cambiar el flujo de aire (que pase por el reactor) por Ar y apagar el relé de TR5.
- (11) Enfriar el horno y TR5 a temperatura ambiente.

REDUCCION A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR).

PASOS

- (1) Fluir la mezcla H_2/Ar con V3 en PH, V5 en PH, V6 en PN. El flujo se muestra en la figura No. 3.3.
- (2) Programar el controlador de temperatura del horno ($10^\circ C/min$ hasta $1000^\circ C$).
- (3) Prender el TCD -siempre que este encendido debe fluir gas por el TCD (antes ver Cero del TCD)- con sus indicadores en polaridad negativa, 150 mA y 50 %. Prender el registrador.
Esperar que la señal del TCD se estabilice.
- (4) Controlar el flujo requerido (25 ml), por medio de la válvula del rotámetro y/o la válvula de aguja después de T1.
- (5) Iniciar el programa del controlador.
- (6) Al terminar el programa enfriar con flujo de N_2 .

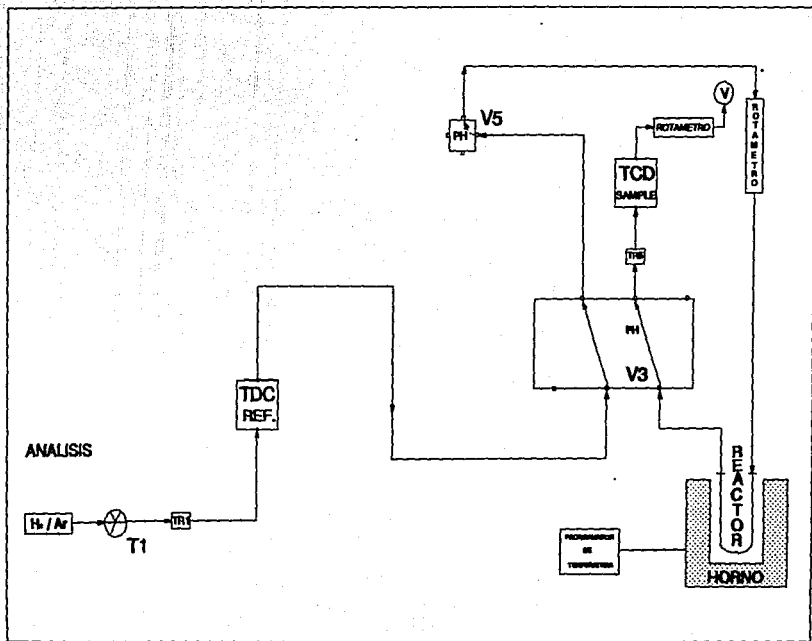
CERO DEL DETECTOR DE TERMOCONDUCTIVIDAD (TCD).

Se trata de poner las dos válvulas del TCD (REF. y SAMP.) al mismo flujo de gas.

PASOS

- (1) Apagado el TCD, se abren las válvulas del H_2/Ar del tanque y tablero con la válvula T1 en posición H_2/Ar .
Es importante que el TCD se encuentre apagado, ya que si no hay gas que pase por él (como es de conductividad), se puede quemar.

Figura No. 3.3



(2) Posicionar las siguientes válvulas en:

V3 en PV

V6 y la válvula del TCD en posición zero.

(3) Nivelar las dos válvulas (REF. y SAMP.) del TCD para tener el mismo flujo.

(4) Calibrar la señal del TCD (Indicadores en polaridad negativa a: 50 % y 150 mA).

(5) Cambiar las válvulas a las siguientes posiciones:

V6 a PN

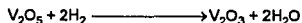
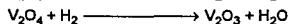
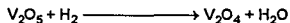
la válvula del TCD en posición SAMP.

3.3 Parte Experimental

Parte I.- Estandarización del equipo

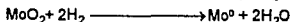
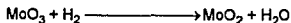
La sensibilidad del detector de termoconductividad se calibra obteniéndose una señal absoluta y para esto se utilizó el pentóxido de Vanadio (V_2O_5) como patrón tal cual se describe en [5]. Al modificar las diferentes condiciones experimentales se encontró que la respuesta del detector era similar para los diferentes experimentos (ver análisis de resultados tabla No. 4.1) dependiendo de la mezcla reductora utilizada.

Las reacciones de reducción del V_2O_5 son:



Parte II.- Caracterización de Catalizadores.

Las posibles reacciones de reducción del MoO_3 son:



Se prepararon catalizadores con diferentes contenidos de molibdeno (4.2, 2.8 y 1.4 átomos de Mo/nm^2), níquel-molibdeno y cobalto-molibdeno preparados por impregnación sucesiva sobre alúmina (Al_2O_3). En el apéndice I se da una descripción breve de su preparación.

Descripción Experimental.

La cantidad de pentóxido de vanadio utilizada para las diferentes corridas fue de 0.5, 0.25 y 0.1 g. Para los catalizadores soportados de Mo se utilizó una muestra de 0.25 g. Los catalizadores recibieron un pretratamiento con O_2/He (marca Linde, grado certificado) a $500^\circ C$ durante dos horas para los catalizadores de molibdeno. En el caso de las muestras de V_2O_5 recibieron un pretratamiento menor, de 1 hora, debido a que el V_2O_5 (grado reactivo) se precalcinó durante 4 horas en la mufla (para su oxidación y limpieza). Posteriormente, se dejó enfriar la muestra con una corriente de N_2 (Linde, ultra alta pureza) hasta temperatura ambiente. Para la reducción del V_2O_5 se utilizaron dos mezclas reductoras de H_2/Ar (13 y 70%). La mezcla al 13% fue preparada en el Laboratorio de Catálisis. La otra mezcla es de alta pureza (marca Linde). La velocidad de calentamiento fue de 2, 5 y $10^\circ C/min$ para el pentóxido de vanadio. En el caso de los catalizadores soportados de Mo, la velocidad de calentamiento fue de $10^\circ C/min$. El agua de la reacción se eliminó en la TR5. La composición del gas fue monitoreada durante toda la reducción por medio del TCD.

IV. ANALISIS DE RESULTADOS.

En este capítulo se presentan los resultados y el análisis de éstos para:

- Pentóxido de Vanadio
- Trióxido de Molibdeno másico y soportado y
- Molibdeno soportado con promotores.

4.1 Patrón (V_2O_5)

En la figura No. 4.1 se observan los termogramas del pentóxido de vanadio (V_2O_5) dependiendo de la velocidad de calentamiento. Estos termogramas presentan dos picos, la reducción de pentóxido a tetraóxido y la reducción de tetraóxido a trióxido de vanadio. La forma de los picos a velocidades de 5 y 10°C/min son similares. Para 2°C/min el primer pico es más ancho y comienza su reducción a 500°C y un máximo a 640°C. A menor velocidad de calentamiento (VC) menor tamaño de pico, además se aprecia que las temperaturas máximas se recorren al incrementar la VC.

Esto puede deberse a que a menor VC la difusión tiene mayor tiempo para establecerse, por lo que la reducción se logra a menores temperaturas.

En la figura No. 4.2 se muestran tres termogramas en función del tamaño de muestra. La forma de los picos no varía al aumentar el tamaño de la muestra, así como la temperatura máxima de los picos. Se aprecia que a mayor tamaño de muestra, mayor es el tamaño del pico, debido a que el consumo de hidrógeno aumenta.

En la figura No. 4.3 se observa que a menor flujo, mayor es el tamaño del pico. Esto puede deberse a que la sensibilidad del TCD aumenta al tener un flujo pequeño, ya que tiene más tiempo de estabilizar la señal.

En la figura No. 4.4 se muestran dos termogramas a las mismas condiciones experimentales, pero con diferentes mezclas reductoras: a) $H_2(13\%)/Ar$ y b) $H_2(70\%)/Ar$. El primer termograma presenta dos picos uno a 680° y otro a 716°C, el segundo termograma únicamente presenta un solo pico a 650°C. Aquí claramente se observa que al aumentar el contenido de hidrógeno en la mezcla reductora, disminuye la respuesta del detector de termopropiedad (TCD).

CONSUMO DE HIDROGENO

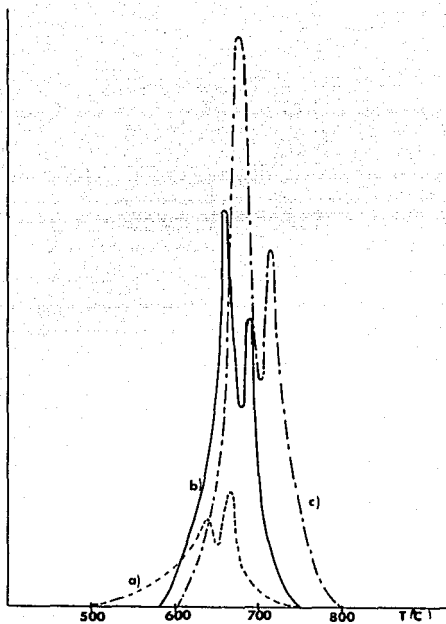


Figura No. 4.1

Termogramas de V_2O_5 con 0.5 g y un flujo de 208 ml/min (mezcla H_2 (13%)/Ar) dependiendo de la velocidad de calentamiento.

- a) - - - - - 2°C/min
- b) ——— 5°C/min
- c) - · - · - 10°C/min

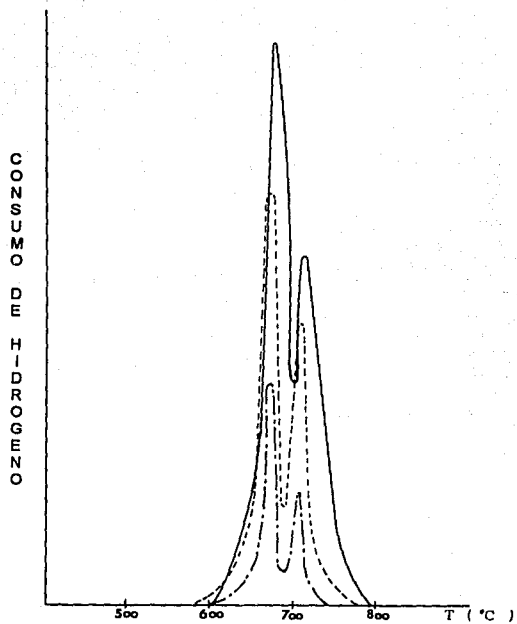


Figura No. 4.2

Termogramas de V_2O_5 dependiendo del tamaño de muestra.

$F(H_2/Ar) = 208 \text{ ml/min}$ y $VC = 10^\circ\text{C/min}$.

- - - - - 0.10 g
 - - - - - 0.25 g
 ———— 0.50 g

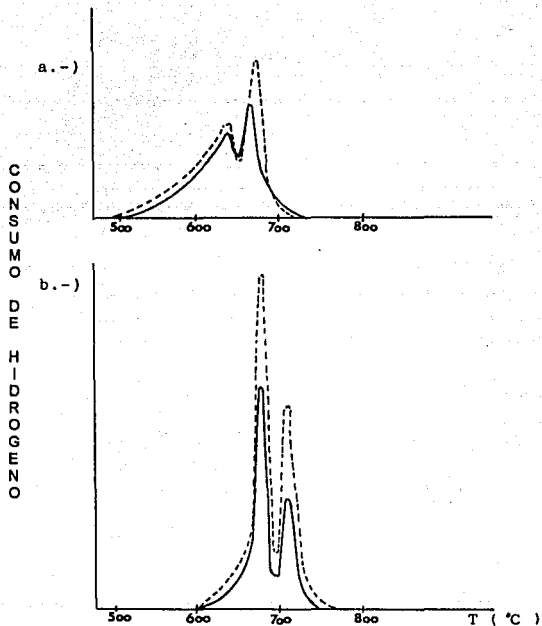


Figura No. 4.3

Termogramas de V_2O_5 dependiendo del flujo.

- | | | |
|---------------------|------------|---------|
| a) 0.5g y 2°C/min | 208 ml/min | — |
| | 160 ml/min | - - - - |
| b) 0.1 g y 10°C/min | 203 ml/min | — |
| | 25 ml/min | - - - - |

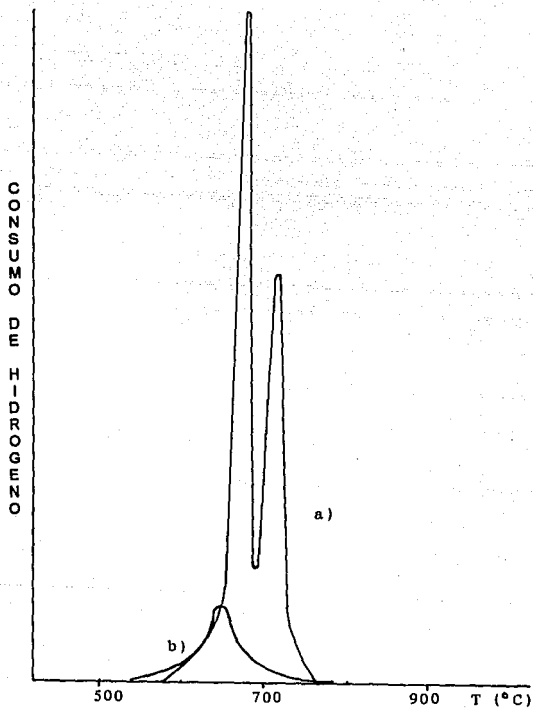


Figura No. 4.4

Termogramas de V_2O_5 dependiendo de la mezcla reductora
a las mismas condiciones experimentales.

$W = 0.1$ g, $VC = 10^\circ C/min$ y $F(H_2/Ar) = 125$ ml/min.

a) Mezcla $H_2(13\%)/Ar$

b) Mezcla $H_2(70\%)/Ar$

Cálculo de la Energía de Activación.

Las energías de activación se han calculado con éxito a diferentes velocidades de calentamiento por medio de la siguiente ecuación [9]:

$$\ln \frac{\Phi}{T_{\text{máx}}^2} = \frac{-E_A}{RT_{\text{máx}}} + \ln \frac{AR}{E_A}$$

donde:

Φ = velocidad de calentamiento (K/s)

$T_{\text{máx}}$ = temperatura máxima del pico (K)

E_A = energía de activación (J/mol)

A = constante de Arrhenius (s⁻¹)

R = constante de los gases (J/mol^oK)

Si se gráfica $\ln (\Phi / T_{\text{máx}}^2)$ contra $1/T_{\text{máx}}$, se obtiene una recta con pendiente igual a:
 $-E_A/R$

Para la mezcla del 13% de H₂ se obtienen dos energías de activación; la primera es de 8.519 kcal/mol (primer pico) y la segunda es de 7.065 kcal/mol (segundo pico).

Para la mezcla del 70% de H₂ se obtiene un valor de 5.135 kcal/mol. Las energías de activación tienen valores menores de 10 kcal/mol, por lo que la etapa controlante es un proceso físico; probablemente la transferencia de masa interna, ya que estos resultados son invariables con el flujo. En la figura No. 4.5 se presentan las gráficas tipo Arrhenius.

En la tabla No. 4.1 se presentan todos los resultados obtenidos para V₂O₅ así como los resultados de los cálculos realizados con estos.

Donde:

W = peso de la muestra, (g)

VC = velocidad de calentamiento, (°C/min)

m_{moles} = son los millimoles iniciales de V₂O₅

Figura No. 4.5
Gráfica tipo Arrhenius.

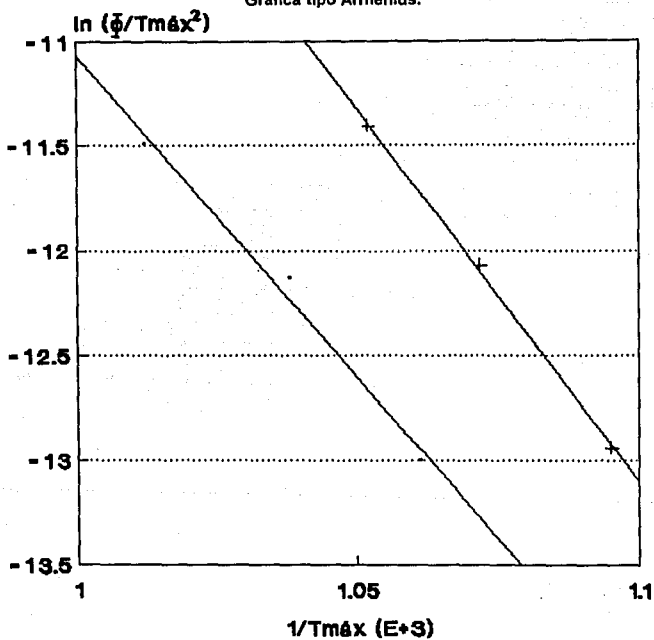


TABLE No. 4.1

	MEZCLA H ₂ (13%)/Ar								MEZCLA H ₂ (70%)/Ar					
	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	#9	#10	#11	#12	#13	#14
W (g)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.25	0.1	0.1	0.25	0.25	0.1	0.1	0.25	0.25	0.25
VC (°C/min)	5	2	2	10	10	10	10	10	2	10	10	10	10	10
mmoles % Q	2.74	2.74	2.74	2.74	1.37	0.55	0.55	1.37	1.37	0.55	0.55	1.37	1.37	1.37
F (ml/min)	208	160	208	208	209	203	125	28	28	127	28	25	25	30
Aeq (mV/hr)	.243	.318	.243	.243	.242	.249	.404	5.39	5.39	1.10	5.0	5.8	5.8	4.67
AI (mVcm)	17.8	5.08	4.69	53.51	19.12	8.72	12.43	-	-	-	-	-	-	-
CHI (mmol)	3.8	3.2	3.9	3.8	1.8	0.54	0.61	-	-	-	-	-	-	-
AII (mVcm)	13.2	3.08	2.55	28.83	8.88	3.29	7.03	-	-	-	-	-	-	-
CHII (mmol)	2.1	1.9	2.2	2.4	0.73	0.27	0.35	-	-	-	-	-	-	-
AT (mVcm)	29.24	7.78	6.41	67.38	29.32	11.24	20.32	16.43	7.2	1.36	5.36	4.68	9.57	7.7
CHT (mmol)	5.81	4.9	5.27	5.54	2.42	0.902	1.0	0.307	0.287	0.123	0.107	0.083	0.17	0.164
CHTED (mmol)	5.5	5.5	5.5	5.5	2.7	1.1	1.1	2.7	2.7	1.1	1.1	2.7	2.7	2.7
% R	105	89	98	96	89	82	91	11.29	9.89	9.08	9.73	3.1	6.32	6.1

F = Flujo de la mezcla reductora, (ml/min)

Aeq = es el área equivalente teórica del consumo de 1 mmol de H_2 , (mVhr)

AI = es el área experimental del consumo de hidrógeno (primer pico), (mVcm)

CHI = consumo de hidrógeno experimental del primer pico, (mmol)

AII = es el área experimental del consumo de hidrógeno (segundo pico), (mVcm)

CHII = consumo de hidrógeno experimental del segundo pico, (mmol)

AT = es el área total experimental del consumo de hidrógeno durante toda la reducción, (mVcm)

CHT = consumo total de hidrógeno (experimental), (mmol)

CHTEO = consumo total de hidrógeno (teórico), (mmol)

%R = es el porciento de la respuesta del TCD

De las corridas 4, 5 y 6 con 0.5, 0.25 y 0.1 gramos de muestra respectivamente, se puede observar que el área total (AT) es proporcional a la cantidad de la muestra; es decir, el área de la corrida No. 4 es aproximadamente cinco veces más grande que el área de la corrida No. 6.

Podemos observar que para el caso de la mezcla del 13% los flujos manejados fueron mayores a 100 ml/min. Con la otra mezcla se utilizaron flujos de 25 a 30 ml/min, con excepción de la corrida No. 10, que sirvió para mostrar que los resultados obtenidos dependen principalmente de; la cantidad de la muestra, la velocidad de calentamiento, flujo y composición de la mezcla reactiva.

En la misma tabla podemos observar que los porcentos de respuesta del TCD son mayores al 80% para las corridas con mezcla al 13% de H_2/Ar . En cambio las respuestas de la otra mezcla (al 70%) son bajas, menores al 12%. Otra manera de observar la disminución de la respuesta del detector en la mezcla del 70% es ver los termogramas de V_2O_5 (figura No. 4.4), donde sólo se presenta 1 pico, a diferencia de los dos picos obtenidos con la mezcla al 13%.

4.2 MoO₃ másico y catalizadores de molibdeno soportados.

En la figura No. 4.6 se observan los termogramas de molibdeno másico (como patrón) y los diferentes catalizadores soportados. La reducción del molibdeno másico inicia a los 550°C observándose un máximo alrededor de 700°C posiblemente la reducción a MoO₂ y otro pico con una temperatura máxima de 850°C (posiblemente la reducción a Mo metálico), el cual termina a los 890°C ya que a esta temperatura el molibdeno sublima.

Experimentalmente se ha obtenido la cantidad teórica de Mo para obtener la monocapa sobre la superficie del soporte que es 2.8 átomos de Mo/nm². En este estudio se trabajó con una cantidad menor a la de la monocapa (1.4) y una mayor a ella (4.2).

Los termogramas de los catalizadores soportados presentan dos picos; el primer pico es posiblemente la reducción del material en multicapas (especies de Mo octaédrico [6]) a una temperatura máxima de 450°C. En la zona intermedia, solo para el Mo (4.2) se presenta un pico no bien definido, posiblemente material polimérico. Este pico intermedio no lo presentan los catalizadores con 1.4 y 2.8 át. de Mo/nm².

Por último, un pico con temperatura máxima alrededor de 840°C que en el caso de Mo (1.4) es el de menor tamaño, y los tamaños de los picos de 4.2 y 2.8 son iguales. En esta zona ocurre posiblemente la reducción de especies de Mo tetraédrico, las cuales son las más difíciles de reducir.

El consumo de H₂, o reducibilidad del Mo_T, en función de la carga de molibdeno se muestra en la figura No. 4.7. El comportamiento de esta es similar a las gráficas de actividad catalítica en función del contenido de Mo, donde se puede observar (para ambos casos) que la carga óptima es alrededor de 2.8 átomos de Mo/nm², dado que a una carga mayor no se obtiene (apreciablemente) una mayor reducibilidad de este y en el otro caso, no se obtiene una actividad mayor al incrementar la carga de Mo.

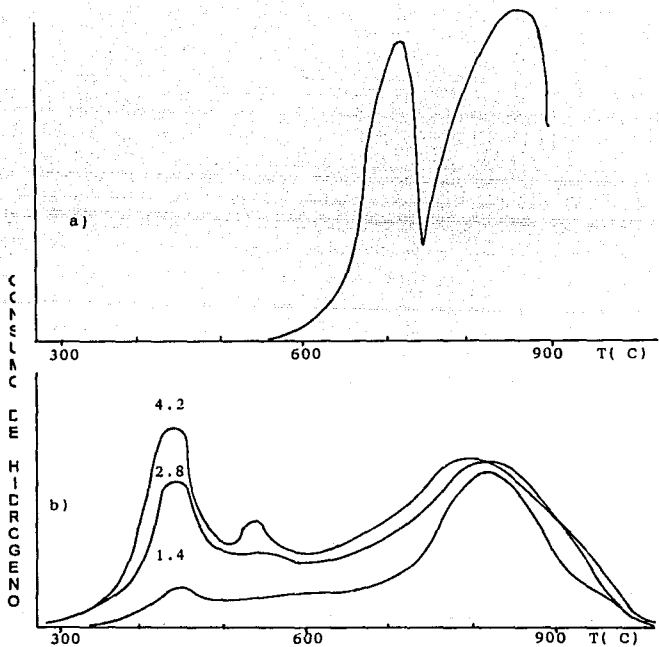
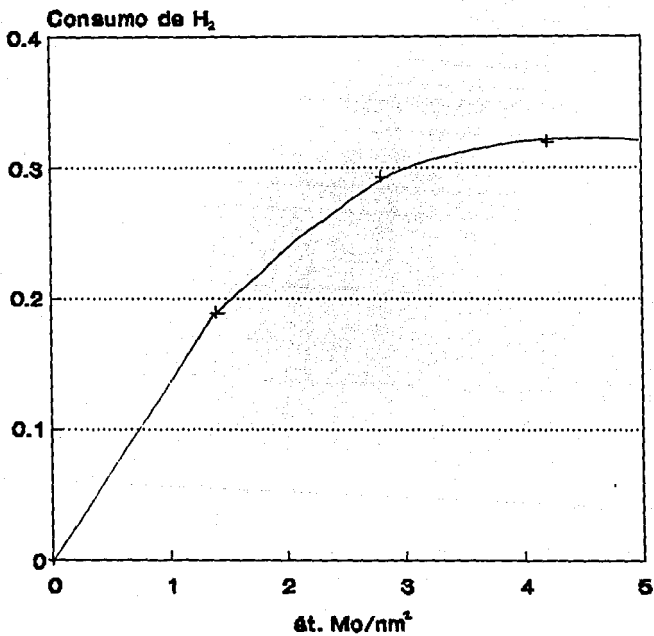


Figura No. 4.6

a) Mo_2O_5 máscico.

b) $\text{Mo}_2\text{O}_5(x)/\text{Al}_2\text{O}_3$ (soportado).

Figura No. 4.7



+ Mo tetraédrico

La reacción general de reducción del Mo es la siguiente:



donde:

b = al coeficiente estequiométrico del hidrógeno

X = valencia del molibdeno reducido

En la tabla No. 4.2 se presentan los resultados para los catalizadores soportados.

Carga (át. Mo/nm ²)	1.4	2.8	4.2
F (ml/min)	29.0	29.0	28.0
AT (mVcm)	1.272	2.323	2.581
mmol Mo (inicial)	0.109	0.218	0.328
mmol H ₂ (primer pico)	0.029	0.104	0.131
mmol H ₂ (segundo pico)	0.189	0.293	0.319
mmol H ₂ (consumo total)	0.261	0.477	0.530
b (mmol H ₂ / mmol Mo)	2.389	2.180	1.616
X (6- b)	3.610	3.820	4.384

Tabla 4.2

En ella podemos observar que el coeficiente estequiométrico del hidrógeno (b) es parecido para los catalizadores de 1.4 y 2.8 át. Mo/nm²; y el menor coeficiente se presenta en el catalizador de mayor carga. Por lo que que este catalizador presenta una valencia mayor, mientras los otros dos presentan una valencia del orden de 3 que representa una mayor reducibilidad de estos.

En estudios anteriores en el laboratorio de Catálisis [18, 19] se ha medido la actividad catalítica para HDS de tiofeno e HYD de bifenilo de estos catalizadores de molibdeno y estos se

correlacionaron con la reducibilidad. Los resultados se muestran en las figuras 4.8 y 4.9.

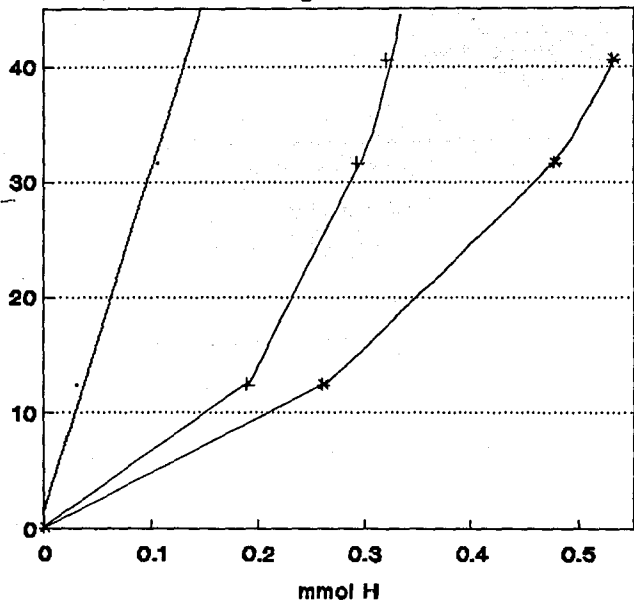
En la figura No. 4.8 se correlaciona la actividad catalítica para las reacciones de HDS (a 350°C) con el consumo de H₂ para el 1er. pico, 2do. picos y total. En ella se observa que para la especie del Mo_o (primer pico) se obtiene una correlación lineal con la actividad catalítica, mientras que para el Mo_r y el consumo total no.

En la figura No. 4.9 se correlaciona la actividad catalítica para la reacción de hidrogenación (a 257°C) con el consumo de hidrógeno. Donde también presentan una correlación lineal para las especies octaédricas.

Estos resultados muestran que la actividad catalítica es debida a la presencia de especies octaédricas de molibdeno, no así por las especies poliméricas y tetraédricas. Por lo tanto, la formulación de catalizadores más activos deben promover la formación de estas especies.

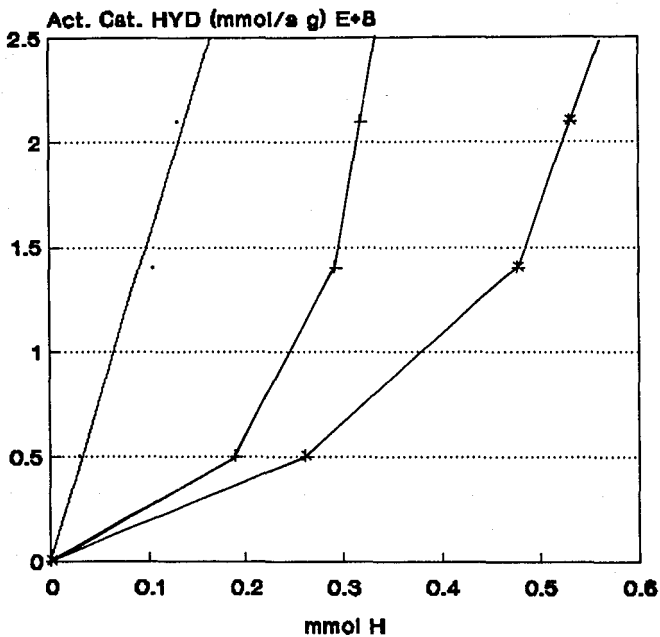
Figura No. 4.8

Act. Cat. HDS (mmol/s g) E+B



— Mo Octa. + Mo tetra. * Mo Total

Figura No. 4.9



— Mo octa. + Mo tetra. * Mo total

4.3 Catalizadores de Molibdeno con promotor.

En la figura No. 4.10 se presenta el termograma del Mo con níquel como promotor. Se tienen como patrones al molibdeno sin promotor y al óxido de níquel soportados en alúmina (Mo y Ni). Al agregarle Ni al catalizador de Mo (NiMo) cada pico (especie) se reduce a menor temperatura. Las temperaturas máximas de los picos también son menores que las del catalizador sin promotor. Estos resultados muestran que aunque el níquel no incrementa la cantidad de Mo reducible, sí promueve la activación de este a temperaturas menores.

En la figura No. 4.11 se tiene el termograma de Mo con cobalto como promotor (con sus patrones). Al agregarle al catalizador de Mo el Co (CoMo) la reducción del primer pico es a temperaturas mayores. La temperatura máxima del primer pico es mayor que la del Mo, pero la temperatura del segundo pico es menor. En este caso se observa que la cantidad de Mo(tetraédrico) reducible es mayor cuando se encuentra presente el promotor.

Comparando estas figuras (4.10 y 4.11) se puede observar que las especies del molibdeno octaédrico (Mo_O), en el caso del catalizador NiMo, se reducen a una temperatura menor que en el catalizador CoMo (primer pico), lo cual puede inducir la formación de una mayor cantidad de sitios activos, dado que a las mismas condiciones de sulfuración la mayor cantidad de Mo_O se puede obtener en presencia de Ni. Por otro lado, la cantidad de molibdeno tetraédrico (Mo_T) en el catalizador CoMo es mayor y se obtiene también a una temperatura máxima menor.

En la tabla 4.3 se presentan todos los resultados, donde se puede observar que para los catalizadores de CoMo y NiMo se obtiene $Mo(4.6)$ y $Mo(4.7)$ respectivamente, pero este es Mo total. Para Mo_T se observa que el mayor consumo de H_2 (en mmoles) es en el caso del catalizador de CoMo, después NiMo y el catalizador sin promotor. También se puede distinguir que presenta la menor cantidad de esta especie. La mayor cantidad de Mo_O se presenta cuando se agrega Ni como promotor.

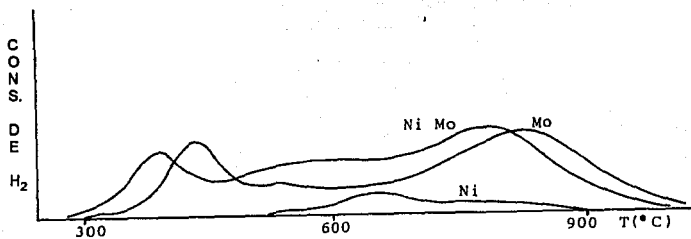


Figura No. 4.10

Catalizador de Mo con níquel como promotor.

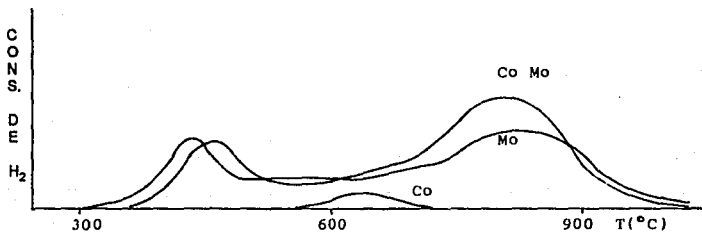


Figura No. 4.11

Catalizador de Mo con cobalto como promotor.

Catalizador	NiO	NiMo	Mo(2.8)	CoO	CoMo
F (ml/min)	29.0	28.0	29.0	27.0	28.0
AT (mVcm)	0.184	1.2	1.12	0.05	1.24
mmol Mo	-	0.2185	0.2185	-	0.2185
mmol Ni	0.0936	0.0936	-	-	-
mmol Co	-	-	-	0.0936	0.0936
mmol H ₂	0.0378	0.3906	0.3648	0.0377	0.4036
b	0.403	1.251	1.668	0.403	1.293
X	1.59	4.691	4.33	1.59	4.607
mmol H ₂ (primer pico)	-	0.0911	0.0989	-	0.0781
mmol H ₂ (segundo pico)	-	0.2318	0.2266	-	0.2604

Tabla No. 4.3

Nota: En el apéndice III se muestra la memoria de cálculo de las tablas 4.2 y 4.3.

En la figura No 4.12 se observan los termogramas de dos catalizadores comerciales (de los cuales no se sabe su formulación exacta) del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) que contienen como promotor el níquel (IMP DSD 5(+) y IMP DSD 3(+)) y los catalizadores preparados en el laboratorio (NiMo o CoMo/Al₂O₃). Debido a que estos catalizadores comerciales contienen aditivos como el fósforo y posiblemente una carga de Ni y Mo diferentes, presentan un mayor consumo de hidrógeno. Por otra parte, se ve que el catalizador IMP DSD 5(+) se reduce más que el IMP DSD 3(+), por lo que la actividad catalítica de este catalizador es mayor.

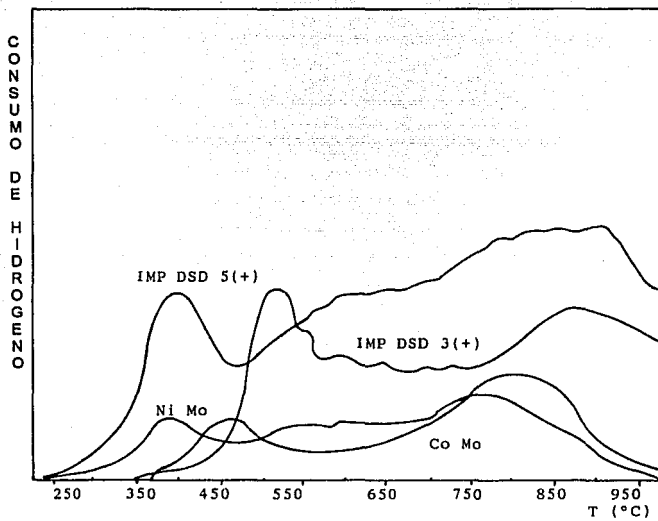


Figura No. 4.12
Catalizadores Comerciales.

V. CONCLUSIONES

Una vez efectuado tanto el trabajo de investigación como de experimentación se concluye que:

- Se construyó un equipo que realiza simultáneamente las técnicas de TPR, TPD y TPO, el cual fue caracterizado para obtener la reducibilidad de catalizadores para hidrotratamiento en su forma oxidada.

- Se obtuvieron las condiciones óptimas para medir el consumo de H_2 , con la reacción prueba de reducción de V_2O_5 , en el TCD. Estas condiciones fueron:
 - cantidad de muestra, 0.25 g. de V_2O_5
 - velocidad de calentamiento, $10^\circ C/min$
 - composición del gas, 70% $H_2/30\%$ Ar y
 - Flujo de gas, 25 ml//min

- Se prepararon una serie de catalizadores de MoO_3/Al_2O_3 con diferentes contenidos de Mo y se obtuvo que al aumentar la carga teórica de la monocapa (mayores a 2.8 át. Mo/nm^2) además de presentarse las especies octaédricas y tetraédricas, se presentan especies posiblemente aglomeradas (poliméricas) debido al exceso de Mo en el catalizador.

- Al correlacionar la actividad catalítica para HDS e HYD contra el consumo de hidrógeno se obtuvo que las especies octaédricas son las que dependen linealmente de la actividad catalítica.

- Los resultados muestran que la presencia de un promotor (Ni o Co) en el catalizador de Mo produce un aumento en la reducibilidad de las especies y disminuye las temperaturas máximas de reducción de las especies tetraédricas de molibdeno.
- La actividad catalítica de un catalizador para hidrotratamiento depende de dos propiedades del precursor oxidado; de la dispersión de la fase soportada y de la capacidad de activación (sulfuración - reducción) de esta. La mayor actividad se obtiene con una buena dispersión y sulfuración de las fases soportadas.

La reducción a temperatura programada es una técnica de caracterización sencilla que nos permite evaluar la reducibilidad de las diferentes especies presentes y conocer *a priori* el grado de activación de un catalizador.

REFERENCIAS.

- 1.- Delmon, B. Actas del XIII Simposio Iberoamericano de catálisis. (I), 1-25 Segovia España, 1992.
- 2.- Anderson, J.R. y Pratt K.C. Introduction to characterization and testing of catalysts. Academic Press. Australia, 1985.
- 3.- Lemaitre, J. L. Caracterización en catalizadores heterogéneos. Mc Graw Hill 1985.
- 4.- Skoog y West. Análisis Instrumental. Mc Graw Hill 1985.
- 5.- Arnoldy, P.; Moulijn, J. A. J. *Catal.* **93**, 38 (1985).
- 6.- López Cordero, R.; Lázaro, J.; et al. Actas del XI Simposio Iberoamericano de catálisis. Guanajuato, México. Junio (1988).
- 7.- Thomas, R.; van Oers, E. M.; et al. *J. Catal.* **76**, 241 (1982).
- 8.- Thomas, R.; van Oers, E. M.; Moulijn, J. A. J. *Catal.* **84**, 275 (1983).
- 9.- Arnoldy, P.; de Jonge, J. C. M.; Moulijn, J. A. J. *Phys. Chem.* **89**, 4517 (1985).
- 10.- Brito, J.; Laine, J. *Polyhedron.* **5**, 179 (1986).
- 11.- Hurst, W. N., Gentry, S. J.; Jones, A. *Catal. Rev.- Sci. Eng.*, **24** (2), 233 (1982).
- 12.- Nag, N. K.; Moulijn, J. A.; et al. *J. Catal.* **66**, 162 (1980).
- 13.- Hendriks, P.; van Veen, J. *Polyhedron.* **5**, 75 (1986).
- 14.- Murray, P. and White, J. *Trans. Br. Ceram. Soc.* **54**, 204 (1955).
- 15.- Sewell, E.C. *Clay Miner. Bull.* **2**, 233 (1955).
- 16.- Kissinger, H.E. *Anal. Chem.* **29**, 1702 (1957).
- 17.- Robertson, D.; McNicol, B.D.; et al. *J. Catal.* **37**, 424 (1975)
- 18.- Vrinat, M.; Ramírez, J. et al Actas del XI Simposio Iberoamericano de catálisis. Guanajuato, México. Junio (1988).
- 19.- Ramírez, J.; Fuentes, S.; Díaz, G.; Vrinat, M.; Breyse, M.; Lacroix, M. *Applied Catalysis.* **52**, 211 (1989).

APENDICE I.

Preparación de Catalizadores.

Se tamiza alúmina comercial (malla 100-150) con un volumen de poros igual a 0.64 ml/g, la cual se limpia a 550°C durante 18 horas en la mufla. Esta fue impregnada por el método de volumen de poros con una solución de heptamolibdato de amonio (HMA). Se deja madurar dos horas (para que los perfiles de concentración sean homogéneos). Se mete a un horno de convección durante 18 hrs. para eliminar el exceso de agua. Y por último se calcina a 450°C durante 4 hrs. (obteniéndose el trióxido de molibdeno)

Los catalizadores con promotor se prepararon por impregnación sucesiva con nitrato de níquel ó cobalto hexahidratado.

También se prepararon como patrones NiO y CoO soportados en alúmina.

Los cálculos realizados de Mo/Al₂O₃ con X átomos Mo/nm² (X = 1.4, 2.8 y 4.2) son los siguientes:

γ - alúmina: Area superficial = 188 m²/ g. soporte
Volumen de poro = 0.64 cm³/ g. soporte

Para tres gramos de catalizador:

$$V_{\text{imp}} = \left(0.64 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}} \right) (3 \text{ g}) = 1.92 \text{ cm}^3$$

Cantidad de heptamolibdato de amonio para 1.4 átomos de Mo / nm²

$$1.4 \frac{\text{át. Mo}}{\text{nm}^2} \left(\frac{1 \text{ nm}}{1 \text{ E}-9 \text{ m}} \right)^2 \left(\frac{1 \text{ moléc.}}{7 \text{ át. Mo}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol HMA}}{6.023 \text{ E}23 \text{ moléc. HMA}} \right) = 3.321 \text{ E}-7 \text{ mol HMA}$$

$$3.321 \text{ E}-7 \text{ mol HMA} \left(\frac{1235.86 \text{ g HMA}}{1 \text{ mol HMA}} \right) \left(\frac{188 \text{ m}^2}{\text{g catal.}} \right) (3 \text{ g catal.}) = 0.2314 \text{ g HMA}$$

$$0.2314 \text{ g HMA} \left(\frac{1 \text{ mol}}{1235.86 \text{ g HMA}} \right) \left(\frac{1000 \text{ mmol}}{1 \text{ mol}} \right) = 0.1872 \text{ mmoles HMA}$$

$$\frac{0.1872 \text{ mmoles HMA}}{1.92 \text{ cm}^3} = 0.0975 \text{ M}$$

$$0.0975 \frac{\text{mmol}}{\text{ml}} (10 \text{ ml}) \left(\frac{1235.86 \text{ g HMA}}{\text{mol}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol}}{1000 \text{ mmol}} \right) = 1.2052 \text{ g HMA}$$

La impregnación sucesiva consistió en impregnar un catalizador que contenía 2.8 átomos de Mo/nm² con una solución de níquel (o cobalto) repitiéndose los pasos mencionados anteriormente (maduración, secado y calcinado del catalizador). La fracción óptima del promotor es:

$$\text{Ni} = [\text{Ni} / (\text{Ni} + \text{Mo})] = 0.3$$

donde: Ni = 0.4286 Mo

Por lo que se hicieron las fracciones: la óptima (0.3) y una menor (0.18).

Los cálculos fueron los siguientes:

$$2.8 \frac{\text{át. Mo}}{\text{nm}^2} \left(\frac{1 \text{ nm}}{1 \text{E} - 9 \text{ m}} \right)^2 \left(188 \frac{\text{m}^2}{\text{g}} \right) (3 \text{ g}) = 1.58 \text{ E}21 \text{ át. Mo}$$

$$\text{Ni} = 0.4286(1.58 \text{ E}21 \text{ át. MO}) = 0.677 \text{ E}21 \text{ át. Ni}$$

$$0.677 \text{ E}21 \text{ át. Ni} \left(\frac{1 \text{ moléc. Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}}{1 \text{ át. Ni}} \right) = 0.677 \text{ E}21 \text{ Nitrato}$$

$$0.677 \text{ E}21 \text{ Nitrato} \left(\frac{1 \text{ mol Nitrato}}{6.023 \text{ E}23 \text{ moléc.}} \right) \left(\frac{290.71 \text{ g}}{1 \text{ mol Nitrato}} \right) = 0.3267 \text{ g}$$

0.3267 g para 3 g de soporte

Vg = 0.64 ml/g \Rightarrow 1.92 ml de solución

$$\frac{0.3267 \text{ g de nitrato}}{1.92 \text{ ml de sol.}} = 0.1702 \frac{\text{g}}{\text{ml}}$$

La cantidad agregada para el nitrato de níquel fue de 1.702 g para 10 ml de solución.
Para el nitrato de cobalto fue de 1.703 g. Para las relaciones de 0.18 se agregó 0.8 g para 10 ml. de solución.

APENDICE II.

Memoria de Cálculo

Tabla 4.1.

El consumo de V_2O_5 se calculó:

$$1 \text{ mol } V_2O_5 \text{ ————— } 181.9 \text{ g}$$

$$x \text{ ————— } 0.5 \text{ g}$$

$$x = 2.749 \text{ E-}3 \text{ mol de } V_2O_5$$

Para obtener el área equivalente (teórica) se efectuaron los siguientes cálculos:

$$\frac{N}{t_1} = \frac{41.6 \text{ mmol } H_2}{1 \text{ lit } H_2} \cdot Q_{H_2} [=] \frac{\text{mmol}}{\text{hr}}$$

$$Q_{H_2} = CM \cdot F \cdot \left(\frac{60 \text{ min}}{1 \text{ hr}} \right) \cdot \left(\frac{1 \text{ lit}}{1000 \text{ ml}} \right) [=] \frac{\text{lit}}{\text{hr}}$$

donde: N = número de mmoles, (mmol)

CM = concentración de hidrógeno en la mezcla (0.13 ó 0.7)

Q_{H_2} = flujo del gas, (lit/hr)

t_1 = tiempo en consumirse "n" número de moles

Base de Cálculo: N = 1 mmol

$$\therefore t_1 = \frac{1}{41.6 \cdot CM \cdot 0.06 \cdot F} [=] \text{hr}$$

$$A_{\text{eq}} = (\text{mV de la mezcla}) \cdot (t_1) [=] \text{mVhr}$$

Para sacar los milivolts de las mezclas (sin ningún consumo) se hizo pasar primero por el sistema una corriente de Ar (puro) y luego se cambió el flujo por las mezclas. Obteniéndose una función escalón con un voltaje para la mezcla al 13% de 16.4 mV y para la mezcla al 70% de 245 mV.

La respuesta del detector es:

$$\%R = \text{CHT}/\text{CHTEO}$$

Corrida No. 1

$$W = 0.5 \text{ g}$$

$$F = 208 \text{ ml/min}$$

$$\text{vel. carta} = 20 \text{ cm/hr}$$

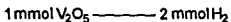
$$\text{Mezcla: H}_2(13 \%) / \text{Ar}$$

$$Q = 0.13 \times (208) \times 0.06 = 1.6224 \text{ l/hr}$$

$$t_1 = 1 / (41.6 \times 1.6224) = 0.0148 \text{ hr}$$

$$A_{\text{eq}} = (16.4) \times (0.0148) = 0.243 \text{ mVhr} \times (20 \text{ cm/hr}) = 4.8544 \text{ mVcm}$$

El consumo teórico de hidrógeno se calculó para 0.5 g de pentóxido de vanadio:



$$2.749 \text{ mmol ————— } x$$

$$x = 5.4975 \text{ mmol H}_2$$

Los consumos total y de cada pico (CHT, CHI y CHII) se calcularon del área medida (mVcm) por medio de una regla de tres con el área equivalente.

$$1 \text{ mmol H}_2 \text{ ————— } 4.8544 \text{ mVcm (área equivalente)}$$

$$x \text{ ————— } 28.24 \text{ mVcm (área total)}$$

$$x = 5.81 \text{ mmol H}_2$$

$$R\% = (5.81) / (5.4975) = 105$$

APENDICE III.

Memoria de Cálculo

Tabla 4.2.

Para obtener la respuesta absoluta del TCD se hace una corrida de pentóxido de vanadio (al mismo flujo de las corridas del catalizador) y se obtiene el área por mmol de H_2 (AH_2)

V_2O_5

$$W = 0.1 \text{ g}$$

$$F = 28 \text{ ml/min}$$

$$AT = 5.36 \text{ mVcm}$$

$$1 \text{ mmol } V_2O_5 \text{ ----- } 181.9 \text{ mg}$$

$$x \text{ ----- } 100 \text{ mg}$$

$$x = 0.5498 \text{ mmol}$$

$$1 \text{ mmol } V_2O_5 \text{ ----- } 2 \text{ mmol } H_2$$

$$0.5498 \text{ mmol ----- } x$$

$$x = 1.0996 \text{ mmol } H_2$$

donde 1.0996 mmol H_2 es el consumo teórico

$$AH_2 = \frac{5.36 \text{ mVcm}}{1.0996 \text{ mmol } H_2} = 4.8745 \text{ mVcm/mmole } H_2$$

El consumo de hidrógeno experimental se calcula

$$\text{mmol } H_2 = \frac{AT}{AH_2}$$

El coeficiente estequiométrico (b) del H_2 se calcula:

$$b = \frac{\text{mmol } H_2 \text{ exp}}{\text{mmol Mo}}$$

La valencia del molibdeno en el MoO_3 es de +6, por lo que al restarle el coeficiente estequiométrico del hidrógeno obtenemos la valencia final de la reducción.

Ejemplo: para 1.4 át. Mo/nm²

Cálculos para obtener los mmoles de Mo en el catalizador

$$1.4 \frac{\text{át. Mo}}{\text{nm}^2} \left(\frac{1 \text{ nm}}{1 \text{ E}-9 \text{ m}} \right)^2 \left(\frac{188 \text{ m}^2}{\text{g}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol HMA}}{6.023 \text{ E}23 \text{ moléc. HMA}} \right) (0.25 \text{ g}) = 0.1092 \text{ mmol Mo}$$

$$\text{mmol H}_2 = \frac{1.272 \text{ mVcm}}{4.8745 \frac{\text{mVcm}}{\text{mmol H}_2}} = 0.2909 \text{ mmol H}_2$$

$$b = \frac{0.2609}{0.1092} = 2.3892$$

$$\text{Valencia del Mo} = 6 - 2.3892 = 3.6103$$

Tabla 4.3

V₂O₅..... W = 0.25 g
 F = 25 ml/min
 AT = 9.57 mVcm

1 mmol V₂O₅ ——— 181.9 mg

x ——— 250 mg

$$x = 1.3744 \text{ mmol}$$

1 mmol V₂O₅ ——— 2 mmol H₂

1.3744 mmol ——— x

$$x = 2.7488 \text{ mmol H}_2$$

donde 2.7488 mmol H₂ es el consumo teórico

$$A_{\text{H}_2} = \frac{9.57 \text{ mVcm}}{2.7488 \text{ mmol H}_2} = 3.48 \text{ mVcm / mmol H}_2$$

V₂O₅.....

$$W = 0.25 \text{ g}$$

$$F = 30 \text{ ml/min}$$

$$AT = 7.7 \text{ mVcm}$$

$$A_{H_2} = \frac{7.7 \text{ mVcm}}{2.7488 \text{ mmolH}_2} = 2.8 \text{ mVcm / mmolH}_2$$

Para un flujo de 28 ml/min

$$A_{H_2} = 3.072 \text{ mVcm / mmol H}_2$$