

21
2ej



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**CARACTERIZACION MEDIANTE TECNICAS DE
TEMPERATURA PROGRAMADA DE
CATALIZADORES CoMo SOPORTADOS EN
ALUMINA BORADA**

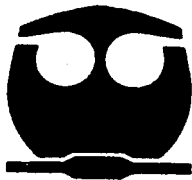
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

CASTILLO DEL RIO MARCO ANTONIO



México, D. F.

1993

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis 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

INTRODUCCION.	i-iii
I.- GENERALIDADES.	1-25
1.1 .- Antecedentes.	2
1.2 .- Caracterización de catalizadores por métodos térmicos.	5
1.3 .- Técnicas de Reducción y Desorción a Temperatura Programada.	7
1.4 .- Interpretación del espectro de desorción térmica de la TPD.	11
1.5 .- Estudios de TPD.	13
1.6 .- Efecto del Boro sobre la alúmina.	23
II.- DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO EXPERIMENTAL.	26-49
2.1 .- Preparación de los catalizadores.	27
2.2 .- Medición del Area superficial.	30
2.3 .- Descripción del equipo de TPR / TPD.	31
2.4 .- Descripción de la técnica de TPR.	34
2.4.1.- Manual de operación de la técnica de TPR.	34
2.5 .- Descripción de la técnica de TPD de amoniaco.	38
2.5.1.- Implementación de la técnica de TPD de amoniaco.	39
2.5.2.- Manual de operación de la técnica de TPD de amoniaco.	47

III. - ANALISIS DE RESULTADOS.	50-79
3.1 - Area superficial.	51
3.2 - Análisis de resultados de TPR.	52
3.2.1.- TPR del catalizador Mo/Al ₂ O ₃ %B	53
3.2.2.- TPR del catalizador Mo/Al ₂ O ₃ extraído de una solución amoniacal.	54
3.2.3.- Efecto del Boro en la reducibilidad del Co.	56
3.2.4.- TPR de Mo a diferentes contenidos de promotor.	57
3.2.5.- TPR del catalizador CoMo/Al ₂ O ₃ %B.	60
3.3 - Análisis de resultados de TPD.	68
3.3.1.- TPD de alúmina Borada.	68
3.3.2.- TPD del catalizador Mo/Al ₂ O ₃ %B	72
3.3.3.- TPD del catalizador CoMo/Al ₂ O ₃ %B	73
3.3.4.- Efecto del Boro en la acidez del Co.	77
CONCLUSIONES.	80-81
APENDICES.	82-86
APENDICE A	83
APENDICE B	85
BIBLIOGRAFIA.	87-90

INTRODUCCION.

INTRODUCCION.

Las técnicas de caracterización de catalizadores por métodos de Temperatura Programada son económicamente accesibles al presupuesto de cualquier Laboratorio de Catálisis que opere en la actualidad, ya que en un mismo equipo se puede realizar indistintamente: Reducción, Desorción y Oxidación a Temperatura Programada (TPR, TPD y TPO respectivamente).

La técnica de TPR es empleada como herramienta útil en la obtención de información estructural acerca de las especies presentes en los catalizadores de Hidrodesulfuración.

La técnica de TPD se utiliza para conocer:

- La cantidad de especies absorbidas.
- La población aproximada de los diferentes estados adsorbidos (fisisorbidos y quimisorbidos) en la superficie de impregnación.
- La energía de desorción del adsorbato.
- La heterogeneidad (el grado de dispersión) de la superficie de adsorción.

El presente trabajo surge como una continuación del proyecto de Tesis "Desarrollo de catalizadores para Hidrodesulfuración CoMo soportados sobre Gamma-Alúmina modificada con Boro" realizado en el Laboratorio de Catálisis y Fluidización de la Facultad de Química de la U.N.A.M.¹, en donde se elaboró y caracterizó una serie de catalizadores por vía de: determinación del área superficial y acidez por titulación potenciométrica. El tema de la Tesis actual tiene los siguientes objetivos:

1) Preparar de una serie de:

¹ Gutierrez Lara María Rafaela, TESIS: Desarrollo de catalizadores de Hidrodesulfuración CoMo soportados sobre Gama-Alúmina modificada con Boro, U.N.A.M. -E.N.E.P. Zaragoza-, México D.F. (1991).

a) catalizadores de Molibdeno (Mo) y Cobalto Molibdeno (CoMo) soportados en γ -alúmina comercial, modificada con distintas cargas de ácido bórico (0.0, 0.2, 0.8, 1.5 y 2.0% en peso).

b) dos catalizadores con relación de Cobalto superiores e inferiores a la monocapa teórica, en contenidos de 0.15 y 0.45 átomos de Co/Co+Mo

c) dos catalizadores de Mo/Al₂O₃ al 0.0 y 2.0 % en Boro extraídos con una disolución amoniacal.

d) dos catalizadores de Co₂O₃ soportados en alúmina al 0.0 y 2.0 % en Boro.

2) Obtener las condiciones de operación y la puesta en marcha de la técnica de TPD de amoniaco.

3) Caracterizar a los soportes y catalizadores preparados por:

a) Medición del Area Superficial.

b) TPR de los catalizadores en su forma oxidada.

c) TPD de amoniaco para los soportes y catalizadores elaborados.

En el capítulo I se destaca la importancia de los catalizadores para Hidrotratamiento en la industria Química actual, así como la necesidad de sus constantes mejoras y el incremento de las distintas técnicas de caracterización disponibles. Con el propósito de lograr lo anterior, se elabora una revisión bibliográfica centrada básicamente en la técnica de TPD.

En el capítulo II se describe la preparación de la serie de catalizadores utilizados, el equipo empleado en su caracterización por Técnicas de Temperatura Programada, los manuales relacionados a la operación de las técnicas de: TPR y TPD de amoniaco; además de un análisis en las variables de operación del equipo.

Finalmente en el capítulo III se discuten los resultados experimentales de los catalizadores en cuestión y sus consiguientes conclusiones.

I.- GENERALIDADES.

En el presente capítulo se presenta una descripción asociada a la importancia de los catalizadores para Hidrotratamiento, así como la necesidad de sus constantes mejoras; además de una investigación relacionada a las Técnicas de caracterización más recientes.

1.1 ANTECEDENTES.

Los catalizadores de Hidroprocesamiento durante más de 60 años han sido obtenidos a partir de los sulfuros de los metales de transición². Los del tipo $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ hoy en día siguen permaneciendo vigentes en las Industrias de Hidroprocesamiento de los cortes sucios del petróleo.

Sus aplicaciones consisten en la remoción de: sulfuros (Hidrodesulfuración o HDS), nitrógeno (Hidrogenitrogenación o HDN) y mejoras en la calidad de los productos (Hidrotratamiento o HDT, Hidroconversión). Antes de la segunda guerra mundial se tomó gran interés a este tipo de catalizadores, centrandose sus características principalmente en la actividad catalítica de hidrogenación de los cortes líquidos de petróleo pesado, los cuales contienen cantidades considerables de sulfuros que consecuentemente mantienen a los metales de transición en estado sulfurado.

Después de la segunda guerra mundial la mayor utilidad que se les dió a estos catalizadores fue la del Hidroprocesamiento de petróleo con grandes contenidos de sulfuros y nitrógeno, con promotores de Co y Ni. Estos catalizadores son generalmente de Mo y W soportados en Al_2O_3 y sin embargo, conforme el consumo de petróleo aumentaba (debido al adelanto comercial), fue necesario procesar mayores cantidades de especies sucias con más cantidad de sulfuros, nitrógeno y metales. En la actualidad se desea poder cumplir con esos requerimientos industriales por lo que es necesario mejorar a los catalizadores ya existentes.

² Chianelli R.R, Catal. Rev.-Sci. Eng., 26 (3&4) 361-362 (1984)

Los productos tratados a partir de HDT³ por lo regular involucran procesos mucho más importantes que el de cracking catalítico, ya que el consumo de catalizadores de HDT a nivel mundial en 1990 fue estimado en 35,000 ton. métricas (250 millones de dólares americanos aproximadamente) lo cual equivale a un 40% del mercado total mundial. Un incremento del 25% en la capacidad de HDT durante la última década refleja ésta clara necesidad de procesamiento del petróleo crudo. Por otro lado las compañías petroleras se han dado a la tarea de mejorar la calidad de los combustibles, sin modificar con ello el número de octanaje en las gasolinas y mejorar el número de cetanos en el diesel; en éste caso se ha buscado reducir la cantidad de sulfuros y el contenido de aromáticos para así poder alcanzar los estándares ambientales.

Es por lo anterior que surge la exigencia de incrementar la actividad de los catalizadores en un 20% o más, para esto se ha ido avanzando en la modificación y uso de nuevos soportes catalíticos y la consiguiente búsqueda de catalizadores más eficientes y selectivos en la industria del HDT.

La mayor parte de la innovación tecnológica ha tenido su origen⁴ en catalizadores muy diferentes a los tradicionales, razón por la cual el campo de la investigación básica de HDT ha aumentado sustancialmente en los últimos cinco años, ya que principalmente se ha referido a la caracterización de catalizadores y a la identificación de los diferentes sitios catalíticos, sin dejar a un lado los posibles mecanismos de reacción.

³ F. Luck, Rhone-Poulenc Recherches., Bull. Soc. Chim. Belg. vol. 100/nom. 11-12/1991.

⁴ Delmon Bernard. "Nuevos desafíos técnicos y recientes avances en la catálisis de hidrotratamiento", Université Catholique de Louvain, Unité de catalyse et Chimie des Matériaux Divisés. (Belgique).

Una continuación en las investigaciones sobre modificadores de los soportes de catalizadores CoMo y NiMo ha sido llevada a cabo con la suposición de que al agregar un modificador determinado al soporte, éste sea capaz de evitar cualquier reacción o interacción del Co o del Ni con la superficie de la alúmina. Como ejemplos de modificadores de catalizadores se tienen: flúor, boro, fósforo, titanía y zirconio, que actúan simultáneamente sobre las interacciones entre la solución de impregnación y el soporte, sobre la dispersión de las especies activas y la fuerza con la que los cristales de la fase activa se ligan a la superficie de los soportes.

Stranick et al⁵ hacen hincapié en el uso de aditivos a los soportes, pues discuten numerosos estudios experimentales enfocados al uso de aditivos para modificar la interacción existente entre la fase activa y los soportes metálicos de los catalizadores. Los presentes autores descubrieron que el estado químico y la dispersión de la fase activa pueden alterar grandemente a la actividad catalítica, además observaron cambios en las propiedades de la superficie de los óxidos de Ni y Co soportados en GeO₂, Ga₂O₃ y ZnO. Complementariamente hicieron una serie de estudios acerca del comportamiento de la alúmina modificada con Boro como aditivo.

Hurst et al⁶ proponen que la optimización de un catalizador debe estar dirigida al incremento en su actividad catalítica, rendimiento, selectividad y conversión. Para lograrlo habrá que prepararlo o modificarlo en función de la información obtenida por las diferentes técnicas de caracterización a las que esté sometido; ya que solo así se podrá determinar la condición a la que se encuentra dicho catalizador en cualquier circunstancia específica.

Actualmente existen múltiples y variadas técnicas para lograr el propósito anterior como lo son: medición del área superficial, volumen de poros, determinación de acidez superficial, caracterización por difracción de rayos-X, microscopía electrónica, espectroscopía fotoelectrónica, espectroscopía de infrarrojo, etc. Sin embargo, hasta hoy en día continúa la necesidad de incrementar los conocimientos existentes en el estudio de la catálisis.

⁵ Stranick M. A. et al.; J. Catal. 104, 396 (1987).

⁶ W. Hurst et al, Catal. Rev.-Sci. Eng.: 24 (2) 233 (1992).

1.2 CARACTERIZACION DE CATALIZADORES POR METODOS TERMICOS.

Lemaitre⁷ describe que la caracterización de sólidos por métodos térmicos se lleva a cabo por técnicas de investigación analíticas, las cuales se basan en la relación de algunas propiedades características de la muestra sólida y su temperatura, (además de los cambios que en ella existen).

Le Châtelier en 1887 fue el primero en medir la diferencia de temperatura entre la pared de un horno y una muestra de arcilla colocada en dicha pared, contra la temperatura del horno durante el curso de un programa de calentamiento. Esto lo utilizó como una técnica de identificación de arcillas minerales; más adelante Roberts-Austen en 1889 implementó este método en la transición de las fases del hierro por medio de un bloque de platino empleado como referencia en el mismo horno.

Por otra parte, la temperatura característica a la cual un cambio térmico ocurre en una muestra dada depende de:

- 1) La naturaleza del sistema bajo estudio (composición de la fase de la muestra y la composición de la atmósfera que lo rodea).
- 2) Factores que afecten directamente a la cinética de transformación (velocidad de flujo, reactivos gaseosos, efectividad de la transferencia de masa y calor entre el sólido y sus alrededores, el programa de temperatura), mientras que otros están directamente relacionados con la muestra del sólido por sí mismo (tamaño de partícula, estructura de poros, estado de dispersión del material inerte, presencia de impurezas, cristalinidad).

⁷ Lemaitre, J.L. Caracterización en catalizadores heterogéneos. Mc Graw-Hill, México (1985).

Haciendo referencia a las consideraciones anteriores, un termograma característico es obtenido para proporcionar información acerca de la naturaleza y la reactividad de las fases presentes en la muestra bajo estudio. Además el análisis térmico es muy útil como:

- 1) Herramienta en el análisis cuantitativo y cualitativo de catalizadores, y
- 2) Una forma de evaluar la influencia existente entre los factores que afectan a la reactividad de una sustancia conocida.

En el campo de la catálisis heterogénea, el análisis térmico es empleado en la investigación de los cambios en la superficie y/o en la reactividad del catalizador desde el seno del fluido hacia los alrededores, y lo analiza como resultado de las variaciones preliminares en: el método de preparación, composición, pretratamiento, etc.

Lemaitre también describe que: Murray y White^{7*} y Sewell^{8*} fueron los primeros investigadores que dedujeron energías de activación de reacciones heterogéneas a partir de datos termoanalíticos. Mientras que el procedimiento para deducir órdenes formales de reacción, energías de activación y factores de frecuencia a partir de la variación en la posición del pico del análisis térmico diferencial contra la velocidad del incremento de la temperatura fue desarrollado por Kissinger^{9*}.

^{7*} De la referencia 7 (Lemaitre).

^{8*} De la referencia 7 (Lemaitre).

^{9*} De la referencia 7 (Lemaitre).

1.3 TECNICAS DE REDUCCION Y DESORCION A TEMPERATURA PROGRAMADA.

La idea básica de éstas técnicas termoanalíticas es monitorear la superficie de reacción del catalizador o del seno del fluido en un medio heterogéneo gas-sólido o sólido-gas, por medio de un análisis continuo de la fase gaseosa, lo cual implica un estudio del comportamiento del catalizador dentro de un perfil de temperaturas lineal, controlado y constante. Generalmente éstas técnicas son aplicadas a la catálisis heterogénea, en donde es imprescindible controlar factores como: cantidad de muestra, tratamientos preliminares de limpieza y grado de oxidación de la misma, concentración y flujo del gas efuente, además de velocidad de calentamiento y por último problemas debidos a transferencia de masa y de calor en el catalizador o en el seno del fluido.

La técnica de reducción a temperatura programada (TPR) es una técnica relativamente nueva, la cual posee una alta sensibilidad, y además; se caracteriza principalmente por solo depender de una propiedad específica del catalizador; que es la de mantenerlo en condición de reducibilidad para todas sus especies.

La técnica de TPR solo necesita una muestra de catalizador lo suficientemente limpia y oxidada, para su consiguiente reducción se le hace pasar un flujo de gas de H_2/Ar sobre su superficie. Paralelamente se incrementa de manera controlada gradual y constante la temperatura del medio. Por último se obtiene un consumo de H_2 en función del aumento en la temperatura. En base a los resultados anteriores se obtiene el termograma característico. La secuencia general de los pasos involucrados por la técnica de TPR se muestran en la Figura 1.1.

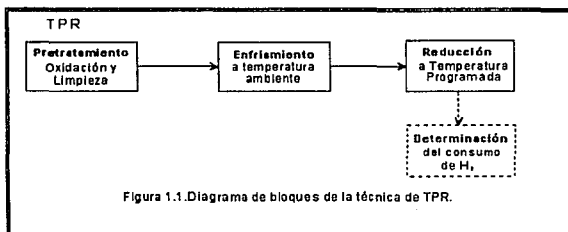


Figura 1.1. Diagrama de bloques de la técnica de TPR.

Por otra parte, estudios sobre técnicas de Desorción a Temperatura Programada⁸ (TPD) han establecido que: la desorción térmica de gases en los sólidos puede utilizarse como una técnica simple, capaz de describir en detalle el comportamiento de los enlaces de interacción del sólido y el gas adsorbido. El caso del método "Flash Filament", es una versión específica de desorción térmica que involucra el uso de altos vacíos y con ello se sigue la desorción del adsorbato a partir del calentamiento rápido en el filamento. En la actualidad es una técnica bien establecida que permite obtener valiosa información acerca de la adsorción de gases sobre superficies limpias de metales.

⁸ R.J. Cvjetanovic and Y. Amenomiya, Catal. Rev.-Sci. Eng., 6 (1), 21 (1972)

Existe una versión de desorción térmica en alto vacío descrita por Amenomiya y Cvetanovic⁹ en la que utilizó un gas de adsorción (etileno) para su consecuente impregnación en un material convencional catalítico (alúmina) expuestos a una corriente de un gas acarreador inerte, el cual fue monitoreado por un detector cromatográfico de gases de filamento caliente y así se determinó el espectro de desorción térmica. Aquí cabe aclarar que el principio básico es el mismo en el método de "Flash Filament", y el adsorbente sólido no está restringido a filamentos metálicos sino que es aplicable a cualquier material catalítico sólido, además de que el uso de altos vacíos no son necesarios para la aplicación de la técnica de TPD.

De lo anterior se afirma que las experimentaciones que emplean técnicas de calentamiento programada de catalizadores, en donde se efectúan procesos de desorción de gases impregnados; se podrán referir a las expresiones matemáticas empleadas por técnicas convencionales de TPD. Finalmente en algunos casos es posible obtener información complementaria acerca de las reacciones catalíticas que ocurren en la superficie del catalizador; además de los mecanismos de los procesos de desorción.

Como señala Falconer et al¹⁰, en experimentos típicos de TPD llevados a cabo en catalizadores metálicos soportados, es común utilizar muestras de 10-200 mg. contenidos en un reactor que pueda ser calentado por medio de un horno o mufla convencional. Un gas inerte (generalmente Helio) a presión atmosférica es fluido sobre el catalizador. Al finalizar un pretratamiento es cuando un gas activo (CO, CH₄, NH₃, H₂, etc.) se hace adsorber en la superficie del catalizador, ya sea por inyecciones de pulsos del adsorbato en el gas acarreador o por una corriente continua de dicho gas hacia el reactor. Después de esto el exceso del gas de impregnación es expulsado por el gas de análisis para continuar con la consecuente desorción, en donde el catalizador es calentado por un aumento gradual en la temperatura del medio de calentamiento con respecto al tiempo.

⁹ Y. Amenomiya and R.J. Cvetanovic, *J. Phys Chem*; 67, 144 (1963).

¹⁰ J.L. Falconer and J.A. Schwarz, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*; 25(2) 142-143 (1983)

Tanto en la técnica de TPR como en la de TPD un pequeño termopar es instalado en las proximidades del catalizador, para con ello monitorear la temperatura del mismo; y a su vez un detector de conductividad térmica (TCD)* es puesto a la entrada y salida del reactor para medir la diferencia de conductividades que en él puedan existir. En algunos casos es utilizado un detector de ionización de flama (FID) dependiendo de la relatividad de sensibilidades que se deseén obtener.

* Un detector ideal es un espectrómetro de masa capaz de medir la concentración del gas efluente en función de la temperatura del catalizador.

1.4 INTERPRETACION DEL ESPECTRO DE DESORCION TERMICA DE LA TPD.

Conforme el catalizador es calentado los gases adsorbidos se van evacuando y en algunos casos se llegan a descomponer. Al incrementar la temperatura la velocidad de desorción aumenta, eventualmente llegando a un máximo para luego regresar a cero si es que la superficie ha quedado por completo limpia del adsorbato. Lo anterior es posible observarse por medio de un termograma de la cantidad de gas desorbido en función de la temperatura. -Ver Figura 1.2-

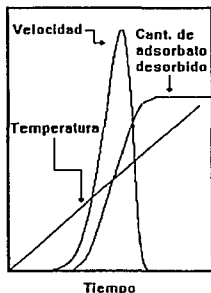


Figura 1.2 Recubrimiento de la superficie, velocidad de desorción y dependencia de la temperatura con respecto al tiempo, durante la TPD.

Los espectros usualmente poseen varios picos, la forma y posición de éstos picos está relacionada a los procesos de desorción y consecuentemente proveen información acerca del gas adsorbido en el catalizador.

Lo anterior tiene como desventaja principal, problemas de difusión, superficies heterogéneas con diferentes energías de distribución y la readsorción del gas desorbido.

La concentración del gas de desorción es monitoreada en función del avance del tiempo y temperatura en el curso de la TPD; lo cual se puede referir a un espectro de desorción o bien a un cromatograma de desorción, que como se mencionó con anterioridad el espectro consistirá en uno o más picos. Adicionalmente, la forma de los picos y la posición de los mismos con respecto a sus valores máximos están relacionados de modo fundamental a la velocidad de calentamiento -Ver Figura 1.3- y al proceso de desorción que provee información acerca de la manera en que el gas ha sido adsorbido. Sin embargo; la extracción de ésta información en forma explícita depende de una interpretación válida de cada espectro en particular.

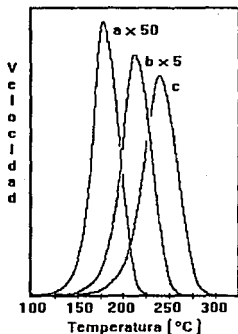


Figura 1.3 Espectro de desorción térmica con diferentes velocidades de calentamiento. (a) 1, (b) 10 y (c) 50 K/s.

Hasta esta parte del presente capítulo se hizo un planteamiento de la importancia de los catalizadores para Hidrotratamiento y se puntualizó la necesidad de mejorar los ya existentes. Además se proporcionó una breve descripción acerca de la caracterización de catalizadores por métodos térmicos, para con ello tener una idea básica de la utilidad de la técnica de TPD.

1.5 ESTUDIOS DE TPD.

Amenomiya y Cvetanovic^{9*} estudiaron extensivamente una serie de soportes de alúmina por medio de técnicas de desorción flash aplicados a la desorción de gases a temperatura programada, utilizando un equipo de calentamiento de filamentos en alto vacío.

La muestra del catalizador empleado mostraba un área superficial B.E.T. de 41.7 m²/g y una masa de 200 mg.

En el equipo antes mencionado siguieron la desorción de etileno de los soportes utilizados encontrando dos picos con un máximo de temperatura (T_{max}) de 80 y 200 °C respectivamente, a una velocidad de calentamiento (β) igual a 16 °C/min.

La técnica anterior consistió en la impregnación previa de etileno a temperatura ambiente y la consecuente estabilización entre el soporte y el gas de impregnación en la superficie del catalizador (variando el tiempo de estabilización entre 10 y 60 min), la evacuación del exceso de gas de impregnación se llevó a cabo también a temperatura ambiente antes de iniciar la TPD. -Ver Figura 1.4-

^{9*} De la referencia 7 (Lemaitre)

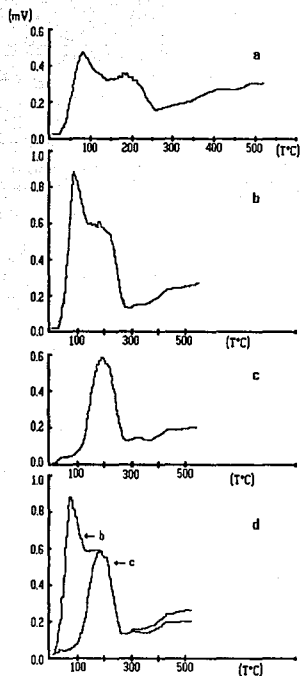


Figura 1.4 Muestra los cromatogramas de desorción de: (a) 10 min de interacción gas-soporte a temperatura ambiente; $\beta = 10.08$ °C/min, (b) 10 min de interacción gas-soporte a temperatura ambiente; $\beta = 16.03$ °C/min, (c) 60 min de interacción gas-soporte a temperatura de 100 °C; $\beta = 15.90$ °C/min y (d) sobreposición de los cromatogramas referentes a los incisos (b) y (c).

Con los resultados obtenidos se determinó la energía de activación (E_a) del primer pico ($T_{max}=80\text{ }^\circ\text{C}$) en un valor de 27 kcal/mol y el segundo pico ($T_{max}=200\text{ }^\circ\text{C}$) con un valor de 37 kcal/mol. La E_a se obtiene mediante la gráfica de la ecuación: $2 \log T_{max} - \log \beta$ contra $1/T_{max}$, a diferentes velocidades de calentamiento (comprendidas entre $\beta= 5$ y $20\text{ }^\circ\text{C/min}$), llegando así a la apreciación de que hay dos tipos de sitios activos ácidos en la alúmina.

Estudios de TPD de alúmina fueron extendidos por los autores antes mencionados, utilizando el mismo equipo y retomando consideraciones experimentales semejantes, pero ahora se efectuó la adsorción de dos oleofinas como moléculas sondas en la superficie de la alúmina: la primera propileno¹¹ y la segunda 2 trans-buteno¹².

En estos resultados se encontraron dos picos similares a los de los termogramas obtenidos a partir de la impregnación de etileno en alúmina, sin embargo; dichos picos se encontraron a temperaturas ligeramente mayores. La razón de éste comportamiento se debió a que existió una posible relación en función del incremento en el peso molecular del gas de impregnación. -Ver Figura 1.5-

El experimento se efectuó con muestras de alúmina precipitada a partir de una solución de nitrato de aluminio (vía hidróxido de amonio), y una muestra de γ -alúmina preparada a partir de la hidrólisis del isopropóxido de aluminio. En ambos casos se obtuvieron resultados similares¹³, sugiriendo con esto que los sitios observados son una propiedad intrínseca de la superficie de la alúmina. Por ello los sitios correspondientes a los dos picos de las oleofinas fueron llamados sitio I (pico de baja temperatura, sitio débil) y sitio II (pico de alta temperatura, sitio fuerte) respectivamente.

¹¹ Amcnomiya Y, y Cvetanovic R. J., J. Phys. Chem., 67, 2705 (1963).

¹² Amcnomiya Y, y Cvetanovic R. J., J. Phys. Chem., 67, 2046 (1963).

¹³ Cvetanovic R. J., y Amcnomiya Y., Advan. Catal., 17, 103 (1967).

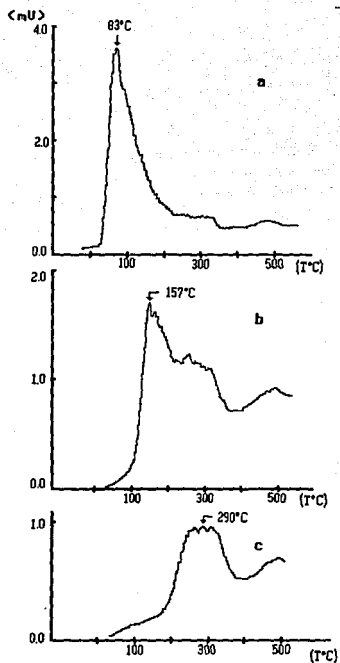


Figura 1.5 Muestra los cromatogramas de desorción de: (a) 15 min de Interacción gas-soporte a temperatura ambiente; $\beta = 15.5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, (b) 120 min de interacción gas-soporte a temperatura de $80 \text{ }^\circ\text{C}$; $\beta = 15.3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ y (c) con 95 min de interacción gas-soporte a temp = $160 \text{ }^\circ\text{C}$; $\beta = 15.3 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Mediante una revisión bibliográfica efectuada por Cvetanovic R. J. y Amenomiya Y^{13*}, se describe lo siguiente:

Rivin y Illinger^{14*} estudiaron el estado de quimisorción de la acetona sobre una muestra de carbón mediante la técnica de TPD. La desorción se efectuó por medio de un reactor de bronce con un flujo de gas de helio de 30 ml/min y como detector se utilizó un espectrómetro de masas.

Los resultados obtenidos determinaron un pico de desorción de acetona con características de amplitud que iban desde 50 hasta 400 °C estando el pico en función de la temperatura de adsorción y/o evacuación (desorción) isotérmica del exceso de gas de impregnación previa a la TPD. También fue utilizado un generador de curvas análogo, tratando de reproducir las curvas de la desorción de acetona por medio de una relación lineal de la ecuación empírica de Carter^{5*}, considerando una desorción de primer orden. Más adelante se determinó dividir al pico de la acetona en un valor de temperatura máxima de 200 °C para la obtención de cuatro picos compuestos de 140, 180, 230 y 280 °C respectivamente. Después se repitió nuevamente éste experimento, pero ahora se variaron las condiciones de velocidad de calentamiento (β) y se encontraron nuevamente cuatro picos similares para la desorción de acetona. De lo anterior no se pudo llegar a una conclusión concreta, ya que se requirió de una mayor evidencia experimental para poder justificar cualquier resultado confiable. Así que por lo pronto propusieron que las moléculas quimisorbidas se encontraban presentes en una fase móvil.

Kondo, Uchijima y Yoneda^{30*} estudiaron la TPD del CO₂ sobre el óxido de níquel y la correspondiente oxidación del CO en la superficie del catalizador, con ello se trató de llegar a la obtención de información acerca de la heterogeneidad de la superficie del catalizador.

^{13*} De la referencia 13 (Amenomiya Y y Cvetanovic)

^{14*} De la referencia 13 (Amenomiya Y y Cvetanovic)

^{5*} De la referencia 13 (Amenomiya Y y Cvetanovic)

^{30*} De la referencia 13 (Amenomiya Y y Cvetanovic)

El CO_2 fue adsorbido sobre la superficie del catalizador por medio de una corriente de CO_2 a presión atmosférica durante un lapso de 14 horas, a una temperatura de 60°C . La subsecuente desorción se llevó a cabo a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ en un flujo de He.

En los resultados se pudieron observar dos picos correspondientes a la desorción del CO_2 . El primero es un pico que se encuentra en una región de 80 a 120°C y el segundo pico se encontró en la región de 300 a 370°C , con energías de activación de 8 y $25\text{-}27$ kcal/mol respectivamente.

La oxidación del CO fue estudiada en el mismo aparato por medio de la inyección de pulsos del gas de impregnación y los resultados demostraron que los puntos graficados a partir de la ecuación de Arrhenius estaban compuestos por dos líneas rectas con energías de activación con valores muy pequeños (esto fue en rangos de temperaturas considerablemente bajos $<110^\circ\text{C}$), mientras que valores de energías de activación de 14 a 15 kcal/mol fueron encontrados en rangos de temperaturas altas.

Se hizo otra determinación experimental en donde ahora las reacciones fueron llevadas a cabo en el catalizador parcialmente envenenado por deposición de CO_2 , el cual fue quimisorbido en los sitios pertenecientes a la región de altas temperaturas del termograma de la TPD.

En contraste a los resultados obtenidos a partir de los catalizadores limpios, los puntos de la gráfica de la ecuación de Arrhenius sobre los catalizadores envenenados mostraron una línea recta muy simple con un valor en la energía de desorción de 15.2 kcal/mol. A partir de éstos resultados concluyeron que la superficie de los óxidos de níquel poseen dos tipos de sitios activos y que la oxidación del CO a bajas temperaturas es llevada a cabo en los sitios mas fuertes que son consecuentemente los que se encuentran caracterizados por el pico de mayor temperatura en la desorción del CO_2 , mientras que los sitios mas débiles son los responsables para mayores temperaturas de reacción.

Por último se propuso que los sitios de mayor fuerza estaban constituidos por un enlace débil de átomos de oxígeno y los sitios de menor fuerza poseen un enlace fuerte y estable de éstos átomos de oxígeno.

Gay^{16*} estudió el estado del oxígeno quimisorbido en el óxido de níquel por medio de la técnica de TPD en un equipo de alto vacío, a una velocidad de calentamiento comprendida entre 5 y 15 °C/min.

Gay observó que cuando el oxígeno se adsorbía, aparecían dos picos característicos en función de la temperatura de impregnación. Esto se pudo apreciar ya que en el caso de impregnación a temperatura ambiente se lograron obtener dos picos: el primero a 70 °C y el segundo en un rango de temperaturas comprendido entre 650-750 °C respectivamente, mientras que en el caso de impregnación a 150 °C se observó otro tipo de quimisorción caracterizada por la obtención de un pico en un rango de temperaturas comprendido entre 320-360 °C. Después se impregnó dióxido de nitrógeno en el catalizador y observó que el gas se descompuso en él a una temperatura de 50 °C, entonces determinó que algo de oxígeno remanente fue retenido en la superficie de la muestra, dando con ello lugar a la obtención de un pico de desorción a 200 °C. Encontró información complementaria de la cinética de desorción y propuso energías de activación para ambos picos del espectro.

Schreiber y MacKinnon^{32*} analizaron la adsorción de algunos alcoholes alifáticos (C₁-C₈) y algunos ácidos grasos (C₁-C₈), todo esto sobre la superficie de un pigmento de rutilo. Las determinaciones experimentales se efectuaron bajo la consideración de que existía un recubrimiento aproximadamente constante sobre la superficie del catalizador, hasta completar una monocapa teórica.

^{16*} De la referencia 13 (Amenomiya Y y Cvetanovic)

^{32*} De la referencia 13 (Amenomiya Y y Cvetanovic)

Estos autores determinaron, que los picos de los termogramas correspondientes sufrían un corrimiento en las temperaturas máximas del espectro en función del incremento en el punto de ebullición del alcohol utilizado, mientras que todos los alcoholes dieron un pico simple de formas similares entre sí. Las áreas de los picos del termograma decrecieron marcadamente en función del incremento del grupo alquilo, incluso cuando las áreas fueron corregidas por errores en la sensibilidad del detector.

La explicación más adecuada se basó en la aparición de barreras formadas por impedimentos estéricos en la orientación del adsorbato en la superficie, bajo esta consideración los autores determinaron el ángulo promedio de inclinación de la cadena de alquilo a la superficie del catalizador. Un comportamiento estérico similar fue encontrado para los ácidos grasos. Para los picos de desorción del ácido acético y ácido fórmico se encontraron temperaturas entre 120 y 290 °C.

Falconer J. L. y Schwarz J. A.^{10*} a partir de una revisión bibliográfica describieron los siguientes resultados experimentales:

Yermakov y Kuznetsov^{110*} prepararon una serie de catalizadores que poseían una alta dispersión de Pt, lo cual fue logrado por medio de la descomposición de los complejos de la superficie organometálica.

Estos investigadores observaron una relación entre el espectro de TPD de H₂ y la actividad en la deshidrogenación del ciclohexano. La deshidrogenación es llevada a cabo en la superficie del Pt, en donde se efectúa la adsorción del ciclohexano por medio de la liberación del H₂ adsorbido. Al finalizar el estudio, concluyeron que los cambios en la fuerza de enlace de los reactivos adsorbidos es la razón principal por la cual son efectuados los cambios en las propiedades catalíticas del metal.

^{10*} De la referencia 10 (Falconer y Schwarz)

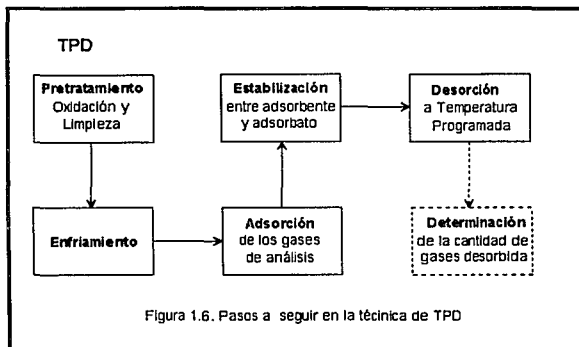
^{110*} De la referencia 10 (Falconer y Schwarz)

Los estudios de los espectros de TPD indicaron que existe un cambio en la naturaleza en la adsorción de H_2 en los catalizadores de Pt y Pt bimetalico. Además se encontró que la fuerza de enlace del H_2 se ve incrementada por la presencia de Mo, W y Re en el catalizador.

En contraste con los resultados anteriores, Menon et al^{72*} utilizaron la técnica de TPD en la adsorción de H_2 sobre catalizadores de $PVAl_2O_3$ para su posterior confrontación con los resultados obtenidos en la actividad de dichos catalizadores. Los presentes autores encontraron que el H_2 desorbido en exceso en rangos de temperatura comprendidos entre 320 y 520 K presentaban una fuerte actividad de hidrogenólisis, mientras que muestras del mismo catalizador clorado presentaron una desorción de H_2 principalmente entre 520 y 770 K. Ellos atribuyeron este corrimiento en la temperatura debido a una "atenuación" en la reactividad del H_2 . Así que concluyeron que el Cloro o el Carbono del CCl_4 cubrió o atenuó a los sitios del platino responsables de la hidrogenólisis. Por último decidieron considerar al espectro de TPD de H_2 como un criterio válido y confiable en la predicción de la actividad de los catalizadores estudiados por ellos.

^{72*} De la referencia 10 (Falconer y Schwarz)

La recopilación de resultados experimentales anteriores ha tenido como finalidad proporcionar las condiciones de operación a las que está sujeto un equipo de TPD y con ello poder caracterizar a los catalizadores de hidrotratamiento. La secuencia general de los pasos involucrados en la técnica de TPD se muestran en la figura 1.6.



1.6 EFECTO DEL BORO SOBRE LA ALUMINA.

Influencia de la concentración de Boro en la acidez del catalizador B_2O_3/Al_2O_3

T Curtin y McMonagle¹⁴ prepararon una serie de catalizadores de óxido de boro soportados en alúmina con diferentes cargas de ácido bórico en un rango comprendido entre 0-20% en peso. Los catalizadores obtenidos se emplearon en la reacción de hidrogenación de la oxima ciclohexanona en caprolactama.

Dichos autores con el propósito de sintetizar a las especies de los catalizadores de su interés estudiaron el diagrama de fases del sistema $Al_2O_3-B_2O_3$, en donde encontraron que la molécula de $9 \cdot Al_2O_3 \cdot 2 \cdot B_2O_3$ correspondía a contenidos de B_2O_3 menores al 13% en peso y la de $2 \cdot Al_2O_3 \cdot B_2O_3$ para contenidos mayores. Lo anterior fue una aseveración válida para rangos de temperaturas moderadas.

La serie de catalizadores de Mo se obtuvo a partir de alúmina con 95 m²/g de área superficial, diámetro de partícula de 0.5-1.0mm. y 2, 5, 7, 10, 14 y 29% en peso de boro (vía rotavapor).

La desorción a temperatura programada se llevó a cabo como lo mencionan Curtin et al¹⁵ y consistió en la titulación de una muestra de catalizador de 150 mg en un reactor de cuarzo, por medio de la introducción de amoníaco gaseoso en He inyectado por pulsos de 0.2 ml a temperatura ambiente hasta alcanzar la saturación de la muestra, lo cual fue posible por medio del seguimiento de la titulación con un detector de conductividad térmica. La desorción se llevó a cabo considerando una $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, desde temperatura ambiente hasta 550 $^\circ\text{C}$.

En la Figura 1.7 se observa que al incrementar la concentración de boro, la temperatura máxima se desplaza, sin embargo; para cargas de boro superiores al 20% es posible encontrar una nueva zona de baja fuerza de acidez, la cual es atribuida a la depositación del exceso de boro en la superficie del catalizador.

¹⁴ Curtin T y McMonagle., Appl. Catal. A., 93, (pp. 91-101), (1992).

¹⁵ Curtin T y McMonagle., Appl. Catal. A., 93, (1992) 75.

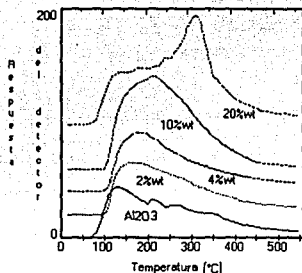


Figura 1.7 TPD de amoníaco para catalizadores de alúmina borada.

En la Figura 1.8 y en la Tabla 1.1 se clasifican tres zonas de acidez definidas como: 20-200 °C (zona de baja acidez), 200-350 °C (zona de acidez media) y de 350-550 °C (zona de alta acidez). En la presente tabla también se pudo observar que la cantidad total de amoníaco desorbido se incrementó en función del aumento en la concentración de boro en el catalizador, demostrando así un evidente aumento en el número total de sitios ácidos de dicho catalizador.

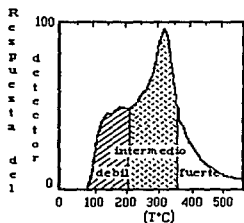


Figura 1.8 Procedimiento de deconvolución típico para TPD de alúmina.

En la Tabla 1.1 se encuentra tabulada la concentración del amoniaco en mmoles desorbidos por m² de catalizador.

Concentración de los sitios ácidos ($\mu\text{mol m}^{-2}$)

Boro (%en peso)	Débil	Intermedio	Fuerte	Total
0	1.4	1.3	0.6	3.3
2	1.3	1.7	0.7	3.7
4	1.5	2.0	0.9	4.4
7	2.4	2.5	0.7	5.6
10	2.6	4.4	0.9	7.9
20	2.6	7.5	2.6	12.7

Tabla 1.1

De los otros resultados experimentales se pudo determinar que: tanto el área superficial de las muestras, como la actividad catalítica de las mismas presentaron una disminución en función del incremento en la concentración de boro en el catalizador. Paralelamente se observó una depositación de coque en la superficie del catalizador con respecto al aumento de boro en él.

Hasta esta parte del presente capítulo se presentó la información bibliográfica necesaria y suficiente para poder determinar las condiciones de operación a las que debe estar sujeto el equipo de TPD del Laboratorio de catálisis y fluidización de la U.N.A.M. Así mismo se proporciona un análisis de resultados obtenidos por rutas de TPD, para facilitar la interpretación de los espectros de desorción Térmica obtenidos para los soportes y catalizadores promovidos con Boro.

II.- DESCRIPCION DEL TRABAJO EXPERIMENTAL.

En el presente capítulo se describe la elaboración de los catalizadores empleados en el desarrollo experimental, además de su consecuente caracterización mediante técnicas de: medición del área superficial, TPR y TPD respectivamente. Al final del capítulo se presenta el manual de operación de la técnica de TPD.

2.1 PREPARACION DE LOS CATALIZADORES.

Los catalizadores preparados mediante la técnica descrita por Gutierrez Lara^{1*}, fueron complementados de la siguiente manera:

a) BORACION DEL SOPORTE.

- 1.- Precalcinación del soporte para su limpieza (la cantidad necesaria para obtener diferentes contenidos de Boro en alúmina) a 773 K (500 °C), durante 18 horas.
- 2.- Impregnación por vía seca con ácido bórico (H_3BO_3) en solución de metanol.
- 3.- Maduración por un día (24 hrs).
- 4.- Calcinación durante dos horas a 773 K (500 °C).
- 5.- Se obtiene la serie de alúmina borada (Al_2O_3 (x %B)), y es guardada en atmósfera libre de humedad.

b) IMPREGNACION DE MOLIBDENO.

- 1.- Impregnación por volumen de poro de Mo utilizando como sal impregnante heptamolibdato de amonio ($(NH_4)_8MoO_7O_{24} \cdot 4H_2O$ marca Merck (se prepara la cantidad de 2.8 átomos de Mo/m²).
- 2.- Dos horas de maduración.
- 3.- Secado durante 18 horas a temperatura de 333 K (60 °C).
- 4.- Calcinación intermedia a 773 K (500 °C), durante dos horas.
- 5.- Se obtiene la serie de Mo/ Al_2O_3 (x% B), y es guardada en atmósfera libre de humedad.

^{1*} De la referencia 1 (Gutierrez Lara)

c) IMPREGNACION DE COBALTO.

- 1.- Impregnación de Co utilizando como sal impregnante nitrato de cobalto $\text{Co}(\text{NH}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (la cantidad necesaria para la relación de $[\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})]=0.3$
- 2.- Dos horas de maduración.
- 3.- Secado por 18 horas a temperatura de 333 K (60 °C).
- 4.- Calcinación final durante dos horas a 773 K (500 °C).
- 5.- Se obtiene la serie de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (x% B), y es guardada en atmósfera libre de humedad.

d) EXTRACCION AMONICAL.

- 1.- Seguir los incisos a) y b) para la obtención de los catalizadores $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ al 0.0 y 2.0 %B.
- 2.- Agitación por 3 horas del catalizador $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ x% en Boro inmerso en una solución amoniacal al 1.8% en peso.
- 3.- Filtrado de la solución anterior y obtención de los precipitados resultantes.
- 4.- Lavado de los precipitados con 120 ml de agua destilada a 343 K (70 °C).
- 5.- Secado por 18 horas a 333 K (60 °).
- 6.- Calcinación final durante dos horas a 773 K (500 °C).
- 7.- Se obtiene la extracción amoniacal de la serie $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ al 0.0 y 2.0 %B, y es guardada en atmósfera libre de humedad.

e) MOLIBDENO CON DIFERENTES CARGAS DE PROMOTOR.

- 1.- Seguir incisos a) y b) para preparar dos muestras de $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ al 0.0 %B.
- 2.- Impregnar $\text{Co}(x)$ de acuerdo a la relación $x=0.15$ y 0.45 átomos de $[\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})]$ siguiendo los puntos 1-4 del inciso c).
- 3.- Se obtiene la serie $\text{Co}(x)\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ al 0.0 %B, y es guardada en atmósfera libre de humedad.

En la Tabla 2.1 se presentan los soportes y catalizadores preparados, así como el contenido de cada componente.

Muestra	% Boro	Mo(aU/nm ²)	Co/(Co+Mo)
Al ₂ O ₃ 0.0%B	0.0	---	---
Al ₂ O ₃ 0.2%B	0.2	---	---
Al ₂ O ₃ 0.8%B	0.8	---	---
Al ₂ O ₃ 1.5%B	1.5	---	---
Al ₂ O ₃ 2.0%B	2.0	---	---
Mo/Al ₂ O ₃ 0.0%B	0.0	2.80	---
Mo/Al ₂ O ₃ 0.2%B	0.2	2.80	---
Mo/Al ₂ O ₃ 0.8%B	0.8	2.80	---
Mo/Al ₂ O ₃ 1.5%B	1.5	2.80	---
Mo/Al ₂ O ₃ 2.0%B	2.0	2.80	---
Mo/Al ₂ O ₃ 0.0%B Ext. NH ₃	0.0	2.80	---
Mo/Al ₂ O ₃ 2.0%B Ext. NH ₃	2.0	2.80	---
CoMo/Al ₂ O ₃ 0.0%B	0.0	2.80	0.15
CoMo/Al ₂ O ₃ 0.0%B	0.0	2.80	0.45
CoO/Al ₂ O ₃ 0.0%B	0.0	---	0.30
CoO/Al ₂ O ₃ 2.0%B	2.0	---	0.30
CoMo/Al ₂ O ₃ 0.0%B	0.0	2.80	0.30
CoMo/Al ₂ O ₃ 0.2%B	0.2	2.80	0.30
CoMo/Al ₂ O ₃ 0.8%B	0.8	2.80	0.30
CoMo/Al ₂ O ₃ 1.5%B	1.5	2.80	0.30
CoMo/Al ₂ O ₃ 2.0%B	2.0	2.80	0.30

Tabla 2.1

2.2 MEDICION DEL AREA SUPERFICIAL.

El área superficial de los soportes se determinó en un equipo de adsorción ACCUSORB 2100E, a partir de la obtención de la isoterma de adsorción evaluada por medio de la ecuación de BET; utilizando para ello la adsorción física de una serie de gases (N_2/He) en la superficie sólida de catalizador y N_2 líquido como medio de enfriamiento criogénico para favorecer la condensación de dichos gases en varias capas consecutivas de moléculas sobre la superficie del sólido¹⁶. La cantidad de nitrógeno gaseoso adsorbido es determinado en el equilibrio al punto normal de ebullición (-198.5 °C) en un intervalo de presiones inferiores a 1 atm, bajo éstas condiciones es posible determinar el área superficial, mediante la cuantificación de la cantidad adsorbida correspondiente a una capa monomolecular.

METODO.

Se desgasifica una muestra de 0.2g del sólido a una temperatura de 200 °C durante 24 hrs a baja presión. Después se deja enfriar a temperatura ambiente y se calibra el equipo. A continuación se introduce la celda que contiene a la muestra desgasificada dentro de un termo (Dewar) con N_2 líquido, para luego fluir N_2 gaseoso en el interior de la celda; desde una presión inicial de 10 [mmHg] hasta una presión final de equilibrio (P_2). Se efectúa una segunda determinación de P_2 fluyendo nuevamente N_2 gaseoso a una presión de 20 [mmHg] y esperando que llegue nuevamente al equilibrio. Lo anterior debe efectuarse con incrementos de presión con múltiplos de 10 hasta que el producto del cociente de P_2/P_0 sea mayor o igual a 0.03, donde P_0 es la presión atmosférica en la Cd. de México (583 mmHg).

¹⁶ Smith J. M. "Ingeniería de la cinética química", ed. CECSA, México 1991. pag. 385

2.3 DESCRIPCION DEL EQUIPO DE TPR / TPD.

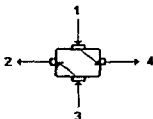
El equipo fue construido como lo sugiere Lemaitre^{7*}, el cual bajo algunas modificaciones, se encuentra operando en el laboratorio de catálisis y fluidización de la facultad de química de la Universidad Nacional Autónoma de México. -Ver Figura 2.1-

El equipo antes mencionado está constituido por las siguientes partes:

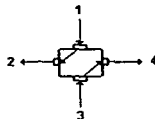
- Cuatro trampas para vapor de agua (TR1, TR3, TR4 y TR5) en cuyo interior contienen zeolita malla 3A. Dos de éstas trampas se encuentran a la salida de las válvulas T1 y T2, mientras que otra antes del detector de termoconductividad (TCD) y la última a la salida del tanque de H₂.
- Las tuberías son de material de acero inoxidable y cobre de 1/8", que son utilizadas en función de la naturaleza del fluido a trabajar.
- Un detector de conductividad (TCD) de marca GOW MAC modelo 20-270.
- Ocho válvulas de 3,4,5 y 6 vías.

*Las válvulas de tres vías se encuentran: en la referencia del TCD y en V6. Dichas válvulas de tres vías consisten de una entrada y dos salidas. -Con éstas válvulas solo es posible seleccionar una sola salida-.

*Las válvulas de cuatro vías son V1 y V5 poseen dos entradas y dos salidas, es decir, que para cada gas de entrada, se selecciona una y solo una salida, dependiendo de la posición de ésta.



Posición Vertical

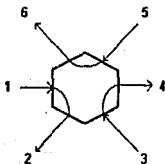


Posición Horizontal

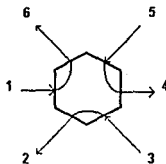
^{7*} De la referencia 7 (Lemaitre).

*Las válvulas de cinco vías son T1 y T2, y están constituidas por cuatro entradas y una salida. Son utilizadas para seleccionar al gas de trabajo.

*Las válvulas de seis vías son V2 y V3, las cuales se constituyen por tres entradas y tres salidas; en donde para cada entrada se selecciona una salida.



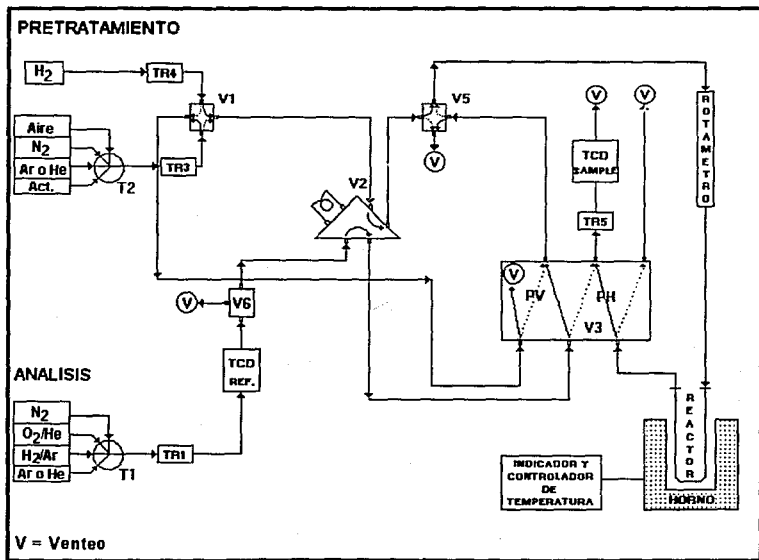
Posición Vertical



Posición Horizontal

- Un reactor de cuarzo.
- Un filtro de acero inoxidable que se encuentra a la salida del reactor, para con ello evitar arrastre de sólidos contenidos en él.
- Un programador de temperatura marca CONATEC mod. 4800 (digital).
- Como medio de calentamiento una mufla (horno) cilíndrica marca SYBRON Thermolyne.
- Dos medidores de flujo de tipo burbujómetro colocados a la salida de las válvulas V3 y sample del TCD.
- Nueve válvulas de paso para la alimentación de los gases al equipo.
- Tres válvulas de aguja, la primera de ellas para regular el flujo de los gases del pretratamiento, la segunda a los gases de análisis y la tercera a la entrada del rotámetro.

Figura 2.1 Diagrama General de Flujo del Equipo.



2.4 DESCRIPCION DE LA TECNICA DE TPR.

La reducción a temperatura programada de los catalizadores se efectuó en el equipo construido en el laboratorio de catálisis y fluidización (antes mencionado) siguiendo el manual de la técnica correspondiente.

METODO.

Es tomada una muestra de catalizador de 0.25g para su limpieza y oxidación "in situ" del reactor durante 2 hrs a 500 °C en un flujo de 25 ml/min de aire. Se enfría a temperatura ambiente y enseguida se hacen fluir 25 ml/min de una mezcla de H₂/Ar para la consecuente reducción del catalizador, considerando una velocidad de calentamiento de 10 °C/min; comenzando desde una temperatura inicial ambiente hasta una temperatura final de 1000 °C.

2.4.1 MANUAL DE OPERACION DE LA TECNICA DE TPR.¹⁷

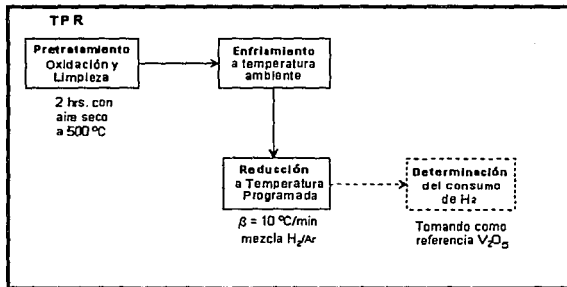


Figura 2.2. Diagrama de bloques específico para la técnica de TPR.

¹⁷ Peña Olguín Luisa, F., TESIS "Caracterización de catalizadores por métodos de Temperatura Programada.", FES Cuautitlán, U.N.A.M. (1993)

PRETRATAMIENTO:

El pretratamiento es llevado a cabo con la finalidad de que todas las especies del catalizador se encuentren en sus formas oxidadas, además de que simultáneamente se realiza una limpieza total en el mismo. Esto es posible a partir del paso de un flujo de N_2 que limpia la línea del detector TCD y la trampa de agua TR5.

PASOS:

- 1.-Se coloca una muestra de 0.25g. de catalizador en el reactor de cuarzo.
- 2.-Se abren las válvulas de los tanques de N_2 y aire.
- 3.-Se posicionan las válvulas :
 - T1 en N_2 .
 - T2 en aire.(Durante el pretratamiento el aire oxida al catalizador, mientras que el N_2 limpia al TCD y a la trampa TR5.)
- 4.-Abrir las válvulas de paso del aire y N_2 del tablero.
- 5.-Calentar la trampa TR5 para deshidratar la zeolita
- 6.-Asegurar que las siguientes válvulas se encuentren en las 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: Desde temperatura inicial (ambiente), hasta 500 °C, en un lapso de tiempo de 20 min.

Primera plataforma: Mantenerse a 500 °C por un espacio de dos horas.

(Ver manual correspondiente al controlador de temperatura del horno.)
- 8.-Se controla un flujo constante de aire (150 u. a. leídos en el rotámetro) y de N_2 (50 ml/min medidos en el burbujómetro).
- 9.-Iniciar el programa del controlador.

10.-Una vez finalizado el programa, cambiar el flujo de aire que pasa a través del reactor por Argón y apagar el relé de la trampa TR5.

11.-Enfriar el horno y la trampa de TR5 hasta alcanzar temperatura ambiente.

REDUCCION A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR).

PASOS:

- 1.-Hacer fluir la mezcla de H_2/Ar con V3 en PH, V5 en PH y V6 en PN.
- 2.-Programar el controlador de temperatura del horno considerando una velocidad de calentamiento de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Desde temperatura inicial ambiente, hasta una temperatura final de $1000\text{ }^\circ\text{C}$.
- 3.-Encender el TCD (siempre que este encendido debe fluir gas en él) con sus indicadores en polaridad negativa; en 150 mA y 50% de sensibilidad de calibración. Colocar en ON el registrador y esperar a que la señal del TCD se estabilice.
- 4.-Controlar un flujo de $25\text{ ml}/\text{min}$. (65 u. a. leídos en el rotámetro) por medio de la válvula de aguja del rotámetro y/o la de la T1.
- 5.-Iniciar el programa del controlador.
- 6.-Una vez terminado el programa, dejar enfriar el reactor con un flujo de N_2 en su interior.

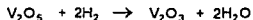
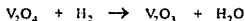
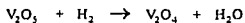
DETERMINACION DEL CONSUMO DE H_2 .

La obtención de la cantidad de H_2 consumido a condiciones de operación del equipo es determinada mediante una señal absoluta, tomando como patrón de referencia una muestra de pentóxido de vanadio (V_2O_5), tal y como lo describe Peña Olguin, la cual es una adaptación de la técnica de Arnoldy y Mouljin¹⁸.

¹⁸ Arnoldy. P., Mouljin, J. A., Journal of Catal. 93, 38 (1985)

- Cantidad de muestra de pentóxido de vanadio 0.25g (grado reactivo).
- Precalcinación en la mufla por 4h para efectuar una oxidación y limpieza total de la muestra.
- Pretratamiento "in situ" 1h con aire seco (marca Linde grado certificado) a un flujo de 25 ml/min y temperatura de 500 °C.
- Enfriamiento de la muestra por medio de una corriente de Ar (Linde de ultra alta pureza) hasta llevarla a temperatura ambiente.
- Reducción de la muestra por medio de una mezcla de gases de H₂/Ar 70/30 (Linde de ultra alta pureza).
- Velocidad de calentamiento de 10 °C/min a una velocidad de carta de 10 cm/h.
- Calibración del TCD al 50%. 150 mA, 10 mV.

Las reacciones de reducción del V₂O₅ son las siguientes:



El área bajo la curva del termograma TPR de la ecuación anterior dá un pico característico de 2 moles de H₂ consumido por cada mol de V₂O₅. A partir de la obtención de la cantidad de H₂ consumido por unidad de área (mVcm) es posible referirse a los cromatogramas TPR's y determinar la cantidad de H₂ consumido para cada uno de ellos.

2.5 DESCRIPCION DE LA TECNICA DE TPD DE AMONIACO.

La desorción de amoniaco a temperatura programada de los soportes y catalizadores fue llevada a cabo en el mismo equipo utilizado para el TPR, solo que ahora se han considerando algunas variantes, ya que aunque son técnicas basadas en el mismo principio (incremento en la temperatura de manera programada) es diferente el tipo de fenómenos que en cada caso ocurren.

METODO.

Se toma una muestra de catalizador de aproximadamente 0.15g para su posterior oxidación "in situ" del reactor durante 1 hr a 500 °C a un flujo de 60 ml/min de aire y en seguida 1 hr adicional a las mismas condiciones, utilizando ahora He para su posterior limpieza y la consecuente remoción de especies adheridas al catalizador. Se deja enfriar a temperatura ambiente. Después se impregna con amoniaco gaseoso durante 1 hr a un flujo de 130 ml/min, y en seguida se procede a la estabilización entre el catalizador y el gas de impregnación por un tiempo de 1 hr. Simultáneamente se hacen fluir 25 ml/min de He para expulsar al amoniaco que se pueda quedar en exceso. Finalmente se lleva a cabo la desorción considerando una velocidad de calentamiento de 10 °C/min; comenzando desde una temperatura inicial ambiente hasta una temperatura final de 500 °C.

Para determinar la cantidad de NH_3 desorbido, se realiza la calibración del TCD con un flujo conocido y continuo de He (por los dos "canales" Ref y Sample), luego se cambia el flujo de He por el de la mezcla NH_3/He y se hace pasar por Ref. Así es obtenida una función escalón con un área bajo la curva característica, que es proporcional a la composición de amoniaco en la mezcla. Por último, ésta señal es relacionada a los espectros de desorción térmica obtenidos por la técnica de TPD.

2.5.1 IMPLEMENTACION DE LA TECNICA DE TPD DE NH₃.

Para poder implementar la técnica de TPD de NH₃ fue necesario probar con diferentes variables experimentales, así mismo se evaluaron los efectos existentes entre cada una de ellas. Las variables bajo estudio fueron: flujo del gas acarreador, respuesta del detector, escala del graficador, cantidad de la muestra, β y tiempo de adsorción de NH₃.

La Tabla 2.2 muestra las diferentes corridas experimentales para la calibración e implementación de la técnica de TPD de amoníaco, realizadas con Al₂O₃ (0% B) y los resultados de acidez obtenidos como cantidad de NH₃ adsorbida por m² de soporte.

Corrida	Masa del soporte	Ads. de NH ₃ (hr)	Vel. de cal. °C/min (β)	Señal del TCD (mV)	Resp. del TCD (%)	Flujo de Helio (ml/min)	NH ₃ desorbido (μ moles/m ²)
I	(0.25 g)	1.0	10	2	10	26.26	0.7703
II	(0.25 g)	1.0	10	1	10	24.19	0.8568
III	(0.25 g)	1.0	10	1	10	75.94	0.3540
IV	(0.25 g)	1.0	10	1	30	25.06	15.0842
V	(0.25 g)	1.0	10	2	30	24.50	9.1831
VI	(0.15 g)	1.0	10	1	30	25.33	10.2509
VII	(0.15 g)	1.0	20	1	30	24.99	8.4474
VIII	(0.15 g)	1.0	5	1	30	25.59	9.3173
IX	(0.15 g)	0.50	10	1	30	25.03	10.7508
X	(0.15 g)	1.75	10	1	30	25.00	11.0270
XI	(0.15 g)	3.00	10	1	30	25.18	13.5210

Tabla 2.2

A continuación se presenta un análisis de los resultados concernientes a la tabla anterior, así como una explicación acerca de sus termogramas asociados.

La Figura 2.3 muestra los termogramas para la alúmina en función del flujo volumétrico del gas de análisis (corridas II y III). En ellos se puede observar que a menor flujo del gas de análisis, el tamaño de los picos y sus formas se encuentran más claramente resueltos y mejor definidos en el termograma, consecuentemente la sensibilidad del TCD aumenta. Lo anterior se debe a que la composición del NH_3 por unidad de tiempo es mayor para un flujo menor.

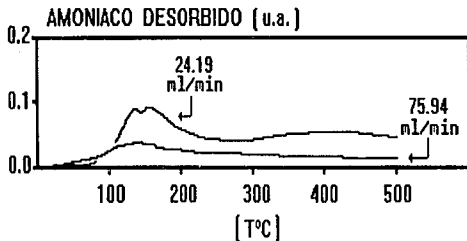


Figura 2.3 Termograma de desorción térmica de NH_3 en Al_2O_3 en función del flujo volumétrico del gas de análisis.

En la Figura 2.4 se muestran los termogramas resultantes de la variación en la calibración, para obtener el porcentaje en la respuesta del detector de conductividad térmica. Aquí puede apreciarse que el termograma obtenido al 30% posee una mayor definición en la curva del espectro de desorción térmica comparado con el obtenido al 10%; efecto debido al puente de Wheatstone con el que trabaja el detector, puesto que se encuentra con una mayor sensibilidad, y consecuentemente registra los cambios con una mayor capacidad de respuesta. Al comparar las corridas I y II con las IV y V se observa una diferencia importante en la acidez obtenida; lo cual es un ejemplo cuantitativo de la mayor sensibilidad del puente de Wheatstone al 30%.

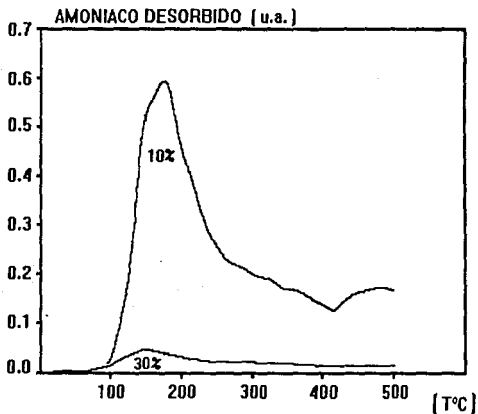


Figura 2.4 Obtención del TPD de NH_3 en Al_2O_3 al variar la respuesta del TCD.

La Figura 2.5 es la variación en el tamaño de los espectros en función de la escala del graficador. En ellos es posible observar que al aumentar la escala de 2 a 1 (mV) la forma del termograma y la distancia a la que se encuentra la T_{max} permanece invariable. Sin embargo, la escala de 1 mV proporciona un termograma más grande y fácil de identificar. Esto se corrobora con los resultados de acidez obtenidos por las corridas IV y V y en las corridas I y II, donde la diferencia obtenida es debida a la variación del flujo.

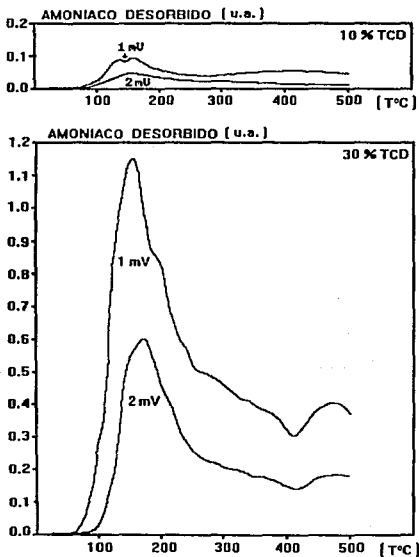


Figura 2.5 TPD de NH_3 en Al_2O_3 en función de la escala del graficador.

Figura 2.6. La presente figura se refiere a la variación de los termogramas en función de la cantidad de muestra. En ellos simplemente se observa que el tamaño de los termogramas decrece al disminuir la cantidad de soporte empleado, lo cual comprueba que la adsorción de amoníaco en alúmina es una propiedad extensiva de la muestra.

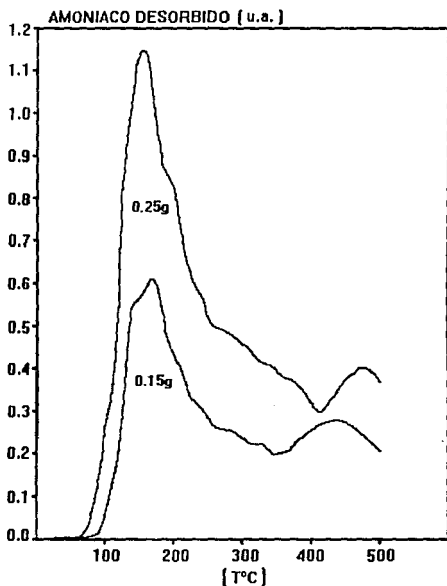


Figura 2.6 Obtención del TPD de NH₃ en Al₂O₃ al variar la cantidad de muestra de impregnación.

La Figura 2.7 concierne a los diferentes tiempos de impregnación del adsorbato en la superficie de la muestra (corridos VIII y IX). Aquí se aprecia que conforme aumentan los tiempos de impregnación en 1.0, 1.75 y 3.0 horas se obtiene una mayor cantidad de NH_3 desorbido, así como una mayor definición en la forma de los picos referentes de las T_{max} , lo cual se debe a que a tiempos de impregnación altos se alcanza una saturación en los sitios ácidos de la superficie heterogénea de la alúmina. Sin embargo, a 30 minutos de impregnación no está muy claro el comportamiento del termograma, ya que se tiene una mayor cantidad de amoníaco depositado preferentemente en los sitios de baja temperatura; y no se sabe si este efecto es debido a que a los tiempos prolongados de impregnación la superficie de la alúmina se deteriore a causa de la alcalinidad de la base o ya sea que exista un problema relacionado con la difusión interna para la cinética de adsorción del NH_3 .

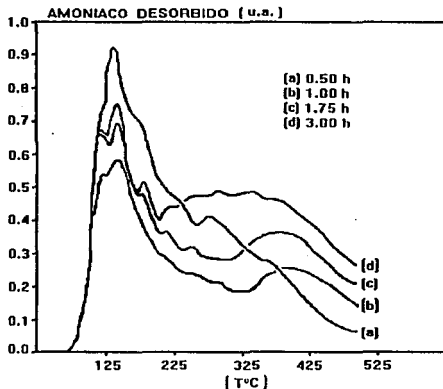


Figura 2.7 Sensibilidad del TPD de NH_3 en Al_2O_3 al variar el tiempo de impregnación del amoníaco en el soporte.

En la Figura 2.8 se muestra una serie de termogramas para tres diferentes velocidades de calentamiento ($\beta = 5, 10$ y 20 °C/min). En esta serie se nota que hay un corrimiento creciente en la T_{max} de cada espectro en función del incremento de la velocidad de calentamiento. Este comportamiento es atribuido a que a menor tiempo de desorción térmica, existe una mayor estabilización del gas de adsorción hacia el seno del fluido; lo cual concuerda con los resultados experimentales obtenidos por otros autores (Falconer et al -referencia 10-).

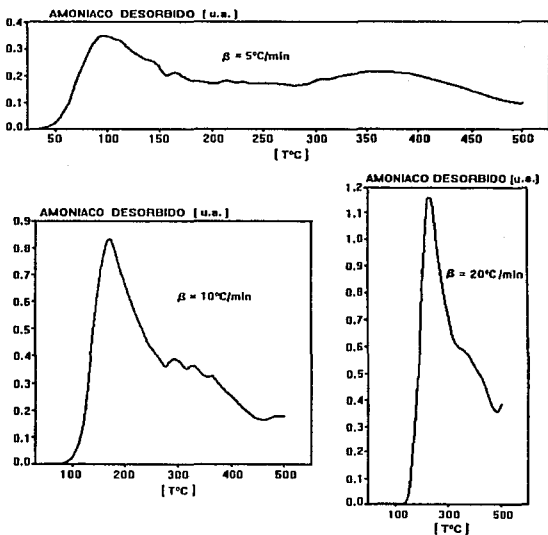


Figura 2.8 Termogramas de TPD de NH_3 en Al_2O_3 en función de la variación de las diferentes velocidades de calentamiento ($\beta = 5, 10$ y 20 °C/min).

La E_a se determinó a partir de la gráfica de la ecuación $\ln(\beta/T_{max}^2)$ contra $1/T_{max}$ obteniendo una recta con pendiente igual a $-E_a/R$. -Ver Figura 2.9-

en donde:

β = Velocidad de calentamiento ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

T_{max} = Temperatura máxima ($^{\circ}\text{C}$).

E_a = Energía de activación (J/mol).

R = constante de los gases ($\text{J}/\text{mol K}$).

El valor encontrado para la E_a del primer pico fue de 4.690 kcal/mol. Como la E_a es menor a 10 kcal/mol se piensa que la etapa que controla es un proceso físico, debido a una posible transferencia de masa interna.

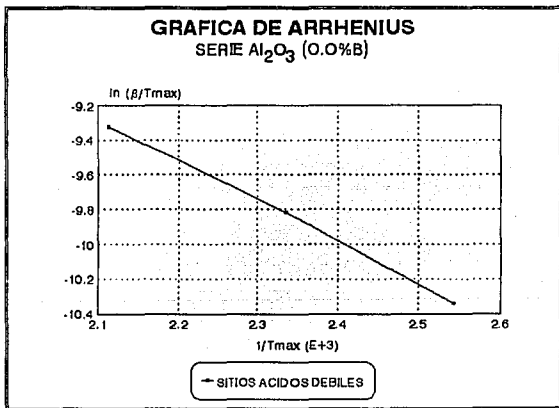


Figura 2.9. Gráfica de la ecuación de Arrhenius a diferentes velocidades de calentamiento.

De acuerdo al análisis de los resultados anteriores se elaboró un manual de operación de la técnica de TPD con las siguientes especificaciones:

2.5.2 MANUAL DE OPERACION DE LA TECNICA DE TPD DE AMONIACO.

En la figura 2.10 se presenta el diagrama de bloques referente a la técnica de TPD de amoniaco.

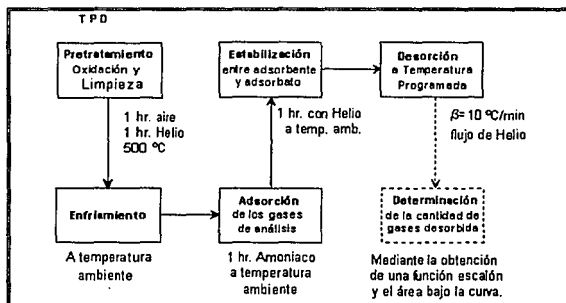


Figura 2.10. Diagrama de bloques específico de la técnica de TPD.

1.-Colocar una muestra "Pretratada" de 0.15g. en el reactor.

- En la línea de Pretratamiento, posicionar las válvulas: V1 y V3 en vertical (PV), y las válvulas V5 y V6 en horizontal (PH).
- Abrir la válvula de aire y regular a un flujo aproximado de 130 (Leído en el rotámetro).

2.-LIMPIEZA:

- Programar e iniciar el controlador de temperatura para que caliente desde temperatura ambiente hasta 495 °C en un tiempo de 20 min.
- Una vez que se ha llegado a 495 °C mantenerse ahí por un espacio de 120 min.

3.-Después de 1h. de oxidación a 495 °C cambiar el flujo de aire por Helio (para que éste fluya por 1h. a 495 °C sobre el catalizador). Flujo de 150 en el rotámetro.

4.-Enfriar a temperatura ambiente (20-30 °C). Bajar el horno y enfriar externamente con aire de la compresora. Paralelamente a través del reactor pasar Helio a un flujo de 100, medidos en el rotámetro.

5.-ADSORCION DE LA MEZCLA ACT (NH₃/He):

- Seleccionar la válvula T2 en ACT y cerrar He.
- Impregnar amoniaco durante 1h. a temperatura ambiente (a flujo de 130 en el rotámetro).

6.-Abrir la válvula de He del gas de análisis y seleccionar con T1.

- Cerrar la válvula de NH₃/He y posicionar la válvula V3 en PH. (La posición de V1 no es importante).
 - Regular un flujo aproximado pero constante de 25 ml/min. de He (lectura aprox. de 70 en el rotámetro).
- Encender el detector TCD y el registrador. Esperar un tiempo de estabilidad de 1h.

- Programar el controlador de temperatura considerando: Velocidad de calentamiento, temperatura inicial (temp. amb.) y temperatura máxima (generalmente 500 °C). Todo lo anterior está en función de la muestra.
- Verificar que el flujo de He sea constante y se encuentre en un valor muy cercano a 25 ml/min; estabilizarlo completamente. (lectura en el rotámetro de 70)

7.-INICIO DE LA TPD:

Calibrar el TCD al 30%, 150 mA y el graficador a una velocidad de carta de 10 cm/hr y 2mV; enseguida iniciar el programa de temperatura y posicionar la plumilla en alguna línea de referencia de (temperatura) en el registrador. -INICIO DE LA TPD-. Medir el flujo durante la corrida para asegurar que éste se mantuvo constante a lo largo de la misma.

8.-FINALIZACION DE LA TPD:

Al finalizar la TPD apagar: el TCD, registrador y controlador de temperatura; además cerrar la válvula de He, y enfriar a temperatura ambiente.

III.- DESCRIPCIÓN EXPERIMENTAL.

En el presente capítulo se describen los resultados experimentales de los catalizadores preparados, así como un análisis de los mismos en los casos de: determinación del área superficial, TPR, TPD. Por último se establece una relación con los resultados de actividad catalítica para la Hidrodesulfuración de Tiofeno, además de las conclusiones correspondientes.

3.1 AREA SUPERFICIAL.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3.1. Podemos observar que el área superficial decrece; conforme se añaden Boro, Mo y Co al soporte. Lo anterior es de esperarse, ya que la porosidad de la alúmina decrece debido a que los espacios disponibles en ella pasan a ser ocupados por cada especie impregnada.

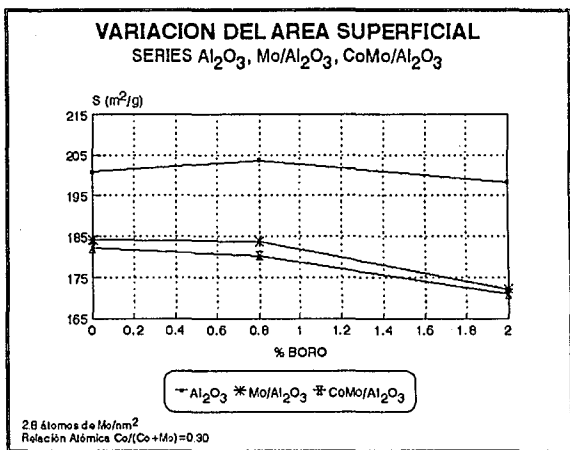


Figura 3.1 Area superficial en función de la concentración de Boro añadido, para la serie de soportes y catalizadores preparados.

3.2 ANALISIS DE RESULTADOS DE TPR.

La incursión de un aditivo al catalizador tiene como finalidad: aumentar la dispersión de los cristales de MoO_3 , disminuir la fuerza de interacción de éstos en el soporte y evitar que el promotor (Co) se pierda en la red de la alúmina. La interacción Mo-Soporte y la reducibilidad de las especies de Mo puede ser medida por la técnica de TPR.

Un termograma de TPR típico para los catalizadores de $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ presenta tres picos en diferentes regiones de temperatura, los cuales son similares a los obtenidos por López Cordero y colaboradores¹⁹. El pico de menor temperatura (pico I) se encontró entre 400-520 °C, el cual fue considerado por ellos como Molibdeno en multicapas denominándolo Mo octaédrico, el pico de temperatura media (pico II) está entre 520-600 °C, lo consideraron Mo octaédrico del tipo polimérico y por último el pico de mayor temperatura (pico III) se encontró entre 700-1000 °C, el cual lo consideraron como especies en coordinación tetraédrica relativamente dispersas y unidas fuertemente al soporte.

¹⁹ López Cordero et al., Actas del XI Simposio Iberoamericano de Catálisis. Guanajuato, México. Junio (1988).

3.2.1 TPR DEL CATALIZADOR Mo/Al₂O₃ %B.

Primeramente se obtuvieron los termogramas de TPR para los sopres Borados, encontrando que no existe una reducibilidad significativa en las especies, ya que no se obtuvo un consumo de H₂ apreciable.

La Figura 3.2 es el termograma TPR obtenido a partir de la serie Mo/Al₂O₃ con diferentes cargas de Boro (0.0, 0.8 y 2.0 % en peso) y en la Tabla 3.1 se muestra el consumo de H₂ para cada pico y para la totalidad de las especies. De la figura se puede observar que en el pico I el consumo de H₂ aumenta conforme la carga de Boro crece, lo cual posiblemente se debe a que el MoO₃ en multicapas es ligeramente dispersado por el Boro dándose como resultado un mayor número de especies de Mo reducibles. Además existe un corrimiento creciente en la T_{max} debido a que el Mo disperso se encuentra más fuertemente quimisorbido en la superficie compuesta por Alúmina-Boratos. En el pico I y II se aprecia un comportamiento similar entre sí y los criterios de análisis son los mismos. En el pico III hay un desplazamiento descendente en la T_{max} en función del aumento en el contenido de Boro, lo cual se puede deber a que la cantidad de Boro creciente disminuye la interacción Mo-Soprote y propicia la reducción de las especies a una menor temperatura, paralelamente el consumo de H₂ decrece tal vez debido a que la capa de Boro dificulta la difusión de H₂ a través del Mo o porque se da una pequeña aglomeración de Mo en la superficie del soporte como resultado de la disminución en la dicha interacción de las especies.

Catalizador	Pico I	Pico II	Pico III	Totales
Mo/Al ₂ O ₃ 0.0 %B	0.1063	0.0719	0.3160	0.4942
Mo/Al ₂ O ₃ 0.2 %B	0.1013	0.0948	0.2873	0.4834
Mo/Al ₂ O ₃ 0.8 %B	0.1155	0.0892	0.2720	0.4767
Mo/Al ₂ O ₃ 1.5 %B	0.1203	0.0434	0.2827	0.4464
Mo/Al ₂ O ₃ 2.0 %B	0.0881	0.0373	0.2367	0.3620

Tabla 3.1 Consumo de H₂ (mmoles) para la serie Mo/Al₂O₃.

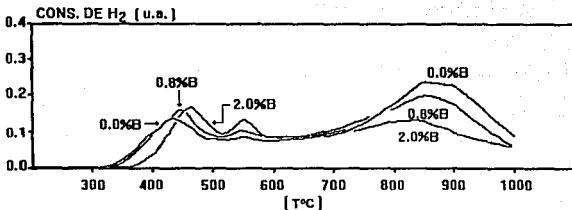


Figura 3.2 serie Mo/Al₂O₃

3.2.2 TPR DEL CATALIZADOR Mo/Al₂O₃ EXTRAIDO DE UNA SOLUCION AMONICAL.

Se repitió el experimento de López Cordero^{19*} en donde se extrajo una fracción de Mo por medio de una solución amoniacal al 1.8% en peso, con la finalidad de eliminar principalmente la fracción de MoO₃ depositado (no adsorbido) en la superficie externa de los poros.

La Figura 3.3 presenta la extracción amoniacal del pico I de la serie Mo/Al₂O₃ al 0.0 y 2.0 %B. En ella se aprecia que el MoO₃ de la superficie externa (pico I) tanto en forma de microcristales como en multicapas fue fácilmente removido, ya que no se encontraba fuertemente adherido a la superficie de la alúmina. El pico II presenta un comportamiento contrario al de la serie Mo/Al₂O₃ (Figura 3.2), ya que el menor consumo de H₂ lo tienen las especies correspondientes al 2.0 %B, lo cual puede deberse a que el Mo disperso en la superficie del soporte se encontraba en menor grado de interacción con la alúmina y consecuentemente fue más fácil de remover. El pico III muestra la reducción a menor temperatura para los catalizadores de Mo en ausencia de Boro, posiblemente ocurrió un reacomodo en donde la interacción

^{19*} De la referencia 19 (López Cordero)

Mo/Al₂O₃-Boratos es mayor a estas condiciones de extracción amoniacal (comparar Tablas 3.1 y 3.2) y el consumo de H₂ es menor para el catalizador con Boro, tal vez por la misma razón descrita para el pico II.

En la Tabla 3.2 se presenta la cantidad de H₂ consumido en mmoles para la extracción amoniacal del pico I del catalizador Mo/Al₂O₃. Mediante la comparación de los resultados de las Tablas 3.1 y 3.4 se puede cuantificar la disminución en el consumo de H₂ para los catalizadores extraídos con la solución amoniacal. Aquí se puede observar la evidente disminución en el consumo de H₂ debido a la extracción amoniacal.

Catalizador	Pico I	Pico II	Pico III	Totales
Mo/Al ₂ O ₃ 0.0 %B	---	0.0464	0.3146	0.3861
Mo/Al ₂ O ₃ 2.0 %B	---	0.0288	0.2520	0.3227

Tabla 3.2 Extracción amoniacal del catalizador Mo/Al₂O₃ Consumo de H₂ (mmoles)

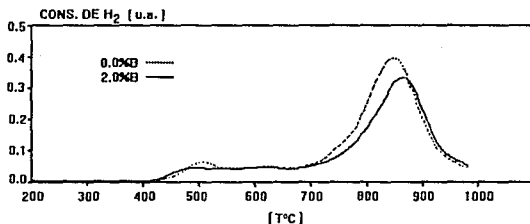


Figura 3.3 Serie extracción amoniacal Mo/Al₂O₃ 0.0 y 2.0 %B

3.2.3 EFECTO DEL BORO EN LA REDUCIBILIDAD DEL Co.

CATALIZADORES Co/Al₂O₃ %B.

Se cree que durante la adición del promotor de Co en los catalizadores, la mayor parte de éste se pierde dentro de la red de la alúmina, es por ello que el recubrimiento de la superficie del soporte por medio de una capa Borada puede disminuir dicha pérdida de Co.

La Figura 3.4 es el TPR obtenido de la serie CoO/Al₂O₃. En ella se puede apreciar que el soporte en ausencia de Boro presenta cuatro picos característicos. El primero es el pico I que se encuentra en la región de menor temperatura y se relaciona al CoO_T depositado en la superficie del soporte (fácilmente reducible). El segundo y tercer pico (pico II y III respectivamente) se piensa que posiblemente pertenecen a las especies del cristal de Co₃O₄, el cual está constituido por: Co₂O₃ (Octaedrico) y CoO (Tetraedrico), los cuales consumen H₂ en un intervalo de temperaturas muy próximo entre sí (desde 300 hasta 500 °C). El cuarto pico (pico IV) tal vez está relacionado a las especies de Co:Al₂O₄, las cuales por estar fuertemente quimisorbidas en el soporte se reducen a una mayor temperatura. Por otra parte, se observa la aparición de un quinto pico a partir de los 780 °C, el cual posiblemente se puede relacionar a las especies de Co:Al₂O₄ que se encuentran en las capas internas más profundas del soporte. En cuanto al TPR de Cobalto en alúmina Borada no ha sido posible proporcionar una interpretación válida, sin embargo; estudios complementarios podrían ayudar a determinar la existencia de posibles Boratos de Co y su posible interacción con el soporte.

La Tabla 3.3 muestra la serie $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, en ella se aprecia una disminución en el consumo total de H_2 mediante la adición de Boro.

Catalizador	Totales
$\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 0.0 %B	0.3091
$\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 2.0 %B	0.1769

Tabla 3.3 Consumo de H_2 (mmoles) para la serie $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

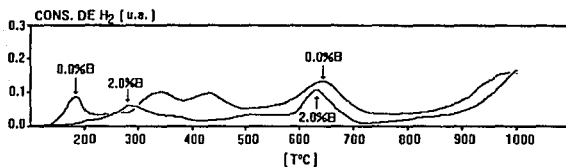


Figura 3.4 Serie $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$

3.2.4 TPR DE Mo A DIFERENTES CONTENIDOS DE PROMOTOR.

A continuación se busca determinar la reducibilidad del catalizador a condiciones inferiores y superiores a los de la carga óptima del promotor (0.30), ya que en otros estudios se ha encontrado que la cantidad teórica de Mo para obtener la monocapa en la superficie del soporte es de 2.8 átomos de Mo/nm^2 y para la presente determinación experimental se utilizaron relaciones de: $[\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})] = 0.15, 0.30$ y 0.45.

La Figura 3.5 muestra los termogramas obtenidos para los diferentes contenidos de Co del catalizador de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Antes del pico I aparece una pequeña zona de reducibilidad (en una carga de 0.45 de Co), debido posiblemente a que las especies aglomeradas de Mo en multicapas se ven fuertemente distribuidas por la adición del exceso de Co, logrando así una menor interacción entre ellas (y un consecuente consumo de H_2 a menor temperatura), o tal vez se debe a que existe una pequeña fracción de Co depositado en la superficie del soporte. En el pico I se observa que conforme aumenta la cantidad de Co crece el consumo de H_2 , igualmente se cree que éste efecto es debido a la mayor distribución de Mo o a las posibles especies de Co segregadas en la superficie del soporte. El pico II muestra un mayor consumo de H_2 en relación al aumento en la cantidad de Co añadido, esta explicación es la misma que para el pico I. El pico III presenta un comportamiento similar al de los dos primeros picos, sin embargo para cargas de 0.30 y 0.45 la T_{max} es la misma; así como la temperatura a la que termina la reducción del catalizador. Esto se debe a que las especies de Mo presentes en la monocapa, tal vez se encuentran lo suficiente bien dispersas como para estar próximas a un valor máximo de reducibilidad.

La Figura 3.6 muestra el consumo de H_2 en función del incremento en la relación atómica del promotor. En ella es posible observar que las especies de Co añadidas promueven un aumento en la reducibilidad de los catalizadores, disminuyendo el valor de la pendiente en un contenido de 0.30 en la relación atómica $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$, lo cual probablemente indique que la efectividad del promotor está llegando a un valor máximo.

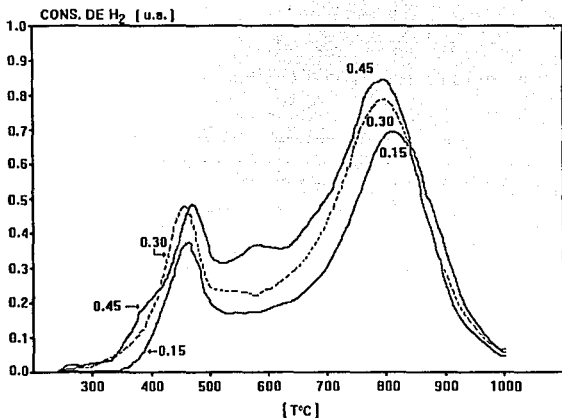


Figura 3.5 Serie $\text{Co}(x)\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ $x=0.15, 0.30$ y 0.45 .

En la Tabla 3.4 se tabula el consumo de H₂ en mmoles para la variación en la relación atómica de Co en el catalizador de Mo soportado en alúmina.

Catalizador	Co/(Co+Mo)	Pico I	Pico II	Pico III	Totales
CoMo/Al ₂ O ₃	0.15	0.1901	0.0838	0.7606	1.0345
CoMo/Al ₂ O ₃	0.30	0.2845	0.1035	0.8611	1.2491
CoMo/Al ₂ O ₃	0.45	0.3237	0.1999	0.7920	1.3156

Tabla 3.4 Consumo de H₂ (mmoles) para la serie $\text{Co}(x)\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

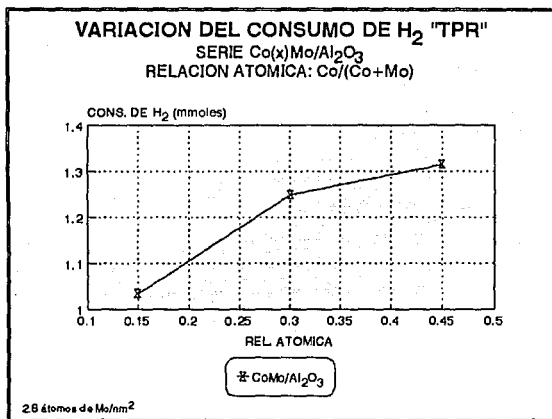


Figura 3.8 Consumo de H₂ en función del aumento en la relación atómica del promotor.

3.2.5 TPR DEL CATALIZADOR DE CoMo/Al₂O₃ %B.

La Figura 3.7 es el termograma de la serie CoMo/Al₂O₃ con diferentes cargas de Boro (0.0, 0.8 y 2.0 % en peso) y en la Tabla 3.5 se presentan los resultados de H₂ consumido. De la figura es posible notar que el comportamiento del pico I es similar al de la serie Mo/Al₂O₃ y los criterios de su análisis son los mismos. A diferencia de los picos II y III, en donde las especies que primero se reducen (menor T_{max}) y más H₂ consumen son las relacionadas a los bajos contenidos de Boro, esto se debe posiblemente a que el Cobalto no sólo dispersa al Mo sino que también interactúa con la capa creciente de Boro, o tal vez porque la capa decreciente de Boro propicia una pequeña aglomeración de los cristales de Co, logrando con ello una menor difusión de H₂ en el seno de los cristales del catalizador.

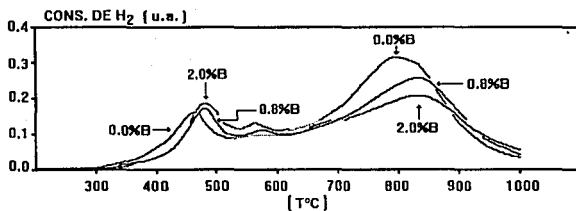


Figura 3.7 serie CoMo/Al₂O₃

Los resultados de la Tabla 3.5 y la Figura 3.8 indican que conforme aumenta la cantidad de Boro en los catalizadores disminuye el consumo de H₂ del Mo_T, pero sobretodo para las especies de Mo totales (suma de los picos I, II y III); mientras que para el Mo_O es prácticamente constante y por otro lado, las especies de Mo_P presentan un mayor consumo de H₂ para contenidos de 0.8 %B, lo cual aparentemente indica que las especies de Mo_P a ese contenido de Boro pueden ser significativamente importantes en la reducibilidad del catalizador CoMo/Al₂O₃.

Catalizador	Pico I	Pico II	Pico III	Totales
CoMo/Al ₂ O ₃ 0.0 %B	0.1217	0.0440	0.3827	0.5484
CoMo/Al ₂ O ₃ 0.2 %B	0.1128	0.0538	0.3571	0.5237
CoMo/Al ₂ O ₃ 0.8 %B	0.1212	0.0741	0.2991	0.4944
CoMo/Al ₂ O ₃ 1.5 %B	0.1159	0.0631	0.2824	0.4614
CoMo/Al ₂ O ₃ 2.0 %B	0.1210	0.0673	0.2629	0.4512

Tabla 3.5 Consumo de H₂ (mmoles) para la serie CoMo/Al₂O₃.

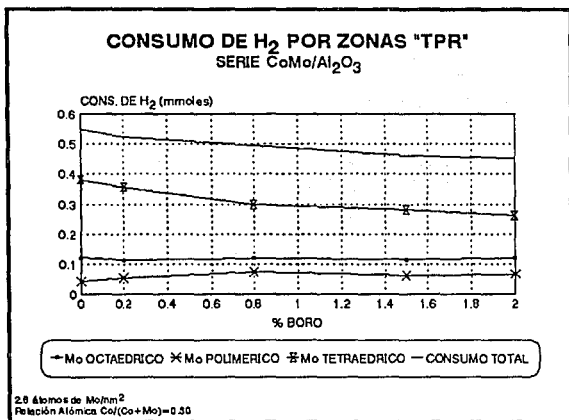


Figura 3.8 Consumo de H₂ por zonas y Totales.

La Figura 3.9 es la sobreposición de los termogramas de Mo/Al₂O₃ y CoMo/Al₂O₃ al 0.0 %B. Aquí es posible observar que la adición de Co, aumenta la T_{max} a la que se reducen las especies del pico I y disminuye la del pico III. En el pico I y II el promotor dispersa al Mo aglomerado (aumenta el consumo de H₂) depositándolo próximo a la monocapa y logrando con ello una mayor interacción Mo-Soporte (aumenta la T_{max}). El pico III del catalizador promovido se muestra favorecido, pues sus especies se reducen a menor temperatura, lo cual probablemente se debe a que el Co promueve la Hidrogenación del Mo y facilita con ello el consecuente consumo de H₂.

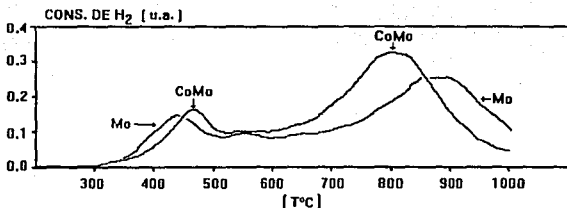


Figura 3.9 Serie Mo/Al₂O₃ y Serie CoMo/Al₂O₃ 0.0 %B

Las Figuras 3.10 y 3.11 son la comparación entre los espectros de: Mo/Al₂O₃ y CoMo/Al₂O₃ al 0.8 y 2.0 %B. Los resultados son muy similares a los de la figura anterior, sólo que ahora se puede observar que conforme aumenta la carga de Boro, la T_{max} del pico I crece más rápidamente para los catalizadores de Mo/Al₂O₃ que para los de CoMo/Al₂O₃, lo cual posiblemente indique que el Boro que se añade previo al Co disperse en gran parte al MoO₃ que se encuentra en forma de multicapas. En el pico II se observa que existe una mayor cantidad de Mo_p segregado en función del aumento en la concentración de Boro, esto se debe a que la capa creciente de Boro no permite que el Mo se adhiera al soporte y consecuentemente se reduce una mayor proporción de éstas especies. En el pico III la T_{max} crece en función del aumento en Boro hasta alcanzar un ΔT mínimo entre los catalizadores de Mo/Al₂O₃ y CoMo/Al₂O₃, esto tal vez sea porque la capa Borada ha dispersado ligeramente de manera vaga pero estable al Mo_T y al adicionar el Co éste ya no es capaz de dispersarlo más, además es posible que el Co interaccione con la capa Alúmina-Boratos.

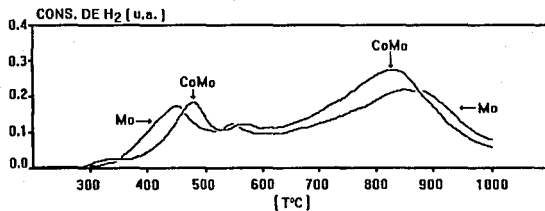


Figura 3.10 Serie Mo/Al₂O₃ y Serie CoMo/Al₂O₃ 0.8 %B

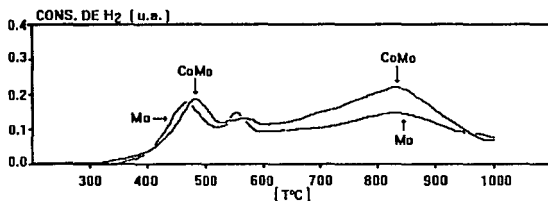
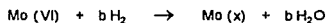


Figura 3.11 Serie Mo/Al₂O₃ y Serie CoMo/Al₂O₃ 2.0 %B

La reacción general de reducción para el Mo es la siguiente:



en donde:

b = coeficiente estequiométrico del hidrógeno (mmol H₂/mmol Mo).

x = valencia del Mo reducido (6-b).

En la Tabla 3.6 se muestran los resultados obtenidos para los catalizadores empleados, incluyendo al coeficiente estequiométrico y a la valencia del Mo reducido.

Muestra	Co/Co+Mo	mmol Mo (iniciales)	mmol H ₂ (totales)	b	x
Mo/Al ₂ O ₃ 0.0 %B	---	0.2185	0.4942	2.2617	3.7382
Mo/Al ₂ O ₃ 0.2 %B	---	0.2185	0.4834	2.2124	3.7876
Mo/Al ₂ O ₃ 0.8 %B	---	0.2185	0.4767	2.1817	3.8183
Mo/Al ₂ O ₃ 1.5 %B	---	0.2185	0.4464	2.0430	3.9569
Mo/Al ₂ O ₃ 2.0 %B	---	0.2185	0.3620	1.6568	4.3432
Mo/Al ₂ O ₃ 0.0 %B Ext. NH ₃	---	0.2185	0.3861	1.7671	4.2329
Mo/Al ₂ O ₃ 2.0 %B Ext. NH ₃	---	0.2185	0.3227	1.4769	4.5231
CoMo/Al ₂ O ₃ 0.0 %B	0.30	0.2185	0.5484	2.5098	3.4902
CoMo/Al ₂ O ₃ 0.2 %B	0.30	0.2185	0.5237	2.3968	3.6032
CoMo/Al ₂ O ₃ 0.8 %B	0.30	0.2185	0.4844	2.2627	3.7373
CoMo/Al ₂ O ₃ 1.5 %B	0.30	0.2185	0.4614	2.1117	3.8883
CoMo/Al ₂ O ₃ 2.0 %B	0.30	0.2185	0.4512	2.0650	3.9350
CoMo/Al ₂ O ₃ 0.0 %B	0.15	0.2185	1.0345	4.7346	1.2654
CoMo/Al ₂ O ₃ 0.0 %B	0.30	0.2185	1.2491	5.7168	0.2832
CoMo/Al ₂ O ₃ 0.0 %B	0.45	0.2185	1.3102	5.9963	0.0037
CoO/Al ₂ O ₃ 0.0 %B	---	---	0.3091	---	---
CoO/Al ₂ O ₃ 2.0 %B	---	---	0.1769	---	---

Tabla 3.6

En la Figura 3.12 se muestran los resultados obtenidos en la actividad catalítica para la Hidrodesulfuración de Tiofeno²⁰, en ella se observa un máximo de reducibilidad para los catalizadores CoMo/Al₂O₃ a contenidos de 0.8 %B. En la Figura 3.13 se muestra que por la técnica de TPR se obtuvo también un máximo de reducibilidad para las especies de Mo_p al 0.8 %B, lo cual establece una relación directa entre los dos comportamientos; por lo que se puede inferir que las especies responsables de dicha actividad catalítica sean Mo_p. Los presentes resultados concuerdan con los obtenidos por López Cordero¹⁹ en donde la actividad catalítica fue debida principalmente a las especies de Mo_p de los catalizadores Mo/Al₂O₃ preparados a partir de diferentes Ph's de la solución impregnante.

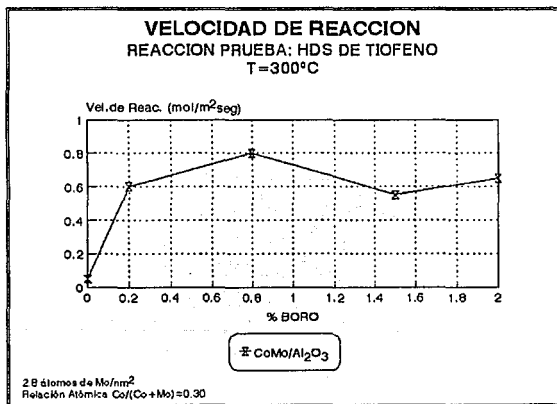


Figura 3.12 Actividad Catalítica del catalizador CoMo/Al₂O₃ en función de la carga de Boro.

²⁰ Ramírez et al. "IV Congreso de Química de América del Norte." N. York. USA. (Agosto 1991)
¹⁹ De la referencia 19 (López Cordero)

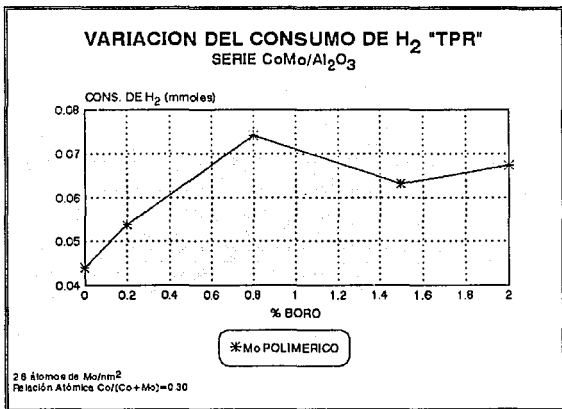


Figura 3.13 Consumo de H₂ para el Mo_p en función de la carga de Boro.

3.3 ANALISIS DE RESULTADOS DE TPD.

Según T Curtin y McMonagle¹⁴ un termograma típico de TPD de alúmina Borada presenta tres zonas de desorción características. La primera se encuentra a bajas temperaturas (20-200 °C), la segunda a temperaturas medias (200-350 °C) y la tercera a temperaturas altas (350-500). La desorción efectuada a menor temperatura corresponde a los "sitios ácidos débiles" ya que se desorben fácilmente, la desorción a temperatura media "sitios ácidos medios" y por último la desorción a temperaturas altas, que son los "sitios ácidos fuertes" debido a la gran interacción de la base con el soporte.

3.3.1 TPD DE ALUMINA BORADA.

A continuación se presenta la primer serie que está compuesta por distintas muestras de alúmina borada, en ellas se busca determinar los parámetros de interacción entre NH_3 -Soporte en función de la cantidad de Boro añadido y de la velocidad de calentamiento.

En la Figura 3.14 se muestra el termograma de desorción típico de amoniaco en alúmina, a diferentes contenidos de Boro (0.0, 0.8 y 2.0 %B). Aquí es posible observar que la adición de pequeñas cantidades de Boro (0.8 %B) aumenta la fuerza con la que se desorben los sitios ácidos débiles (SAD) ya que la T_{max} se desplaza a una región de mayor temperatura, simultáneamente la población relativa a dichos sitios ácidos disminuye, pues el área bajo la curva decrece; efecto atribuido a la formación de una nueva capa ácida dada por las especies Alúmina-Boratos. Un efecto similar ocurre en la zona relacionada a los sitios ácidos medios (SAM), en donde al aumentar la cantidad de Boro, el número de picos disminuye; indicando con esto que la nueva capa ácida es más homogénea. La zona de los sitios ácidos fuertes (SAF) muestra que la capa ácida se desorbe más fácilmente para los contenidos de 0.8, 2.0 y 0.0 %B respectivamente, lo cual se debe a que los SAF permiten una mayor quimisorción en la superficie del soporte en ausencia de Boro, probablemente porque

¹⁴ De la referencia 14 (Curtin T y McMonagle)

el pH de la base ataca ligeramente a la superficie de la alúmina y consecuentemente se adsorbe más fuertemente en ella.

Los termogramas de la alúmina al 0.0 y 2.0 %B tienen un comportamiento similar entre sí, tal efecto se puede atribuir a que el Aluminio y el Boro se encuentran en la misma familia (III A), por lo cual la superficie del soporte con altos contenidos de Boro tiende a mostrar un comportamiento químico parecido al de la alúmina.

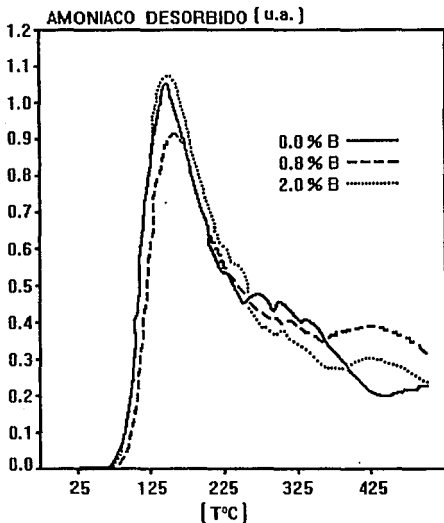


Figura 3.14 Serie Al_2O_3 Borada a $\beta=10^\circ C/min$.

En las Figuras 3.14-3.15 y en las Tablas 3.7-3.8 se aprecia un comportamiento no lineal en la cantidad de amoníaco desorbido a partir del soporte Borado con respecto al aumento en la velocidad de calentamiento. Se puede ver que a una $\beta=5$ °C/min la desorción del gas impregnado presenta problemas difusionales (0.8 y 2.0 %B). Sin embargo; en ausencia de Boro éste efecto se acentúa aún más, puesto que ahora se controla la retención de amoníaco en el soporte debido posiblemente a un fenómeno de readsorción del gas de impregnación. La Figura 3.15 muestra que el aumento de Boro en el soporte propicia una mayor heterogeneidad de las especies ácidas sobretodo en los SAD.

Las Tablas 3.7 y 3.8 muestran la acidez total para la serie de alúmina Borada a diferentes velocidades de calentamiento.

Muestra	$\beta=5$ °C/min	$\beta=10$ °C/min
Al ₂ O ₃ 0.0% B	2.22	2.06
Al ₂ O ₃ 0.2% B	1.71	---
Al ₂ O ₃ 0.8% B	1.99	2.00
Al ₂ O ₃ 1.5% B	1.84	---
Al ₂ O ₃ 2.0% B	1.81	1.88

Tabla 3.7 Acidez total (mmoles NH₃/g) para diferentes velocidades de calentamiento.

Muestra	$\beta=5$ °C/min	$\beta=10$ °C/min
Al ₂ O ₃ 0.0% B	11.0404	10.2509
Al ₂ O ₃ 0.8% B	9.7785	9.8078
Al ₂ O ₃ 2.0% B	9.1338	9.4593

Tabla 3.8 Acidez total (μ moles NH₃/m²) para diferentes velocidades de calentamiento.

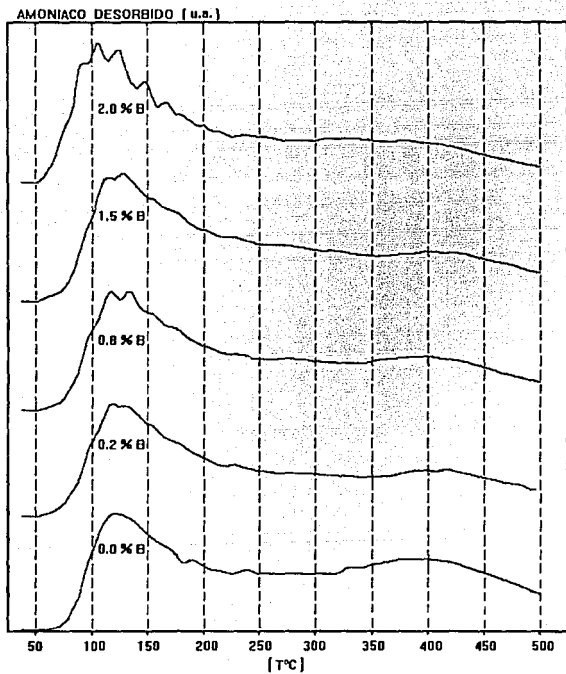


Figura 3.15 Serie Al_2O_3 Borada a $\beta=5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

3.3.2 TPD DEL CATALIZADOR DE Mo/Al₂O₃ %B.

En la Figura 3.16 se presenta la serie de catalizadores de Molibdeno a diferentes contenidos de Boro en el soporte. Aquí se observa que la población de los SAD disminuye en un valor mínimo para el contenido de 0.8 %B, simultáneamente aumenta la T_{max}; lo cual probablemente se debe a que la incursión de pequeñas cantidades de Boro hacen posible que la superficie del soporte sea más heterogénea, entonces con esto se logra una ligera dispersión del catalizador aglomerado y así se promueven espacios ácidos disponibles entre las multicapas del catalizador. En los SAM y SAF el comportamiento de la serie de los tres catalizadores muestra una mayor cantidad en la población de los sitios ácidos, en orden creciente con respecto al aumento en la cantidad de Boro en el soporte; tal vez esto se debe a que existe una mayor cantidad de especies Boradas en el soporte; las cuales son principalmente las responsables de éstas zonas de acidez.

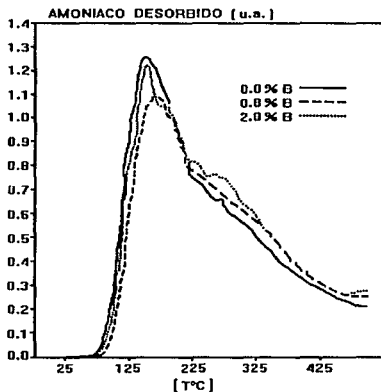


Figura 3.16 Serie Mo/Al₂O₃ Borada

3.3.3 TPD DEL CATALIZADOR DE CoMo/Al₂O₃ %B.

La Figura 3.17 muestra el efecto del promotor en el catalizador en función del aumento en la concentración de Boro impregnado. En el termograma se tiene que la cantidad de amoníaco desorbido en los SAD crece al incrementar la concentración de Boro al 0,8%, tal vez estos resultados esten asociados a la mejor dispersión del Mo aglomerado sobre un soporte más heterogeneo que presenta mayor interacción con sus especies, en donde la aparición del segundo pico se debe al Co disperso en la superficie del soporte. A contenidos de 0.0 y 2.0 %B se tiene un comportamiento de los termogramas similar entre sí, ya que el soporte es más homogéneo y con ello el Co probablemente disperse mejor al Mo; puesto que éste ya no interactúa tan fuerte con el soporte. Por otra parte la aparente disminución en la acidez de los SAM y SAF puede deberse a que el Co se ha depositado y ha promovido a las especies de Mo-Al₂O₃ con lo cual se logró disminuir la interacción del amoníaco con las especies ácidas internas.

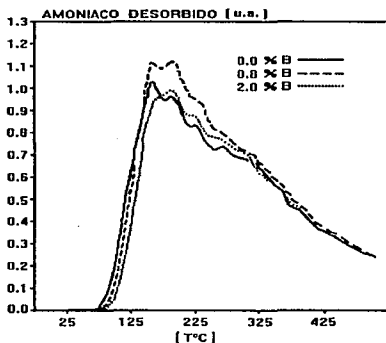


Figura 3.17 Serie CoMo/Al₂O₃ Borada

A continuación se procede a comparar las series de los catalizadores mediante la sobreposición de sus perfiles de TPD, manteniendo constante la cantidad de Boro depositado en el soporte.

En la Figura 3.18 la adición de Mo al soporte en los SAD muestra una desorción a menor temperatura, ya que posiblemente el Mo que se encuentra en multicapas solo permite la fisorción de amoníaco sobre los últimos niveles de éstas perdiendo así fuerza de interacción entre amoníaco y soporte. Sin embargo, para el catalizador promovido dicha interacción crece como producto de la mejor dispersión del Mo en el soporte. En los SAM y SAF se observa un crecimiento gradual en la población ácida conforme se agrega Mo y CoMo, lo cual; tal vez indica que existe una mayor dispersión de Mo en el soporte.

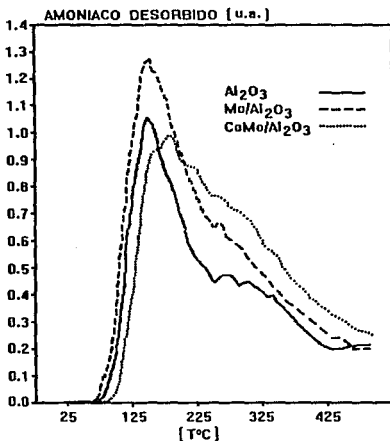


Figura 3.18 Serie 0.0% Boro

En la Figura 3.19 se aprecia el comportamiento de los tres termogramas: Soporte, $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ manteniendo constante un contenido de 0.8 %B. Aquí se puede apreciar que la T_{max} de desorción es similar para el soporte y el catalizador $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ pero no así la cantidad de amoníaco desorbido, lo cual indica que el catalizador posee un mayor número de especies ácidas y que posiblemente el aditivo ha logrado una pequeña dispersión del Mo aglomerado en multicapas; la T_{max} del catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se ha incrementado como producto de un mejor arreglo de las fases CoMo -Soporte y con ello aumentó la fuerza de adhesión del NH_3 en el interior de las capas. En los SAM se muestra un crecimiento en la población ácida en función de la adición de cada fase, lo cual tal vez se deba a la mejor dispersión de Mo en el soporte. En los SAF no se puede apreciar una desorción de NH_3 para los catalizadores, ya que estos posiblemente tienen centrada la mayor parte de su acidez en los SAD y SAM. Sin embargo, las especies Alúmina-Boratos presentan una región de acidez característica en los SAF.

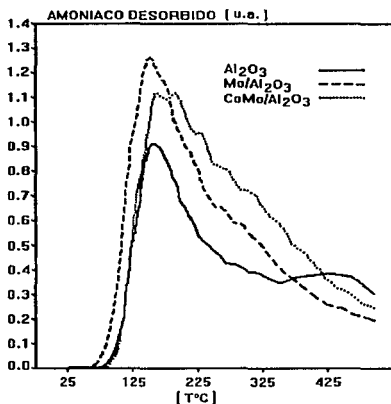


Figura 3.19 Serie 0.8% Boro

La Figura 3.20 muestra que a contenidos de 2.0 %B las fases adicionadas se encuentran distribuidas más superficialmente y por lo tanto tal vez más aglomeradas. En los SAD se observa una disminución en la población ácida, especialmente para el catalizador promovido, sin embargo ha aumentado la fuerza de acidez como efecto de que se encuentra más disperso en el soporte. El comportamiento de los SAM es similar al de la figura anterior, sólo que ahora los catalizadores no muestran mejoras significativas en la distribución de Mo sobre la superficie del soporte debido a la adición del promotor, ya que los altos contenidos de Boro aparentemente inhiben la promoción en la dispersión del Mo por el Co. Para los SAF se tiene que disminuyen las especies ácidas en presencia de altos contenidos de Boro.

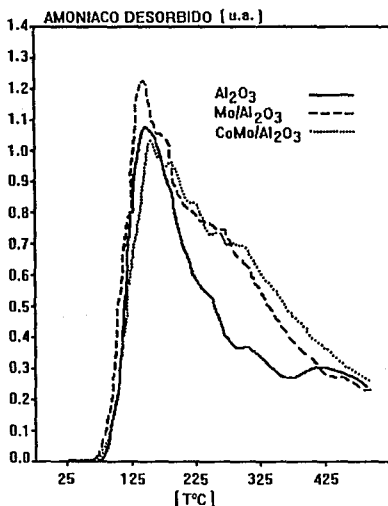


Figura 3.20 Serie 2.0% Boro

Las Tablas 3.9 y 3.10 muestran la acidez total de los TPD's correspondientes a la serie completa de los catalizadores utilizados.

% Boro	Al ₂ O ₃	Mo/Al ₂ O ₃	CoMo/Al ₂ O ₃
0.0	2.06	2.56	2.56
0.8	1.98	2.43	2.70
2.0	1.98	2.71	2.44

Tabla 3.9 Acidez total (mmoles NH₃/g) para las diferentes series.

% Boro	Al ₂ O ₃	Mo/Al ₂ O ₃	CoMo/Al ₂ O ₃
0.0	10.25	13.92	14.06
0.8	9.70	13.25	14.97
2.0	9.97	15.76	14.31

Tabla 3.10 Acidez total (μmoles NH₃/m²) para las diferentes series.

3.3.4 EFECTO DEL BORO EN LA ACIDEZ DEL Co.

En la Figura 3.21 se muestran los termogramas correspondientes al Co en alúmina Borada. En los SAD y SAM se aprecia un aumento en la cantidad de amoníaco desorbido al incrementar la concentración de Boro en el soporte, lo cual; tal vez indica que el Co no se ha perdido en la red de la alúmina y consecuentemente él sea el responsable de la acidez centrada en éstas regiones. Los SAF desorben una mayor cantidad de amoníaco para las especies de Co en ausencia de Boro, lo que puede deberse a que se han formado nuevas especies del tipo Co-Al₂O₄ interaccionando fuertemente con la superficie del soporte, dichas especies presentan una acidez centrada principalmente en los SAD.

La Tabla 3.11 muestra la acidez total en mmoles de NH_3/g para la serie $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a diferentes concentraciones de Boro en el soporte y una $\beta=10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Catalizador	mmoles/g
$\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 0.0 %B	2.05
$\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 2.0 %B	2.34

Tabla 3.11 Serie $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ X % Boro. Acidez total (mmoles NH_3/g).

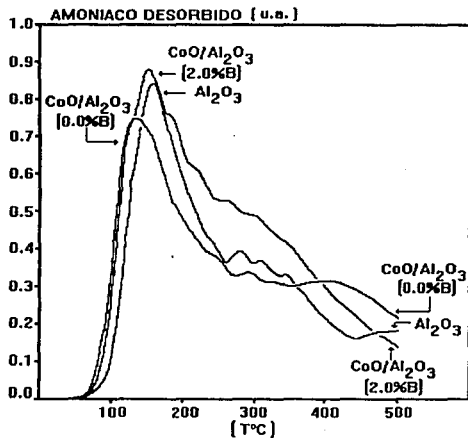


Figura 3.21 Serie $\text{CoO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 0.0 y 2.0 %B

Los resultados obtenidos a partir de la técnica de TPD han sido útiles para inferir que los SAF de los soportes están asociados al aumento en la actividad catalítica, puesto que se tiene un máximo de acidez a contenidos de 0.8%B. -Ver Figura 3.22- Este incremento en la acidez se cree que tal vez propicia la dispersión de las especies impregnadas (fase activa) y el consecuente aumento en la actividad catalítica. Estos resultados van de acuerdo a los obtenidos por Ramírez et al²¹ en donde se determinó el efecto de la acidez del soporte sobre la actividad Hidrodesulfuradora de catalizadores Ni-Mo soportada en Titania-Alúmina.

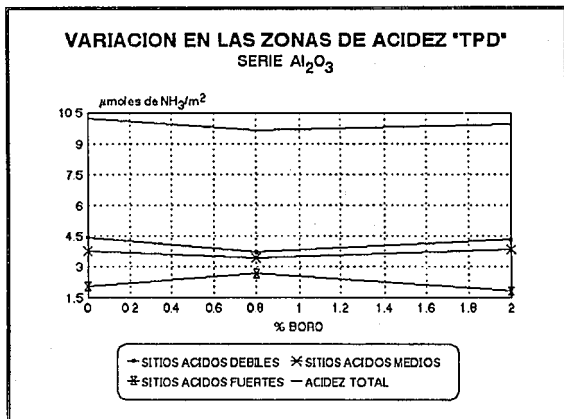


Figura 3.22 Variación en la acidez de la serie Alúmina Borada.

²¹ J. Ramírez et al. "Titania-Alumina mixed oxides as supports for Molybdenum hydrotreating catalysts". Appl. Catal. A. 93. (pp 163-180) (1993).

CONCLUSIONES:

Se hicieron pruebas de puesta en marcha, arranque y operación de la técnica de TPD en un equipo construido en el laboratorio de catálisis y fluidización de la división de estudios de posgrado en la Facultad de Química de la U.N.A.M.

Se obtuvieron las condiciones óptimas para medir la cantidad de amoníaco desorbido de los catalizadores empleados, las cuales fueron:

- Cantidad de la muestra empleada 0.15g.
- Velocidad de calentamiento de 10 °C/min.
- Tiempo de impregnación de amoníaco en las muestras 1 hora.
- Flujo del gas de análisis de 25 ml/min.

Se preparó una serie de catalizadores modificados sobre alúmina con diferentes cargas de Boro, en los cuales se obtuvo por análisis de TPR que:

- El efecto creciente del Boro posiblemente favorece la dispersión del Mo en la superficie de la alúmina y a su vez disminuye la interacción Mo-soporte en altos contenidos de Boro.
- En los catalizadores Borados de $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ se infiere que existe una capa intermedia de Alúmina-Boratos que evita que el Co se pierda en la red de la alúmina, dando como resultado un aparente aumento en la dispersión de las especies de Mo.
- La serie de catalizadores de $\text{Co}(x)\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ indica que la reducibilidad de las especies crece con el contenido de Co. Sin embargo, la reducibilidad está próxima a alcanzar un máximo para $x=0,30$.

- La extracción amoniacal de los catalizadores de $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ al 0.0 y 2.0 %B removió a las especies de Mo presentes en formas: octaédricas y aglomeradas (poliméricas), éstas últimas asociadas al exceso de Mo en el catalizador. Se observó que al incrementar la cantidad de Boro depositado, se facilitó la extracción del Mo octaédrico, ya que la capa intermedia de Boro disminuyó la interacción del Mo-Soporte.

y por análisis de TPD se obtuvo que:

- El incremento de Boro en el soporte favorece a la acidez del mismo (en un valor máximo de 0.8 %B), se cree que posiblemente se logra con ello una mejor dispersión de las especies en la fase activa y consecuentemente se espera que aumente la actividad catalítica. Sin embargo, a grandes contenidos de Boro se infiere la existencia de un posible efecto de regeneración de la alúmina, ya que presenta un comportamiento similar al de la alúmina en ausencia de Boro.

APENDICES.

APENDICE A

Determinación de la carga de boro en la superficie de la alúmina.

El cálculo es una aproximación en la distribución del ácido bórico sobre la superficie del soporte de alúmina borada.

Ejemplo en la preparación del catalizador para un contenido de 2.0% en peso de boro.

Se define:

$$\frac{gB}{gCat} = 2.0\% \rightarrow gCat = gAl_2O_3 + gB$$

$$gB = \frac{0.02g Al_2O_3}{1-0.02}$$

Para 14g de Al_2O_3 se obtienen 0.2857142 gB y considerando que el PM del boro es igual a $10.811 \frac{g}{gmol}$ se tiene que:

$$0.2857142 gB \cdot \frac{gmol B}{10.811 gB} = 0.0264281 gmol B$$

$$PM H_3BO_3 = 61.8329 \frac{g}{gmol}$$

$$0.0264281 gmol H_3BO_3 \cdot 61.8329 \frac{g H_3BO_3}{gmol} = 1.6341266 g H_3BO_3$$

Para 14g de alúmina y un volumen de poro de $0.7 \frac{cm^3}{g}$

$$Vp = 0.7 \frac{cm^3}{g} \cdot 14g = 9.8 cm^3$$

Por último:

$$\text{Concentración de la solución} = \frac{1.6341266 g H_3BO_3}{9.8 cm^3} = 0.1667476 \frac{g}{cm^3}$$

$$\text{Conc.} = 0.1667476 \frac{g}{ml} \cdot \frac{gmol}{61.8329 g} \cdot \frac{1000 ml}{l} = 2.6967458 \frac{gmol}{l} [M]$$

$$\text{Masa} = 2.6967458 \frac{gmol}{l} \cdot \frac{1 l}{1000 ml} \cdot 25 ml \cdot 61.8329 \frac{g}{gmol} = 4.1686903g$$

De los resultados anteriores se observa que se necesita disolver 4.1686903 g de H_3BO_3 en 25 ml de solución de metanol para formar un soporte modificado de 14g de alúmina que contenga 2.0% en peso de boro lo cual se puede apreciar en la siguiente tabla:

% en Boro	g/cm ³	conc. molar	peso en gramos
0.0	---	---	---
0.2	0.00468	0.07566	0.11696
0.8	0.01863	0.30447	0.47066
1.5	0.03555	0.57494	0.88876
2.0	0.04764	0.77050	1.19105

APENDICE B

Determinación de la concentración de Molibdeno en los catalizadores:

Los catalizadores de Mo tienen una carga de $2.8 \frac{\text{átomos}}{\text{nm}^2}$, utilizando como sal de impregnación heptamolibdato de amonio HMA $(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, con un peso molecular de $1235.86 \frac{\text{g}}{\text{gmol}}$ ($1\text{nm}=1 \cdot 10^{-9} \text{m}$)

$$2.8 \frac{\text{átomos de Mo}}{\text{nm}^2} \cdot \frac{1 \text{ nm}^2}{1 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2} = 2.8 \cdot 10^{18} \frac{\text{átomos Mo}}{\text{m}^2}$$

$$2.8 \cdot 10^{18} \frac{\text{átomos Mo}}{\text{m}^2} \cdot \frac{1 \text{ molec. HMA}}{7 \text{ átomos Mo}} \cdot \frac{1 \text{ mol HMA}}{6.023 \cdot 10^{23} \text{ molec. HMA}} \cdot \frac{1235.86 \text{ g HMA}}{1 \text{ mol HMA}} = 8.20759 \cdot 10^{-4} \frac{\text{g HMA}}{\text{m}^2}$$

$$8.20759 \cdot 10^{-4} \frac{\text{g HMA}}{\text{m}^2} \cdot 188 \frac{\text{m}^2}{\text{g}} \cdot 14 \text{ g} = 2.1602377 \text{ g HMA}$$

$$= 1.7479631 \cdot 10^{-3} \text{ moles HMA}$$

$$= 1.7479631 \text{ mmoles HMA}$$

De lo anterior se requiere preparar una solución:

$$\text{Concentración de la solución} = \frac{1.7479631 \text{ mmol HMA}}{9.8 \text{ cm}^3} = 0.1783635 \text{ [M]}$$

$$\text{Conc.} = \frac{2.1602377 \text{ g HMA}}{9.8 \text{ cm}^3} = 0.2204324 \frac{\text{g HMA}}{\text{cm}^3}$$

Datos base:

- γ -alúmina Gilder T-126
- área superficial = $188 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$
- Volumen de poro = $0.7 \frac{\text{cm}^3}{\text{g}}$

El promotor requiere de una relación atómica de:

$$\frac{\text{Co}}{\text{Co} + \text{Mo}} = 0.3 \rightarrow \text{Co} = 0.42857 \text{ Mo}$$

Para cada molécula de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se tiene un átomo de Co entonces se requerirá:

$$1.7479631 \cdot 10^{-3} \text{ moles HMA} \cdot \frac{6.023 \cdot 10^{23} \text{ molec.}}{1 \text{ mol}} = 1.0527982 \cdot 10^{21} \text{ molec. HMA}$$

$$1.0527982 \cdot 10^{21} \text{ molec. HMA} \cdot \frac{7 \text{ átomos Mo}}{1 \text{ molec. HMA}} = 7.3695872 \cdot 10^{21} \text{ átomos Mo}$$

Del cálculo anterior la concentración de la solución es:

$$3.158384 \cdot 10^{21} \text{ átomos Co} \cdot \frac{1 \text{ molec. Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ átomo Co}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{6.023 \cdot 10^{23} \text{ molec.}} \cdot \frac{291.034 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 1.526145 \text{ g Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$\text{Conc. Co} = \frac{1.526145 \text{ g}}{9.8 \text{ ml}} = 0.155729 \frac{\text{g Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{\text{ml}}$$

$$0.155729 \frac{\text{g}}{\text{ml}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{291.034 \text{ g}} \cdot \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ l}} = 0.5350889 \frac{\text{mol}}{\text{l}} [\text{M}]$$

$$\text{Masa} = 0.5350889 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \cdot \frac{1 \text{ l}}{1000 \text{ ml}} \cdot \frac{291.034 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \cdot 25 \text{ ml} = 3.8932266 \text{ g Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

BIBLIOGRAFIA.

BIBLIOGRAFIA.

- ¹ Gutiérrez Lara María Rafaela, TESIS: Desarrollo de catalizadores de Hidrodesulfuración CoMo soportados sobre Gama-Alúmina modificada con Boro, U.N.A.M. -E.N.E.P. Zaragoza-, México D.F. (1991).
- ² Chianelli R.R, Catal. Rev.-Sci. Eng., 26 (3&4) 361-362 (1984)
- ³ F. Luck, Rhone-Poulenc Recherches., Bull. Soc. Chim. Belg. vol. 100/nom. 11-12/1991.
- ⁴ Delmon Bernard. "Nuevos desafíos técnicos y recientes avances en la catálisis de hidrotratamiento", Université Catholique de Louvain, Unité de catalyse et Chimie des Matériaux Divisés, (Belgique).
- ⁵ Stranick M. A. et al.; J. Catal. 104, 396 (1987).
- ⁶ W. Hurst et al, Catal. Rev.-Sci. Eng.; 24 (2) 233 (1992).
- ⁷ Lemaitre, J.L Caracterización en catalizadores heterogéneos. Mc Graw-Hill, México (1985).
- ^{7*} De la referencia 7 (Lemaitre).
- ^{8*} De la referencia 7 (Lemaitre).
- ^{9*} De la referencia 7 (Lemaitre).
- ⁸ R.J. Cvetanovic and Y. Amenomiya, Catal. Rev.-Sci. Eng., 6 (1), 21 (1972)
- ⁹ Y. Amenomiya and R.J. Cvetanovic, J. Phys Chem; 67, 144 (1963).
- ¹⁰ J.L. Falconer and J.A. Schwarz, Catal. Rev.-Sci. Eng; 25(2) 142-143 (1983)

- ¹¹ Amenomiya Y, y Cvetanovic R. J., J. Phys. Chem., 67, 2705 (1963).
- ¹² Amenomiya Y, y Cvetanovic R. J., J. Phys. Chem., 67, 2046 (1963).
- ¹³ Cvetanovic R. J., y Amenomiya Y., Advan. Catal., 17, 103 (1967).
- ¹³ De la referencia 13 (Amenomiya Y y Cvetanovic)
- ¹⁴ De la referencia 13 (Amenomiya Y y Cvetanovic)
- ⁵ De la referencia 13 (Amenomiya Y y Cvetanovic)
- ³⁰ De la referencia 13 (Amenomiya Y y Cvetanovic)
- ¹⁶ De la referencia 13 (Amenomiya Y y Cvetanovic)
- ³² De la referencia 13 (Amenomiya Y y Cvetanovic)
- ¹⁰ De la referencia 10 (Falconer y Schwarz)
- ¹¹⁰ De la referencia 10 (Falconer y Schwarz)
- ⁷² De la referencia 10 (Falconer y Schwarz)
- ¹⁴ Curtin T y McMonagle., Appl. Catal. A., 93, (pp. 91-101), (1992).
- ¹⁵ Curtin T y McMonagle., Appl. Catal. A., 93, (1992) 75.
- ¹⁹ López Cordero et al., Actas del XI Simposio Iberoamericano de Catálisis. Guanajuato, México. Junio (1988).
- ²⁰ Ramirez et al. "IV Congreso de Química de América del Norte." N. York. USA. (Agosto 1991)

19- De la referencia 19 (López Cordero)

14* De la referencia 14 (Curtin T y McMonagle)

21 J. Ramírez et al. "Titania-Alúmina mixed oxides as supports for Molybdenum hidrotreating catalysts". Appl. Catal. A., 93, (pp. 163-180) (1993).