

00521
124



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

"CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE NIQUEL
TIORRESISTENTES SOPORTADOS EN ALÚMINA Y EN
HIDROTALCITA MODIFICADAS CON MOLIBDENO
Y LANTANO"

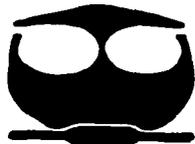
T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A :

POZOS DEL CAMPO JAIME ALAIN



MEXICO, D. F.



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA

2003.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

PAGINACION

DISCONTINUA

Jurado asignado:

PROFESORES

Presidente
Vocal
Secretario
1er. Suplente
2do. Suplente

MANUEL FERNANDO RUBIO ARROYO.
RAFAEL HERRERA NAJERA.
ROGELIO CUEVAS GARCÍA.
MA. DE LOS ANGELES VARGAS HERNANDEZ.
JUVENAL FLORES DE LA ROSA

Sitio donde se desarrollo el tema: Unidad de investigación en catálisis (UNICAT)

Dirección: L 225 Conjunto "E" Facultad de Química UNAM,
Ciudad universitaria CP 04510



M en C Rogelio Cuevas García



Jaime Alain Pozos del Campo

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la
UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el
contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Jaime Alain Pozos del Campo

Jaime Alain

FECHA: 8-06-03

FIRMA: [Handwritten Signature]

El secreto de Dios:
Acercó sus labios a mi oído
y no me dijo nada.

Jaime Sabines

Dedicatoria

A mi padre Jaime Pozos Arias

Que rajo los tamangos buscando ese mango para que yo pudiera morfar.

A mi madre Maria Asunción del Campo Rodríguez

Porque no hubiera llegado hasta aquí sin ella, y se que siempre podré contar con ella, además de que junto con mi padre, me dieron el mejor regalo de todos: la libertad.

A mi abuela Maria Isabel

Por su amor incondicional.

A mi hermana Pamela

Por ser quien eres y ser la mejor.

Al resto de mi familia

Por su apoyo y cariño, en particular a mis tías.

A mis amigos

A quienes les adeudo el soportarme las espinas mas agudas, los arrebatos del humor, las negligencias, las vanidades, los temores y las dudas. Y va por los benditos-malditos de la constelación del

Y sobre todo a Perry.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México

Por el honor y orgullo de ser universitario.

A la Facultad de Química y a sus profesores

No solamente por la excelente educación académica sino además por la formación como persona y profesionista.

A mi asesor M en C Rogelio Cuevas García

Por el respaldo que me brindo y siempre haber creído en mi.

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

Por facilitar las sustancias utilizadas en el desarrollo de la presente tesis.

A la unidad de investigación en catálisis (UNICAT)

Por poner a disposición los recursos y medios para la realización de este proyecto.

En especial a Ricardo e Irving

Por la primera y segunda regla.

Índice

1. Introducción	1
2. Antecedentes	3
2.1 Situación actual de los combustibles fósiles	3
2.2 Problemas relacionados con la presencia de azufre en las gasolinas	5
2.3 Vías para minimizar las emisiones contaminantes ocasionadas por el azufre proveniente de las gasolinas	7
2.4. Compuestos refractarios	10
2.5 Eliminación de compuestos refractarios	12
2.6. Catalizadores de hidrot ratamiento	15
2.7. Catalizadores de hidrogenación	19
2.8. Efecto del azufre sobre el envenenamiento de los catalizadores de hidrogenación	20
2.9 Tioreistencia de los catalizadores de níquel	23
2.10 Objetivos y alcances del trabajo de investigación	24
3 Experimental	25
3.1 Preparación de los soportes	25
3.1.1 Alúmina	25
3.1.2 Hidrotalcita	26
3.2 Preparación de los catalizadores	27
3.3 Actividad catalítica	29
3.3.1 Descripción del equipo	29
3.3.2 Activación de catalizador	31
3.3.3 Evaluación de la actividad catalítica	31
3.4 Caracterizaciones del catalizador	34
3.4.1 Reducción a temperatura programada (TPR)	34
3.4.1.1 Descripción del equipo	34
3.4.1.2 Procedimiento experimental	35
3.4.2 Determinación del área superficial (BET)	36
3.4.2.1 Descripción del equipo	37
3.4.2.2 Procedimiento experimental	38
3.4.3 Distribución de volumen de poros	39
3.4.4 Análisis termogravimétrico diferencial de CO ₂ (DTG-CO ₂)	40
3.4.4.1 Descripción del equipo	40

4.- Resultados	42
4.1 Análisis BET	42
4.1.1 Isotermas.....	42
4.1.2 Distribución del diámetro de poro.....	43
4.1.3 Área superficial y Diámetro promedio de poro	44
4.2 Actividad catalítica.....	45
4.2.1 Esquema de reacción	45
4.2.2 Curvas de desactivación	46
4.2.3 Resultados de la rapidez de reacción y conversiones	47
4.3 Energía de activación.....	48
4.4 Rendimientos de la reacción.....	50
4.5 Reducción a temperatura programada (TPR).....	51
4.6 Pruebas de basicidad (DTG-CO ₂).....	55

5. Análisis y discusión de resultados.....	58
5.1 Actividad catalítica y energía de activación.....	58
5.2 Área superficial específica y distribución de poro	59
5.3 Efecto de la cantidad de níquel reducido sobre la conversión.....	61
5.4 Interacción del tipo de soporte con la actividad de los catalizadores.....	63
5.5 Catalizadores con base modificada por Lantano	64
5.6 Catalizadores con base modificada por Molibdeno.....	65
5.7 Selectividad y ruta de reacción.....	67
5.8 Efecto de la basicidad del catalizador.....	68

6. Conclusiones.....	72
-----------------------------	-----------

7 Referencias.....	75
---------------------------	-----------

Apéndice I: Cálculos.....	78
1.1 Preparación de catalizadores	78
1.2 Ecuación de diseño del reactor y cinética de reacción	80
1.3 Determinación del área superficial	82
1.4 Distribución de poros	85

Apéndice II: Gráficas.....	87
II.1 Isotermas de BET	87
II.2 Curvas de desactivación	89

1. Introducción

1. Introducción

La producción de combustibles con un bajo contenido de azufre es el asunto de mayor importancia que se discute actualmente en las refinerías del mundo debido a las cada vez más exigentes leyes ambientales. Ya que si se logra disminuir el contenido de azufre en el combustible permitirá tener un ambiente más limpio así como un mayor rendimiento en los aditivos anticontaminantes de los vehículos.

Hoy en día, los catalizadores de hidrotratamiento juegan un papel importante en la industria de la refinación del petróleo; porque permiten eliminar elementos y/o compuestos no deseables como el azufre, el nitrógeno e hidrocarburos aromáticos, presentes en las diferentes corrientes empleadas para la formulación de productos finales, tales como la gasolina y el diesel. Así de esta manera, se logra la obtención de combustibles limpios o bien de cargas a procesos posteriores.

De acuerdo a la literatura, el desempeño de los catalizadores de HDS podría mejorarse aumentando su actividad hidrogenante. En especial, para las moléculas más difíciles de hidrodesulfurar, puesto que se ha identificado que después de una primera hidrogenación se hacen bastante más reactivas. Entonces de lograrse este paso, disminuiría drásticamente el contenido de azufre en los combustibles provenientes de los hidrocarburos.

Por otra parte, existen catalizadores de hidrogenación. Pero para ser útiles en el proceso planteado, estos catalizadores deben presentar resistencia al azufre en las condiciones existentes en el proceso de hidrotratamiento.

Por lo tanto, el objetivo de esta tesis es el de estudiar nuevos catalizadores basados en níquel que presenten un cierto grado de tioreistencia. De tener éxito, se tendrían catalizadores novedosos a un bajo costo.

Se trabajara con la hipótesis de que aumentando la basicidad de los soportes los catalizadores de níquel presentaran una mayor tioreistencia.

Para esto los soportes se modificaron con Molibdeno y Lantano a fin de que estos cambiaran las propiedades ácido-base del soporte. Asimismo, también se usaran dos tipos de soportes distintos: la γ -alúmina porque es uno de los soportes mas ampliamente utilizados comercialmente y además se probara con un soporte novedoso que se trata de la hidrotalcita, $[Mg_6Al_2(OH)_{16}](CO_3)_4 \cdot 4H_2O$, la cual se sabe tiene un carácter mucho más básico que el de la γ -alúmina. La hidrotalcita, pertenece a una clase de compuestos llamados arcillas aniónicas, o bien cuando son sintéticos, se les llama hidróxidos dobles laminares.

En resumen en este trabajo se prepararan los siguientes catalizadores Ni/Al_2O_3 y $Ni/M-Al_2O_3$ siendo $M = Mo$ o La . También se estudiara su actividad y tioreistencia en la reacción de conversión del tiofeno. Y se comparan los resultados de los mismos catalizadores con los soportados en hidrotalcita. En los catalizadores se harán pruebas para caracterizarlos como la reducción a temperatura programada (TPR), la determinación del área superficial por fisisorción de N_2 (BET) y se harán pruebas de basicidad por análisis termogravimétrico diferencial con CO_2 (DTG- CO_2).

2. Antecedentes

2. Antecedentes

2.1 Situación actual de los combustibles fósiles.

Más de 80 millones de barriles de petróleo son procesados todos los días en las refinerías del mundo, este petróleo crudo contiene una serie de sustancias que no son hidrocarburos, tales como la sal y también presenta cierto contenido de heteroátomos, entre ellos metales y azufre.

Entre los productos que se obtienen de la destilación del petróleo crudo, tal vez los más importantes son la gasolina y el diesel, debido a que dichos combustibles tienen un uso extensivo en el transporte, a pesar de la eficiencia respecto al consumo de combustibles en el parque vehicular; el consumo mundial de estos combustibles ha seguido creciendo y se espera que esta tendencia se mantenga en los próximos años.

Sin embargo, la producción de combustibles no es fácil y para entregar el producto a los consumidores, es necesario el empleo de diversos y complicados procesos y tecnologías.

La gasolina, propiamente dicha, proviene de la nafta. Dicha nafta o gasolina primaria, se obtiene de la destilación primaria del petróleo crudo. Se puede decir que esta gasolina primaria, contiene alrededor de 800 partes por millón en peso (ppm) de azufre. Aunado a lo anterior, se tiene que esta gasolina sólo alcanza un número de octano de más o menos 57. Siendo la especificación del producto final alrededor de 87.

Por esto actualmente las gasolinas comerciales se reformulan tomando diversos subproductos (reformado, alquilado, gasolinas de desintegración catalítica y compuestos oxigenados, entre otros) de la industria de la refinación, estas corrientes se mezclan de acuerdo con las propiedades de cada una de ellas, hasta cumplir con las especificaciones de las gasolinas comerciales.

La corriente principal de las gasolinas reformuladas proviene del reformado catalítico. Así que para mejorar su especificación de octano, la gasolina primaria se envía al proceso de reformación catalítica. En este proceso existe el problema de que los catalizadores utilizados en este proceso son altamente sensibles a la presencia de azufre. Por eso, la alimentación debe ser previamente desulfurada en un proceso de hidrot ratamiento. Dicho proceso de hidrot ratamiento consiste en calentar la gasolina a aproximadamente 280 °C junto con una corriente de hidrógeno y hacerlos pasar a través de un lecho fijo de catalizador, el cual permite la remoción del azufre hasta dejar en la gasolina primaria alrededor de 0.1 partes por millón (1). En estas condiciones, la gasolina es adecuada como alimentación para el proceso de reformación.

La gasolina proveniente de la desintegración catalítica (FCC) es la que sigue en cantidad a la del reformado catalítico para la formación de gasolinas reformuladas. En contraste con las gasolinas reformadas, esta tiene la desventaja de tener una gran cantidad de azufre. Se ha calculado que el 75 % del azufre total presente en el producto final proviene de esta gasolina FCC.

2.2 Problemas relacionados con la presencia de azufre en las gasolinas.

Es necesario entender la relación que existe entre la composición de los combustibles y las emisiones de los vehículos. De la combustión de las gasolinas se forman los óxidos de azufre que por medio de la humedad se convierten en la contaminación que conocemos como lluvia ácida. Por esto la reducción de la concentración de especies orgánicas sulfuradas en estos combustibles ha sido reconocida como la vía principal para reducir las emisiones contaminantes de la combustión de los combustibles fósiles.

Además hay que tomar en cuenta que las corrientes de petróleo que se procesan en las refinerías han estado cambiando a través del tiempo. Las reservas remanentes en los yacimientos de petróleo contienen cada vez más, una alta concentración de compuestos sulfurados. A raíz de estos cambios, el desafío de la tecnología en la industria del petróleo será el de proveer gasolinas más limpias al más bajo costo al consumidor. Avances significativos en catálisis y tecnología son necesarios para cumplir con este desafío.

La gasolina que se comercializa en el país contiene cuatro veces más azufre que la que se expende en países del primer mundo, lo que contribuye además de la formación de lluvia ácida, a la disminución de la efectividad de los dispositivos anticontaminantes como el convertidor catalítico de los automotores. Este convertidor se utiliza para transformar los hidrocarburos en otro gas, menos agresivo hacia la salud y al ambiente y son, generalmente, muy efectivos. Sin embargo, aunque a la salida de los motores se tiene una tecnología muy eficiente, esta es muy delicada y sensible a la presencia de azufre.

Por ello, se establece la necesidad de disponer, en un futuro cercano, de gasolinas con niveles de azufre menores a las actuales a fin de asegurar el buen funcionamiento, tanto del convertidor catalítico como del censor de la computadora del sistema de combustión de los automóviles, logrando con ello una alta eficiencia del convertidor y una baja emisión de contaminantes.

Debido a esta problemática, las entidades gubernamentales alrededor del mundo están creando nuevas legislaciones ambientales, las cuales requerirán de una considerable reducción en los niveles de azufre de los combustibles fósiles los cuales se han anunciado que se bajaran hasta alrededor de 50 ppm. Por ejemplo en los Estados Unidos el contenido de azufre en la gasolina se tendrá que reducir a 30 ppm en para el 2004 (2) y 15 ppm en el caso del diesel para 2006 (3), niveles similares han sido legislado en Europa y Japón (4). En México los niveles de azufre actuales permitidos son para gasolina y diesel de 500 y 470 ppm respectivamente y se espera que siguiendo la tendencia internacional estos bajen drásticamente en un futuro cercano, previéndose cambios mas restrictivos en las regulaciones ambientales para los próximos 10 años por lo cual se requerirán innovaciones en la composición de los combustibles incluyendo una reducción en el contenido de azufre tanto en gasolinas como diesel.

En promedio en el valle de México se consumen de 18 a 20 millones de litros diarios de gasolina y cinco millones de litros de diesel. Por ello en tanto no sean reformuladas las gasolinas el escenario que se presenta en la ciudad en materia de contaminación será como hasta ahora, más de 500 toneladas al día de precursores de ozono y 500 toneladas de precursores de la lluvia ácida. (SO₂).

2.3 Vías para minimizar las emisiones contaminantes ocasionadas por el azufre proveniente de las gasolinas.

Para poder minimizar el contenido de azufre en la gasolina y por consiguiente las emisiones de SO_x , se establece la necesidad de refinar las fracciones de petróleo antes de su uso en combustibles. El proceso de refinación involucra el hidrot ratamiento (HDT) catalítico, el cual se define como el contacto de una fracción del crudo con el hidrógeno, en presencia de un catalizador y bajo condiciones de operación adecuadas (presión entre 50 - 200 bar y temperaturas entre 300 y 700 K), con el fin de prepararla para una conversión posterior y mejorar su calidad.

En el HDT tienen lugar principalmente reacciones de hidrogenólisis de los enlaces carbono-heteroátomos (azufre, metales o metaloides, nitrógeno y oxígeno) y reacciones de hidrogenación de compuestos insaturados. El conjunto de reacciones complejas que designa el HDT comprende los procesos de hidrodesulfuración (HDS), hidrodesmetalización (HDM), hidrodesnitrogenación (HDN), hidrodesoxigenación (HDO), hidrodesaromatización (HDA), hidrogenación de compuestos olefinicos (HYD) y reacciones de ruptura catalítica o hidro craqueo (HCK).

Aunque la alta conversión que se requerirá para los compuestos sulfurados puede ser alcanzada con los procesos de hidrodesulfuración actuales; serían necesarias altas inversiones de capital ya que se tendría que emplear procesos y equipos nuevos o aumentar la severidad de los procesos actuales (incrementar la temperatura y la presión en el reactor o disminuyendo el espacio velocidad del mismo), lo que implicaría también un aumento significativo de los costos e inclusive una pérdida en la calidad del producto final. Se puede concluir que para alcanzar estos nuevos requerimientos se deben de realizar grandes esfuerzos a fin de mejorar los procesos y de introducir catalizadores nuevos y más activos, los cuales deberán de ser capaces de transformar las especies refractarias (moléculas de compuestos sulfurados muy resistentes a su transformación) para realizar una profunda hidrodesulfuración.

La hidrodesulfuración (HDS) ha sido desde hace muchos años una de los más importantes campos de investigación dentro del área de catálisis. De esta manera, diversos estudios se han enfocado en la preparación de nuevos sistemas catalíticos. Entre estos, los más comúnmente usados son los sistemas monometálicos y bimetálicos (5-7), y mezclas de sulfuros (CoMo, NiW, NiMo) (8-12), soportados en aluminas y zeolitas.

Para reducir las emisiones contaminantes provenientes de los combustibles se deberán cumplir tres requisitos: (i) disminuir el contenido de azufre en los combustibles, (ii) incrementar el número de cetano o número de octano y (iii) reducir el contenido de aromáticos (13).

Industrialmente y para cumplir con los requerimientos antes mencionados, en los procesos de hidrot ratamiento se ha propuesto dos procesos distintos – un proceso en una etapa y uno a dos etapas.

En el proceso de una sola etapa, se combinan una fuerte HDS con HYD usando un solo catalizador como por ejemplo, NiW o NiMo. Pero para alcanzar los niveles necesarios de aromáticos se necesita trabajar a una presión sustancialmente mayor a la presión en la cual operan actualmente las unidades de HDS (5).

Enfocado principalmente a la reducción de aromáticos, el proceso en dos etapas usa un catalizador de hidrot ratamiento en el primer reactor y un catalizador de hidrogenación en el segundo. Este proceso en dos etapas usualmente hace uso de catalizadores de platino soportado, para la reducción de compuestos aromáticos. Estos catalizadores exhiben una excelente actividad en cuanto a hidrogenación pero estos son muy sensibles a los compuestos de azufre presentes en las corrientes de alimentación (14). Entonces es necesario un hidrot ratamiento severo para reducir el contenido de azufre en la alimentación a niveles por debajo de 1 ppm. Por lo tanto, el éxito comercial del proceso está limitado a que se tenga un gran desempeño en el primer reactor (HDS). Si esto no se logra, entonces la tolerancia al envenenamiento por azufre de los catalizadores en la segunda etapa debe ser mejorada considerablemente.

2.4. Compuestos refractarios

Los tipos de compuestos organosulfurados presentes en el petróleo: son los mercaptanos (RSH), sulfuros (RSR), bisulfuros (RSSR), varios tiofenos y derivados de tiofenos, benzotiofeno, dibenzotiofenos y alquildibenzotiofenos. Estos últimos predominantes en las fracciones pesadas. De acuerdo con la literatura. La reactividad de los compuestos azufrados decrece con el incremento del tamaño molecular y varía dependiendo de si en la molécula contiene un grupo alifático o un grupo aromático. (15-18). A las moléculas de reactividad más baja se les conoce como moléculas refractarias.

Numerosas investigaciones se han desarrollado en los últimos 20 años con el fin de identificar cuales y porque los compuestos son refractarios en la hidrodesulfuración (19). Se conoce ahora que las moléculas refractarias son los alquildibenzotiofenos, en especial los compuestos sustituidos en el cuarto y/o sexto carbón (20).

Diversos autores han propuesto distintas hipótesis para explicar la baja reactividad de estos compuestos refractarios en comparación con los dibenzotiofenos no sustituidos. Estas hipótesis están basada en dos enfoques: El primero considera que los compuestos sulfurados tienen diferentes constantes de adsorción de acuerdo a su estructura, por lo que la baja reactividad que presentan los alquildibenzotiofenos podría deberse a sus bajas constantes de adsorción en la superficie del catalizador. Una segunda hipótesis sugiere que por lo contrario las diferentes reactividades son resultados de que la rapidez de reacción es distinta en la superficie del catalizador.

Como un ejemplo de la influencia de los coeficientes de adsorción, Houalla (21) publicó un estudio sobre la transformación de dibenzotiofeno (DBT), 2,8-dimetildibenzotiofeno (2,8-DMDBT), 3,7-dimetildibenzotiofeno (3,7-DMDBT), y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). Estos autores reportaron un decremento en la reactividad en el siguiente orden DBT, 2,8-DMDBT, 3,7-DMDBT, 4,6-DMDBT. Este comportamiento fue atribuido a diferentes fuerzas de adsorción de las moléculas que se estudiaron en la superficie del catalizador. Sin embargo, las investigaciones que se han realizado en este campo por diversos científicos han sido efectuadas bajo diferentes condiciones experimentales, llevando frecuentemente a obtener resultados ambiguos e inclusive contradictorios.

La segunda hipótesis está ilustrada por un estudio de Meille (22) en donde se estudió la transformación de DBT, 4-MDBT, 4,6-DMDBT y 2,8-DMDBT en un catalizador NiMo/Al₂O₃. Donde se obtuvo un estudio detallado de la cinética de la reacción que permitió confirmar el efecto inhibitorio que tienen los grupos metilos como sustituyentes cerca del átomo de azufre siguiendo la ruta de la desulfuración directa. De acuerdo con los experimentos realizados, donde se utilizó una mezcla equimolar de dos derivados de dibenzotiofeno, se llegó a la conclusión de que todas las moléculas estudiadas tienen constantes de adsorción similares. Lo anterior sugiere que solo existe un único modo de adsorción sobre la superficie del catalizador; los autores sugieren que es la adsorción por la vía de los electrones π del anillo aromático. Por lo cual, concluyen que la diferencia de reactividades se debe a distintas velocidades de reacción, controladas por el efecto estérico, en la transformación de la molécula adsorbida.

En la figura 1 se presenta el 4,6 DMBDT, como puede notarse los grupos metilo se encuentran a los lados del azufre, impidiendo su acceso al sitio activo.

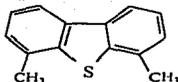


Figura 1. 4,6-dimetildibenzotiofeno

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.5 Eliminación de compuestos refractarios

De los estudios sobre los mecanismos de la hidrodesulfuración de estos compuestos refractarios, se han identificado cuando menos dos rutas distintas. A continuación el esquema de la reacción del 4,6 DMBDT.

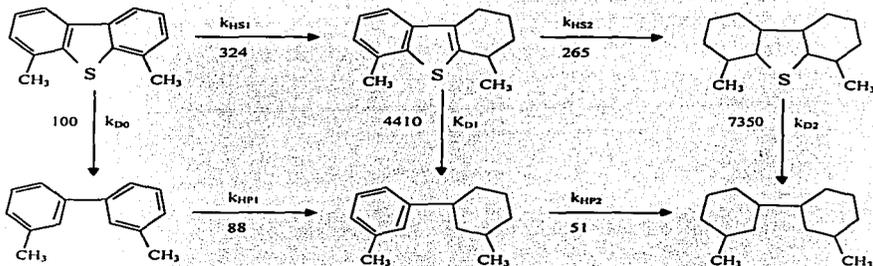


Figura 2. Esquema de reacción del 4,6-DMDBT, las constantes respectivas se presentan en forma relativa, asignando al coeficiente de la HDS primaria (k_{D0}) el valor de 100 (16.)

Para mayor facilidad, se ha normalizado la constante de hidrodesulfuración primaria (k_{DO}) a 100. La molécula de 4,6 DMDBT puede seguir dos caminos: la hidrodesulfuración primaria (k_{DO}) y la hidrogenación de cualquiera de los anillos aromáticos (k_{DI}). Cuando se hidrogena uno de los anillos, se disminuye en gran medida el efecto estérico porque disminuye la rigidez de la molécula y entonces un metilo se desplaza en el plano transversal de la molécula. Con la "remoción" del efecto estérico aumenta, por tanto, la rapidez de hidrodesulfuración global.

En figura 2 se observa que después de una hidrogenación primaria, la hidrodesulfuración se acelera más de 40 veces. Entonces destaca la posibilidad de acelerar todo el proceso de hidrodesulfuración realizando una hidrogenación previa de los compuestos con azufre. A continuación se presenta una comparación entre distintos catalizadores para la reacción de HDS del DMDBT. El NiMo que tiene una mayor capacidad hidrogenante en comparación al CoMo. La constante de rapidez k_{DO} ha sido normalizada para una mejor comparación.

Los dibenzotiofenos sustituidos en comparación con el dibenzotiofeno presentan una drástica baja en su actividad. Esto debido principalmente a un fuerte decremento en la reacción de la desulfuración directa, causado por el efecto estérico de los grupos metilo. Es obvio que las propiedades hidrogenantes de los catalizadores usados en HDS son de gran importancia a fin de eliminar estas moléculas refractarias. Se puede asumir que si se favorece la ruta de la hidrogenación ayudaría a tener un incremento en la conversión de las moléculas refractarias.

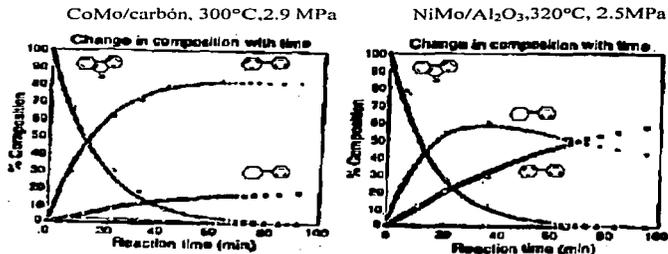


Figura 3. Porcentaje de composición contra tiempo para una reacción de hidrogenación del DMDBT con distintos catalizadores. (16)

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El mecanismo de la HDS involucra inicialmente, una hidrogenación parcial del anillo aromático de la molécula adsorbida. En el mismo sitio se tiene una molécula intermediaria probablemente un dihidrodibenzotiofeno, que puede ser posteriormente hidrogenado siguiendo la ruta de hidrogenación o la de desulfuración dependiendo de su estructura; Las moléculas de DBT y 2,8-DMDBT se convierten preferentemente a derivados de bifenilo mientras que las de 4-MDBT y sobre todo las del 4,6-DMDBT reaccionan de acuerdo al esquema de hidrogenación.

Adicionalmente, los compuestos refractarios de azufre se pueden eliminar por la isomerización de los grupos metilo a posiciones donde no se presenta el efecto estérico. Esto se logra con catalizadores con propiedades ácidas como las zeolitas (23).

De lo anterior se destaca la importancia de la funcionalidad de hidrogenación en la reacción HDS. El presente proyecto busca catalizadores novedosos para desarrollar dicha ruta.

El consumo de hidrógeno constituye un factor muy importante en los esquemas de refinación. La selectividad de un catalizador puede ser tanto o más importante en algunos casos que su actividad. Tanto el tipo de catalizador como la naturaleza de la alimentación ó las condiciones del proceso, influyen en la forma y en la cuantía de la alteración de la actividad y selectividad del catalizador. La relación de la presión parcial de H_2S y presión parcial de H_2 en el medio de reacción influye sobre la relación de la rapidez de hidrogenación y la de hidrodesulfuración (hidrogenólisis).

2.6. Catalizadores de hidrotratamiento

Conviene en este punto hablar de los catalizadores de hidrotratamiento porque son los catalizadores utilizados en este momento para eliminar los compuestos de azufre refractarios. Los primeros catalizadores empleados para hidrotratamiento fueron monometalicos, como es el caso del catalizador de molibdeno soportado. Posteriormente, los catalizadores de hidrotratamiento se han ido mejorando con el tiempo, con varias formulaciones a fin de obtener combustibles o cargas limpias. Estos catalizadores están compuestos por dos partes: el soporte y los metales activos, los primeros son materiales cuya base son las aluminas y se han modificado en su forma.

En cuanto a los metales, el sistema catalítico que se ha utilizado en mayor proporción en los procesos de HDT, está compuesto por un elemento del grupo VIII y un elemento del grupo VI de la tabla periódica dispersos sobre un soporte de alta superficie específica.

La forma activa de estos catalizadores es aquella en la que los metales se encuentran como sulfuros, constituyendo, la reducción-sulfuración de las formas oxidadas su procedimiento de activación. Para la sulfidación de los óxidos de los precursores del catalizador, tres procedimientos diferentes pueden ser aplicados:

1. Reducción del óxido del catalizador seguido de una sulfuración del catalizador reducido.
2. La reducción y sulfuración simultáneas del óxido del catalizador.
3. Sulfuración del catalizador seguida de la reducción

Los dos primeros procesos son los que se aplican más comúnmente, donde el H_2 es utilizado para la reducción in situ. Para la primera opción el catalizador reducido es sulfurado por el ingreso de la corriente de alimentación la cual contiene las moléculas sulfuradas. Para la segunda opción se hace pasar una mezcla de hidrógeno y moléculas reactivas que contengan azufre como H_2S .

Estos sulfuros han sido los catalizadores estándares desde que fueron reportados por investigadores de "I. G. Farden Industries" hace más de 70 años (24). Las composiciones más usadas son de Co-Mo-S/ Al_2O_3 y Ni-Mo-S/ Al_2O_3 con el óxido del metal en una proporción de 20% en peso en una alúmina de alrededor de $250 m^2 / g$. Estos catalizadores consisten en cristales de MoS_2 donde sus bordes están adheridos átomos de Ni o Co (25).

El MoS_2 posee una estructura en capas en la cual los planos basales son altamente inactivos, los modernos estudios están enfocados a incrementar la dispersión de la fase activa y en el mejoramiento del soporte. Con el fin de acondicionar alimentaciones ligeras para su empleo como combustibles o para producir intermedios de reacción desprovistos de azufre. **(26-28)**

El molibdeno es considerado como el ingrediente activo mientras que el níquel y el cobalto son considerados como los promotores de los sitios activos.

El soporte más ampliamente usado es la Alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) para este tipo de catalizadores. Los catalizadores $\text{Ni}(\text{Co})\text{Mo}$ soportados en sílica muestran bajas actividades principalmente debido a las débiles interacciones entre los metales y el soporte, resultando en una baja dispersión del sulfuro del metal en SiO_2 .

En este momento, se busca trabajar con una cantidad de metal base en niveles que van del 12 al 16% para el Molibdeno y el 4 a 6% para el promotor **(29-32)**. De este último, la diferencia es que utiliza Cobalto si se desea principalmente la reacción de hidrodesulfuración (HDS); mientras que el Níquel favorece la reducción del nitrógeno, presenta cierta función hidrogenante y permite una eliminación moderada de azufre. Para los catalizadores NiMo soportados en Al_2O_3 o en SiO_2 existen esquemas completos de las fases activas. Estos consisten en átomos de níquel en los bordes de una placa de MoS_2 y son comúnmente referidos como fases de NiMoS . **(24-26)**.

En los últimos años, ha habido un aumento sustancial de la investigación básica en HDT en aspectos como: la textura del catalizador, nuevos soportes, modificadores, nuevas fases activas, la existencia de diferentes sitios activos y aún utilizando agentes quelantes durante la preparación, como el ácido nitrilo acético (NTA) o el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) los cuales provocan la retardación de la formación de los sulfuros de níquel o cobalto (33-38). A pesar de los grandes avances obtenidos con las modificaciones realizadas a los catalizadores convencionales, estos no son lo suficientemente activos y selectivos para enfrentar las futuras exigencias que se imponen a los combustibles en cuanto a contenido de aromáticos y de azufre se refiere. Para poder cumplir con dichos requerimientos en el futuro, se necesitará una nueva generación de catalizadores los cuales deben presentar una mayor actividad, mayor selectividad hacia los productos deseados y mayor resistencia al envenenamiento, esta última debido como ya se menciona al deterioro en la calidad de los crudos que alimentan la industria del petróleo y a las cada vez mas exigentes legislaciones en materia ambiental.

2.7. Catalizadores de hidrogenación

Con anterioridad se ha destacado la importancia de la ruta de hidrogenación para mejorar la HDS global de compuestos refractarios; a continuación se revisara el estado que guardan los catalizadores de hidrogenación. En cuanto a la hidrogenación, se sabe que los mejores catalizadores son los que están constituidos con metales nobles (Pt, Pd, Ru, Ir). En el la refinación se utilizan principalmente para la reducción de aromáticos (catalizadores Pt o Pd sobre alúmina). Pero a pesar de las mejoras actuales en los catalizadores, estos todavía presentan una baja tioreistencia: Por lo cual se requiere de una hidrodesulfuración profunda antes de poder usarlos (39). Además, Chiou J F. (40) reporto que en los catalizadores de platino envenenados por azufre no es posible una regeneración completa, aún cuando se utilice hidrógeno. Este autor determino que la causa de la no regeneración es la aglomeración de partículas de platino. Adicionalmente, este tipo de catalizadores tienen la desventaja de ser muy costosos

Respecto a los catalizadores basados en Ni, se sabe que también son buenos catalizadores de hidrogenación, especialmente cuando presentan una gran área expuesta. Chaudhuri (35) estudio la hidrogenación catalítica del benceno usando catalizadores de níquel encontrando que la mejor actividad fue el Ni soportado en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ con una concentración de 40% Ni (como óxido), con un tamaño de partícula de 19.6 nm y una área del metal de 10.8 m² /g. Sin embargo, estos sistemas muestran bajas actividades de hidrogenación debido a las fuertes interacciones níquel-soporte, en especial con la alúmina.

Estudios sobre el níquel en diversos soportes en las reacciones de hidrogenación (41-42) han mostrado la influencia de este, para establecer las características de la fase activa. Por ejemplo, Corma (43) realizó un estudio sobre la hidrogenación de compuestos aromáticos en catalizadores de níquel soportado en zeolita encontrando una excelente actividad catalítica en condiciones no severas (353 K, 6 atm) con bajas proporciones de catalizador/substrato.

2.8. Efecto del azufre sobre el envenenamiento de los catalizadores de hidrogenación

Los catalizadores formados por metales de transición y soportados, son envenenados por compuestos que contienen azufre, lo cual representa un problema común e importante en muchos procesos catalíticos; por ejemplo, concentraciones tan bajas como 1 ppm de H_2S dan como resultado una considerable baja en la actividad de los catalizadores de reformación, basados en Pt (44). Esta desactivación del catalizador ocasiona una disminución en el rendimiento del reactor. Adicionalmente se presentaría una disminución en el tiempo de operación del catalizador o una regeneración constante del mismo.

La vida del catalizador depende de las condiciones de operación. En general, un catalizador de hidrogenación presenta ciclos de operación de solo unos cuantos meses; si se detecta la presencia de azufre, el catalizador se desactiva y su vida útil se reduce usualmente a unos cuantos meses o semanas. En casos extremos, el fuerte efecto que ejerce el azufre sobre estos catalizadores puede ocasionar que su regeneración sea impracticable ocasionando altos costos por el consumo del catalizador o el proceso regeneración; lo que ocasiona finalmente que el proceso sea no práctico desde el punto de vista económico.

Por lo anterior y con la finalidad de utilizarse en las refinerías, recientemente se ha puesto una considerable atención en el desarrollo de catalizadores que tengan una gran actividad de hidrogenación y que al mismo tiempo presenten una fuerte resistencia al envenenamiento por azufre.

Los estudios realizados sobre el mecanismo del envenenamiento del metal por compuestos de azufre muestran que el envenenamiento involucra una fuerte quimisorción seguida de una hidrogenólisis que puede representarse en el equilibrio:



El H_2S producido probablemente lleve a la formación de un estable y a la vez inactivo sulfuro del metal Me-S en la superficie del catalizador.

Sin embargo, este equilibrio puede desplazarse hacia el lado izquierdo de la reacción a presiones elevadas y/o cuando las características fisicoquímicas del metal se modifican ya sea: (i) utilizando aleaciones distintas. (ii) cambiando el tamaño de las partículas del metal. (iii) cambiando las propiedades ácido-base del soporte **(45)**.

También el Níquel se desactiva en presencia del azufre. En la literatura se ha encontrado que catalizadores de níquel han manifestado una fuerte desactivación en la reacción de HDS del tiofeno **(34-36)**. Este fenómeno se ha estudiado y se sabe que el H_2S es la especie que envenena al catalizador porque se adsorbe fuertemente formando en la superficie del catalizador sulfuro de níquel (Ni_3S_2) lo cual inhibe la adsorción de las moléculas de los reactivos llevando a la parcial o total pérdida de actividad en gran cantidad de reacciones principalmente las de hidrogenación **(46-48)**.

El mecanismo de envenenamiento por azufre también ha sido explicado por otros autores como el crecimiento de una superficie bidimensional del sulfuro **(49-50)**. En las etapas iniciales de la sulfuración se forman una o más capas superficiales del sulfuro; lo que se constituye una barrera para la difusión del azufre hacia los cristales de níquel y la difusión de los iones de níquel a las capas superficiales. Se ha demostrado que a altas concentraciones de azufre y bajas temperaturas se formarían sulfuros de níquel en la masa del catalizador, dando como resultado un sobresulfuramiento, y por consiguiente una pérdida de actividad **(51-53)**.

2.9 Tioresistencia de los catalizadores de níquel

Enwhei (29) publicó un trabajo en donde investigó el efecto de distintos metales sobre catalizadores de níquel soportados en γ -Alumina en donde el soporte de los catalizadores fue modificado con metales, y en general los que le dieron un carácter más básico al soporte fueron los que presentaron una mayor tioresistencia.

La tioresistencia de los catalizadores de níquel está determinada por el área superficial del níquel por unidad de peso del catalizador. Sin embargo, cuando es adicionado Molibdeno, el catalizador exhibe tioresistencia debido a un cambio en el tipo de catalizador actuando el níquel como promotor.

2.10 Objetivos y alcances del trabajo de investigación

Dentro de las posibilidades consideradas para lograr obtener catalizadores más activos y selectivos a las reacciones de HDT, Al parecer una posibilidad interesante es la ruta de hidrogenación, como se menciona en el punto 2.4.

Por lo que el objetivo del presente trabajo de investigación es **preparar nuevos catalizadores basados níquel con buena actividad catalítica y resistencia a la desactivación por la presencia del azufre**. De lograrse lo anterior se mejoraría el proceso de HDT con catalizadores a un costo bajo. Estos catalizadores se utilizarían en un esquema de dos reactores (al menos dos camas catalíticas) donde este catalizador estaría en primer lugar, facilitando la hidrogenación de compuestos azufrados mismos que posteriormente se eliminarían con relativa facilidad con los catalizadores Ni(Co)Mo convencionales.

3. Desarrollo experimental

3 Experimental

En el presente capítulo se explicaran las técnicas y procedimientos que se utilizaron en el desarrollo del presente trabajo, primero se explicara como fue llevada a cabo la preparación de los catalizadores para después señalar como se efectuó la evaluación catalítica de los mismos, y por último se expondrán las técnicas empleadas en su caracterización (BET, TPR y DTG-CO₂).

3.1 Preparación de los soportes

3.1.1 Alúmina.

Uno de los soportes que se uso fue la γ -Alúmina (Gierlder T-126), la cual se pulverizo en un mortero, para después hacerla pasar por un tamiz de malla 100 (0.149 mm) y reteniéndola en otro de malla 150 (0.105 mm) para obtener un tamaño uniforme de partícula.

Previamente y para su limpieza, esta alúmina fue calcinada a 773 K por 4 horas. A continuación, el modificador correspondiente se impregno sobre el soporte. La técnica de preparación elegida es la que humedad incipiente, donde el catalizador se produce humedeciendo el soporte con una solución de precursor activo y secándolo posteriormente para retirar el solvente. Para realizar la impregnación sobre el soporte se uso una jeringa Agilent, Luerlock, cuyas divisiones menores son de 25 μ l.

Para utilizar la técnica de preparación elegida, fue necesario determinar primero el volumen de poro, estas pruebas consisten en empapar al soporte hasta que se humedezca la superficie del mismo. Se determino un volumen de mojado = $0.87 \text{ cm}^3/\text{g}$ para la γ -Alúmina.

Los modificadores utilizados fueron molibdeno o lantano en % peso de 4 y 10 % para cada metal respectivamente. En la modificación se impregno el soporte con la cantidad necesaria de soluciones acuosas de nitrato de lantano $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Fluka Merck) o heptamolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Wako Merck) en las concentraciones requeridas (ver tabla II). Adicionalmente y como referencia se utilizó el soporte sin modificar.

Los soportes se maduraron por dos horas, se secaron por 18 horas a 373 K y se calcinaron a 773 K por 4h.

3.1.2 Hidrotalcita.

Para la hidrotalcita, se repitió el mismo procedimiento. La Hidrotalcita utilizada presenta una relación molar $\text{Mg}/\text{Al} = 3$, su formula es $[\text{Mg}_2\text{Al}_3\text{OH}]_6(\text{CO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, con un volumen de mojado = $0.43 \text{ cm}^3 / \text{g}$. Este soporte también se impregno con las respectivas soluciones de La y Mo

3.2 Preparación de los catalizadores.

La γ -Alúmina, la hidrotalcita y los soportes modificados se impregnaron con la cantidad necesaria de solución, para alcanzar el 15% en peso de Ni, por la misma técnica de humedad incipiente, con soluciones acuosas de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Hayashi Aldrich), el material se maduro por dos horas, se seco y calcino a las mismas condiciones usadas en la preparación del soporte.

Los cálculos de la cantidad de sales metálicas empleados en la composición de los catalizadores y se encuentran en el Apéndice I(I.1) y los resultados de estos se presentan en las tablas I, II y III.

Tabla I Composición de los diferentes catalizadores

Soporte	%wt níquel	%wt Molibdeno	%wt Lantano
γ -Alúmina	15	—	—
γ -Alúmina	15	4	—
γ -Alúmina	15	—	10
Hidrotalcita	15	—	—
Hidrotalcita	15	4	—
Hidrotalcita	15	—	10

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla II: distribución del por ciento en peso para los componentes de las distintas sales metálicas.

Ni(NO ₃) ₂ 6H ₂ O, peso molecular M = 290.71 g / g-mol			
Componente	Peso unitario g/mol	Peso total g/gmol	% en peso
Ni	58.71	58.71	20.189
N	14.007	28.014	9.63
O	15.999	95.994	33.01
H ₂ O	18.015	108.09	37.17
La(NO ₃) ₃ 6 H ₂ O, peso molecular M = 433.01 g / g-mol			
Componente	Peso unitario g/mol	Peso total g/gmol	% en peso
La	138.905	138.905	32.08
N	14.007	42.021	9.70
O	15.999	143.991	33.25
H ₂ O	18.015	108.09	24.96
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ 4H ₂ O, peso molecular M = 1235.85 g / g-mol			
Mo	95.94	671.58	54.34
N	14.007	84.042	6.80
O	15.999	383.976	31.07
H	1.008	24.192	1.96
H ₂ O	18.015	72.06	5.83

Las cantidades usadas de las sales metálicas fueron las siguientes:

Tabla III: cantidades presentes en cada catalizador y peso de sal usada en su preparación tomando como base la preparación a partir de 1.5 g de catalizador y soluciones de 5 ml.

Cantidad del metal (g)	Soportados en γ -Al ₂ O ₃			Soportados en HTC		
	Ni 15%	Ni 15% Mo 4%	Ni 15% La 10%	Ni15%	Ni 15% Mo 4%	Ni 15% La 10%
Ni	0.225	0.225	0.225	0.225	0.225	0.225
Mo	—	0.15	—	—	0.15	—
La	—	—	0.06	—	—	0.06
Soporte	1.275	1.125	1.215	1.275	1.125	1.215
Cantidad de la sal metálica (g)						
Ni(NO ₃) ₂ 6H ₂ O	6.1780	5.4512	5.8873	3.0890	2.7256	2.9436
La(NO ₃) ₃ 6 H ₂ O	—	1.3502	—	—	0.6751	—
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ 4H ₂ O	—	—	0.9880	—	—	0.4940

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

3.3 Actividad catalítica.

3.3.1 Descripción del equipo

La activación y las pruebas de la actividad catalíticas de los catalizadores fueron realizadas en un reactor tubular de vidrio en forma de U, el cual esta en un horno de calentamiento el cual es regulado mediante un control de temperatura DIP (West, modelo 4400).

La alimentación al reactor se realiza con la ayuda de un controlador de flujo másico (LINDE Modelo fm475) en la corriente del hidrógeno. Durante la reacción dicho gas se burbujea a través de un saturador a temperatura constante (2°C) que contiene tioseno, a fin de garantizar que se tiene un flujo molar de alimentación constante en todo momento.

Los gases de la reacción pasan hacia un cromatógrafo de gases (Hewlett Packard series II 5890) para su análisis. Dicho cromatógrafo se encuentra acoplado al equipo y opera automáticamente tomando muestras cada 30 minutos. El procesamiento de datos se realizo mediante una computadora conectada al equipo.

Finalmente los gases se hacen pasar por una trampa y se liberan a la atmósfera a través de un extractor. (figura 4).

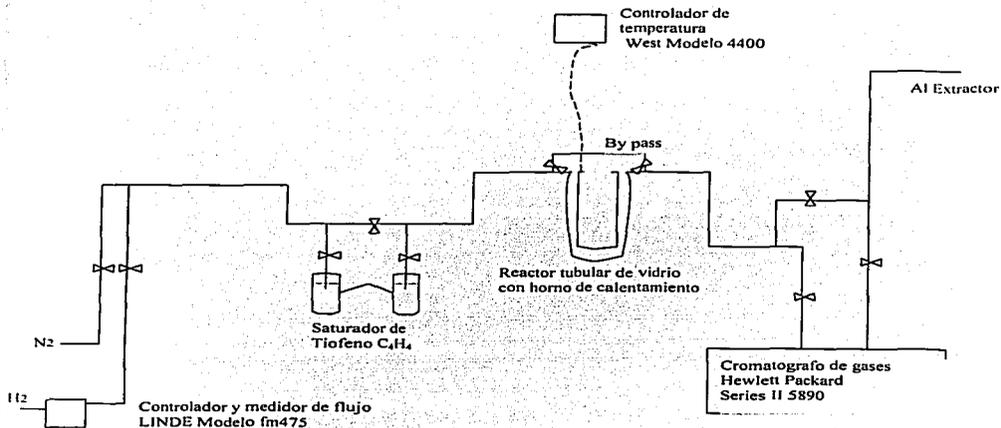


Figura 4 Sistema de reacción utilizado para la activación y la evaluación catalítica para la reacción de hidrosulfuración del tiofeno

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

3.3.2 Activación de catalizador.

Una muestra de peso conocido (0.2 g) de catalizador se carga en el reactor, y se calienta primero en N_2 con una rampa de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 100°C , para eliminar el agua fisisorbida, y después hasta los 400°C . Posteriormente se cambia el flujo de N_2 por uno H_2 con un flujo constante de $20\text{ ml}/\text{min}$. La activación, propiamente dicha, del catalizador consiste en la reducción con hidrogeno, durante 4 horas a 400°C .

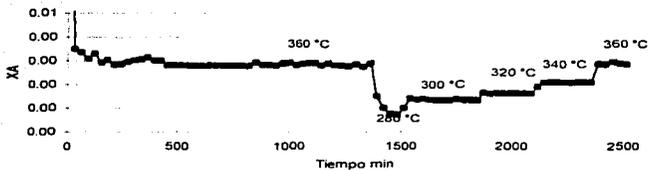
3.3.3 Evaluación de la actividad catalítica.

Después de la activación del catalizador, la evaluación catalítica se realizó en el mismo reactor. Como se recordara se estaba probando la tioreistencia de los catalizadores, por ello la actividad catalítica de estos catalizadores fue probada en una corriente de tiofeno. Con lo que se busco que se tuviera una exposición a una muy alta concentración de azufre (3.5% mol de tiofeno ~ 230000 ppm de azufre), de manera continua, durante un tiempo de reacción largo (42 horas).

En principio, se espera que el tiofeno envenene por si mismo o reaccione para formar butano y H_2S , que también envenena a los sitios catalíticos. Experimentalmente el reactor se opero de manera continua a presión atmosférica.

La evaluación catalítica comienza con la reacción, alimentando una mezcla de tiofeno e hidrogeno al reactor. (20 ml / min, 3.5% mol de tiofeno).

Figura 5 curva de desactivación y rampas de temperatura para el catalizador Ni / γ -Al₂O₃



En la figura 5 se puede apreciar la forma en que se trabajó la reacción para todos los catalizadores. Primero se observa la desactivación del catalizador, que se llevo a cabo a la temperatura de 360°C durante un mínimo de 24 horas para asegurarnos de que el catalizador opera siempre en estado estable. A continuación, la temperatura desciende hasta 280°C, se espera a que se establezca el catalizador y se toman muestras el tiempo necesario hasta que se tengan lecturas de conversión estables. El procedimiento se repite para las temperaturas de 300, 320 y 340 °C. Finalmente, se probó que el catalizador no presentara una desactivación posterior, para lo cual se volvió a la temperatura de 360 °C y se comprobó que efectivamente se mantuviese la misma conversión ya determinada a esa temperatura, si esto no ocurría así, se desechaba la corrida.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

De esta manera, la reacción llevo acabo en un reactor integral debido a las conversiones alcanzadas. En estas condiciones la ecuación de diseño del reactor es

$$\frac{W}{F_{A0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)}$$

Donde $(-r_A)$ es la rapidez de reacción expresada en moles de tiofeno transformadas por minuto por gramo de catalizador

F_{A0} , es el flujo molar del tiofeno por segundo,

W , es la masa del catalizador en gramos y

X_A , es la conversión del tiofeno definido como la fracción de moles convertidas de tiofeno por mol de tiofeno alimentado.

Considerando que la reacción de hidrogenación de tiofeno es de primer orden, la expresión para la rapidez de reacción es la que sigue:

$$(-r_A) = kC_{A0}(1 - X_A)$$

El desarrollo de la ecuación de diseño y la expresión de rapidez de reacción de primer orden para el calculo de la rapidez de reacción y los coeficientes cinéticos de la reacción se muestran en el Apéndice 1.2

3.4 Caracterizaciones del catalizador

Los catalizadores se caracterizaron por TPR para medir la reducibilidad del níquel en el catalizador. En cuanto a sus propiedades texturales se usó el método de BET para el cálculo de área superficial, distribución de poros y diámetro promedio de poro, y por último DTG de CO₂ para las mediciones de la basicidad.

3.4.1 Reducción a temperatura programada (TPR)

Aunque la mayoría de los procesos en que se usan catalizadores se trabajan bajo condiciones isotérmicas, el estado transitorio producido por cambios de temperatura programados, genera información acerca del sistema catalítico. La reducción a temperatura programada (TPR) es un experimento basado en la premisa de que las propiedades fisicoquímicas del catalizador son sensibles a la reducibilidad de los metales depositados en la superficie catalítica. La reducibilidad se mide típicamente a través del consumo de hidrógeno durante un programa lineal de temperatura.

3.4.1.1 Descripción del equipo

La reducción a temperatura programada (TPR) consiste básicamente en hacer pasar flujo de un gas reductor mientras se aplica un programa de calentamiento, generalmente lineal. Los datos se manejan en una computadora acoplada al sistema.

El análisis se realiza en un detector de conductividad térmica, basado en el puente de Wheatstone. El gas pasa a través de una rama de la celda de conductividad térmica, continua por el reactor que contiene la muestra del catalizador y finalmente alcanza la otra rama del detector. Mientras no exista reacción, las lecturas de la celda no presentan variaciones. Cuando se inicia una reacción, el consumo del gas se detecta por el desbalanceo en las lecturas de la celda de conductividad térmica. Para evitar problemas de difusión la distancia entre el reactor y el detector es lo mas corta posible.

3.4.1.2 Procedimiento experimental

Antes de efectuar el TPR se realizo un pretratamiento de limpieza a 773 K con aire durante 2 horas. Las condiciones bajo las cuales se llevo a cabo la reducción a temperatura programada (TPR) fueron con un flujo de 20 ml/min de Argón-Hidrogeno (70% v/v, Praxair grado certificado) como gas reductor y un detector de conductividad térmica. El flujo de la mezcla de gas fue de 25 ml / min y una velocidad de calentamiento (β) constante de 10K/min, hasta una temperatura de 1273 K. Se usaron muestras de 0.25 g de catalizador para cada corrida.

3.4.2 Determinación del área superficial (BET)

El área superficial total de un catalizador metálico soportado, es una información fundamental, se determina por medio de la adsorción física (fisisorción) de un gas (generalmente N_2) a su temperatura de ebullición normal ($-195.8^\circ C$ para el N_2) sobre la superficie del catalizador en un intervalo de presiones de vacío. Calculando la cantidad de moléculas que se requieren para cubrir la superficie de un sólido con una monocapa de adsorbato. Estos cálculos pueden llevarse a cabo por medio de una isoterma, la cual es una representación de la cantidad de gas adsorbido en el equilibrio sobre un sólido a temperatura constante como función de la presión. Entre las ecuaciones que se han propuesto para la descripción analítica de una isoterma de adsorción, la más común es la de Brunauer, Emmett y Teller (BET), en donde, la cantidad del gas adsorbido es directamente proporcional a la presión relativa del gas (P/P_0). Durante la medición esta relación va incrementándose hasta la formación de una monocapa. De continuar con el aumento de presión se llega a formar una multicapa y finalmente se forma una fase condensada.

La Teoría de BET esta basada en el modelo cinético del proceso de adsorción que fue propuesto por Langmuir. Este modelo considera que la superficie de un cuerpo sólido está constituida por un conjunto de centros de adsorción. En el estado de equilibrio, la velocidad con la que se depositan las moléculas en los centros libres desde la fase gaseosa (proceso de adsorción) es igual a la velocidad de con la que se desprenden las moléculas de la superficie a la fase gaseosa (procesos de desorción).

3.4.2.1 Descripción del equipo

Como ya se menciono esta técnica requiere de las isothermas de adsorción-desorción de N_2 fisisorbido en el equilibrio a su punto normal de ebullición (77 K), las cuales se obtuvieron mediante un analizador automático Micromeritics ASAP 2000 el cual consta de un tubo de vidrio de volumen conocido (55 cm^3) donde se cargan las muestras del catalizador, conectado a un sistema de flujo de gases, este analizador operara a presiones de vacio, y además se cuenta con un sistema de enfriado para mantener a la temperatura requerida el tubo de vidrio.

Los datos que se obtienen son de volúmenes de gas en el equilibrio a diversas presiones dentro de la cámara de adsorción, estos se corrigen a centímetros cúbicos por gramo de catalizador a condiciones estándar de presión y temperatura (1 atm y 0°C) y estos se trazan como función de la presión relativa del gas (P_0 / P) para así obtener la isoterma de BET.

3.4.2.2 Procedimiento experimental

Previo a las mediciones de fisisorción, se hizo una limpieza en todas las muestras con vacío ($\geq 5\mu\text{m Hg}$) por tres horas a 270°C . Posteriormente se enfría la muestra hasta la temperatura de ebullición normal del nitrógeno (77°C). Una vez que se tienen las condiciones adecuadas se adiciona nitrógeno a la celda, que contiene la muestra del catalizador, aumentando la relación P/P_0 , ligeramente. Existe un periodo de espera hasta que se alcanza un equilibrio en las velocidades de adsorción-desorción, esto se observa cuando la presión dentro de la celda no cambia. Al alcanzar dicho equilibrio se obtiene un punto de la isoterma (volumen adsorbido vs. presión parcial).

Entonces se cambia progresivamente la presión, esperando a que el sistema llegue al equilibrio en cada punto y se continúa así hasta obtener la isoterma completa. Los datos obtenidos son volúmenes de gas dentro de la cámara de adsorción. Los volúmenes observados se corrigen a condiciones estándares de presión y temperatura

3.4.3 Distribución de volumen de poros

Mientras se desarrollo el experimento de fisisorción de nitrógeno (3.4.2), cuando se trabaja a las presiones más altas, se presenta una adsorción en multicapas lo que lleva finalmente a la formación de una fase condensada suficientemente gruesa para llenar completamente el poro de la muestra. Es decir, que a medida que se adsorbe nitrógeno se llegara al punto donde este se acumule formando una condensación capilar. Primero, en los poros con menor diámetro y conforme se aumenta la presión relativa hasta llegar a $P/P_0 \rightarrow 1$, se condensa en los poros mas grandes. Cuando $P/P_0 = 1$, la condensación es tan alta que la totalidad de espacio esta llena de nitrógeno condensado. En este punto al reducir un poco la presión el menisco de nitrógeno que se forma en los extremos de los poros más grandes se evapora. La diferenciación de la curva de volumen de poros acumulativo en función del radio proporciona la curva de distribución del volumen de poros a diferentes radios.

La técnica y por lo tanto el equipo utilizado en esta técnica fue el mismo que el de la determinación del área superficial descrita en la sección 3.4.2.

3.4.4 Análisis termogravimétrico diferencial de CO₂ (DTG-CO₂)

El método de DTG-CO₂ es una técnica que permite una determinación cualitativa del grado de acidez-basicidad de los catalizadores sólidos esto se fundamenta en la adsorción-desorción de un gas ácido en este caso CO₂. Primero, el gas se adsorbe lo que lleva a un aumento en el peso del catalizador. A continuación se inicia el calentamiento de la muestra, con el aumento de temperatura, el CO₂ es desorbido. Con las medidas de la desorción es posible determinar el carácter básico del catalizador, pues el número de sitios básicos es función de la cantidad de CO₂ adsorbido y su fuerza es función de la energía (temperatura) necesaria para desorberlo. Gráficamente esto se puede ver por medio de la derivada de la grafica del peso del catalizador contra la temperatura.

3.4.4.1 Descripción del equipo

La adsorción-desorción del CO₂ fue realizada en un equipo SDT 2960 de Thermal Analytical Instruments. La electrobalanza de este equipo es capaz de discernir hasta diezmillonésimas de gramo. Dicha balanza se encuentra dentro de un horno que sirve para calentar la muestra. El equipo con que cuenta la UNICAT, de diseño especial esta conectado a un sistema automático de adición de gases, y esta acoplado a un sistema de computo con un programa (TA Universal Analysis), el cual controla la temperatura dentro del horno, así como la el flujo de los distintos gases que se requieren en esta técnica hacia la muestra a analizar, además se encarga de recopilar y reportar gráficamente los datos de peso de la muestra a diferentes temperaturas, además de realizar la derivada de esta grafica.

3.4.4.2 Procedimiento experimental

Inicialmente una muestra (de aproximadamente 75 mg) del catalizador se coloca en la balanza. A continuación, se efectúa un pretratamiento para su limpieza, el cual consiste en hacer pasar un flujo de aire de 100 ml/min calentando la muestra desde temperatura ambiente hasta 773 K y manteniendo esta temperatura por 2 horas. Después se enfría hasta temperatura ambiente. En el siguiente paso, se adsorbe el CO_2 con un flujo constante de 100 ml/min, durante 2 horas, en esta etapa se presenta la adsorción del CO_2 en el catalizador. Y por tanto aumenta el peso de la muestra. Si ya no se observa aumento en el peso, entonces se alcanza el equilibrio de adsorción. Posteriormente, en la etapa de desorción, se cambia de CO_2 por N_2 y se calienta ($10^\circ\text{C}/\text{min}$) desde la temperatura ambiente hasta 1273 K. Finalmente se recopilan y reportan los datos de peso y temperatura. Este desarrollo experimental puede ilustrarse en una grafica de peso del catalizador contra tiempo tal como se ve en la figura 6

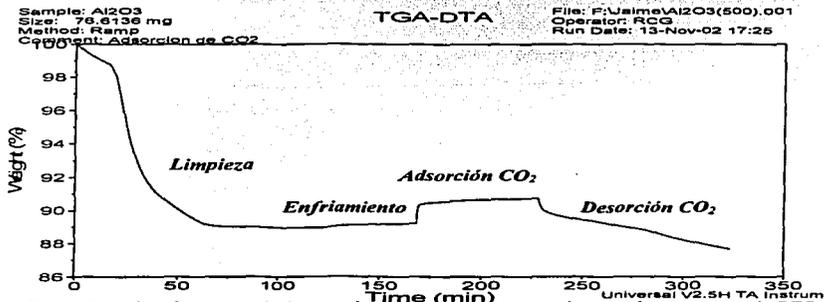


Figura 6 grafica de porcentaje de peso de muestra contra tiempo durante el experimento de DTG- CO_2 para el catalizador $\text{Ni} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4. Resultados

4.- Resultados

4.1 Análisis BET

4.1.1 Isotermas

En general, todos los catalizadores soportados en alúmina tienen un comportamiento muy parecido entre si. Dicho comportamiento se presenta en la figura 7. La figura 8 presenta el caso de los catalizadores soportados en hidrotalcita. En este caso el comportamiento, entre las muestras también es bastante similar. El resto de las isotermas se presentan en el apéndice II

Figura 7 grafica de la isoterma de BET para Ni-La/ γ -Al₂O₃

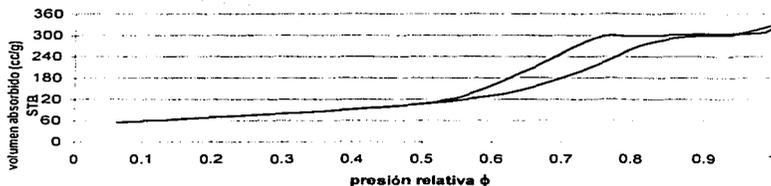
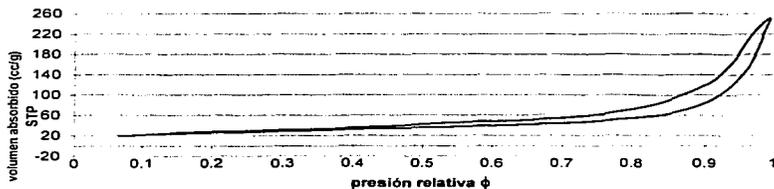


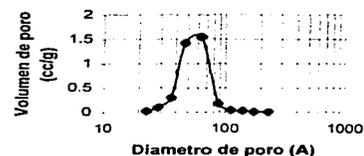
Figura 8 grafica de la isoterma de BET para Ni-Mo/ HTC



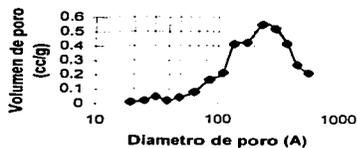
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.1.2 Distribución del diámetro de poro

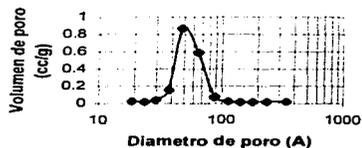
Las graficas de distribución del diámetro de poro, que se obtiene como se explica en (3.4.3 pagina 39), se muestran en la figura 9.



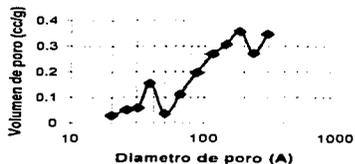
Ni/ γ -Al₂O₃



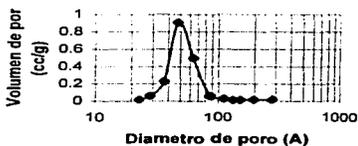
Ni/ HTC



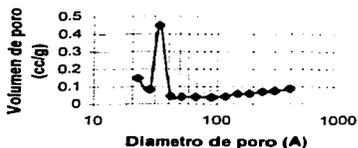
Ni-Mo/ γ -Al₂O₃



Ni-Mo/ HTC



Ni-La/ γ -Al₂O₃



Ni-La/ HTC

Figura 9 distribuciones del diámetro de poro para los diferentes catalizadores

4.1.3 Área superficial y Diámetro promedio de poro

En la tabla VIII se presentan los resultados del área específica (3.4.2), así como del diámetro promedio de poro (3.4.3) obtenido a partir de la distribución de poro (ver figura 9) para cada catalizador.

Tabla VIII Area específica y Diámetro promedio de poro

Catalizador	S m ² / g	Diámetro promedio De poro (Å)
Ni/ γ -Al ₂ O ₃	250	75
Ni-Mo/ γ -Al ₂ O ₃	143	65
Ni-La/ γ -Al ₂ O ₃	125	74
Ni/ HTC	77	176
Ni-Mo/ HTC	95	137
Ni-La/ HTC	105	50

Estos resultados de área específica y del diámetro promedio de poro brindan una información fundamental sobre la estructura y propiedades geométricas de los catalizadores, las cuales resultan importantes reportar en estudios sobre la caracterización de catalizadores.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

4.2 Actividad catalítica

4.2.1 Esquema de reacción

Los productos, identificados por medio del cromatógrafo y de acuerdo a la bibliografía, fueron los que se muestran en el siguiente esquema de la reacción de hidrogenación del tiofeno.

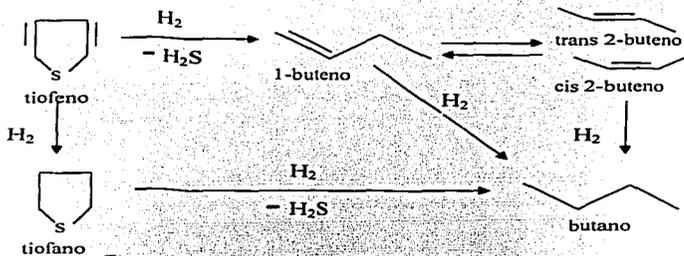


Figura 10 Esquema de reacción de la hidrogenación de tiofeno

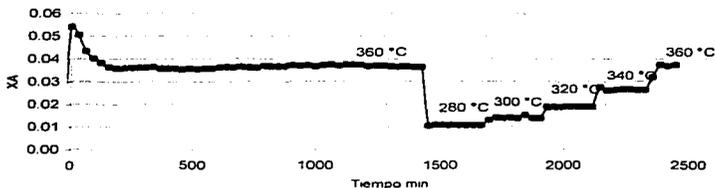
En el esquema anterior se pueden apreciar las dos rutas por las cuales puede reaccionar una molécula de tiofeno, una es la hidrogenación del anillo lo que lleva a la formación del tiofano, el cual en presencia de H₂ reacciona rápidamente formando butano. La segunda ruta es la hidrodesulfuración directa del tiofeno la cual formaría en principio el 1,3-butadieno, pero este compuesto es muy inestable por lo que todo se convierte en 1-buteno. parte de este 1-buteno se isomeriza dando lugar al cis 2-buteno y al trans 2-buteno, en estos tres últimos, si diera a cabo una hidrogenación se tendría finalmente el butano.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.2.2 Curvas de desactivación

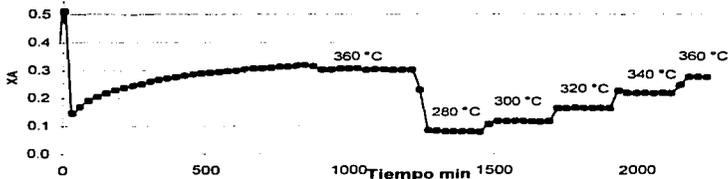
El comportamiento típico de una reacción para los catalizadores con el soporte sin modificar y modificado con lantano se presenta en la figura 11. Los comportamientos de los demás catalizadores evaluados aparecerán en el apéndice II.

Figura 11 curva de desactivación y rampas de temperatura para el catalizador Ni-La / γ -Al₂O₃



Sin embargo, los catalizadores modificados con molibdeno tienen un comportamiento distinto al de los demás catalizadores, aún desde la etapa de desactivación. Esto se ejemplifica en la figura.12

Figura 12 curva de desactivación y rampas de temperatura para el catalizador Ni-Mo / HTC



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.2.3 Resultados de la rapidez de reacción y conversiones

De los resultados de conversión obtenidos del análisis de cromatografía (tabla IV) y utilizando la ecuación del reactor integral (ver apéndice I.2 pagina 78) se obtuvieron los resultados de rapidez reacción en la hidrogenación de tiofeno a distintas temperaturas. Se obtuvieron los valores del coeficiente cinético, que se reportan en la tabla V.

Tabla IV Conversión de tiofeno para los distintos catalizadores a diferentes temperaturas

T (°C)	X _A					
	Ni/γ-Al ₂ O ₃	Ni-Mo/γ-Al ₂ O ₃	Ni-La/γ-Al ₂ O ₃	Ni/HTC	Ni-Mo/HTC	Ni-La/HTC
360	0.0276	0.3812	0.0365	0.0100	0.3023	0.0183
340	0.0206	0.2732	0.0263	0.0083	0.2177	0.0130
320	0.0161	0.2162	0.0188	0.0070	0.1637	0.0095
300	0.0131	0.1390	0.0139	0.0062	0.1167	0.0074
280	0.0102	0.0953	0.0107	0.0050	0.0796	0.0051

Tabla V Rapidez de reacción específica para los distintos catalizadores a diferentes temperaturas

T (°C)	1 / T	(-r _A)mol/(min*g)					
		Ni/γ-Al ₂ O ₃	Ni-Mo/γ-Al ₂ O ₃	Ni-La/γ-Al ₂ O ₃	Ni/HTC	Ni-Mo/HTC	Ni-La/HTC
360	0.00158	5.89E-05	8.12E-04	7.77E-05	2.13E-05	6.44E-04	3.90E-05
340	0.00163	4.39E-05	5.82E-04	5.60E-05	1.76E-05	4.64E-04	2.77E-05
320	0.00169	3.42E-05	4.61E-04	4.01E-05	1.49E-05	3.49E-04	2.02E-05
300	0.00174	2.80E-05	2.96E-04	2.96E-05	1.31E-05	2.49E-04	1.57E-05
280	0.00181	2.18E-05	2.03E-04	2.28E-05	1.07E-05	1.69E-04	1.09E-05

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

4.3 Energía de activación

Con los resultados de la tabla V es posible calcular la energía de activación de la reacción para cada uno de los catalizadores. Esto se realiza mediante la grafica del inverso de la temperatura contra el logaritmo de la conversión, con lo cual si cumple con la ecuación de Arrhenius, se tendrá una línea recta con pendiente igual a E_a/R . Las graficas que se obtuvieron para cada catalizador se presentan en la figura 13.

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Ecuación de Arrhenius

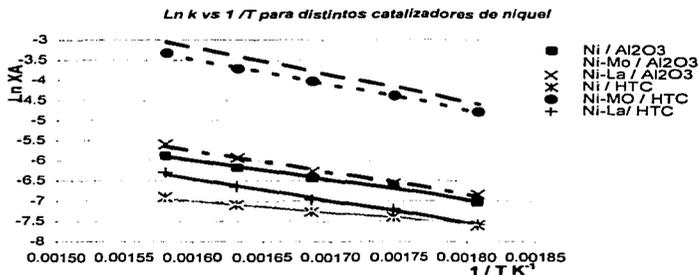


Figura 13 representación gráfica de la ecuación de Arrhenius ($\ln k$ vs $1/T$) para cada uno de los catalizadores estudiados.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Con el valor de la pendiente obtenido mediante regresión lineal de las rectas de la figura 11, es posible calcular los resultados de la energía de activación; los cuales juntos con los coeficientes de correlación de la regresión lineal se pueden ver en la tabla VI.

Tabla VI Energía de activación para cada uno de los catalizadores y coeficientes de correlación de las rectas de la figura 13.

Catalizador	E_A kcal/mol	R^2
Ni/ γ - Al_2O_3	9.631	0.9921
Ni-Mo/ γ - Al_2O_3	13.552	0.9958
Ni-La/ γ - Al_2O_3	10.839	0.9926
Ni/ HTC	5.859	0.9936
Ni-Mo/ HTC	12.591	0.9987
Ni-La/ HTC	10.909	0.9953

Aquí cabe hacer una aclaración sobre el valor de energía de activación. Todos los catalizadores mostraron una energía de activación normal, a excepción del catalizador Ni/HTC, donde el valor obtenido es muy bajo, lo que al parecer podría indicar que se tienen problemas de transferencia de masa en este catalizador.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

4.4

Rendimientos de la reacción

Para cada catalizador se calculo el rendimiento a partir del análisis del cromatógrafo. Los resultados están en la tabla VIII El rendimiento fue calculado de la siguiente manera:

$$R_{\frac{\text{producto}}{\text{tiefeno}}} = \frac{\text{moles de producto}}{\text{moles de tiefeno que reaccionaron}}$$

Tabla VIII % Rendimiento a diferentes temperaturas
Ni / y Alumina

Sustancia	360°C	340°C	320°C	300°C	280°C
1-Buteno	28.49	28.62	29.09	29.82	31.52
Cis 2 - Buteno	41.99	42.25	42.04	41.81	39.99
Trans 2 -Buteno	29.51	29.12	28.85	28.36	28.47

Ni / HTC

Sustancia	360°C	340°C	320°C	300°C	280°C
1-Buteno	41.31	42.68	43.89	44.11	43.95
Cis 2 - Buteno	33.51	32.71	31.79	31.14	30.71
Trans 2 -Buteno	25.17	24.59	24.31	24.73	25.33

Ni-Mo / y Alumina

Sustancia	360°C	340°C	320°C	300°C	280°C
1-Buteno	18.88	18.29	17.61	17.96	17.33
Butano	20.86	17.24	15.47	13.07	10.37
cis 2 - Buteno	35.51	38.32	40.18	41.64	43.97
Trans 2 -Buteno	24.73	26.12	26.72	27.31	28.30

Ni-Mo / HTC

Sustancia	360°C	340°C	320°C	300°C	280°C
1-Buteno	18.75	18.55	18.35	18.19	18.05
Butano	19.76	18.87	16.77	14.65	12.69
Cis 2 - Buteno	36.36	37.23	38.87	40.53	42.15
Trans 2 -Buteno	25.11	25.33	25.99	26.61	27.09

Ni-La / y Alumina

Sustancia	360°C	340°C	320°C	300°C	280°C
1-Buteno	28.78	28.27	27.90	27.33	27.14
Cis 2 - Buteno	42.59	43.33	43.86	44.49	44.75
Trans 2 -Buteno	28.62	28.38	28.22	28.16	28.10

Ni-La / HTC

Sustancia	360°C	340°C	320°C	300°C	280°C
1-Buteno	37.67	39.43	41.60	43.09	45.61
Cis 2 - Buteno	37.50	36.72	35.53	35.17	33.39
Trans 2 -Buteno	24.82	23.83	22.85	21.73	20.99

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

4.5 Reducción a temperatura programada (TPR).

Las curvas del análisis TPR (3.4.1 pagina 34) se enseñan en la figura 14. Para simplificar el análisis de los termogramas obtenidos, se dividen las señales del TPR en cuatro grupos. La figura 14-A corresponde a catalizadores cuyo soporte es alúmina sin modificar y modificada con Lantano. En 14-C son los mismos catalizadores pero soportados en hidrotalcita. 14-B es una comparación entre catalizadores con los tipos de soportes diferentes, y por ultimo la figura 14-D son los catalizadores modificados con Molibdeno.

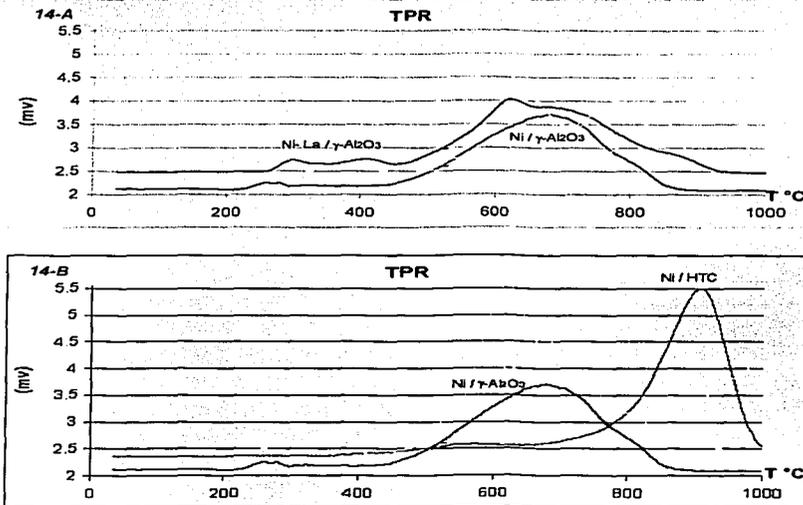


Figura 14 Análisis TPR de 35 a 1000 °C de cada uno de los catalizadores

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

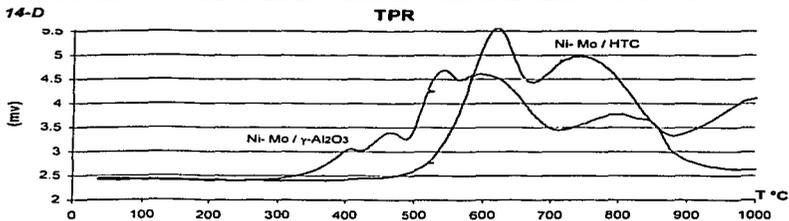
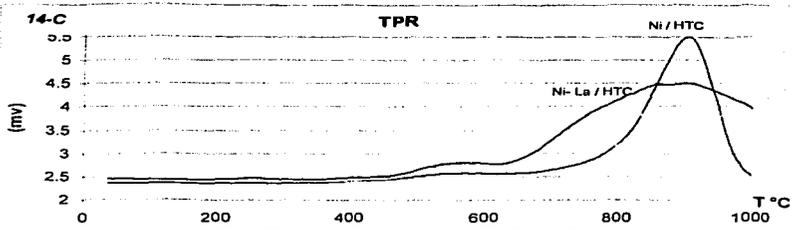


Figura 14 (Cont.) Análisis TPR de 35 a 1000 °C de cada uno de los catalizadores

Las curvas de TPR para los catalizadores sobre alúmina de la figura 14-A tienen el siguiente comportamiento: El catalizador Ni / Al₂O₃ muestra dos picos: el más pequeño se encuentra a 264 °C y el mayor tiene el máximo a 680°C. De acuerdo a la literatura¹, el primer pico corresponden a Ni²⁺ en coordinación octaédrica y el segundo pico se debe al Ni²⁺ en coordinación tetraédrica.

¹ P.K. de Box, W.B.A. Wassenberg y J.W Geus, "Interaction of Nickel Ions with a γ -Al₂O₃ support during deposition from aqueous solution", Journal of catalysis 104 86-98 (1987)

El catalizador Ni-La/Al₂O₃ presenta dos pequeños picos a temperaturas "bajas" (315 y 415°C), y un hombro localizado en ~600°C en el pico de alta temperatura (625 °C). Una posibilidad, para explicar este comportamiento sería que el Ni se este depositando sobre dos superficies distintas, la lantana y sobre la misma alúmina.

Los catalizadores Ni / γ -Al₂O₃ y Ni /HTC que corresponden a la figura 14-B, también presentan dos picos cuya forma es bastante similar a la del Ni/Al₂O₃, pero con la diferencia de que las temperaturas de reducción son mucho más altas, respecto a sus contrapartes sobre alúmina. Por ejemplo, el máximo del pico de reducción de menor tamaño cambia de 264 a 580°C, mientras que el máximo de los picos de reducción para el pico mayor se encuentra en este caso alrededor de 910 °C en estos catalizadores sobre hidrotalcita contra 680°C en los catalizadores soportados en alúmina. Claramente esto indica una mayor interacción del Ni con la hidrotalcita.

En la figura 14-C muestra los catalizadores Ni/ HTC y Ni-La/ HTC, se puede apreciar que el primer pico (alrededor de los 580 °C); permanece igual; Presenta el máximo en temperaturas muy cercanas a la indicada, en contraste el segundo pico si se altera por la presencia del La. En concreto el pico tiene menor intensidad pero es más ancho. Esto indica la existencia de múltiples especies de Ni⁰ en estados ligeramente distorsionados e implica la existencia de cierta cantidad de Ni tetraédrico que se reduce a temperaturas menores. Sugiriendo que de alguna manera el lantano disminuye las interacciones Ni-HTC.

Y por último, el caso de los catalizadores modificados con molibdeno. (figura 14-D). Tomando en consideración que en estos catalizadores además de las especies de Ni en sus diferentes coordinaciones, también se reducen las especies del MoO_3 , se espera de entrada, termogramas más complejos, de hecho esto es lo que sucede. Para el catalizador Ni-Mo/ Al_2O_3 se presentan dos picos cuyos máximos se localizan en 410 y 470 °C, después un pico cuyo máximo es 550 °C y otro de menor de intensidad a 600 °C y por último un pico menor y más ancho a 800 °C, para el Ni-Mo/HTC se tiene el mayor pico de todos los catalizadores a 625 °C y como en el caso anterior tiene otro menor y más ancho a 745 °C además de otro pico más allá de los 1000 °C. Para ambos catalizadores el penúltimo pico es atribuido a especies de reducción de Mo^{6+} en coordinación tetraédrica. Los picos de reducción de mayores temperaturas provienen de la reducción de compuestos como el Molibdato de níquel, NiMoO_4 y aluminato de molibdeno AlMoO_4 .

4.6 Pruebas de basicidad (DTG-CO₂)

Las graficas de la derivada del peso del catalizador con respecto a la temperatura del análisis DTG-CO₂ (3.4.4 pagina 40) de los diferentes catalizadores y los soportes sin modificar se muestran en la figura 15. Para simplificar su análisis se han divididos dos grupos. El primer grupo corresponde a los catalizadores cuyo soporte es la alúmina y el segundo grupo cuando el soporte es la Hidrotalcita. Como referencia en ambos caso se utiliza el soporte γ -Alumina.

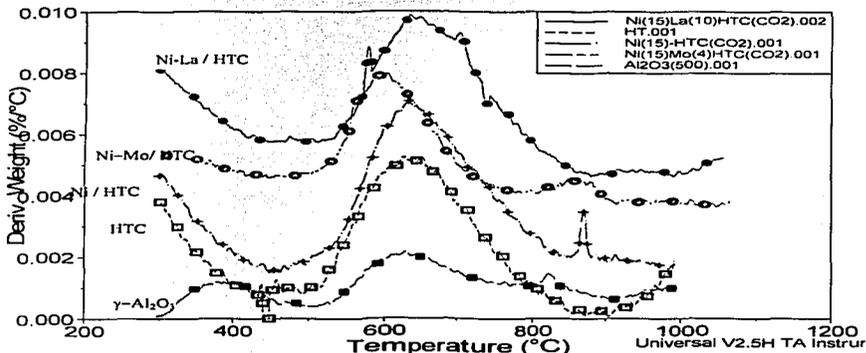


Figura 15-A curvas de la derivada del peso con respecto a la temperatura de la prueba de desorción de CO₂ para todos los catalizadores soportados en hidrotalcita.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

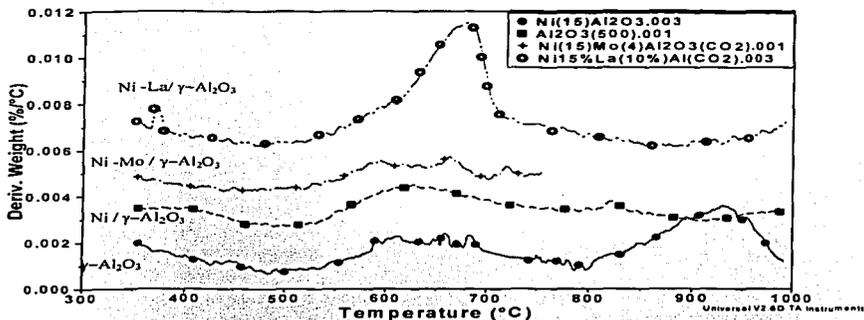


Figura 15-B curvas de la derivada del peso con respecto a la temperatura de la prueba de desorción de CO₂ para todos los catalizadores soportados en alúmina.

Los datos de la localización del pico máximo y el área bajo la curva del mismo para las curvas de los catalizadores que se muestran en las figuras 15-A y 15-B se resumen en la tabla IX

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En la tabla IX se puede apreciar que las dos variables significativas del análisis DGT-CO₂ el área bajo la curva de desorción de CO₂ que da una idea de la cantidad de sitios básicos en el catalizador así como la localización de la temperatura donde se tiene el máximo de dicha curva, que indica que a una mayor temperatura la muestra tendrá un carácter mas básico.

Tabla IX datos principales del análisis de las curvas de DGT-CO₂ para todos los catalizadores y los soportes

Muestra	Pico máximo °C	Area
γ-Alúmina	626.82	.02915
Ni/ γ-Al ₂ O ₃	658.64	.02063
Ni-Mo/ γ-Al ₂ O ₃	662.74	.01225
Ni-La/ γ-Al ₂ O ₃	680.42	.03470
Hidrotalcita	646.32	.08372
Ni/ HTC	627.77	.07652
Ni-Mo/ HTC	598.81	.04283
Ni-La/ HTC	630.01	.08807

Por los resultados mostrados en la tabla IX los catalizadores con mas sitios básicos son los soportados en hidrotalcita, mientras que los soportados en alúmina tienen mayor fuerza de basicidad siendo para ambas series el modificado con lantano los que presentan el carácter más básico.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

*5. Análisis y
discusión de
resultados*

5. Análisis y discusión de resultados.

5.1 Actividad catalítica y energía de activación

De los resultados de la conversión del Tiofeno que se resumen en la tabla IV se puede apreciar que los catalizadores que tuvieron una mayor actividad fueron los de la base modificada con molibdeno. De estos el que presento la mayor conversión fue el Ni-Mo/Al₂O₃ seguido del Ni-Mo/ HTC; el orden de actividad de los catalizadores es como sigue:



De los resultados del calculo de la energía de activación 4.3 (ver tabla VI). Se puede ver que el catalizador Ni-La/HTC. El cual tuvo una menor actividad que los catalizadores Ni-La/Al₂O₃ y Ni/Al₂O₃, en las temperaturas en las que fueron probados. Su energía de activación es mayor a la de estos catalizadores. Esto significa que si se probara a temperaturas mas elevadas, este catalizador alcanzaria conversiones mas altas que los catalizadores Ni-La /Al₂O₃ y Ni /Al₂O₃ aunque a esas condiciones de temperatura el proceso no seria rentable e inclusive podría no ser factible de realizar técnicamente.

5.2 Área superficial específica y distribución de poro

Como puede observarse en la figura 9, en el caso de los catalizadores soportados en alúmina se tiene una distribución de poros muy bien definida a un intervalo de diámetros de poro. Los catalizadores de hidrotalcita y molibdeno-hidrotalcita no tienen esta distribución. Esta diferencia se explica tomando cuenta las diferentes estructuras de los soportes: Mientras que la alúmina esta formada por partículas sólidas, que podrían considerarse de forma esférica, y su sistema poroso se forma por los huecos que quedan entre dichas partículas. Por otra parte la hidrotalcita no tiene poros propiamente dichos ya que su estructura esta formada por una serie de laminas sobrepuestas al azar lo que provoca que se obtengan diámetros muy diversos. Además por su misma estructura los catalizadores soportados en hidrotalcita teóricamente tienen que tener un diámetro promedio mucho mayor al de los soportados en alúmina

Un caso particular se presentó en el catalizador con soporte lantano-hidrotalcita el cual no presenta la misma distribución al resto de los catalizadores soportados en hidrotalcita, si no que su distribución es muy parecida a los soportados en alúmina e inclusive a un diámetro de poro menor que estos. Una hipótesis para explicar este fenómeno sería que la formación de la lantana sobre la estructura de la hidrotalcita, lo cual le daría a este catalizador una estructura porosa distinta; pero parecida al caso de los catalizadores soportados en alúmina.

En cuanto al área superficial específica, todos los catalizadores soportados en alúmina mostraron una mayor área que los soportados en hidrotalcita. Respecto a los soportados en alúmina, el Ni γ -alúmina es el que presenta mayor área específica y el Ni-La γ -alúmina el de menor área. Todo lo contrario es en el caso de la hidrotalcita el Ni-La / HTC es el que presenta mayor área y el que tiene menos área de todos los catalizadores estudiados es el Ni / HTC.

Recordando que el orden de actividad es; Ni-Mo/ Al_2O_3 , Ni-Mo/HTC, Ni-La/ Al_2O_3 , Ni/ Al_2O_3 , Ni-La/HTC, Ni-Mo/HTC. No se encontró ninguna relación entre el área superficial específica de los catalizadores con su actividad en la reacción de hidrogenación del tiofeno se puede decir que para este caso en particular el área del catalizador no tiene influencia sobre las conversiones de la reacción estudiada.

5.3 Efecto de la cantidad de níquel reducido sobre la conversión

Si se considera que en estos catalizadores basados en níquel la parte activa del catalizador es el mismo níquel en su forma reducida. Tendría que existir una relación proporcional entre la conversión que se logra con el catalizador y la cantidad de níquel reducido (Ni^0) presente en las condiciones que se llevo acabo la activación del catalizador ($400\text{ }^\circ\text{C}$). La cantidad de Ni^0 presente en el catalizador es equivalente al área resultante de la integración de la curva de los termogramas del análisis TPR desde temperatura ambiente hasta $400\text{ }^\circ\text{C}$. Los resultados de este calculo de área junto con las datos de conversión para cada catalizador se presentan en la tabla X.

Tabla X área de los termogramas del TPR (35-400 °C) y conversión a 360 °C para cada catalizador.

Catalizador	Area TPR (35-400°C) $\text{mv} \cdot ^\circ\text{C}$	Conversión X_A 360 °C
Ni-La/ γ - Al_2O_3	34.099	0.0365
Ni-Mo/ γ - Al_2O_3	25.537	0.3812
Ni/ γ - Al_2O_3	24.967	0.0276
Ni-La/ HTC	7.685	0.0183
Ni-Mo/ HTC	6.295	0.3023
Ni/ HTC	5.257	0.0100

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

La figura 16 es la grafica de conversión contra la cantidad de níquel metálico según los resultados del cálculo de área de los termogramas del análisis del TPR

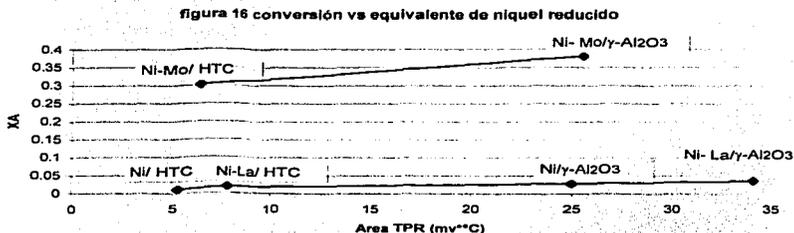


Figura 16 conversiones a 360 °C vs. el equivalente de níquel reducido en las condiciones a las que se efectuó la reacción (área de curvas del TPR (35 - 400 °C)).

En la figura 16 se ve claramente dos grupos de catalizadores una formada por los catalizadores sin la base modificada y modificada con lantano y otros que son los catalizadores modificados con molibdeno, lo que implica que a diferencia de los demás catalizadores otro mecanismo y/o una fase activa distinta que esta actuando en el caso de estos catalizadores. Por lo que se puede decir que los catalizadores con el soporte modificado por molibdeno representan un caso aparte del resto de los catalizadores. Sin embargo, se observa como se esperaba una clara influencia de la cantidad de níquel que se reduce con la conversión, para ambos grupos de catalizadores.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

5.4 Interacción del tipo de soporte con la actividad de los catalizadores

Al comparar los diferentes soportes se encuentra que los catalizadores soportados en hidrotalcita tienen siempre una conversión menor a sus contrapartes soportados en γ -alúmina. Y como además los catalizadores que mostraron menos actividad fueron los de Ni y Ni-La soportados en hidrotalcita, solo el Ni-Mo/HTC mostró una actividad mayor, pero en este catalizador influyen otros factores como se menciono anteriormente.

Esta menor actividad que tienen los catalizadores soportados en hidrotalcita se puede explicar con el fenómeno de que el níquel se perdió en la red de la hidrotalcita lo cual se comprueba con el análisis TPR (ver figura 14-B) ya que en las curvas del Ni-La/ HTC y del Ni/ HTC (figura 14-C), se ve un solo pico que se encuentra alrededor de los 900 °C lo cual es un indicador de que el níquel se pierde en la red de la HTC y lo que ocasiona una mucho mayor dificultad de reducir al níquel en las condiciones que se llevo acabo la activación lo que ocasiono la baja actividad de estos catalizadores.

5.5 Catalizadores con base modificada por Lantano

El efecto del lantano sobre los catalizadores, a diferencia del molibdeno no provee un mecanismo diferente al de los catalizadores con la base sin modificar. Los resultados señalan que el lantano al depositarse sobre el soporte ya sea alúmina o hidrotalcita, forma una superficie diferente donde se deposita el níquel. Esta superficie es la lantana y su presencia se demuestra en el análisis del TPR (figura 14-A) donde se puede observar el caso del catalizador Ni-La / γ -Al₂O₃ en donde se tienen cuatro picos en lugar de los dos picos que tiene el catalizador de alúmina con el soporte sin modificar, lo que implica que lo más probable sea que el níquel se este depositando sobre dos superficies distintas; la alúmina y la lantana.

En el caso del catalizador Ni-La / HTC en el análisis TPR (figura 14-C) el pico mayor (900 °C) característico de la pérdida del níquel en la red de hidrotalcita, es más ancho y con una menor altura. Así que se puede decir que el lantano disminuye esta pérdida de níquel. La presencia de la lantana no es tan notoria en este caso en el análisis TPR. En la distribución de poros se ve una marcada diferencia del catalizador Ni-La / HTC en relación a los demás catalizadores soportados en hidrotalcita como ya se menciono anteriormente. Esto podría deberse a que efectivamente ocurre la hipótesis que se planteo en la pagina 58 y al igual que el Ni-La / γ -Al₂O₃ se esta formando la lantana junto con la hidrotalcita. Aunque esta distribución de poros también podría ser ocasionado por una mala depositación del lantano sobre la hidrotalcita esto ocasionaría que el catalizador Ni-La / HTC tuviera un área superficial menor al Ni/HTC lo cual no ocurre por lo que queda descartada esta posibilidad.

5.6 Catalizadores con base modificada por Molibdeno

Como puede apreciarse claramente en la tabla IV la conversión obtenida en los catalizadores con la base modificada con molibdeno fue mucho mayor (alrededor de un orden de magnitud) a la del resto de los catalizadores. Esto se debe a que en estos casos como se discutió en el punto 5.3 (pagina 61) se tiene un mecanismo diferente y/o una fase activa distinta, puesto que el molibdeno esta actuando como un promotor. Lo cual se comprueba con la existencia de un máximo en las curvas de desactivación (figura 12). En primera instancia se debería considerar que esto es resultado de dos efectos que se oponen entre si.

(1) A medida que avanza la reacción el molibdeno reacciona gradualmente con las moléculas de azufre para formar el bisulfuro de molibdeno (MoS_2). Se ha encontrado que el MoS_2 es la fase activa en la reacción de hidrodesulfuración. Así que la actividad de estos catalizadores exhibe un incremento continuo hasta llegar a un máximo valor durante el tiempo inicial de la corrida.

(2) Al mismo tiempo, la intensidad con que el azufre envenena al níquel va en incremento, y la dispersión de los sitios activos del níquel y del molibdeno disminuye debido a la sulfuración del níquel a medida que aumenta el tiempo de reacción. Con la consecuencia de que empieza un declive en la actividad del catalizador hasta que la conversión sea constante lo que implica que se llega a la estabilidad de los catalizadores.

Este fenómeno sucede en los catalizadores NiMo sulfurados convencionales. Sin embargo, la similitud con los catalizadores NiMo sulfurados es solo aparente. Primero la relación molar Ni/ (Ni+Mo) en estos catalizadores de HDS es de **0.3**, valor muy diferente al de aquí utilizado que es de **0.7**.

Segundo los catalizadores aquí utilizados se reducen primero, se ha encontrado en la literatura que este procedimiento debería llevar al dióxido de molibdeno MoO_2 , que presenta una cinética de sulfuración más lenta que el trióxido de molibdeno MoO_3 .

Tercero en un análisis TPR se observan amplias diferencias. El primer pico característico de Mo octaédrico no se observa en los catalizadores de este trabajo. Para los catalizadores aquí preparados se observa en $800\text{ }^\circ\text{C}$ una gran cantidad de Mo en coordinación tetraédrica que debido a su fuerte interacción con el soporte de lugar a especies de Mo no activas.

Si bien aunque se reconoce que en este trabajo no se tienen todos los datos al respecto. Estos resultados abren una nueva línea de investigación sobre el efecto de la relación molar Ni/ (Ni+Mo) en la hidrogenación, sobre todo en contenidos ricos en níquel.

5.7 Selectividad y ruta de reacción

Del análisis de los productos por cromatografía que se muestran en la tabla VIII los tres productos que están presentes en todos los catalizadores son el 1-Buteno, el Cis 2-Buteno, y el Trans 2-Buteno. Todos los productos anteriores como puede verse en el esquema de reacción (figura 10) provienen de la ruta de desulfuración.

Haciendo el análisis del rendimiento de los productos para cada uno de los catalizadores se encuentra que todos los catalizadores que están soportados en γ -alúmina presentan la misma tendencia al ser selectivos hacia el cis 2-Buteno.

En los catalizadores soportados en hidrotalcita aumenta el 1-buteno. Esto indica que la isomerización es menor, lo que puede explicarse por el carácter no ácido del catalizador.

Se debe hacer notar que la distribución de productos en el caso de los catalizadores con base modificada con molibdeno fue prácticamente la misma, pero en su selectividad aparece el butano. El Butano que es el único producto de hidrogenación solamente se encuentra junto con los otros tres productos de reacción en los catalizadores con la base modificada con molibdeno. Lo que implica que estos catalizadores están hidrogenando el anillo del Tiofeno lo cual como se discutió en el punto 2.5 aumentaría la velocidad de la hidrodesulfuración con lo cual se puede comprobar la importancia de la ruta de hidrogenación. Ya que los catalizadores con Mo fueron los únicos que siguieron dicha ruta y al mismo tiempo son los que presentaron la mayor actividad de todos los catalizadores

5.8 Efecto de la basicidad del catalizador

Como ya se explico anteriormente la basicidad de un catalizador, esta relacionada con los dos datos que da el análisis DTG-CO₂;

- 1) El área bajo la curva de la grafica de la derivada del peso con respecto a la temperatura: es proporcional al cantidad de sitios básicos en el catalizador.
- 2) El pico máximo de dicha curva que representa la energía necesaria para desorber el CO₂ de la superficie del catalizador, también puede verse como la fuerza de basicidad del catalizador.

Al comparar los resultados de los dos soportes (tabla IX), se puede observar que tal como se esperaba la hidrotalcita es mucho mas básica que la alúmina ya que tiene un pico a mayor temperatura (646 contra 627°C) y tiene una mucho mayor área (0.029 contra 0.083).

Pero al momento de comparar los catalizadores, resulta que los soportados en hidrotalcita siguen presentando una mucha mayor cantidad de sitios básicos que los soportados en alúmina. Sin embargo, la fuerza de basicidad en el caso de los catalizadores soportados en alúmina aumento considerablemente en relación al soporte. Caso contrario ocurrió en los soportados en hidrotalcita donde la fuerza de basicidad es menor en los catalizadores que en el soporte.

Haciendo un análisis similar al que se hizo para el efecto de la cantidad de níquel reducido sobre la conversión (pagina 61) se podría probar la hipótesis de que la basicidad de los catalizadores es proporcional a la actividad de los mismos.

Para esto primero se probara el efecto de la cantidad de sitios básicos (área) sobre la conversión que alcanzan los catalizadores.

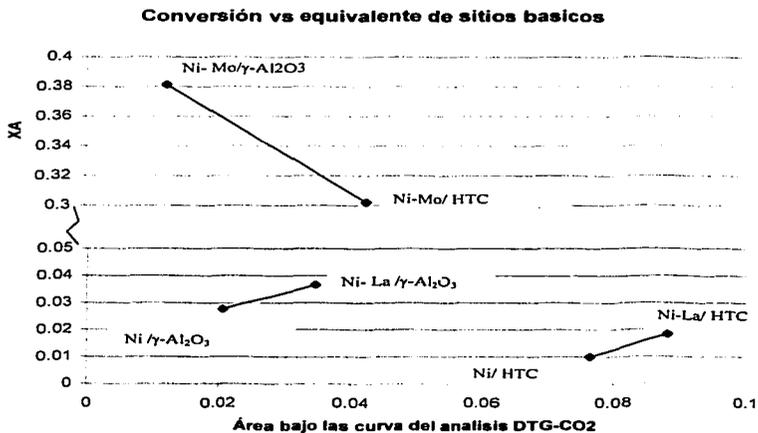


Figura 17 conversiones a 360 °C vs. el equivalente de sitios básicos en el catalizador (área de curvas del análisis DTG-CO₂).

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

En la figura 17 se aprecia claramente que no existe alguna relación entre la cantidad de sitios básicos con la actividad de los catalizadores estudiados.

Al quedar descartada la posibilidad de que la cantidad de sitios básicos sea proporcional a la actividad de los catalizadores. Solamente queda probar con respecto a la fuerza de basicidad del catalizador, que como ya se dijo es proporcional al pico máximo de las curvas del análisis DTG-CO₂ (figura 15).

A continuación se muestra la grafica de la conversión contra la temperatura del pico máximo del DTG-CO₂.

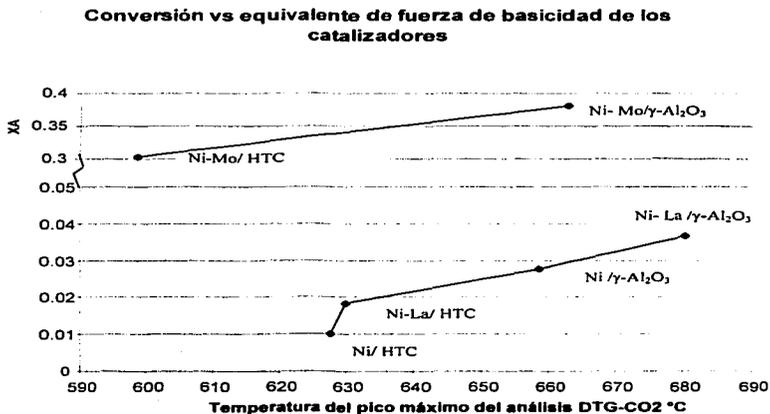


Figura 18 conversiones a 360 ° C vs. el equivalente de fuerza de basicidad d el catalizador (Temperatura del pico máximo del análisis DTG-CO₂)

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

Primeramente, hay que tomar en cuenta que los catalizadores modificados con molibdeno representan un caso aparte del resto de los catalizadores, por las razones ya explicadas anteriormente. Así que puede decirse que se tienen dos series de catalizadores distintos; los modificados con molibdeno y los modificados con lantano junto con los del soporte sin modificar.

Ambas "series" presentaron un comportamiento similar, como puede verse en la figura 18, donde se nota que en cuanto mayor es la energía necesaria para desorber el CO_2 (superficie del catalizador más básica), mayor es la conversión alcanzada por el catalizador.

Por último hay que hacer un comentario sobre el caso de los catalizadores Ni /HTC y Ni-La /HTC. Donde la fuerza de basicidad del catalizador modificado con lantano es apenas un poco mayor al catalizador sin modificar, pero su conversión resulta casi el doble, cosa que no sucede con los catalizadores soportados en alúmina donde la fuerza de basicidad es apreciablemente más grande entre uno y otro catalizador. Para explicar esta diferencia hay que tomar en cuenta que los catalizadores soportados en hidrotalcita tienen una mayor cantidad de sitios básicos que los de alúmina. Por lo que si la actividad aumenta conforme aumenta la basicidad del catalizador es de esperarse que los catalizadores de hidrotalcita sean más sensibles a cambios en la fuerza de basicidad.

6. *Conclusiones*

6. Conclusiones

Es importante destacar que a pesar de las condiciones tan extremas a las que fueron sometidos estos catalizadores todos presentaron cierta tiorresistencia ya que ninguno de ellos llego a desactivarse completamente dando una conversión de cero.

También hay que señalar que los catalizadores modificados con molibdeno son un caso distinto al resto de los catalizadores, pero para ambos casos la cantidad de níquel reducido presente en la evaluación catalítica es proporcional a la conversión que se alcanza.

Los catalizadores con el soporte modificado con Lantano dan un comportamiento muy similar a los catalizadores sin el soporte modificado, pero con la diferencia que dan una mayor conversión. Esto se debe a que el lantano da a lugar a otra superficie donde se deposita el níquel, esta es la lantana. Esta lantana al parecer promueve que en estos catalizadores exista una mayor cantidad de sitios activos, ya que tienen la presencia de mayor cantidad de níquel reducido, además de que disminuye la pérdida de níquel en la red del soporte como es en el caso de la hidrotalcita.

Los catalizadores con el soporte modificado con molibdeno fueron los que presentaron una mayor actividad y además fueron los únicos que presentaron reacciones de hidrogenación del anillo, ya que estos catalizadores siguen un mecanismo distinto al resto de los catalizadores. Este comportamiento es similar a los llamados catalizadores NiMoS usados en la HDS, con la salvedad que los catalizadores empleados en este trabajo tienen una relación Ni /Mo mucho mayor que un NiMoS convencional. Por lo que para complementar el estudio de estos catalizadores modificados con molibdeno sería recomendable hacer un comparativo entre estos catalizadores, y los catalizadores níquel-molibdeno convencionales.

Otro aspecto a destacar de los catalizadores modificados con molibdeno, se desprende del análisis TPR. Ya que al parecer estos catalizadores pudieran dar una mayor conversión, si se realizara la reducción del mismo a temperaturas más elevadas (alrededor de 600 °C). Sobre todo en el caso del catalizador Ni-Mo/ HTC. Aunque para lograr esto se tendría que usar equipo distinto al utilizado en este proyecto para hacer la reducción. Además de valorar la viabilidad del proyecto, debido a las limitantes técnicas y económicas que implican trabajar a dichas temperaturas.

En cuanto a si tener un catalizador más básico tiene relación con una mayor actividad del mismo, efectivamente se encontró que un aumento en la fuerza de basicidad del catalizador ayuda para que se obtengan mayores conversiones. Pero para poder afirmar lo anterior se necesitaría probar otros catalizadores con soportes mas básicos que la alúmina, ya que por lo visto la hidrotalcita como "soporte mas básico". no funciona como se esperaba, debido a que el níquel se pierde en su red.

Así que como conclusión, se tiene evidencia de que la basicidad favorece la actividad de los catalizadores tratados en el presente trabajo. Así que para reforzar esta hipótesis seria necesario que se hiciera para futuros trabajos, el preparar y probar nuevos catalizadores de níquel pero en soportes mas básicos. Entre los soportes que se podrían usar para esta propósito se encuentran: la espínela $MgAl_2O_4$, la ceria CeO_2 , la zirconia ZrO_2 y principalmente la zirconia modificada con cerio $Ce-ZrO_2$.

7. *Referencias*

7. Referencias

1. Kaufmann, T.G., Kaldor, A., *Catálisis Today*, **62** (2000) 77-90
2. U.S. Environmental Protection Agency, Press Release, May 1, 1999
3. U.S. Environmental Protection Agency; Press Release, Dec 21, 2000
4. Shafi, R., Hutchings, G. J., *Catalysis Today*, **59** 423 (2000)
5. Navarro, R., Pawelec, B., *Journal of catalysis*, **189** 184 (2000)
6. Chang, J.R., Chang, S. L., *Journal of Catalysis*, **169** 338 (1997)
7. Fujikawa, T., Idei, K., Ebihara, T., *Applied catalysis*, **192** 253 (2000)
8. Yasuda, H., Higo, M., Sato, T., Inamura, M., *Catalysis Today*, **39** 77 (1997)
9. Cattaneo, R., Shido, T., Prins, R., *Journal of Catalysis*, **185** 199-212 (1999)
10. Chadwick, D., Oen, A., Siewe, C., *Catalysis Today*, **29** 229 (1996)
11. Bouchy, M., Peureuxdenys, S., *Industrial Chemical Research*, **32** 1592 (1993)
12. Sato, K., Iwata, Y., Miki, Y., Shimada, H., *Catalysis Today*, **45** 367 (1998)
13. Stanislaus, A., Cooper, B. H., *Catalyst Review Science Engineering*, **36**(1),75 (1994)
14. Barbier, J., Lamy-Pitara, E., Marecot, P., Boitiaux, J.P., Cosyns, J., Verna, F., *Advance Catálisis*, **37**, 279 (1990)
15. Girgis, M. J., Gates, B. C., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30** (1991) 2021
16. Harris, S., Chianelli, R. R., "Theoretical Aspects of Heterogeneous Catalysis", (j. b. Moffat, ed), *Catalyst*, Sep., p. 206. Van Nostrand-Reinhold, New York, 1990
17. Prins, R., de Beer, V.H.J., Somorjai, G. A., *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **31**(12), 1 (1989)

18. Gates, B. C., Katzer, J. R., Shuit, G. C. A., "Chemistry of Catalytic Processes", Pp. 390-445., McGraw Hill, New York 1979
19. Kabe, T., Ishihara, A., Tajima, H., *Industrial Engineering Chemical Research*, **31** 1577 (1992)
20. Whitehurst, D., Isoda, T., Mochida, I., *Advances in catalysis*, **42** 345-426
21. Houalla, M., Broderick, D.H., Sapre, Y., *Journal of catalysis*, **61** 523 (1980)
22. Meille, V., Shulz, E., Lemarie, M., Vrinat, M., *Journal of Catalysis*, **170** 29 (1997)
23. Isoda, T., Ma, X., Mochida, I., *Jpn. Pet. Inst.*, **37**, 368(1994)
24. Farben I. G., Br. Patent, 315,439 (1928)
25. Prins, R., *Advance Catalysis*, **46** 399 (2001)
26. Scheffer, B., Mangnus, P.J., Moulijn, J. A., *Journal of catalysis*, **121** 18 (1990)
27. Prins, R., de Beer, V. H., *Journal Catalyst Review Science Engineering*, **31**,1 (1989)
28. Topsoe, H., Clausen, B.S., *Catalyst Review Science Engineering*, **26** 395 (1984)
29. Enwhei, C., Dar-Woei, S., *Ind- Eng. Chem. Res.*, **27**, 1391-1396 (1988)
30. Astier, M., Dji, G., *Applied Catalysis*, **72** n 2 may 16 1991 p321-329
31. Yong-Xi, U., Klabunde, C., Kenneth, J., *Langmuir*, **3** n4 Jul-Aug 1897 558-562
32. Li, Jinlin., Coville, N., *J. Applied Catalysis A*, **119** n 2 Nov 24 1994 293-303
33. Hernández, R., Merida, J., Maireles, P., Rodriguez, E., *Journal of Catalysis*, **203** 122 (2001)
34. Isoda, T., Kusakabe, K., Morroka, S., Mochida, I., *Energy Fuels*, **12** 493 (1998)
35. Chaudhuri, S. N., Nath, S. K., Majumdar, D., *Studying Surface Science Catalysis*, **113** 793 (1998)
36. Poels, K., Vanbeek, W., Denhoed, W., Visser, C., *Fuel*, **74** 1800 (1995)

37. Yasuda, H., Higo, M., Sato, T., Inamura, M., Matsubayashi, H., *Catalysis Today*, **39** 77 (1997)
38. Kishan, G., Coulier, V. H., de Beer Ja *Journal of Catalysis*, **196** 180 (2000)
39. Cooper, N. H., Donniss, B. L., *Applied Catalyst A General*, **137**, 203 (1996)
40. Chiou, J. F., Huang, Y. L., Lin, T. B., Chang, J. R., *Industrial Engineering Chemical Research*, **34** 4277 (1995)
41. Calafat, A., Lopez-Agudo, A., Palacios, M., *Journal of Catalysis*, **162** 20 (1996)
42. Zhang, Z. G., Okada, K., Yamamoto, M., *Catalysis Today*, **45** 361 (1998)
43. Corma, A., Iglesias, M., Sánchez, F., *Catalysis Letters*, **32** 313 (1995)
44. Aguinaga, A., Montes, M., *Applied Catalysis A*, **90** (1992) 131-144.
45. Sachtler, W. M., Stakheev, A., *Catalysis Today*, **12** 283 (1992)
46. Perderau, M., Ondar, J., *Surface Science*, **20** (1970) 80
47. Rostrup-Nielsen, J.R., *Journal of Catalysis*, **11** (1968) 220
48. Bartholomew, C.H., Agrawal, P.K., *Advance catalysis*, **31** (1982) 135
49. Fitzharris, W.D., Mangué, W.H., *Journal of Catalysis*, **76** (1982) 369.
50. Ng, C.F., Martin, G.A., *Journal of Catalysis*, **54** (1978) 384
51. Hoffer, B. W., Van Langeveld, A. D., Janssens, J. P., Bonne, R. L., Lok, C. M., Moulijn, J. A., *Journal of Catalysis*, **192** 432 (2000)
52. Mangus, P. J., Poels, E. K., Van Langeved, A. D., Moulijn, J. A., *Journal of Catalysis*, **137** 92 (1992)
53. McCarthy, J. G., Wise, H. J., *Journal of Chemical Physics*, **72** 6332 (1980)
54. Lecrenay, E., Sakanishi, K., Mocida, I., *Catalysis Today*, **39** 13 (1997)

Apéndice I
Cálculos

Apéndice I;

Cálculos

1.1 Preparación de catalizadores

A continuación se presentan los cálculos detallados de la cantidad usada de sal metálica y solvente empleados en cada una de las preparaciones de todos los catalizadores.

En volúmenes de agua destilada determinados por el volumen de poro del soporte, para un gramo de soporte (1.15 ml para el caso de la impregnación sobre γ -alúmina y 2.3 ml para el caso de la hidrotalcita).

Para obtener los catalizadores de níquel soportados en alúmina e hidrotalcita en las concentraciones deseadas. La cantidad del metal y soporte usado se determino de la manera siguiente:

$$\text{gramos de metal} = \text{gramos de catalizador} * x/100$$

$$\text{gramos de soporte} = \text{gramos de catalizador} * (100 - x) / 100$$

Donde x es el porcentaje de metal requerido en la preparación.

Se prepararon soluciones de 5 ml para cada sal metálica para realizar la impregnación sobre el soporte.

La cantidad de la sal metálica usada se determino estequiometricamente de la manera siguiente:

$$\text{gramos de sal metálica} = (5 \text{ ml sol} * \text{gramos de soporte} / \text{VP}) * (\text{gramos de metal} (100) / Y)$$

Donde:

VP representa el volumen de poro que tiene cada soporte 1.15 ml para la γ -alúmina y 2.3 ml para la hidrotalcita.

Y representa el porcentaje en peso del níquel en la sal metálica, que se obtiene a partir de la distribución del peso de componentes puros en el peso molecular.

1.2 Ecuación de diseño del reactor y cinética de reacción

El modelo del reactor que se utilizó es un modelo integral cuya ecuación de diseño es

$$\frac{W}{F_{A0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(-r_A)} \quad \dots\dots\dots(1.2.1)$$

Donde $(-r_A)$ es la rapidez de reacción expresada en moles de tiofeno transformadas por minuto por gramo de catalizador

F_{A0} , es el flujo molar del tiofeno por segundo,

W , es la masa del catalizador en gramos y

X_A , es la conversión del tiofeno definido como la fracción de moles convertidas de tiofeno por mol de tiofeno alimentado.

Considerando que la reacción de hidrogenación de tiofeno es de primer orden la expresión para la rapidez de reacción es la que sigue:

$$(-r_A) = kC_{A0}(1 - X_A) \quad \dots\dots\dots(1.2.2)$$

Sustituyendo 1.2.2 en 1.2.1 tenemos

$$\frac{W}{F_{A0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{kC_{A0}(1 - X_A)} \quad \dots\dots\dots(1.2.3)$$

Como se trabaja el reactor isotérmicamente el coeficiente de rapidez de reacción k es constante así como lo es la concentración de alimentación C_{A0} , debido a que se controla la presión de vapor del tofeno, por lo cual ambos términos pueden salir de la integral y la ecuación (1.2.3) se puede reescribir así:

$$\frac{w}{F_{A0}} = -\frac{1}{kC_{A0}} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1-X_A)} \dots\dots\dots(1.2.4)$$

Integrando el lado izquierdo de la ecuación (1.2.4).

$$\frac{w}{F_{A0}} = -\frac{1}{kC_{A0}} \ln(1-X_A) \dots\dots\dots(1.2.5)$$

Despejando el coeficiente de rapidez de reacción.

$$k = -\frac{F_{A0}}{wC_{A0}} \ln(1-X_A) \dots\dots\dots(1.2.6)$$

El flujo volumétrico se puede expresar en función del flujo molar y la concentración molar de alimentación.

$$Q = \frac{F_{A0}}{C_{A0}} \dots\dots\dots(1.2.7)$$

Sustituyendo (1.2.7) en (1.2.6) se obtiene una forma de calcular el coeficiente cinético en función del flujo volumétrico, el peso del catalizador y la conversión del mismo.(1.2.8).

$$k = -\frac{Q}{w} \ln(1-X_A) \dots\dots\dots(1.2.8)$$

Si sustituye (1.2.6) en (1.2.2) se tiene una expresión para la rapidez de reacción en función del flujo molar de entrada, la conversión y el peso del catalizador (1.2.9).

$$(-r_A) = -\frac{(1-X_A)F_{A0} \ln(1-X_A)}{w} \dots\dots\dots(1.2.9)$$

1.3 Determinación del área superficial

Por conveniencia la ecuación de BET se expresa usualmente la siguiente forma:

$$\frac{\phi}{V(1-\phi)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} * \phi \quad \dots\dots\dots(1.3.1)$$

Donde:

V = Volumen de gas adsorbido.

V_m = Volumen de gas adsorbido en la monocapa.

φ = Presión relativa del gas (P₀ / P).

P₀ = Presión de saturación de gas adsorbato.

P = Presión total del sistema.

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

Para poder calcular el área superficial del sólido se requiere de saber el volumen de una monocapa completa (V_m), lo cual se logra con la grafica φ/V(1-φ) vs φ. De acuerdo a la ecuación (1.3.1), debe resultar en una línea con pendiente (M) e intersección (I).

$$M = \frac{C-1}{V_m C} \quad \dots\dots\dots(1.3.2)$$

$$I = \frac{1}{V_m C} \quad \dots\dots\dots(1.3.3)$$

Respectivamente.

La ecuación I.3.2 puede ser escrita de la siguiente forma:

$$M = \frac{1}{V_m} - \frac{1}{V_m C} \dots\dots\dots(1.3.4)$$

Sustituyendo I.3.3 en I.3.4 se tiene:

$$M = \frac{1}{V_m} - I \dots\dots\dots(1.3.5)$$

Finalmente despejando V_m de (I.3.5) tenemos el volumen de la monocapa en función de la pendiente e intersección de la gráfica $\phi/V(1-\phi)$ vs ϕ .

$$V_m = \frac{1}{M + I} \dots\dots\dots(1.3.6)$$

A partir del valor de V_m que se calcula a partir de la ecuación (I.3.6) se puede determinar el número de moléculas adsorbidas, sin embargo para determinar el área superficial es necesario considerar un valor para el área cubierta por molécula adsorbida del gas (α), por lo tanto el área superficial total estará dada a partir de el volumen de la monocapa por la siguiente relación.

$$S_k = \left[\frac{V_m N_0}{V} \right] \alpha \dots\dots\dots(1.3.7)$$

Donde

α = Área transversal de la molécula del gas adsorbido.

N_0 = Número de Abogadro.

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

V = Volumen molar de gas adsorbido.

Como sabemos el número de Avogadro es una constante ($6.02 \cdot 10^{23}$ moléculas / mol) y puesto que el volumen molar del gas adsorbido se registra a condiciones normales de presión y temperatura $V = 22400 \text{ cm}^3 / \text{mol}$. Para poder evaluar α se debe suponer que las moléculas adsorbidas son esféricas y que su área proyectada en la superficie es circular. La ecuación propuesta para calcular α es:

$$\alpha = 1.09 \left[\frac{M}{N_{\text{a}} \rho} \right]^{\frac{2}{3}} \dots\dots\dots (1.3.8)$$

Donde M es el peso molecular del gas (28 g/mol para el caso del N_2) y ρ es la densidad del líquido puro a la temperatura del experimento (para el caso del N_2 a $-195.8 \text{ }^\circ\text{C}$, $\rho = 0.808 \text{ g/cm}^3$), por lo tanto en el caso de la adsorción de N_2 a $-195.8 \text{ }^\circ\text{C}$ el valor de α es de $1.625 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^2$ o 16.25 Å.

Sustituyendo los valores de α para el N_2 , el número de Avogadro y el volumen molar del gas en la ecuación 1.3.7 tenemos que la expresión para el área superficial queda de la siguiente forma:

$$S(m^2 / g) = 4.34Vm \dots\dots\dots (1.3.9)$$

Finalmente sustituyendo 1.3.6 en 1.3.9 tenemos una relación del área superficial a partir de la pendiente y la ordenada al origen de la isoterma de la ecuación anterior se transforma en:

$$S(m^2 / g) = \frac{4.34}{M + 1} \dots\dots\dots (1.3.10)$$

I.4 Distribución de poros

La ecuación de Kelvin proporciona una relación entre la presión de vapor y el radio de la superficie cóncava del menisco. Pero en este caso la relación de Kelvin debe de ser corregida con respecto al espesor δ de las capas adsorbidas ya que parte del nitrógeno se adsorbe en la superficie y por lo tanto no esta presente en la condensación capilar.

La ecuación de Kelvin corregida para el radio del menisco en función de la relación de presión de saturación ϕ queda de la siguiente forma:

$$r - \delta = \frac{-2\sigma V \cos \theta}{R_g T \ln \phi} \dots\dots\dots(1.4.1)$$

Donde V = volumen molar del gas.

σ = tensión superficial.

θ = ángulo de contacto entre la superficie y el condensado.

Puesto que el nitrógeno moja completamente la superficie cubierta con la capa adsorbida,

$\theta = 0^\circ$ y $\cos \theta = 1$.

Para nitrógeno a 77 K (punto normal de ebullición) la ecuación (1.4.1) para $r-\delta$ en Armstrongs queda:

$$r - \delta = \frac{9.52}{\log \phi} \dots\dots\dots(1.4.2)$$

La relación exacta que existe entre el espesor (δ) con la presión parcial ha sido objeto de numerosos estudios, sin embargo se toma se usa generalmente la forma de Hasley - Wheeler.

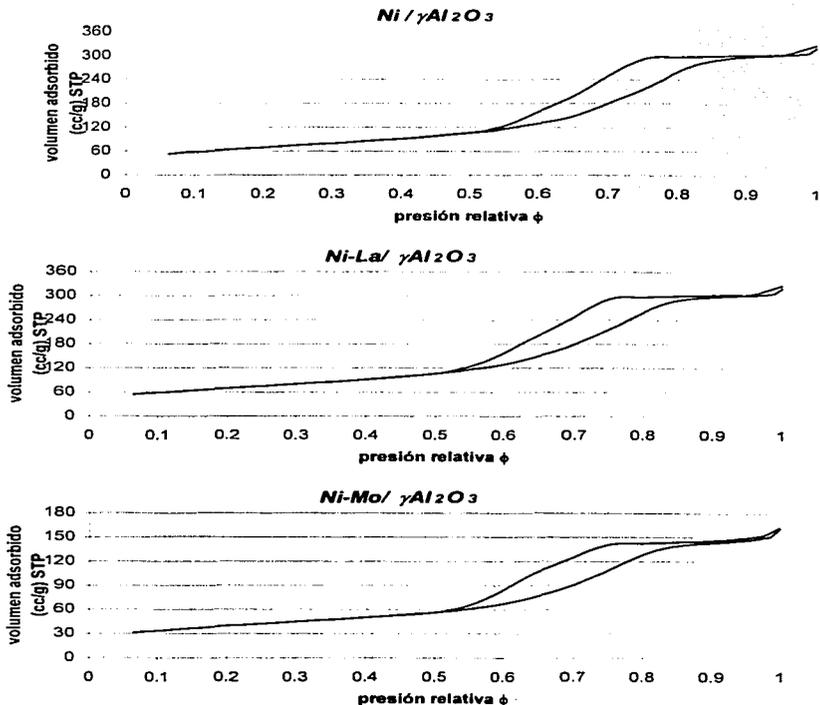
$$\delta = 7.34 (\ln \phi)^{-1/2} \dots\dots\dots(1.4.3)$$

Con las ecuaciones 1.4.2 y 1.4.3 es posible calcular, para una determinada presión parcial, el radio de poro por encima del cual todos los poros estarán vacíos de condensado. Así, es posible conocer la distribución del volumen de poros mediante la medición del volumen de los poros durante la desorción para varios valores de ϕ correspondientes a distintos radios de poro.

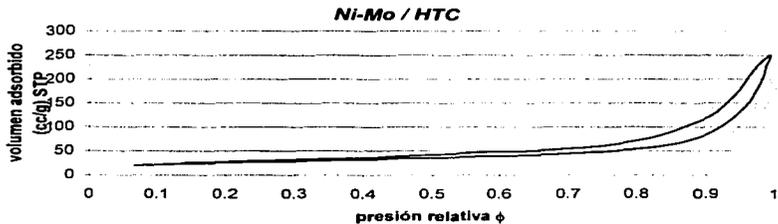
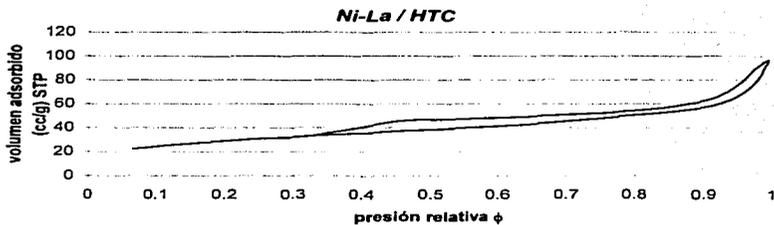
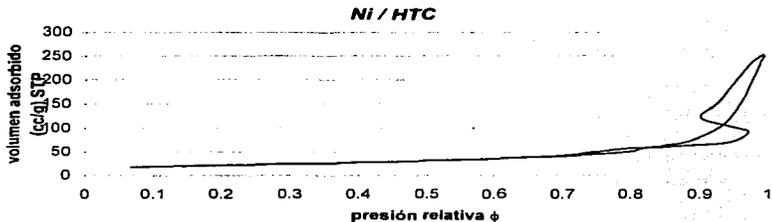
Apéndice II
Gráficas

Apéndice II; Gráficas

II.1 Isotermas de BET



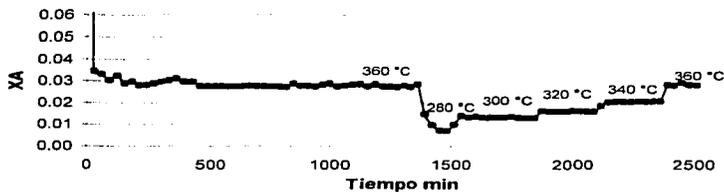
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



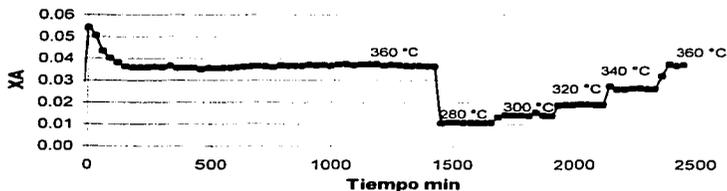
TESIS CON
FALLA DE CUBREN

II.2 Curvas de desactivación

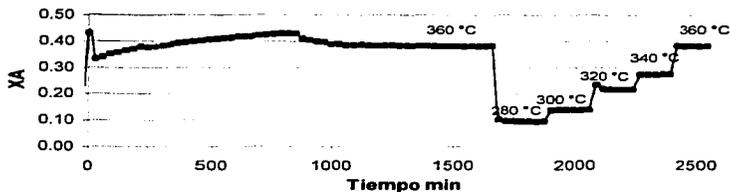
Ni/γ-Al₂O₃



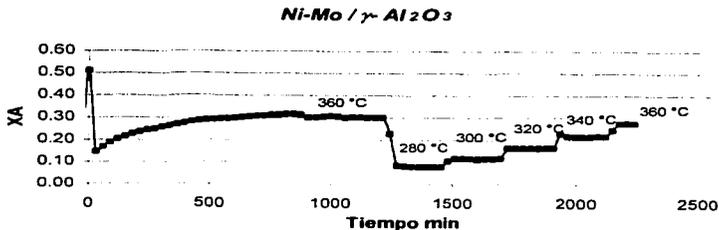
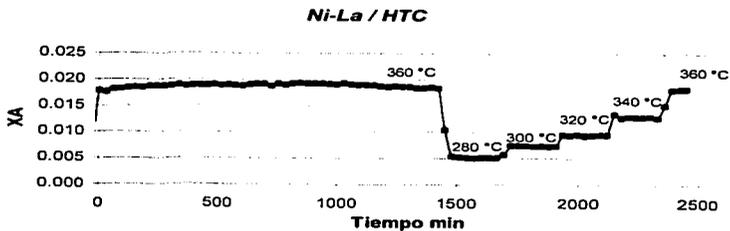
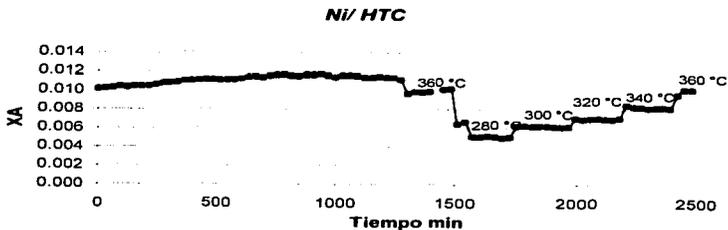
Ni-La/γ-Al₂O₃



Ni-Mo/γ-Al₂O₃



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**