

00521
114



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

"CATALIZADORES DE HIDROTRATAMIENTO
 WO_3 Y $NiWO_3$ SOPORTADOS EN ALÚMINA
MODIFICADA CON BORO"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A

CARLOS PASTRANA JIMÉNEZ



México, 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.

Jurado asignado:

| | |
|---------------|---|
| Presidente | Prof. Manuel Fernando Rubio Arroyo |
| Vocal | Prof. Rafael Herrera Najera |
| Secretario | Prof. Rogelio Cuevas Garcia |
| 1er. Suplente | Prof. Maria de los Angeles Vargas Hernández |
| 2do. Suplente | Prof. Juvenal Flores de la Rosa |

Sitio donde se desarrolló el tema:

Unidad de Investigación en Catálisis (UNICAT)
Departamento de Ingeniería Química
Facultad de Química, UNAM

Asesor del tema:



M. en C. Rogelio Cuevas Garcia

Sustentante:



Carlos Pastrana Jimenez

AGRADECIMIENTOS

A Dios

Por estar conmigo todos los días de mi vida, Él es mi dulce refugio en la tormenta. Él me alienta y alimenta con su palabra y su amor. Gracias por darme las fuerzas para seguir adelante.

A mi mamá

Por la confianza que me ha tenido, la paciencia y todos sus sacrificios, pues este trabajo es resultado de todo el amor que me ha brindado. Gracias por haberme guiado en el camino del Señor, por que Él da la sabiduría y de su boca viene el conocimiento y la inteligencia.

A mi Padre

Por su apoyo y comprensión, por la libertad que me ha brindado, gracias por estar siempre a mi lado.

Al M. en C. Rogelio Cuevas García

Por su dedicación, por su disposición a compartir en todo momento sus conocimientos, gracias por su infinita paciencia, por su empeño en la revisión de este trabajo y por todas sus enseñanzas, pero sobre todo gracias por su amistad.

A la Unidad de Investigación en Catálisis (UNICAT)

Por brindarme el apoyo durante la realización del proyecto "Estudio de los parámetros de síntesis pH y Temperatura, sol-gel de soportes $TiO_2-Al_2O_3$ " y durante el desarrollo de este trabajo.

Al proyecto IN 103599 "Desarrollo de alternativas catalíticas para la transformación del crudo pesado tipo Maya a crudo ligero" y al proyecto FIES 98-116-11 "Investigación fundamental para el hidrot ratamiento de destilados intermedios"
Por el apoyo financiero otorgado durante el desarrollo del presente trabajo.

A la Dra. Aida Gutiérrez Alejandre

Por sus disponibilidad de orientarme y compartir sus conocimientos durante mi estancia en el UNICAT.

A la I.Q. Alejandra Vargas Tah

Por su amistad brindada durante todo el tiempo que he estado en el UNICAT, por los momentos de diversión que compartimos, por su gran ayuda durante la realización del proyecto y Tesis, gracias por compartir tus conocimientos conmigo.

Y En especial a Vanessa Martínez Cornejo

Por su comprensión, por estar siempre conmigo, por el apoyo brindado durante toda la carrera, sin ti no hubiera podido realizar esta meta. Si entendiése todos los misterios y toda ciencia y no tengo amor, nada soy. Gracias por brindarme tu amor y dejar que te ame con todo mi corazón.

ÍNDICE

CAPITULO 1.

| | |
|--------------|---|
| Resumen..... | 3 |
|--------------|---|

CAPITULO 2.

| | |
|-------------------|---|
| Introducción..... | 7 |
|-------------------|---|

CAPITULO 3.

| | |
|--|----|
| Antecedentes..... | 15 |
| 3.1 El Hidrotratamiento..... | 16 |
| 3.2 Catalizadores de Hidrotratamiento..... | 19 |
| 3.3 Soportes de Catalizadores de Hidrotratamiento..... | 20 |
| 3.4 Catalizadores WO_3/Al_2O_3 | 21 |
| 3.5 Alúminas modificadas con Boro..... | 24 |
| 3.6 La alúmina borada como soporte de catalizadores para Hidrotratamiento..... | 25 |
| 3.7 Hipótesis..... | 28 |
| 3.8 Objetivo..... | 29 |

CAPITULO 4.

| | |
|--|----|
| Desarrollo experimental..... | 30 |
| 4.1 Preparación de los Catalizadores..... | 31 |
| 4.2 Caracterización de Soportes y Catalizadores..... | 35 |
| 4.3 Actividad Catalítica..... | 40 |

| | |
|--|-----------|
| CAPITULO 5. | |
| Análisis de Resultados..... | 46 |
| 5.1 Área específica..... | 47 |
| 5.2 Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa..... | 53 |
| 5.3 Reducción a temperatura programada..... | 60 |
| 5.4 Actividad Catalítica..... | 64 |
| CONCLUSIONES..... | 73 |
| APÉNDICES. | |
| Apéndice A. Cálculos para la preparación de Catalizadores..... | 76 |
| Apéndice B.-Cálculos de la Energía de Activación..... | 82 |
| BIBLIOGRAFÍA..... | 86 |

**TESIS
CON
FALLA DE
ORIGEN**

CAPITULO 1

RESUMEN

RESUMEN

La calidad de los combustibles juega un papel fundamental en el volumen de emisión de contaminantes. Las industrias y vehículos automotores que usan combustóleo, gasóleo industrial, diesel, gas natural, gas licuado de petróleo, gasolinas sin plomo y turbosina como combustible, generan contaminantes, en los que se encuentran entre otros: partículas, monóxido de carbono, compuestos de azufre, compuestos de nitrógeno, e hidrocarburos sin quemar o parcialmente quemados. Además, algunos de estos contaminantes reaccionan entre sí o con sustancias presentes en la atmósfera para formar otros contaminantes con características tóxicas. La emisión de dichos contaminantes produce deterioro en la calidad del aire, por lo que es necesario mejorar la calidad de los combustibles. La normatividad ambiental es cada vez más restrictiva, se espera que a corto plazo las gasolinas que PEMEX expende no contengan más de 200 partes por millón de azufre. Cabe mencionar que en los Estados Unidos la especificación de los contenidos de azufre en gasolinas es de 150 ppm, además se anticipa un nuevo límite en los contenidos de azufre de 50 ppm (0.005% en peso) para el año 2005. De lo anterior se concluye que es necesario mejorar la tecnología existente para lograr la reducción de los contenidos de azufre en los combustibles y cumplir con las especificaciones ambientales.

El hidrot ratamiento (HT) es el proceso mediante el cual se pueden eliminar compuestos azufrados de las fracciones del petróleo. En este proceso son utilizados catalizadores de sulfuros metálicos Ni-Mo, Co-Mo o Ni-W soportados en alúmina. Cuando el hidrot ratamiento se lleva a cabo con el único propósito de eliminar el azufre se le llama

hidrodesulfuración (HDS). Uno de los catalizadores convencionales de hidrotratamiento es el NiW soportado en alúmina, sin embargo, no es suficientemente efectivo para eliminar los heteroátomos de azufre debido a la baja sulfuración de las fases oxidadas de tungsteno causada por la alta interacción entre las especies oxidadas de W con el soporte. El mejoramiento de los catalizadores de hidrodesulfuración se puede enfocar en el estudio de la fase activa, el promotor o el soporte. Respecto a la fase activa se ha aumentado la carga de tungsteno para mejorar su actividad catalítica pero el costo económico es bastante alto, también se han hecho diversos estudios sobre los soportes como es el uso de soportes mixtos o la incorporación de aditivos como el flúor y el fósforo.

Por otra parte, en estudios realizados a catalizadores de CoMo (J. Ramírez, P. Castillo, R. Cuevas, *Applied Catalysis A: General* Vol. 132 (1995) Págs. 317-334) soportados sobre alúmina modificada con boro se encontró una disminución en la interacción entre el soporte y la especie metálica; llevando así a una mejor reducibilidad de las especies de Mo. Si esta explicación es correcta, se esperaría un fenómeno similar para el caso del W y entonces el sistema NiW presentaría una notable mejoría causada por el mejor aprovechamiento del metal base. Por lo que en el presente trabajo se estudió el efecto que tiene el boro en la actividad de hidrodesulfuración de catalizadores NiWO₃/Al₂O₃ que se busca relacionar con las posibles interacciones metal base-soporte.

Para la realización de este estudio se prepararon una serie de catalizadores de WO₃ y NiWO₃ soportados en alúmina modificada con diferentes cargas de boro, dichos catalizadores fueron caracterizados por diversas técnicas como la Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa (DRS), la reducción a temperatura programada (TPR) y el estudio de

las propiedades texturales mediante el método BET. Los resultados obtenidos mediante la técnica BET indican que la adición de boro no tiene consecuencias negativas ya que tanto el área específica como la distribución del volumen de poros no presentaron variación significativa respecto al soporte sin modificar. Las caracterizaciones mediante el DRS y TPR indican la presencia de una mayor proporción de especies octaédricas de tungsteno y níquel, debido a la modificación del soporte, teniendo el máximo en el catalizador modificado con 2% de boro. Estas especies son deseables ya que son precursoras de la fase activa Ni-W-S. Mediante la técnica TPR se encontró que con la adición de boro las interacciones metal base-soporte disminuyen, por lo que los catalizadores modificados con boro presentaron una mayor reducibilidad de las especies oxidadas de tungsteno. La disminución de estas interacciones se atribuye a un aumento de las especies octaédricas de tungsteno. Finalmente se realizó un estudio de la actividad catalítica, para ello se empleó la reacción de Hidrodesulfuración del tiofeno, uno de los compuestos de azufre presentes en las fracciones del petróleo, este estudio confirma que la reducibilidad de las especies oxidadas de W aumenta con la adición de boro, propiciando una mejor activación del catalizador y por consecuencia una mayor conversión de tiofeno, teniendo la máxima conversión con el catalizador promovido con níquel y modificado con 2% en peso de boro.

Los resultados obtenidos mediante las diferentes técnicas, nos llevan a la conclusión de que la modificación del soporte alúmina con boro, induce la formación de especies superficiales de tungsteno en menor interacción con el soporte, dando como resultado una mejor activación del catalizador y por consecuencia una mayor eliminación de compuestos de azufre.

CAPITULO 2

INTRODUCCIÓN

2. INTRODUCCIÓN

La Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM) ha presenciado cambios substanciales en su entorno urbano, ambiental y económico desde fines de los años ochenta hasta nuestras fechas. La dinámica de los escenarios metropolitanos actuales incorpora nuevas variables en materia de vehículos, transporte público, combustibles y calidad del aire en el marco de un nuevo panorama económico. La calidad de los combustibles juega un papel fundamental en el volumen de contaminantes emitidos a la atmósfera. Las industrias y vehículos automotores que usan como combustible gasóleo industrial, diesel, gas natural, combustóleo, gas licuado de petróleo, gasolinas sin plomo o turbosina generan contaminantes, en los cuales se encuentran entre otros: partículas, monóxido de carbono, compuestos de azufre, compuestos de nitrógeno e hidrocarburos sin quemar o parcialmente quemados. Además, algunos de estos contaminantes reaccionan entre sí o con sustancias presentes en la atmósfera para formar otros contaminantes con características tóxicas.

La emisión de dichos contaminantes produce deterioro en la calidad del aire, por lo que es necesario mejorar la calidad de los combustibles. Las especificaciones sobre protección ambiental que deben reunir los combustibles tienen como objeto disminuir significativamente las alteraciones del ambiente, por lo que se han formulado normas que regulan la calidad de los combustibles producidos en la República Mexicana para disminuir los contaminantes generados por el uso de los mismos, en ellas se establecen las especificaciones sobre protección ambiental que deben reunir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se usan en fuentes fijas y móviles, por ejemplo, para los contenidos

de azufre se estipula un límite en la concentración de 500 ppm como máximo en las gasolinas PEMEX Magna y PEMEX Premium en zonas metropolitanas. En este sentido, se han logrado avances importantes en la lucha contra la contaminación atmosférica al producirse combustibles de alta calidad, comparables a los utilizados en países industrializados.

Petróleos Mexicanos y anteriormente PEMEX Refinación, desde 1986 han participado activamente con las Autoridades Ambientales Locales y Federales (Comisión Ambiental Metropolitana CAM, Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales SEMARNAT y el Instituto Nacional de Ecología INE), en las actividades relacionadas con el mejoramiento de la calidad de los combustibles tanto de servicio automotriz (gasolina y diesel) como industrial (Gasóleo Industrial y Diesel Industrial) que se consumen en la ZMVM.

Como resultado de estas acciones, a partir de 1990 se introdujo al mercado del Valle de México la gasolina Magna Sin, como una estrategia para la aplicación de estándares de emisiones más estrictos en los vehículos de reciente producción en el país, posteriormente en 1992 se establecieron en la gasolina sin plomo Magna Sin, valores máximos de compuestos foto reactivos (denominados así por ser precursores de la formación del ozono) y tóxicos a la salud (como es el caso del benceno). Es importante citar que México, en este año se coloca como el primer país a nivel mundial que establece restricciones en éstos componentes en las gasolinas metropolitanas.

A partir de octubre de 1996, PEMEX Refinación a solicitud de las Autoridades Ambientales Locales y Federales (INE, SEMARNAT y CAM), introdujo al Valle de México una nueva calidad de la gasolina sin plomo (a la que por cuestiones de registro de marca se cambió el nombre de Magna Sin por PEMEX Magna), éste nuevo producto presenta nuevos límites en su formulación en lo relativo a compuestos foto reactivos y tóxicos, así se fijó un valor de 25% de aromáticos, 10% de olefinas y 1% de benceno (todos expresados en volumen), un rango de 1 a 2% en peso de oxígeno y un límite máximo de contenido de azufre en peso de 0.05%.

Como parte del compromiso asumido por PEMEX Refinación de ofertar al país combustibles más amigables con el medio ambiente, en diciembre de 1996 se introduce al mercado de la ZMVM la gasolina PEMEX Premium con características similares a la PEMEX Magna, esto es, un contenido máximo en volumen de aromáticos, olefinas y benceno de 25%, 10% y 1% respectivamente, así como un límite máximo en peso de azufre de 0.05%.

En suma, las nuevas gasolinas sin plomo (PEMEX Magna y Premium) comercializadas en el Valle Metropolitano son productos de calidad equivalente a los comercializados en el Estado de California en los Estados Unidos, a excepción de su contenido de azufre, situación que coloca a nuestro país como el segundo país en el mundo con combustibles de éste nivel de cumplimiento ambiental. La comparación de las gasolinas convencionales y reformuladas mexicanas y estadounidenses se muestra a continuación.

Gasolina Convencional

| | PEMEX Magna ^{NR} resto del país | Estados Unidos (Colonial Pipeline) |
|-------------------------|---|---------------------------------------|
| Azufre (% peso) | 0.10 | 0.10 |
| Benceno (% vol. máx.) | 4.9 | 4.9 |
| Aromáticos (% vol.máx.) | 30 | 35 |

Gasolina Reformulada

| | PEMEX Premium ^{NR} ZMVM | PEMEX Magna ^{NR} ZMVM | Estados Unidos EPA '95 Modelo simple |
|-------------------------|--|--------------------------------------|--|
| Azufre (% peso) | 0.05 | 0.05 | 0.03 |
| Benceno (% vol. máx.) | 1.0 | 1.0 | 1.0 |
| Aromáticos (% vol.máx.) | 25 | 25 | 25 |

Fuente: PEMEX.

La normatividad ambiental será cada vez más estricta, por lo que se espera que a corto plazo las gasolinas que PEMEX expende no contengan más de 200 partes por millón de azufre. Cabe mencionar que actualmente en los Estados Unidos, la especificación de los contenidos de azufre en gasolinas es de 150 ppm y se anticipa un nuevo límite en los contenidos de azufre de 50 ppm (0.005% en peso) para el año 2005¹. *De lo anterior se concluye que es necesario mejorar la tecnología existente para lograr la reducción de los contenidos de azufre en los combustibles y cumplir con las especificaciones ambientales*

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Los principales combustibles que se venden en el mercado son el gas I.P., la gasolina, la turbosina, el diesel y el combustóleo, estos son elaborados a partir del fraccionamiento del petróleo, seguido de una limpieza de productos eliminando compuestos indeseables como son los compuestos de azufre².

Las características del crudo, así como la cantidad y calidad de productos que se desean obtener determinan los procesos que deben incorporarse en una refinería. La mayor parte de los productos obtenidos en el proceso de destilación primaria se someten a un *hidrotratamiento* para eliminar principalmente *azufre* y nitrógeno. Para la generación de gasolinas se incorporan procesos como la reformación catalítica, de tal forma que la mezcla resultante cumpla con las especificaciones establecidas. Los gasóleos de vacío se someten a la desintegración catalítica fluida para generar la mayor cantidad de destilados ligeros, principalmente gasolina. El residuo de vacío puede también someterse a hidrosintegración o a coquización para aumentar el rendimiento de destilados, o a procesos de hidrotratamiento o reducción de viscosidad para generar combustóleo.

El hidrotratamiento (HT) es el proceso mediante el cual se pueden eliminar compuestos azufrados de las fracciones del petróleo. En este proceso son utilizados catalizadores de sulfuros metálicos soportados en alúmina. La mayoría de los procesos químicos que participan en la industria de refinación del petróleo están basados en el uso de *catalizadores*, cuyo papel es el de permitir que ocurran reacciones que en condiciones normales no serían posibles, modificando la velocidad de las reacciones y mejorando la conversión de los reactivos, haciendo así que el rendimiento de los productos sea el deseado y permitiendo su aplicación industrial en condiciones económicamente atractivas.

La ciencia de la Catálisis, ha desarrollado diversos tipos de catalizadores, dividiéndose según el tipo de proceso en que se aplican en: Heterogéneos, cuando el catalizador y los reactivos se encuentran en diferente fase (sólido-gas, sólido-líquido, etc.) y en Homogéneos, si el catalizador y los reactivos se encuentran en la misma fase (líquido-líquido, gas-gas, etc.). Debido a la facilidad que presentan los catalizadores heterogéneos para separarse naturalmente de los productos de reacción, esta rama es la que preferentemente se aplica en la industria petrolera¹.

Una línea de investigación para la disminución del contenido de azufre en los combustibles es la de los catalizadores, ya que es preferible cambiar o modificar el catalizador utilizado en los reactores, que cambiar el equipo utilizado en la refinación del petróleo (reactores, torres de destilación, etc.), debido al costo que esto significa.

Uno de los catalizadores convencionales de hidrotratamiento es el tungsteno soportado en alúmina. Sin embargo, se ha determinado que este catalizador no es lo suficientemente efectivo para eliminar los heteroátomos de azufre debido a la baja sulfuración de las fases oxidadas de tungsteno causada por la alta interacción entre las especies oxidadas de W con el soporte. Para solucionar este problema se ha optado por el aumento de la carga de tungsteno; solución que también tiene un costo bastante alto.

Para optimizar los catalizadores de hidrotratamiento se pueden seguir tres líneas de investigación: el estudio de la fase activa, el estudio del promotor o el estudio del soporte. De esta manera se estudian nuevas fases activas como Ru, Pt o catalizadores trimetálicos

NiCoMo, también se han hecho diversos estudios sobre los soportes como es el uso de soportes mixtos y la incorporación de aditivos como el flúor, el fósforo y el boro. Dado que la modificación del soporte con boro es la línea de investigación del presente trabajo se profundizara más en ella.

En estudios realizados a catalizadores de CoMo soportados sobre alúmina modificada con boro* se encontró una disminución en la interacción entre el soporte y la especie metálica: llevando así a una mejor reducibilidad de las especies de Mo. Si esta explicación es correcta el fenómeno sería el mismo para los catalizadores de W y entonces el sistema NiW presentaría una notable mejoría causada por el aprovechamiento del metal base. Por lo tanto, en el presente trabajo se propone estudiar el efecto que tiene el boro en la actividad de hidrodesulfuración de catalizadores NiWO₃/Al₂O₃, que se busca relacionar con las posibles interacciones metal base-soporte.

* J. Ramirez, P. Castillo, R. Cuevas, Applied Catalysis A: General, Vol. 132 (1995) 317-334.

CAPITULO 3

ANTECEDENTES

3. ANTECEDENTES

3.1 El Hidrotratamiento.

El proceso de hidrotratamiento consta de una serie de reacciones para limpiar los cortes sucios de petróleo y liberar a las moléculas de hidrocarburos de los heteroátomos de S, N, O y algunos metales, este puede ser usado en los procesos intermedios para preparar las fracciones para procesos posteriores o bien en los productos finales para aumentar su pureza, el hidrotratamiento ha tomado cada vez más importancia debido a los severos requerimientos para reducir los contenidos de especies peligrosas en el medio ambiente.

El hidrotratamiento se puede dividir en dos ramas, la hidrorefinación y la hidroconversión, la primera se centra en la eliminación de heteroátomos de S, V y N de las fracciones del petróleo, la segunda incluye una transformación de los hidrocarburos constituyentes del crudo, como ejemplo tenemos a la hidrogenación, hidrocrackeo, desaromatización e isomerización. La eliminación de heteroátomos de S de las diferentes fracciones del petróleo por medio de la reacción de estos compuestos con hidrógeno en presencia de un catalizador se le llama hidrodesulfuración (HDS), si se trata de nitrógeno se le llama Hidrodenitrogenación (HDN), cuando se eliminan metales se le llama hidrodemetalización (HDM) entre otras. El hidrotratamiento puede aplicarse a todo tipo de fracción, actualmente tiende a utilizarse en varios tipos de gasóleos para cumplir con las restricciones legales, en la figura 3.1.1 se representa una instalación simplificada de hidrotratamiento.

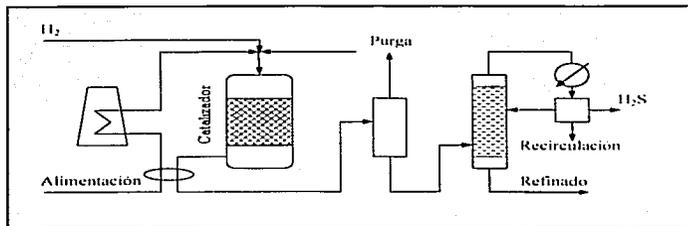


Figura 3.1.1 Esquema de una instalación de hidrotratamiento.

Las fracciones usuales que se separan del crudo se reseñan en la tabla 3.1.1 por orden de volatilidad decreciente, este esquema puede alterarse de acuerdo con la naturaleza del crudo.

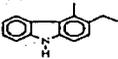
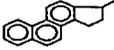
Tabla 3.1.1 Fracciones obtenidas en una refinería por orden de volatilidad y longitud de las cadenas

| | Producto | Intervalo temperatura ebullición | Longitud de la Cadena carbonada | Aplicaciones |
|-------------------|--|---|--|---|
| Fraciones ligeras | Gas de refinería (GLP) Gasolina directa Nafta pesada | <20°C <20°C 40-150°C 150-200°C | C ₁ -C ₂ C ₃ -C ₄ C ₅ -C ₉ C ₁₀ -C ₁₂ | Combustible para la refinería Calefacción domestica e industrial Carburante para automóviles Materia prima para productos químicos |
| Fraciones medias | Queroseno Gas-oil | 170-250°C 250-320°C | C ₁₁ -C ₁₇ C ₁₇ -C ₂₀ | Lámparas de alumbrado, carburante Para turborreactores Carburante para motores diesel Calefacción domestica |
| Fraciones pesadas | Fuel-oil ligero Fuel-oil pesado Asfáltos | 340-400°C 400-500°C >500°C | C ₂₀ -C ₃₄ >C ₃₄ | Combustible para locomotoras Materia prima (Ceras, Cremas, etc.) Pavimentación, techado Impermeabilización, abrasivos |

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

El azufre esta presente en las diferentes fracciones del petróleo formando una gran variedad de compuestos que van desde los mercaptanos hasta los asfaltenos que son los más complejos. Los compuestos con S de mayor peso molecular son los más difíciles de eliminar, como ejemplo tenemos al tiofeno y al dibenzotiofeno, en la tabla 3.1.2 podemos observar algunos de los compuestos que componen los diferentes cortes de petróleo¹.

Tabla 3.1.2 Heteroátomos y compuestos aromáticos presentes en el petróleo.

| Compuestos de azufre | | | |
|--|---|---|---|
| Tioles (mercaptanos) sulfuros y bisulfuros | R-SH | R-S-R' | R-S-S-R' |
| Tiofenos, benzotiofenos y dibenzotiofenos |  |  |  |
| Compuestos de Nitrógeno Piroles, indoles y Carbazoles |  |  |  |
| Piridina, Quinolinas y acridinas |  |  |  |
| Compuestos de Oxígeno Furano, ácidos carboxílicos y fenoles |  |  |  |
| Aromáticos Benceno, tetralina y bifénilos |  |  |  |
| Naftalenos y antraceno |  |  | |
| Fenantrenos y Pireno |  |  | |

TESIS C.U.M.
 FALLA DE ORIGEN

3.2 Catalizadores de hidrotratamiento.

Un catalizador de hidrotratamiento esta compuesto por tres especies: el soporte, un metal base y un promotor. Generalmente, se utilizan catalizadores de molibdeno o tungsteno (en fase sulfurada), además de un metal promotor, usualmente níquel o cobalto, todo esto disperso en un soporte, que la mayoría de las veces es alúmina, que por sus características texturales es el más adecuado.

Actualmente los catalizadores utilizados en el hidrotratamiento se diseñan para cumplir funciones específicas. Esta optimización esta relacionada con los parámetros de operación (temperatura, presión parcial del hidrógeno, relación hidrógeno/hidrocarburo) y la naturaleza de la alimentación. Los conceptos utilizados para realizar esas agrupaciones son: tamaño de partícula, tamaño de poros y actividad. La selección de tamaño de partícula se utiliza para minimizar la caída de presión y para mejorar la distribución del fluido a la entrada del reactor. En HDM el tamaño de poros es importante para el tiempo de vida del catalizador, pues la capacidad de almacenamiento de metales es una función directa del tamaño de poros. Sin duda, la propiedad más importante es la actividad del catalizador.

De esta manera, las características principales de los catalizadores son un volumen de poros grande, para atrapar cantidades grandes de depósitos metálicos. Adicionalmente, una estructura porosa adecuada, que permita la difusión de grandes moléculas como resinas y asfáltenos, debido a lo anterior la importancia de la estructura porosa de los soportes, ya que la estabilidad y actividad del catalizador no solo dependen de las propiedades de la fase activa sino también de las propiedades fisicoquímicas y texturales del soporte.

Para cada proceso ya sea de hidroconversión o de hidrorefinación se utilizan distintos catalizadores, ya que de acuerdo a sus características son los más apropiados, por ejemplo para la hidrodesulfuración de diesel se utiliza $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, para la producción de diesel de bajo contenido de aromáticos se utiliza $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en donde, además de la HDS el proceso que se lleva a cabo es la hidrogenación de aromáticos, para el hidrocrackeo de gasóleo se utilizan $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en donde los soportes de alúmina de estos catalizadores han sido modificados con SiO_2 llevando a un incremento de la vida del catalizador y una mejor conversión de gasóleo pesado a productos más ligeros como diesel y gasolina.

3.3 Soportes de catalizadores de hidrotratamiento.

Un soporte para catalizadores de hidrotratamiento debe cumplir con las siguientes características para obtener un mejor rendimiento en la actividad catalítica⁵.

- El soporte debe estabilizar los óxidos de los metales de los grupos VIB y VIII, con una alta dispersión y baja interacción entre el óxido y el soporte.
- Debe tener alta pureza.
- Debe tener una distribución de tamaño de poro y área adecuada.
- Debe tener estabilidad térmica, bajo condiciones de reacción.
- De bajo costo y que no interfiera la recuperación de metales.

La γ -alúmina presenta la mayoría de las características mencionadas anteriormente, ya que presenta alta área específica, estabilidad térmica para diversas reacciones catalíticas y es de bajo costo. Una propiedad de la alúmina es la facilidad para la regeneración de la

actividad catalítica después de su uso en condiciones de HT. Sin embargo, en el caso del catalizador WO_3/Al_2O_3 presenta algunas desventajas como es la presencia de una fuerte interacción entre el metal y el soporte, esto impide ciertas reacciones como la conversión del metal oxidado a la fase activa sulfurada.

Para mejorar los catalizadores de hidrotratamiento basados en tungsteno se propone como alternativa la modificación del soporte catalítico, que permita disminuir la interacción entre el metal base y el soporte, de lograrse lo anterior aumentaría la cantidad de metal base que participa en la fase activa. Lo anterior puede lograrse si se agrega algún aditivo, esto cambiaría la fuerza y la distribución de los sitios ácidos, así como las propiedades texturales del soporte (área superficial, volumen total de poros). A consecuencia de estos cambios también se inducen cambios en la dispersión de la fase activa y se alteraría la interacción metal-soporte.

3.4 Catalizadores WO_3/Al_2O_3 .

Se ha determinado que el tipo de especies oxidadas presentes en los catalizadores WO_3/Al_2O_3 dependen principalmente de la carga de tungsteno utilizada, la temperatura de calcinación y el grado de hidratación de las muestras. A bajas cargas de tungsteno (< 15% de WO_3), el W esta presente en la superficie de la alúmina como especies tetraédricas con alta interacción con el soporte, para altos contenidos de tungsteno (15% - 24% de WO_3)

valores cercanos a una monocapa, se presentan además de las especies tetraédricas, especies con una estructura polimérica basada en especies octaédricas de tungsteno. Una sugerencia para estas estructuras se muestra en la figura 3.4.1. Para contenidos mayores al 24% también se detecto la presencia de WO_3 cristalino⁶.

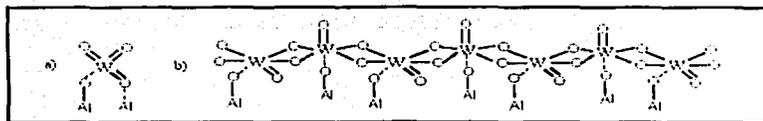


Figura 3.4.1 Representación esquemática de a) Especie monomérica en coordinación tetraédrica de WO_3 en la superficie de la alúmina; b) estructura polimérica en coordinación octaédrica.

El paso de las especies oxidadas de tungsteno (WO_3) a la fase activa WS_2 se llama sulfuración, en esta etapa se lleva a cabo una reacción de reducción-sulfuración, en donde las fases oxidadas de W reaccionan con una corriente gaseosa de hidrogeno y H_2S para obtener como productos WS_2 y agua. Para que se lleve a cabo esta reacción es necesario romper las interacciones que se presentan entre el soporte y las fases oxidadas de W y como se menciona líneas atrás, los catalizadores de tungsteno sobre alúmina tienen el problema de una fuerte interacción entre las especies oxidadas de tungsteno y el soporte lo que impide una adecuada sulfuración de las fases oxidadas de tungsteno para obtener la fase activa.

Una forma de medir las interacciones entre el catalizador WO_3 y el soporte, es mediante la reducibilidad de las especies oxidadas de tungsteno, esta característica es importante ya que nos permitirá saber el grado de interacción entre las especies oxidadas de tungsteno y el soporte modificado de nuestros catalizadores. Una manera de solucionar el

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

problema de las interacciones es aumentando la carga de tungsteno. Si bien la primera monocapa no se sulfura adecuadamente, las capas subsecuentes sí; sin embargo, esta solución es, económicamente hablando, muy costosa. Otra forma de solucionar este problema es mediante la adición de algunos promotores como son el fósforo y el fluor o mediante la modificación de soporte.

Uno de los promotores que ya se han estudiado es el fósforo. J. Cruz y Col.⁷ probaron el efecto del pH de la solución de impregnación. La magnitud de promoción del fósforo es ligeramente dependiente del pH de la solución de impregnación, a pH's ácidos la reacción de HDS mostró un incremento ya que la adición de fósforo modifica la distribución de los sitios activos favoreciendo la HDS y a pH's ácidos también se favorece la formación de politungstanatos.

Otros estudios han revelado que utilizando como promotor al fluor⁸ se promueve la formación de politungstanatos los cuales tienen una mayor sulfurabilidad comparada con la del tipo monomérico provocando así una mayor actividad de HDS del catalizador, sin embargo, el fluor causa también un efecto negativo ya que disminuye la dispersión de las especies activas del catalizador. Según los datos obtenidos en este estudio, la actividad del catalizador fue mejorada con la adición de fluor en cantidades pequeñas pero disminuyó cuando los contenidos de fluor fueron altos. En otros estudios se encontró que en catalizadores CoMo soportados en alúmina modificada con boro existe una disminución en la interacción Metal-Soporte. Dado que en el presente trabajo se estudian los efectos de la modificación del soporte con boro, se hablara a continuación de algunos estudios realizados sobre los efectos del boro en la alúmina y en los catalizadores de hidrotratamiento.

3.5 Alúminas modificadas con Boro.

Con respecto a la interacción entre el boro y el soporte alúmina, se ha sugerido que el ácido bórico reacciona con la alúmina para formar centros ácidos fuertes y se ha identificado la formación de enlaces tipo Al-O-B-O-Al sobre la alúmina. La alúmina borada es usualmente preparada por impregnación de alúmina con ácido bórico seguido por una calcinación⁹.

El aumento de acidez se ha aprovechado en reacciones que requieren dicho tipo de sitios, por ejemplo, la alúmina borada fue utilizada como fase activa en la reacción de conversión de la oxima ciclohexanona a caprolactama (Reestructuración de Beckmann) soportada en alúmina. En los catalizadores utilizados se encontró que un aumento en la acidez, causado por la adición de B_2O_3 , beneficia a la selectividad hacia la caprolactama que es el producto de interés. Adicionalmente, se encontró que a altos contenidos de Boro se encuentran cristales de B_2O_3 en el soporte. También se encontró un decremento en el área por el bloqueo de los poros y que la alúmina como catalizador para la reestructuración de Beckmann fue pobre, sin embargo, se pudo mejorar al impregnar su superficie con boro, tanto en actividad como en la selectividad hacia la caprolactama. Por sus características ácidas la alúmina borada también es usada en reacciones como la oxidación selectiva de etano, la isomerización del xileno, etc.¹⁰.

3.6 La alúmina borada como soporte de catalizadores para Hidrotratamiento.

Desde hace algunos años se ha estudiado a la alúmina modificada con boro como soporte de catalizadores de conversión de hidrocarburos. Se ha mostrado que estos soportes para catalizadores son más activos que los soportes de alúmina pura en la hidrodesulfuración, esto lo veremos a continuación.

En estudios sobre la HDS de tiofeno sobre catalizadores de CoMo/Alúmina-borada¹¹, se encontró una relación entre la acidez del catalizador y su actividad de HDS, sugiriendo que el efecto benéfico del boro resulta de un incremento en su acidez superficial y la dispersión del metal. El aumento en la actividad catalítica es explicado por la inclusión del boro en huecos tetraédricos* de la alúmina lo que promueve que los átomos de cobalto presenten coordinación octaédrica. Estos átomos de Co son considerados como precursores de la fase activa CoMoS en el catalizador CoMo.

En otros estudios de catalizadores CoMo y NiMo¹² soportados sobre alúmina borada, se encontró que al agregar boro al soporte, el catalizador es más activo en el hidrotratamiento de gas-oil, esta alta actividad fue explicada porque la alta dispersión del boro en la superficie del soporte, aumentando la dispersión de la fase activa sulfurada y la cantidad de los sitios activos. La actividad de hidrotratamiento en los catalizadores CoMo y NiMo es una función del contenido de boro. En este estudio se determinó que el contenido óptimo de Boro está alrededor del 4%.

*La concentración de esta forma del boro en la alúmina es una función de la estequiometría y la temperatura de calcinación.

J. Ramírez y col. realizaron un estudio de los efectos del boro en la actividad de hidrotratamiento de catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ¹³. Este estudio reveló que la actividad aumento debido al incremento simultaneo de especies de Mo reducibles y especies de cobalto octaédricas. Como resultado de la redistribución de las especies catalíticas en su estado oxidado y los cambios en la dispersión inducidos por la incorporación de boro, que puede influir en la fase activa, se encontró un máximo en la actividad del catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}(x)$ en la reacción de HDS de tiofeno con una carga de boro de 0.8% en peso. Los cambios observados en la actividad catalítica coinciden con los cambios en la reducibilidad de las especies oxidadas que se reducen a temperaturas intermedias, sugiriendo que este tipo de especies están relacionadas con la formación de fases, mas activas en su estado sulfurado.

La explicación de estos fenómenos ha sido proporcionada por Stranick¹⁴, quien propuso que la adición de boro lleva a un decremento en la proporción de especies Co^{2+} tetraédricas en el catalizador; considerando que el boro ocupa vacantes en sitios tetraédricos en la alúmina, dejando una fracción mayor de sitios octaédricos para ser ocupados por los iones Co^{2+} a pesar de su fuerte preferencia por ocupar sitios tetraédricos. Las especies tetraédricas de boro presentes en la superficie de la alúmina se muestran en la figura 3.6.1a, en la literatura¹⁵, sin embargo se reporta que a contenidos altos de boro las especies que se presentan son del tipo polimérico (figura 3.6.1b), estas especies además de inhibir el efecto de promoción de especies octaédricas, ocupan un mayor volumen en el catalizador disminuyendo considerablemente el área específica y el volumen total de poros, por lo que a contenidos altos de boro la actividad catalítica disminuye.

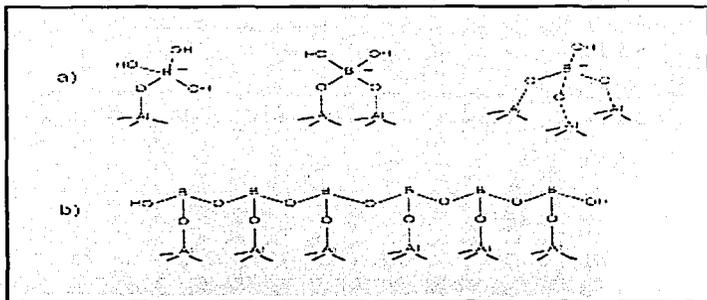


Figura 3.6.1 Estructura esquemática de las especies de boro en la superficie de alúmina.

Por lo anterior se concluye que el efecto del boro es aumentar la acidez del catalizador, *disminuir la interacción entre el metal Mo y el soporte alúmina* y ayudar a la formación de la fase activa CoMoS (a contenidos bajos de boro), llevando a un aumento en la reducibilidad de las especies metálicas y así tener una mayor actividad de hidrodesulfuración.

Hasta este momento la revisión bibliográfica arroja dos resultados importantes:

1. Los catalizadores de WO_3 soportados sobre alúmina presentan una fuerte interacción entre el metal base y el catalizador, impidiendo una adecuada sulfuración y disminuyendo la cantidad de fase activa WS_2 , causando una baja actividad de HDS y

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2. Sabemos que el efecto que tiene boro como modificador en el soporte Al_2O_3 en catalizadores de hidrotratamiento de Mo, CoMo y NiMo es disminuir la interacción entre la alúmina y el metal base en los casos estudiados, originando así un incremento de la fase activa de estos catalizadores, como resultado de lo anterior, se presenta un aumento en la actividad catalítica.

Es hasta cierto punto sorprendente que no se encuentren estudios reportados sobre el efecto de la modificación de alúmina con Boro en catalizadores donde el metal base es el tungsteno. Esto nos motiva a hacer un estudio en catalizadores WO_3 soportados en alúmina modificada con Boro, buscando disminuir la interacción metal base-soporte.

3.7 Hipótesis

De acuerdo a lo anterior nuestra hipótesis de trabajo es que: al agregar boro al soporte Al_2O_3 disminuya la interacción entre el soporte y las fases oxidadas de tungsteno. Esto causaría que la cantidad de metal base que participe en la fase activa sea mayor. Si esto es cierto, también llevara a un aumento en la actividad de hidrodesulfuración y por ende una mayor eliminación de compuestos azufrados.

3.8 Objetivo

El objetivo de la presente Tesis es determinar el efecto que tiene el boro en la interacción metal-soporte de catalizadores WO_3/Al_2O_3 y $NiWO_3/Al_2O_3$ así como en su actividad de hidrodesulfuración. Para el desarrollo de la investigación se realizó la modificación del soporte alúmina (capatal B) con diferentes cargas de boro (0.0, 0.5, 1.0 y 2.0% en peso), se hizo la síntesis de los catalizadores así como la caracterización y estudio de la actividad catalítica de catalizadores WO_3 y $NiWO_3$ soportados sobre alúmina borada.

En este trabajo es importante valorar la interacción entre el metal y soporte, para ello se utilizarán diversas técnicas de caracterización las cuales nos darán información sobre la dispersión, la coordinación de los metales y la reducibilidad de los catalizadores; estas son el método BET, la reflectancia difusa y el TPR. En específico, el TPR sirve para observar el grado de reducibilidad de las fases oxidadas de los metales en el soporte, El DRS para observar la coordinación de los metales Ni y W en el catalizador, para los soportes y catalizadores se realizó la medición de las propiedades texturales; para lo cual se evaluaron el área superficial y el volumen total de poros mediante la técnica BET. Finalmente, para evaluar la actividad catalítica se realizó la reacción de HDS de tiofeno, pues como ya se menciona, es uno de los compuestos presentes en el petróleo.

CAPITULO 4

DESARROLLO EXPERIMENTAL

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

A continuación se explicarán la síntesis de soportes y catalizadores. También se presentara una breve explicación del uso y procedimiento para cada una de las técnicas usadas en la caracterización y finalmente se explicara la forma en que se realizo el estudio de la actividad catalítica.

4.1 Preparación de los catalizadores

Se prepararon 12 catalizadores de tungsteno (WO_3) y 12 catalizadores de tungsteno promovidos con níquel ($NiWO_3$) con diferente carga de tungsteno ($1/4$, $1/2$ y 1 monocapa teórica de tungsteno) depositados sobre soportes de alúmina modificada con diferentes cargas de boro. A continuación se describe la secuencia experimental utilizada en la preparación de los catalizadores.

Secuencia Experimental

a) Preparación del soporte.

1. Calcinación del soporte Alúmina (Capatal B) para su limpieza a $500^\circ C$ durante 4 horas.

2. Impregnación con ácido bórico (H_2BO_3) en solución de metanol. Los cálculos efectuados para determinar la cantidad de ácido bórico en la solución de metanol para obtener las diferentes cargas de boro en el catalizador se muestran en el apéndice A.
3. Maduración por dos horas.
4. Secado a $100^\circ C$ durante 24 horas.
5. Calcinación a $500^\circ C$ durante 4 horas.

b) Impregnación de tungsteno.

1. El soporte ya modificado es impregnado usando una solución de Metatungstato de Amonio $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{41}.aq.$ (RA, Fluka) Se prepararon tres soluciones de Metatungstato de Amonio con la concentración necesaria para obtener 1 monocapa teórica, $\frac{1}{2}$ de monocapa teórica y $\frac{1}{4}$ de monocapa teórica, respectivamente. Los cálculos se muestran en el apéndice A.
2. El catalizador se deja reposar durante dos horas (Maduración).
3. Secado a $100^\circ C$ durante 24 horas.
4. Calcinación a $500^\circ C$ durante 4 horas.

Los catalizadores de tungsteno promovidos con níquel ($NiWO_3$) se prepararon a partir de los catalizadores tungsteno (WO_3). Se toma una cantidad suficiente de catalizador de tungsteno (WO_3) para realizar la medición de la actividad catalítica y las caracterizaciones correspondientes, el resto es promovido con níquel como se describe a continuación:

c) Impregnación de Níquel (Ni)

1. El catalizador de tungsteno se impregna con níquel usando como sal impregnante el nitrato de níquel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (RA Merek). Los cálculos se muestran en el apéndice A.
2. Dos horas de maduración.
3. Secado a 100°C por 24 horas.
4. Calcinación final durante 4 horas a 500°C .

En la tabla 4.1.1 se muestran los soportes y catalizadores preparados así como el contenido de cada componente. La nomenclatura utilizada para nombrar a los soportes y catalizadores es la siguiente: AB(X) para los soportes de alúmina modificados con boro, W(M)/AB(X) para los catalizadores de tungsteno soportados en alúmina borada y NiW(M)/AB(X) para los catalizadores de tungsteno promovidos con níquel soportados en alúmina borada, siendo M la monocapa teórica de tungsteno y X el porcentaje en peso de boro.

Tabla 4.1.1 Soportes y catalizadores preparados.

| Muestra | % Boro | átomos de W / nm ² | Ni / (Ni + W) |
|--------------------|--------|-------------------------------|---------------|
| AB (0.0) | 0.0 | | |
| AB (0.5) | 0.5 | | |
| AB (1.0) | 1.0 | | |
| AB (2.0) | 2.0 | | |
| W (1) / AB (0.0) | 0.0 | 2.8 | |
| W (1) / AB (0.5) | 0.5 | 2.8 | |
| W (1) / AB (1.0) | 1.0 | 2.8 | |
| W (1) / AB (2.0) | 2.0 | 2.8 | |
| W (½) / AB (0.0) | 0.0 | 1.4 | |
| W (½) / AB (0.5) | 0.5 | 1.4 | |
| W (½) / AB (1.0) | 1.0 | 1.4 | |
| W (½) / AB (2.0) | 2.0 | 1.4 | |
| W (¼) / AB (0.0) | 0.0 | 0.7 | |
| W (¼) / AB (0.5) | 0.5 | 0.7 | |
| W (¼) / AB (1.0) | 1.0 | 0.7 | |
| W (¼) / AB (2.0) | 2.0 | 0.7 | |
| NiW (1) / AB (0.0) | 0.0 | 2.8 | 0.30 |
| NiW (1) / AB (0.5) | 0.5 | 2.8 | 0.30 |
| NiW (1) / AB (1.0) | 1.0 | 2.8 | 0.30 |
| NiW (1) / AB (2.0) | 2.0 | 2.8 | 0.30 |
| NiW (½) / AB (0.0) | 0.0 | 1.4 | 0.30 |
| NiW (½) / AB (0.5) | 0.5 | 1.4 | 0.30 |
| NiW (½) / AB (1.0) | 1.0 | 1.4 | 0.30 |
| NiW (½) / AB (2.0) | 2.0 | 1.4 | 0.30 |
| NiW (¼) / AB (0.0) | 0.0 | 0.7 | 0.30 |
| NiW (¼) / AB (0.5) | 0.5 | 0.7 | 0.30 |
| NiW (¼) / AB (1.0) | 1.0 | 0.7 | 0.30 |
| NiW (¼) / AB (2.0) | 2.0 | 0.7 | 0.30 |

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4.2 Caracterización de soportes y catalizadores.

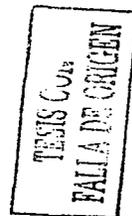
Área Específica.

Dicha área se determinó utilizando el método BET que se basa en la adsorción física de N_2 en la superficie sólida del catalizador o soporte. La cantidad de nitrógeno gaseoso adsorbido es evaluada en el equilibrio al punto normal de ebullición ($-198.5^\circ C$) en un intervalo de presiones inferiores a 1 atm para favorecer la condensación en varias capas consecutivas de moléculas sobre la superficie del sólido. Bajo estas condiciones es posible establecer el área superficial mediante la cuantificación de la cantidad adsorbida correspondiente a una capa monomolecular.

El equipo usado fue un Micromeritics ASAP 2000 (Accelerated Surface Area and Porosity System). Dicho equipo presenta los resultados del área específica, el volumen total de poros y la distribución de los mismos. Mediante esta técnica se estudio el efecto que tiene en las propiedades texturales de los mismos el agregar boro al soporte alúmina, ya que en estudios anteriores sobre modificaciones del soporte se detecta una disminución en el área específica. En el presente trabajo, también se estudio el efecto de la carga de tungsteno en los catalizadores soportados en alúmina borada y finalmente, también se estudian las propiedades texturales del catalizador final; ya que se desea saber el efecto que causa el metal base y el promotor en el área específica y el volumen total de poros así como la distribución del volumen de poros. En la tabla 4.2.1 se muestran los catalizadores estudiados.

Tabla 4.2.1 Muestras estudiadas (Propiedades texturales).

| <i>Efecto</i> | <i>Muestras</i> |
|-------------------------------------|--------------------|
| Efecto boro en el Soporte Al_2O_3 | AB (0.0) |
| | AB (0.5) |
| | AB (1.0) |
| | AB (2.0) |
| Efecto W y Ni en AB (0.0) | AB (0.0) |
| | W (1) / AB (0.0) |
| | NiW (1) / AB (0.0) |
| | AB (2.0) |
| Efecto W y Ni en AB (2.0) | W (1) / AB (2.0) |
| | NiW (1) / AB (2.0) |
| | AB (0.0) |
| | W (1/2) / AB (0.0) |
| Efecto W(M) en AB (0.0) | W (1/2) / AB (0.0) |
| | W (1/2) / AB (0.0) |
| | W (1.0) / AB (0.0) |
| | W (1.0) / AB (0.0) |



Reducción a temperatura Programada (TPR).

En el campo de la catálisis heterogénea, el análisis térmico se usa como una herramienta para investigar cambios en la reactividad de la superficie, como un resultado de las variaciones en la composición, método de preparación o tratamiento preliminar. En específico, el TPR consiste en monitorear el consumo de hidrogeno por el catalizador, por medio de un análisis continuo de la fase gaseosa. Se acostumbra utilizar un programa de calentamiento de temperatura lineal. El termograma resultante nos permite obtener información acerca del número de especies reducibles, en que cantidad están presentes en el catalizador y a que temperatura se reducen, y así evaluar la reducibilidad de las diferentes especies.

En un catalizador pueden identificarse diversas especies unidas al soporte. Como ya se indicó, para poder activar una especie oxidada se debe llevar a cabo una reacción de sulfuración-reducción. Pero antes de dicha activación se deben romper las interacciones fase oxidada-metal. En una reducción pura, también es requisito romper las interacciones mencionadas. Ahora bien, para romper cualquier interacción se requiere energía. En el TPR la energía para la ruptura de las interacciones proviene de la temperatura. Cuando el enlace se rompe a una menor temperatura (y observamos la reducción de cierta especie) quiere decir, por lo tanto, que la interacción es débil. Por el contrario, si la reducción se presenta a altas temperaturas las interacciones son muy fuertes.

La técnica TPR solo necesita una muestra de catalizador oxidada y lo suficientemente limpia, para su consiguiente reducción se le hace pasar un flujo de H_2/Ar sobre su superficie. Paralelamente la temperatura del medio se incrementa de manera controlada. Por último se obtiene un consumo de H_2 en función del aumento de la temperatura, en la figura 4.2.1 se muestran los pasos involucrados en la técnica TPR.

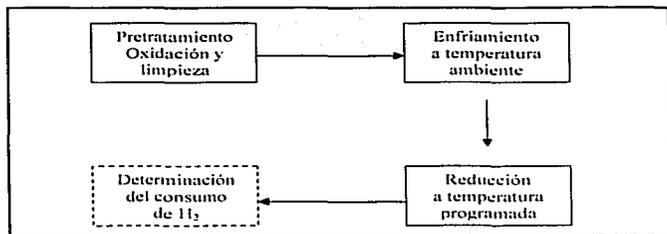


Figura 4.2.1 Diagrama de bloques de la técnica TPR.

TEXIS.COM
FALLA DE ORIGEN

La reducción a temperatura programada (TPR) fue realizada en un sistema de caracterización automatizado ISRI RIG-100, equipado con una celda de conductividad térmica. El pretratamiento de las muestras (0.125 g) consistió en una calcinación in situ a 500°C bajo un flujo de aire. Las muestras se enfriaron en una corriente de argón. El paso de la reducción fue realizada con una mezcla de Ar/H₂, con una rapidez de calentamiento de 10 °C por minuto. Después de alcanzar los 1000°C la muestra se mantuvo a esta temperatura hasta que la señal regresó a la línea base. En la tabla 4.2.2 se muestran los catalizadores analizados mediante esta técnica.

Tabla 4.2.2 TPR realizados.

| <i>Muestra</i> |
|------------------|
| W(1) /AB (0.0) |
| W(1) /AB (2.0) |
| NiW(1) /AB (0.0) |
| NiW(1) /AB (0.5) |
| NiW(1) /AB (1.0) |
| NiW(1) /AB (2.0) |

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Espectroscopia de UV-Visible de Reflectancia Difusa (DRS)

Por medio de la espectroscopia de UV-Visible de Reflectancia Difusa (Diffuse Reflectance Spectroscopy, DRS UV-Vis por sus siglas en inglés), se pretende obtener información sobre el tipo especies de óxido de tungsteno y níquel presentes en los distintos catalizadores. Esta técnica mide la señal óptica resultado del espectro de luz UV dispersado por una muestra de catalizador. Las frecuencias de adsorción son características de ciertos arreglos moleculares, en este método la luz emitida desde la muestra lleva información de las especies absorbentes.

El procedimiento para tomar el espectro de reflexión óptica es el siguiente: primeramente, se tomó el espectro de referencia (sulfato de bario) para generar la línea base, luego se llenó el portamuestras con los catalizadores, en su forma oxidada, registrándose su espectro a temperatura ambiente. Se usó un espectrómetro Varian modelo Cary 500 UV-VIS-NIR para hacer el análisis en el rango de 180 a 800 nm. En la siguiente tabla se muestran los catalizadores estudiados.

Tabla 4.2.3 DRS realizados.

| | |
|--|--|
| W (1) / Δ B (0.0) | NiW (1) / Δ B (0.0) |
| W (1) / Δ B (2.0) | NiW (1) / Δ B (2.0) |
| W ($\frac{1}{2}$) / Δ B (0.0) | NiW ($\frac{1}{2}$) / Δ B (0.0) |
| W ($\frac{1}{2}$) / Δ B (2.0) | NiW ($\frac{1}{2}$) / Δ B (2.0) |
| W ($\frac{1}{4}$) / Δ B (0.0) | NiW ($\frac{1}{4}$) / Δ B (0.0) |
| W ($\frac{1}{4}$) / Δ B (2.0) | NiW ($\frac{1}{4}$) / Δ B (2.0) |

4.3 Actividad Catalítica

La reacción utilizada para determinar la actividad catalítica es la hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno, uno de los heteroátomos presentes en las fracciones del petróleo y difícil de eliminar. La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



En la figura 4.3.1 podemos observar el equipo utilizado para realizar la hidrodesulfuración de tiofeno, a continuación se describen cada una de sus partes:

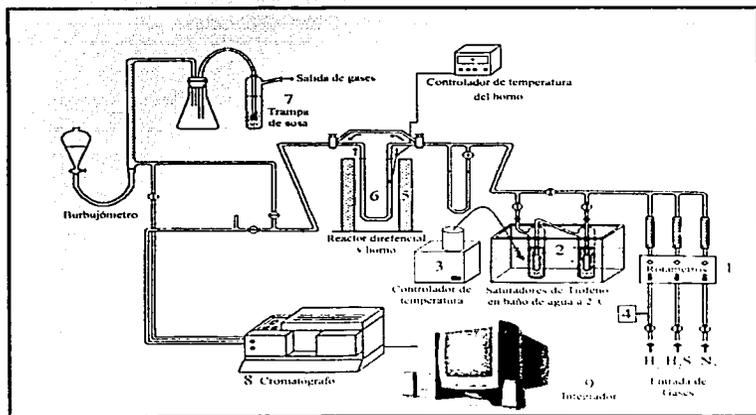


Figura 4.3.1 Equipo utilizado para la reacción de HDS de Tiofeno.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

(1). *Rotámetros.* Sistema compuesto por tres rotámetros Gilmont. Los gases que se emplean son: la mezcla H_2/H_2S para la sulfuración, H_2 para la reacción y N_2 para la limpieza y calentamiento del equipo.

(2). *Saturadores de Tiofeno.* Consta de dos burbujeadores en serie inmersos en un baño de agua a temperatura constante, con el fin de que el H_2 que pase por ellos los abandone saturado de tiofeno a la temperatura del baño de agua ($2^\circ C$).

(3). *Controlador de temperatura.* Mantiene el baño de agua de los saturadores a $2^\circ C$. Está constituido por un sistema de enfriamiento, un sistema de agitación y un sistema de calentamiento.

(4). *Controlador de flujo de H_2 .* Se utiliza para mantener el flujo de hidrógeno constante durante el tiempo de reacción. Es un controlador de flujo másico marca LINDE FM4575.

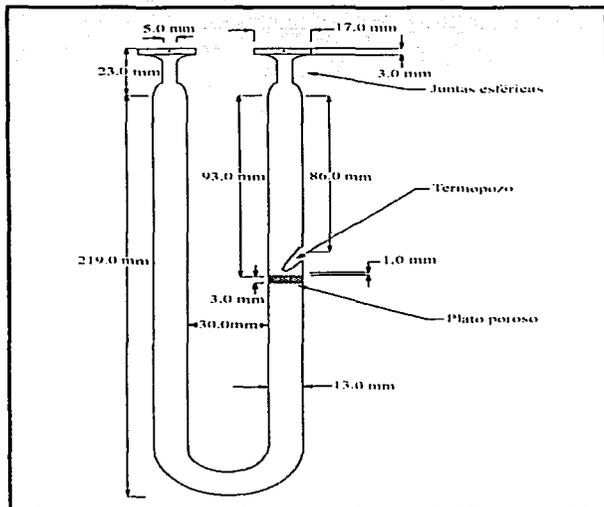
(5). *Horno.* Constituido por un cilindro aislado con cerámica, que a su vez está conectado a un controlador de temperatura *DIP* modelo 4400 marca *West*. El horno sube y baja por medio de un elevador mecánico.

(6). *Reactor.* El reactor es un tubo de vidrio en forma de "U" con un plato poroso en donde se deposita el catalizador. En el se encuentra un termopozo, localizado a 0.1 mm arriba del plato poroso, por lo cual siempre esta en contacto con el lecho catalítico. Las dimensiones del reactor se muestran en la figura 4.3.2. Por la forma de operación, el reactor se puede considerar como un reactor integral.

(7). *Trampa de sosa.* Antes de abandonar el equipo y salir a la atmósfera se hace pasar el gas por un baño de sosa que elimina el ácido sulfhídrico de la corriente de salida.

(8). *Cromatógrafo*. Se utiliza un cromatógrafo de gases con columna capilar Hewlett Packard 5890 Series II para el análisis de la corriente de salida del reactor. La columna utilizada fue la ULTRA 1 de HP de 50 m.

(9). *Integrador*. Se utilizó el programa de integración HP Chemstation versión A.03.21 en una computadora vector HP, para determinar las concentraciones de salida los componentes.

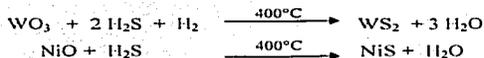


TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 4.3.2 Reactor integral empleado en el equipo de HDS.

Activación del catalizador.

Los catalizadores preparados se someten a una activación "in situ" para formar al sulfuro metálico antes de realizar la HDS de tiofeno. En dicha activación el tungsteno pasa de su estado oxidado WO_3 a la fase activa WS_2 . Para los catalizadores promovidos, el níquel presente como NiO también es sulfurado. Las reacciones se muestran a continuación:



La técnica empleada para realizar la activación del catalizador es la siguiente:

- a) Carga del reactor
 1. Pesarse la cantidad de catalizador a utilizar (0.2 g)
 2. Colocar el catalizador sobre el plato poroso del reactor.
- b) Purga y Calentamiento del reactor
 1. Pasar una corriente de nitrógeno N_2 .
 2. Iniciar el calentamiento hasta $400^\circ C$.
- c) Sulfuración.
 1. Una vez que se han alcanzado los $400^\circ C$ se cambia el flujo de N_2 por una corriente de H_2S con un flujo de 20 ml/min durante 4 horas. En esta etapa se lleva a cabo la reacción de activación, esta etapa es importante ya que es donde las interacciones metal-soporte se hacen presentes dificultando la activación de los catalizadores.

Reacción de hidrosulfuración de tiofeno.

A continuación se describe la técnica empleada en la reacción de HDS de tiofeno:

1. Una vez terminada la activación del catalizador se enfría el reactor a 360°C y se hace pasar una corriente de 20 ml/min de H₂ por los saturadores de tiofeno (los cuales están inmersos en un baño de agua a 2°C) para garantizar una alimentación molar 3.5% (V/V) constante en el reactor.
2. El paso siguiente a la sulfuración fue la desactivación del catalizador. Esta etapa es necesaria para garantizar que la actividad de los sitios sea medida en condiciones estables ya que, se ha observado con anterioridad que, aún manteniendo la reacción a temperatura constante, la conversión inicial de reactivos disminuye significativamente. La desactivación inicial se realizó a 360 °C con un flujo de 20 ml/min de hidrógeno saturado con tiofeno, colectando muestras cada 30 min. La desactivación inicial del catalizador termina cuando se observa que la conversión del tiofeno es constante.
3. A partir de ese momento, se modifica la temperatura de reacción a 220°C para posteriormente ir aumentando dicha temperatura 20 °C cada vez hasta 300°C. En cada temperatura se realizan análisis cromatográficos y la temperatura se aumenta cuando la conversión es constante por lo menos por un periodo de dos horas. Con el cambio de temperatura, cambia la rapidez de reacción. Los valores de la rapidez de

reacción obtenidos servirán para calcular la energía de activación de los catalizadores. Durante este periodo el cromatógrafo analiza los productos de reacción cada 30 minutos.

4. Finalmente se aumenta la temperatura a 360°C la cual se mantiene constante durante 4 horas. Para comprobar que no existió una desactivación posterior y el catalizador se evaluó en condiciones estables.
5. Terminada la reacción se abrió el flujo de nitrógeno para enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente y dar por terminada la corrida.

CAPITULO 5

ANÁLISIS DE RESULTADOS

5. ANÁLISIS DE RESULTADOS

5.1 Área Específica.

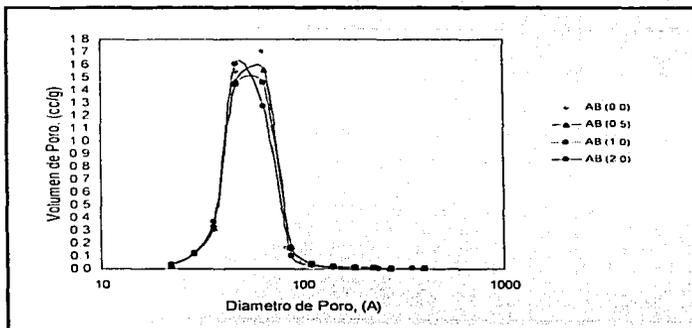
En la tabla 5.1.1 se presentan los resultados de las propiedades texturales del soporte alúmina al adicionarle diferentes cargas de boro. Los cambios que se presentan se encuentran dentro del error experimental del equipo utilizado para las mediciones, por lo que la adición de boro no afecta demasiado el área específica y el volumen total de poros de los soportes.

Tabla 5.1.1 Efecto del boro en las propiedades texturales del soporte Al_2O_3 .

| <i>Carga de boro</i> | <i>Área Específica (m²/g)</i> | <i>Volumen Total de Poro (cm³/g)</i> |
|----------------------|--|---|
| 0% | 247 | 0.48 |
| 0.50% | 251 | 0.50 |
| 1% | 248 | 0.48 |
| 2% | 247 | 0.47 |

La efectividad de la superficie interna para reacciones catalíticas no depende solo de la cantidad de espacios vacíos sino también depende del tamaño de estos, es por eso que se desea conocer la distribución del tamaño de poros en un catalizador. En cuanto a la distribución del volumen de poros de los soportes modificados con boro, podemos apreciar en la gráfica 5.1.1 que para los cuatro soportes se observa una distribución monomodal (la mayoría de los poros son de un mismo tamaño).

TESIS CON
 PALLA DE ORIGEN



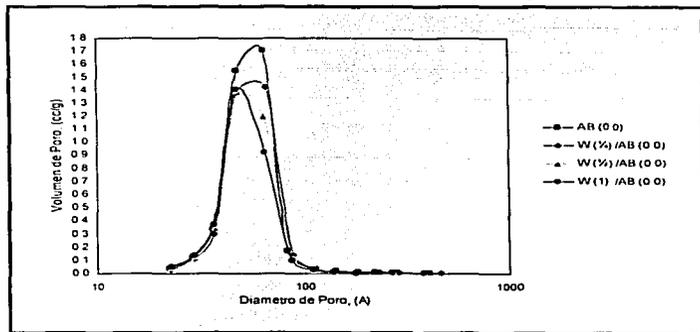
Gráfica 5.1.1 Distribución de volumen de poros de Al_2O_3 modificada con diferentes cargas de boro.

En la tabla 5.1.2 se presentan las propiedades texturales del catalizador en función de la carga de tungsteno. Al agregar diferentes cargas de tungsteno observamos que para una carga de $\frac{1}{4}$ de monocapa teórica disminuye el área y el volumen de poros, esta disminución es mayor conforme se aumenta la carga de tungsteno, ya que las moléculas de los óxidos de tungsteno que van ocupando los poros se van incrementando.

Tabla 5.1.2 Efecto de la carga de W en las propiedades texturales del catalizador.

| <i>Monocapa Teórica de W</i> | <i>Área Superficial (m²/g)</i> | <i>Volumen Total de Poro (cm³/g)</i> |
|------------------------------|---|---|
| 0 | 247 | 0.48 |
| $\frac{1}{4}$ | 236 | 0.47 |
| $\frac{1}{2}$ | 228 | 0.42 |
| 1 | 221 | 0.39 |

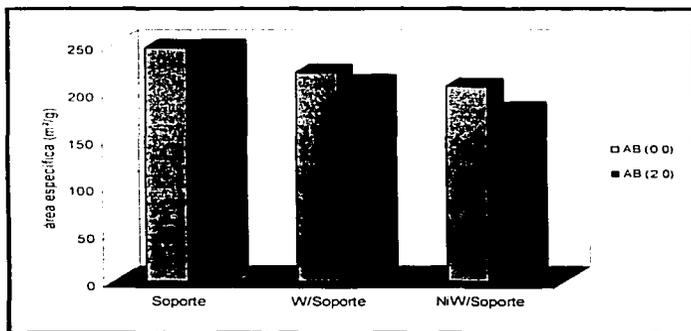
La distribución del volumen de poros de los catalizadores con diferente carga de tungsteno presentan una distribución monomodal, en la grafica 5.1.2 podemos observar estos resultados, donde predominan los poros de 30 a 50 Å. Como cabría esperar, con la adición de cantidades sucesivamente mayores de W, se observa un decremento en el volumen de poros. Se ha determinado en la literatura^{16, 17, 18} que con las condiciones de preparación (temperatura de calcinación y una alta carga de tungsteno) utilizadas, se generan especies del tipo $Al_2(WO_4)_3$ especies que son bastante voluminosas.



Gráfica 5.1.2 Distribución de volumen de poros de Catalizadores con diferente carga de W.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Al hacer la impregnación con tungsteno y níquel se aprecia un descenso tanto en el área específica como en el volumen de poros, este efecto es causado por la obstrucción de algunos poros durante la impregnación por el Níquel y el Tungsteno, el efecto fue menor en los catalizadores soportados en alúmina sin borrar, sin embargo también se observó la misma tendencia, en la grafica 5.1.3 podemos observar los resultados.



Grafica 5.1.3 Efecto que tiene en el área específica la impregnación de W y Ni soportados en Alúmina con 0 y 2 % de boro.

En las graficas 5.1.4 y 5.1.5 podemos observar la distribución del tamaño de poros de los catalizadores WO_3 y $NiWO_3$ soportados en alúmina borada con 0 y 2 % en peso de boro. En ellas observamos el mismo comportamiento para los catalizadores soportados en alúmina con 0 y 2 % de boro aunque con una mayor disminución en el tamaño de poros en

los catalizadores soportados en alúmina con 2% de boro, debido a los espacios ocupados por la impregnación con boro, para ambos casos los catalizadores presentan una distribución monomodal.

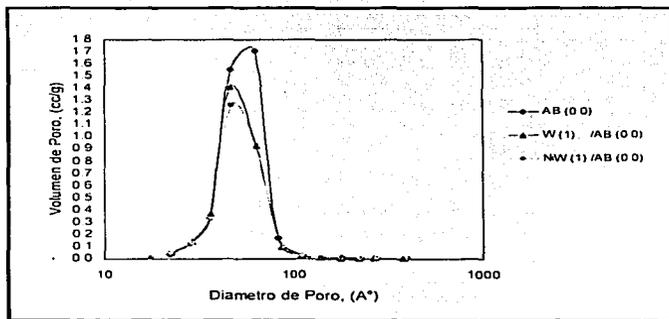


Gráfico 5.1.4 Distribución de volumen de poros de catalizadores W y NiW en AB(0.0).

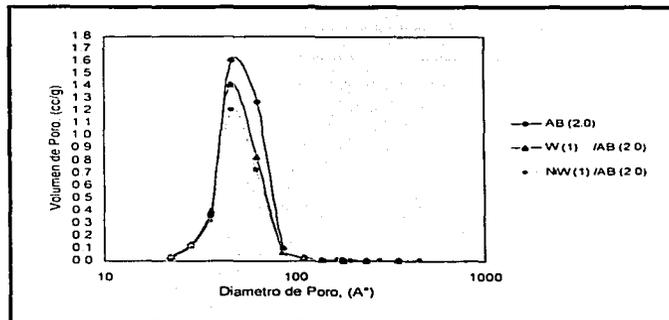


Gráfico 5.1.5 Distribución de volumen de poros de catalizadores W y NiW en AB(2.0).

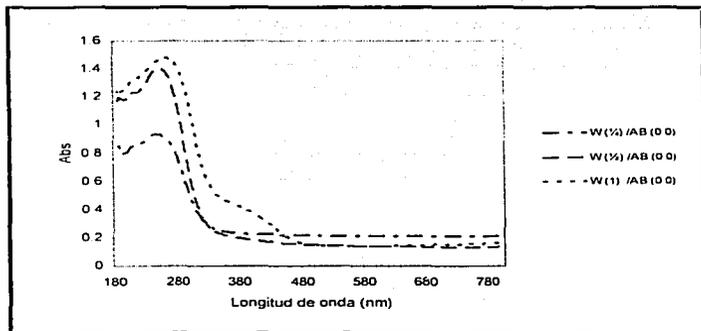
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

5.2 Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa.

En la literatura¹⁹ sobre catalizadores de Mo, se ha determinado que el molibdeno con coordinación tetraédrica es precursor de especies inactivas en la hidrodesulfuración de tiofeno; mientras que las especies octaédricas, también llamadas bien dispersas u oligoméricas, dan lugar a las especies activas del catalizador. Por lo tanto es importante determinar la coordinación que presentan las especies de W en nuestros catalizadores. En el presente trabajo utilizamos esta técnica para estudiar la influencia del boro en la coordinación de las especies de W para nuestros catalizadores. También es importante determinar la coordinación de las especies de níquel, ya que se ha determinado²⁰ que las especies de níquel en coordinación octaédrica (Ni^{II}_O) se encuentran altamente dispersas en la superficie del catalizador o se encuentran incorporadas con el tungsteno produciendo especies Ni-W-O que son precursoras de los sitios activos para la HDS formando especies Ni-W-S, mientras que las especies de Níquel coordinadas tetraédricamente (Ni^{II}_T) se pierden dentro de la red de la alúmina. Por lo tanto, es deseable tener especies de níquel en coordinación octaédrica, pues se espera que contribuya al mejoramiento de la actividad catalítica en la HDS.

En la grafica 5.2.1 se muestran los espectros DRS de los catalizadores de tungsteno sin promover con diferente carga de metal, soportados en alúmina sin modificar. Se observa, en general, una banda ancha e intensa para todos los catalizadores entre el rango de 185 a 340 nm. El máximo de esta banda se desplaza a valores mayores en el número de onda con el aumento en el contenido de tungsteno. Solamente el espectro del catalizador con una monocapa teórica muestra un hombro adicional, entre 350 y 470 nm.

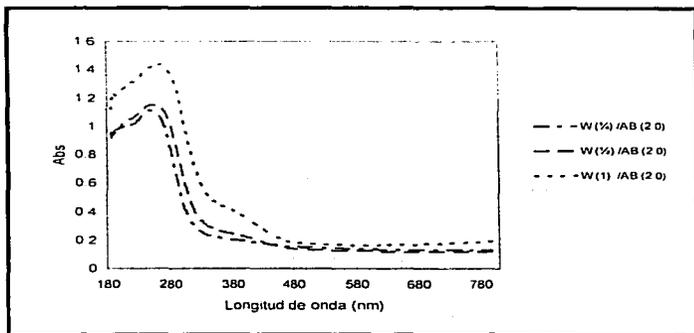
En la literatura²¹ se reporta que las especies tetraédricas de tungsteno (W^{VI}_1) aparecen en los espectros DRS en el rango de 200 a 280 nm con un máximo en los 275 nm. También se ha reportado que el W interacciona fuertemente con la alúmina y que dicha interacción se presenta a través de las especies tetraédricas (W^{VI}_1), especialmente a bajos contenidos de W se ha reportado la presencia de una mayor proporción de especies tetraédricas. Respecto a las especies oxidadas de tungsteno en coordinación octaédrica (W^{VI}_6) se ha reportado en la literatura, que se encuentran alrededor de los 390 nm, este valor concuerda bastante bien con el espectro obtenido para nuestro catalizador con una monocapa teórica de W.



Gráfica 5.2.1 Espectros DRS de Catalizadores W(X) / AB (0.0).

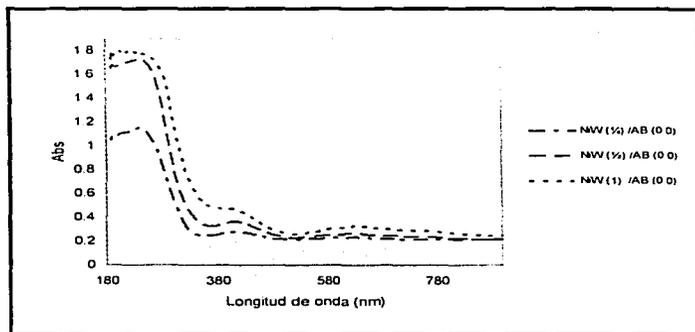
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En la grafica 5.2.2 se muestran los espectros DRS de los catalizadores de W con cargas de $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, y 1 monocapa teórica soportados en alúmina borada con 2% en peso. En ellos encontramos las mismas bandas de los espectros DRS de los catalizadores soportados en alúmina sin modificar. Sin embargo, en los catalizadores con una carga de W de $\frac{1}{2}$ y 1 monocapa teórica soportados en la Alúmina Borada (2.0 %) se aprecia claramente la aparición del hombro situado entre los 350 y 470 nm que, de acuerdo a lo discutido en el párrafo anterior, indica la presencia de especies de W^{VI}_O . Conviene resaltar que en contenidos de W tan bajos como media monocapa se esperarían únicamente especies de W^{VI}_F . De lo anterior se concluye que la presencia del boro en el soporte aumenta la cantidad de especies octaédricas de tungsteno en nuestros catalizadores.



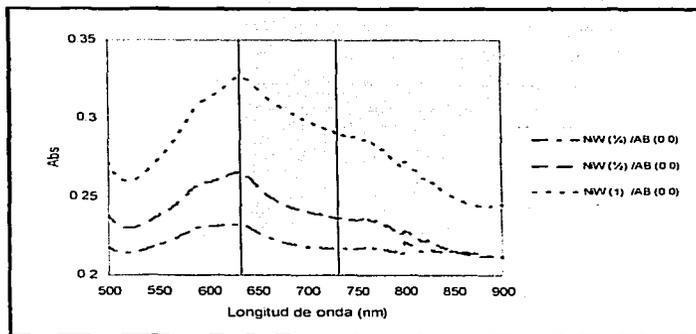
Grafica 5.2.2 Espectros DRS de Catalizadores W(X) / AB (2.0).

La grafica 5.2.3 presenta los espectros DRS de los catalizadores de W promovidos con níquel y soportados en alúmina sin modificar, en ellos podemos observar que se presenta una banda que abarca de los 185 a los 350 nm, en el rango de los 350 a los 520 nm se aprecia otra banda y finalmente se aprecia una banda mas ancha que abarca de los 520 a los 800 nm, estas bandas se observan en los espectros de los tres catalizadores y su intensidad disminuye conforme se disminuye la carga de tungsteno. Como ya habiamos mencionado, la primera banda corresponde al tungsteno en coordinación tetraédrica, cabe destacar que en los espectros que estamos analizando observamos una mejor definición de la banda correspondiente al tungsteno en coordinación octaédrica. Sugiriendo la formación de un numero mayor de especies W^{VI}_O .



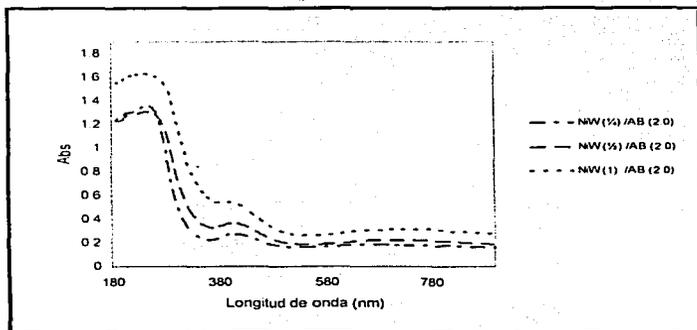
Grafica 5.2.3 Espectros DRS de Catalizadores NiW(X) / AB (0.0).

La adición del Níquel a los catalizadores también tiene consecuencias en el espectro DRS. De acuerdo a la literatura^{22,23} se ha identificado que la banda situada alrededor de los 635 nm corresponde a especies Ni^{II}_T y para las especies Ni^{II}_O se localiza alrededor de los 720 nm. En la grafica 5.2.4 se representa la zona más interesante para el estudio de las especies de níquel situada entre los 520 a 800 nm. La banda de los espectros de nuestros catalizadores muestra un hombro alrededor de los 635 nm, indicando la presencia de Ni^{II}_T . Cuando aumenta el contenido de W, aparece un nuevo hombro en 720 nm. De acuerdo a la literatura aquí aparece el Ni^{II}_O . Utilizando las intensidades de las bandas se puede demostrar que se presenta una aumento en la relación Ni^{II}_O/Ni^{II}_T . Lo cual muestra las interacciones existentes entre el W y el Ni, desde su precursor en forma oxidada. Se ha reportado en la literatura²⁴ que en caso de catalizadores $CoMo/Al_2O_3$ el Molibdeno impide que el cobalto se pierda en la red de la alúmina.



Gráfica 5.2.4 Espectros DRS en el rango de 500 a 900 nm de catalizadores NiW(X) / AB (0.0).

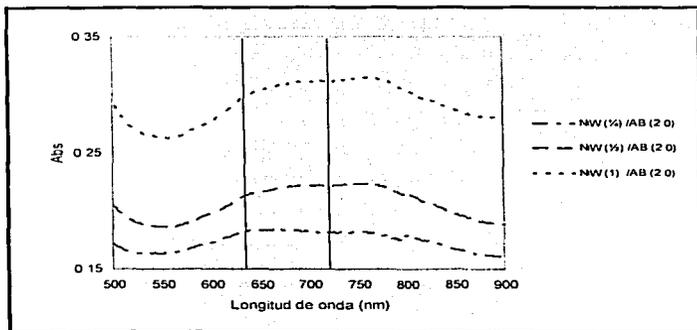
En la grafica 5.2.5 se muestran los espectros DRS de los catalizadores NiW soportados en alúmina borada. Estos presentan las mismas bandas que los espectros anteriores; pero con una mayor intensidad en las bandas de los 360 a 520 nm indicando una mayor proporción de especies W^{VI} .



Grafica 5.2.5 Espectros DRS de Catalizadores NiW(X) / AB (2.0).

En cuanto al níquel podemos apreciar en la grafica 5.2.6 en comparación con la grafica 5.2.4, que se presentan diferencias importantes en los espectros, primeramente el máximo del espectro ya no se localiza en 635 nm; segundo, se presenta un cambio en la proporción de Ni^{II}_O (banda en 720 nm) a Ni^{II}_R (banda en 630 nm), que aumenta en función del contenido de W. Conviene destacar que en presencia del boro se detecta una proporción de Ni^{II}_O a bajos contenidos de tungsteno.

De los resultados anteriores podemos concluir que el papel adicional del boro en catalizadores de W promovidos con níquel es incrementar la proporción de especies Ni^{II} , aun cuando la carga de tungsteno se muy baja.



Gráfica 5.2.6 Espectros DRS en el rango de 500 a 900 nm de catalizadores NiW(X) / AlB (2.0).

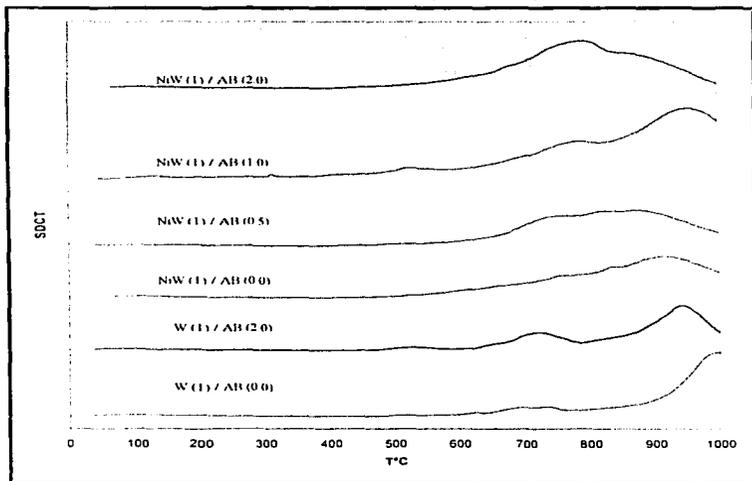
Resumiendo: la modificación del soporte alúmina con boro induce la presencia del tungsteno en su forma octaédrica, este mismo efecto se observa para el níquel, ya que con la presencia del boro aumenta la cantidad de níquel con coordinación octaédrica. este fenómeno es deseable ya que como habíamos mencionado anteriormente en los catalizadores de CoMo soportados en alúmina borada, este efecto causó una disminución en la interacción metal-soporte y en catalizadores NiW promueven la formación de especies del tipo Ni-W-O precursoras de la fase activa Ni-W-S.

5.3 Reducción a temperatura programada.

Los TPR's de los catalizadores de W y NiW soportados sobre Al_2O_3 modificada con boro se presentan en la grafica 5.3.1. El termograma del catalizador W(1)/AB(0.0) muestra un pico con un máximo alrededor de los $1000^{\circ}C$, lo cual concuerda con lo reportado en otros estudios^{25, 26, 27, 28}. Dicho pico se atribuye a la reducción de las especies oxidadas de tungsteno altamente dispersas y, por tanto, fuertemente enlazadas con la Al_2O_3 . El termograma del catalizador W(1)/AB(2.0), muestra la misma forma general, pero el pico de reducción de alta temperatura ahora presenta su máximo alrededor de los $950^{\circ}C$, esta disminución en la temperatura de reducción de las especies de tungsteno indica que las interacciones metal-soporte se debilitaron por la presencia del boro para las especies fuertemente enlazadas al soporte. O sea que aún las especies de W que presentan coordinación tetraédrica tienen una interacción menos fuerte con el soporte borado. También se observan especies de reducción en el rango de temperatura de $650^{\circ}C$ a $850^{\circ}C$, cabe señalar que con la adición de boro, la cantidad de estas especies aumenta claramente, se puede atribuir la reducción a esta temperatura a las especies de tungsteno octaédricas. Estos resultados confirman los ya reportados en la técnica DRS, en la cual se muestra que el boro aumenta la cantidad de especies W^{VI}_O , precursoras de la fase activa en el catalizador.

Respecto a los catalizadores promovidos con níquel se presentan dos picos, uno situado entre los 800 y $1000^{\circ}C$ y el otro entre 650 - $800^{\circ}C$ este pico se aprecia mejor en el catalizador soportado en alúmina con 2% de boro, este pico puede ser asignado a la reducción del tungsteno con coordinación octaédrica mientras que la intensidad del pico

asignado al tungsteno tetraédrico (1000°C) disminuye conforme se aumenta la carga de boro. En general las reducciones mostradas en los catalizadores soportados en AB(2.0) se muestran a una menor temperatura indicando que las interacciones metal-soporte son más débiles comparadas con los catalizadores libres de boro. Adicionalmente, se reporta en la literatura que el Ni^{II}_O se reduce a una temperatura de 500 °C²⁹, este pico se observa mejor definido en el catalizador con 1% de boro confirmando el aumento de especies octaédricas de Ni conforme se aumenta la carga de boro hasta 1% en peso.

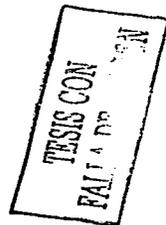


Grafica 5.3.1 TPR's de catalizadores W y NiW soportados en AB(X).

El área bajo la curva de los termogramas corresponde a la cantidad de especies que pueden reducirse y nos sirve como una estimación de las especies oxidadas que podrían sulfurarse y por lo tanto llegar a ser activas. Esta área bajo la curva es en realidad el consumo de hidrogeno utilizado para llevar a cabo la reducción. La cantidad de H_2 consumida se obtiene mediante la calibración del equipo con la reducción de pentóxido a trióxido de Vanadio, con esta reacción se determino que un consumo de 540.95 μmol de H_2 corresponde a un área de 107794.18 unidades cuadradas. Los μmol de hidrogeno consumidos fueron calculados mediante la ecuación mostrada a continuación. Las μmol de H_2 consumidos por g de catalizador fueron divididos entre el área específica del catalizador en cuestión, para obtener de esta manera las μmol de H_2 consumidas por metro cuadrado de catalizador, en la tabla 5.3.1 se muestran los resultados.

$$\frac{\mu\text{mol}H_2}{\text{m}^2 \text{ de Catalizador}} = \frac{(\text{área bajo la curva}) * 540.95 \mu\text{mol}H_2}{107794.18 * \text{g de catalizador}} \cdot \frac{1}{\text{área del cat. (m}^2/\text{g)}}$$

| Catalizador | Consumo de H_2 ($\mu\text{mol}H_2/\text{m}^2 \text{ Cat}$) |
|----------------|---|
| W(1)/AB(0.0) | 9.1 |
| W(1)/AB(2.0) | 26.9 |
| NiW(1)/AB(0.0) | 33.9 |
| NiW(1)/AB(0.5) | 41.3 |
| NiW(1)/AB(1.0) | 63.8 |
| NiW(1)/AB(2.0) | 80.9 |

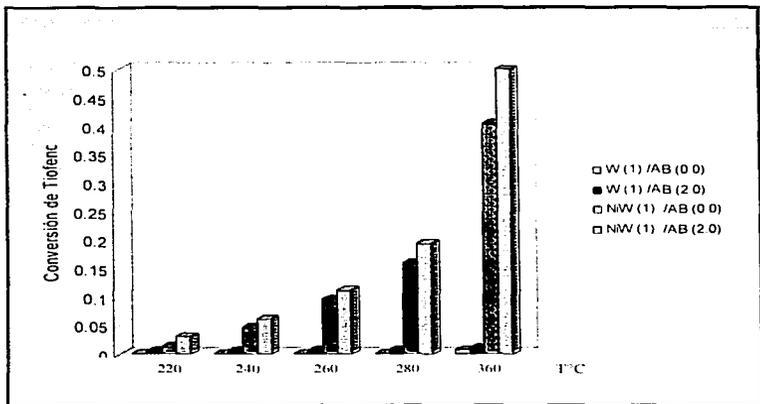
Tabla 5.3.1 Consumo de H_2 .

Como se puede observar en la tabla, la cantidad de especies reducibles aumentan con el aumento en la cantidad de boro presente en el soporte, siendo mayor con 2% de boro, Además estas especies se reducen a una menor temperatura conforme aumenta la carga de boro, esto quiere decir que son más fáciles de reducir y que la interacción metal base-soporte disminuye conforme se aumenta la carga de boro. Por lo que podemos concluir hasta el momento que la modificación del soporte con boro disminuye las interacciones metal base-soporte, y se esperaría una mejor reducción-sulfuración de los catalizadores, a continuación se analizaran las pruebas de actividad catalítica para corroborar lo anterior.

5.4 Actividad Catalítica.

La propiedad más importante de los catalizadores es la actividad catalítica y siendo el problema en los combustibles la eliminación de los compuestos de azufre, se ha escogido al Tiofeno, uno de los heteroátomos de azufre presentes en las fracciones del petróleo para realizar las pruebas de actividad catalítica. Para llevar a cabo este estudio se sigue la técnica explicada en el desarrollo experimental. A continuación se muestran los resultados obtenidos.

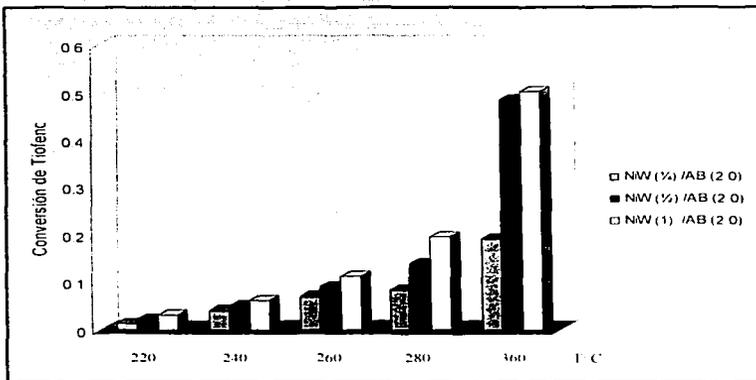
La conversión de tiofeno ($C_T = (\text{moles iniciales de tiofeno} - \text{moles finales de tiofeno}) / \text{moles iniciales de tiofeno}$) con los catalizadores de tungsteno sin promover con níquel fue nula, excepto a los 360°C donde se detecto una conversión muy pequeña, en la grafica 5.4.1 podemos observar estos resultados. Sin embargo, con la adición de boro se presenta una conversión mensurable, aunque menor a 0.02. Lo cual confirma que la presencia del boro aumenta la proporción de W^{VI}_O y la función (generar especies activas del catalizador) de este tipo de especies en la actividad del catalizador. En la grafica también se presentan los catalizadores promovidos con níquel y se observa un aumento inmediato de la conversión. El efecto promotor del Ni es aumentar considerablemente la conversión de tiofeno. Para los catalizadores NiW sobre alúmina borada se presenta un incremento posterior, siendo estos catalizadores los más activos de la serie evaluada. El incremento de actividad puede explicarse con el aumento simultáneo de las especies que Ni^{II}_O y W^{VI}_O precursoras de las fases activas.



Grafica 5.4.1 Conversión del Tiofeno a diferentes temperaturas.

En la grafica 5.4.2 se muestra la conversión de Tiofeno a varias temperaturas para los catalizadores de tungsteno con diferente monocapa teórica, promovidos con níquel y soportados en alúmina borada con 2 % en peso. Los catalizadores con media y (sorprendentemente) un cuarto de monocapa teórica presentan conversiones, aunque evidentemente menores a las correspondientes a una monocapa teórica. Esta conversión se atribuye al mayor número de especies octaédricas de W, y por lo tanto a una mejor activación del catalizador. Ya que como se había dicho anteriormente el aumento en la carga de tungsteno genera mas especies octaédricas, se esperaría que los catalizadores con $\frac{1}{4}$ y $\frac{1}{2}$ monocapa tuvieran una menor conversión. Sin embargo, la modificación del soporte con boro disminuyo las interacciones metal base-soporte obteniendo un incremento en las especies activas y aumentando así la conversión de tiofeno.

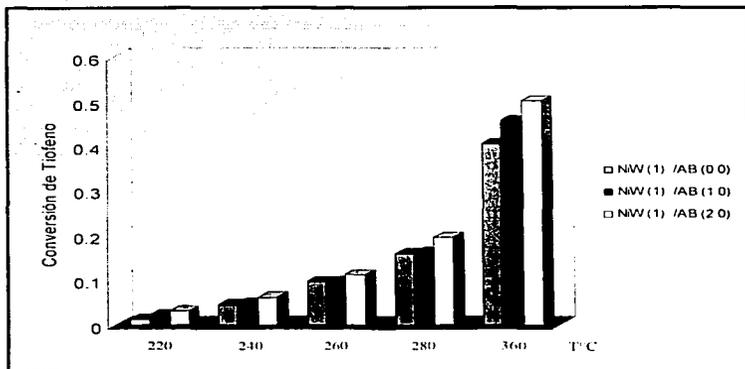
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Grafica 5.4.2 Conversión de tiofeno con catalizadores NiW(X)/AB(2.0).

Los efectos benéficos del boro pueden extenderse hasta el catalizador final, pues la actividad de estos catalizadores se ve incrementada con la cantidad de boro agregada al soporte, estos resultados se aprecian en la grafica 5.4.3 donde el incremento de boro promueve una mejor conversión de Tiofeno. En la grafica vemos la conversión a diferentes temperaturas siendo mayor a 360°C. Como era de esperarse, el catalizador con mayor actividad es el NiW(1)/AB(2) ya que de acuerdo a los resultados de DRS y TPR este catalizador presenta una mayor proporción de especies de W^{VI}_O y Ni^{II}_O (precursores de la fase activa), una mayor reducibilidad y también una menor interacción entre el metal base y el soporte. Como resultado se origino una mayor cantidad de fase activa en el soporte, una mejor proporción de Ni en su función de promotor del catalizador llevando a una mayor conversión de tiofeno a comparación de los catalizadores sin modificar.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



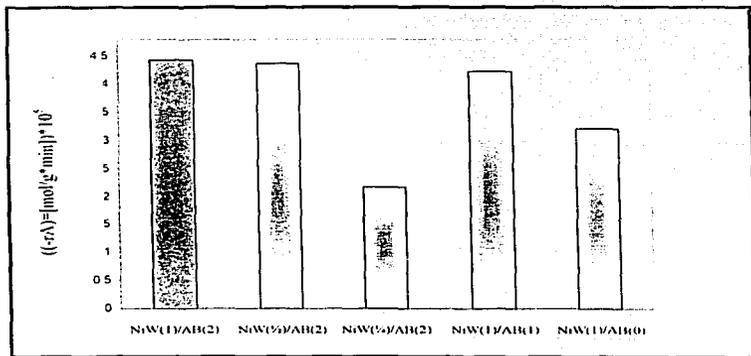
Grafica 5.4.3 Conversión de tiofeno con catalizadores NiW(1)/AB(X).

Para calcular la rapidez de reacción de los catalizadores se utilizó la ecuación de un reactor integral, los cálculos se muestran en el apéndice B. En la tabla 5.4.1 se muestran los resultados obtenidos de la rapidez de reacción expresada en moles de tiofeno convertidas por gramo de catalizador por minuto de los catalizadores a diferentes temperaturas.

Tabla 5.4.1 Rapidez de reacción específica para los distintos catalizadores a diferentes temperaturas.

| T °C | (-r _A) mol/(min·g) | | | | |
|---------|--------------------------------|------------------|------------------|----------------|----------------|
| | NiW(1)/AB(2.0) | NiW(1/2)/AB(2.0) | NiW(1/2)/AB(2.0) | NiW(1)/AB(1.0) | NiW(1)/AB(0.0) |
| 220 | 3.76 E-06 | 2.66 E-06 | 1.60 E-06 | 2.77 E-06 | 1.59 E-06 |
| 240 | 7.58 E-06 | 6.09 E-06 | 4.99 E-06 | 6.08 E-06 | 5.69 E-06 |
| 260 | 1.34 E-05 | 1.08 E-05 | 8.42 E-06 | 1.16 E-05 | 1.15 E-05 |
| 280 | 2.22 E-05 | 1.63 E-05 | 1.02 E-05 | 1.88 E-05 | 1.78 E-05 |
| 360 | 4.43 E-05 | 4.36 E-05 | 2.16 E-05 | 4.23 E-05 | 3.21 E-05 |

Estos resultados se pueden visualizar mejor en la grafica 5.4.4 en donde solo se muestra la rapidez de reacción a 360 °C para los diferentes catalizadores. En esta grafica podemos ver que la mayor rapidez de reacción la presenta el catalizador NiW(1)/AB(2.0), es decir que las moles convertidas de tiofeno en un minuto por gramos de catalizador son mayores en este catalizador que en los catalizadores con menor cantidad de boro y tungsteno.

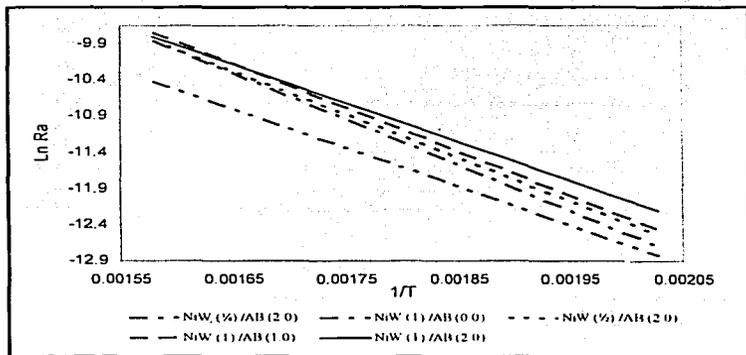


Grafica 5.4.4 Rapidez de reacción a 360 °C.

La cantidad de energía que se requiere para formar el complejo activado, se llama energía de activación. Cuanto mayor se ha esta, será más difícil obtener dicho complejo y se requerirá de mayores temperaturas para lograr su formación, por lo que también es necesario conocer la energía de activación de nuestros catalizadores, esta fue calculada a partir de los datos de la tabla 5.4.1, mediante la ecuación de Arrhenius.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

A partir de la ecuación de Arrhenius podemos evaluar la energía de activación mediante la gráfica del inverso de la temperatura contra el logaritmo de la rapidez de reacción, de donde se obtendrá una recta con pendiente igual a E_A/R , donde E_A es la energía de activación. En la gráfica 5.4.5 se muestran las rectas obtenidas a partir de la tabla 5.4.1. Los cálculos detallados para obtener la energía de activación se muestran en el apéndice B.



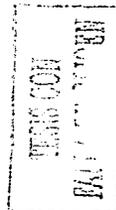
Gráfica 5.4.5 Gráfica de Arrhenius de los catalizadores.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Mediante una regresión lineal de las rectas de la gráfica 5.4.5 se calcula la pendiente E_A/R , de donde se despeja la energía de activación, los resultados de la energía de activación y los coeficientes de correlación de la regresión lineal se presentan en la tabla 5.4.2.

Tabla 5.4.2 Energía de activación de los catalizadores y coeficientes de correlación de las rectas de la grafica 5.4.5

| Catalizador | E_A kcal/mol | R^2 |
|-------------------|----------------|--------|
| NiW (1) /AB (2.0) | 10.653 | 0.9984 |
| NiW (¼) /AB (2.0) | 10.824 | 0.9117 |
| NiW (½) /AB (2.0) | 11.908 | 0.9858 |
| NiW (1) /AB (1.0) | 12.099 | 0.9948 |
| NiW (1) /AB (0.0) | 12.630 | 0.9654 |



Los resultados obtenidos de la E_A no varían mucho, sin embargo podemos apreciar que el catalizador con una menor energía de activación es el NiW(1)/AB(2), es decir, este requiere menor energía para formar el complejo activado por lo que esta reacción se llevara a cabo a una menor temperatura. El catalizador con mayor E_A es el soportado en alúmina sin borar. Estos resultados confirman los ya vistos en otras técnicas en los cuales se observó que el catalizador promovido con níquel y modificado con 2% en peso con boro mostró el menor grado de interacción entre el metal-base y el soporte. Cabe señalar que los catalizadores sin promover con níquel (W(1)/AB(0) y W(1)/AB(2)) presentaron una conversión muy cercana a cero en todas las temperaturas por lo que no fue posible calcular su energía de activación.

A continuación se presenta un resumen de los resultados obtenidos mediante las técnicas de Reducción a temperatura programada, Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa, BIET y actividad catalítica.

Los resultados obtenidos de las pruebas texturales muestran que la adición de boro tiene un efecto mínimo, pues el área específica y el volumen total de poros no varían mucho. Sin embargo, las pruebas efectuadas mediante la técnica DRS muestran que la mejora en la actividad catalítica es debida en realidad al aumento en la proporción de especies octaédricas tanto del níquel como de tungsteno causadas por la modificación del soporte con boro, ya que estas especies son las precursoras de las fases activas WS_2 y $NiWS$, y como ya habíamos dicho la fase activa es la que participa en la reacción de hidrodesulfuración del tiofeno, en el siguiente esquema se muestra mejor este proceso.

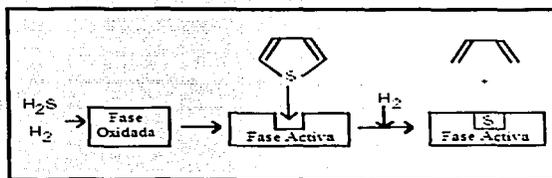


Figura 6.1 Esquema de la HDS del Tiofeno.

TESIS CON
FALLA DE

Para llevar a cabo la activación del catalizador es necesario romper las interacciones metal base-soporte que existen en la fase oxidada para que se obtenga una mejor reducción-sulfuración y así obtener una mayor proporción de fase activa, las pruebas hechas a los

catalizadores mediante la técnica TPR mostraron que dichas interacciones son más débiles en el catalizador modificado con 2 % de boro, ya que con esta carga de boro se logró un mayor consumo de hidrógeno, por lo tanto este catalizador presenta una mayor reducibilidad de las especies oxidadas, indicando que una mayor proporción del metal base fue aprovechado para formar la fase activa.

Las pruebas de actividad catalítica mostraron que la conversión del tiofeno aumento al incrementarse el contenido de boro en el soporte, teniendo su máxima conversión con el catalizador promovido con níquel y modificado con 2% de boro, corroborando así que el boro tiene un efecto benéfico en la HDS de tiofeno debido a que disminuye las interacciones metal base-soporte, las cuales eran muy fuertes en el catalizador WO_3 soportado en alumina sin modificar. Por lo tanto la promoción del catalizador con níquel y la *modificación del soporte con boro*, incrementan de manera considerable la actividad catalítica en la HDS del tiofeno.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

De los resultados estudiados anteriormente pueden obtenerse las siguientes conclusiones que pueden ser atribuidas a la incorporación de boro en el soporte alúmina en catalizadores WO_3 y $NiWO_3$.

- La interacción entre las especies oxidadas de tungsteno con el soporte alúmina sufren un decremento, provocando una mayor reducibilidad de las especies oxidadas de tungsteno y níquel.
- La modificación del soporte con boro genera un mayor número de especies octaédricas de tungsteno y níquel, precursoras de especies activas en el catalizador NiW, la disminución en la interacción metal base-soporte se atribuye a las especies octaédricas del Ni y W.
- Como resultado de las interacciones débiles y el cambio en la proporción de las especies tetraédricas a octaédricas se aprovecha una mayor cantidad de metal-base y promotor que participan en la fase activa, provocando un incremento en la actividad catalítica en la hidrodesulfuración de tiofeno, teniendo un máximo con una carga de boro del 2% en peso.
- La incorporación de boro en el soporte resuelve el problema de las interacciones fuertes metal base-soporte que presentan los catalizadores basados en W sobre alúmina, haciendo que este catalizador sea atractivamente económico pues se utilizara menos cantidad de metal sin afectar el rendimiento de los catalizadores.

APÉNDICES

APÉNDICE A**- Cálculos para la preparación de los soportes.**

Se utilizaran 6 gramos de alúmina para cada carga de boro (0.0, 0.5, 1.0 y 2.0%). A continuación se muestran los cálculos realizados para calcular la cantidad de ácido bórico que se debe diluir en metanol, para obtener la solución de impregnación para cada contenido de boro.

Área específica de la alúmina: $247 \text{ m}^2/\text{g}$

El porcentaje de boro en peso esta definido por:

$$\%B = \frac{gB}{gB + gS + gWO_3} \cdot 100$$

Donde gB son los gramos de Boro presentes en el catalizador, gS son los gramos de alúmina y gWO₃ son los gramos del metal base tungsteno. Despejando los gramos de boro de la ecuación anterior obtenemos:

$$gB = \left(\frac{\%B}{100 - \%B} \right) (gS + gWO_3)$$

Para cada carga de boro se utilizan diferentes contenidos de tungsteno (¼, ½, y 1 monocapa teórica) y 2 gramos de alúmina para cada uno. A continuación se muestran los cálculos realizados para calcular los gramos de W.

| | |
|--------------------|---------------------------------|
| 1 Monocapa teórica | 2.8 átomos de W/nm ² |
| ½ Monocapa teórica | 1.4 átomos de W/nm ² |
| ¼ Monocapa teórica | 0.7 átomos de W/nm ² |

Para una monocapa teórica:

$$gWO_3 = 2.8 \frac{\text{átomos W}}{\text{nm}^2} * 247 \frac{\text{m}^2}{\text{gS}} * 10^{18} \frac{\text{nm}^2}{\text{m}^2} * \frac{1}{6.023 * 10^{23}} \frac{\text{mol de W}}{\text{átomos de W}}$$

$$231.85 \frac{gWO_3}{\text{mol de W}} * 2gS; \quad gWO_3 = 0.5324 g$$

Para media monocapa teórica:

$$gWO_3 = 1.4 \frac{\text{átomos W}}{\text{nm}^2} * 247 \frac{\text{m}^2}{\text{gS}} * 10^{18} \frac{\text{nm}^2}{\text{m}^2} * \frac{1}{6.023 * 10^{23}} \frac{\text{mol de W}}{\text{átomos de W}}$$

$$231.85 \frac{gWO_3}{\text{mol de W}} * 2gS; \quad gWO_3 = 0.2662 g$$

Para un cuarto de monocapa teórica:

$$gWO_3 = 0.7 \frac{\text{átomos W}}{\text{nm}^2} * 247 \frac{\text{m}^2}{\text{gS}} * 10^{18} \frac{\text{nm}^2}{\text{m}^2} * \frac{1}{6.023 * 10^{23}} \frac{\text{mol de W}}{\text{átomos de W}}$$

$$231.85 \frac{gWO_3}{\text{mol de W}} * 2gS; \quad gWO_3 = 0.1331 g$$

Se utilizaran 2 gramos alúmina y los gramos de W correspondientes a la monocapa teórica utilizada para cada catalizador, con estos datos podemos calcular los gramos de boro correspondientes para cada catalizador. Para obtener los gramos de ácido bórico que se tienen que diluir en metanol se realizan los siguientes cálculos:

Peso molecular del Boro: 10.811 g/mol

Peso molecular del ácido bórico: 61.8329 g/mol

Volumen de mojado: 1.13 cm³/gS

gaB = gramos de ácido bórico.

$$gaB = gB * \frac{1}{10.811} \frac{\text{mol}}{gB} * 61.8329 \frac{gaB}{\text{mol}}$$

Para obtener la concentración de la solución de impregnación (C_{si}) se realizan los siguientes cálculos:

$$V_{M}(\text{volumen de mojado}) = 1.13 \text{ cm}^3/\text{gS} * 2\text{gS} = 2.26 \text{ cm}^3 = 2.26 \text{ ml}$$

$$C_{si} = \frac{gaB}{2.26 \text{ ml}} * \frac{1}{61.8329} \frac{\text{mol}}{g} * 1000 \frac{\text{ml}}{L} = \left[\frac{\text{mol}}{L} \right] = [M]$$

$$gaB \text{ en 5 ml de metanol} = C_{si} * \frac{1}{1000} \frac{L}{\text{ml}} * 5 \text{ ml} * 61.8329 \frac{g}{\text{mol}}$$

El resultado de la ecuación anterior son los gramos de ácido bórico que hay que disolver en 5 ml de metanol para obtener la carga de boro deseada. Estos cálculos se realizan para cada catalizador.

• Cálculos necesarios para la impregnación de WO_3

A continuación se describen los cálculos necesarios para obtener los gramos de la sal impregnante metatungstato de amonio necesaria para obtener las diferentes cargas de tungsteno.

Sal impregnante (MTA) $(NH_4)_6H_{12}W_{12}O_{41}$. Peso molecular = 2972.42 g/mol + aq

La sal impregnante presenta aproximadamente 18 moles de agua

Peso molecular total = 3296.6864 g/mol.

Para 1 mono capa teórica

$$2.8 \frac{\text{átomos W}}{\text{nm}^2} \cdot 10^{18} \frac{\text{nm}^2}{\text{m}^2} \cdot \frac{1 \text{ molecula de MTA}}{12 \text{ átomos de W}} \cdot \frac{1}{6.023 \cdot 10^{23}} \frac{\text{mol de MTA}}{\text{moleculas de MTA}}$$

$$= 2.47 \frac{\text{m}^2}{\text{gS}} \cdot 2 \text{ gS} = 1.9137 \cdot 10^{-4} \text{ moles de MTA}$$

$$1.9137 \cdot 10^{-4} \text{ moles de MTA} \cdot \frac{1 \text{ gS}}{1.13 \text{ ml}} \cdot \frac{1}{2 \text{ gS}} \cdot 3296.6864 \frac{\text{gMTA}}{\text{mol de MTA}} \cdot 10 \text{ ml} = 2.7916 \text{ g}$$

Por lo cual para preparar 10 ml de la solución se disuelven 2.7916 g de MTA en 10 ml de agua destilada. De esta manera también se calculan los gramos de MTA correspondientes a $\frac{1}{4}$ y $\frac{1}{2}$ monocapa teórica.

• Cálculos necesarios para la impregnación del promotor níquel.

Para el promotor (Ni) se requiere una relación atómica igual a:

$$\frac{\text{Ni}}{\text{Ni} + \text{W}} = 0.30 \longrightarrow \text{Ni} = 0.4286 \text{ W}$$

El calculo para una monocapa teórica de tungsteno:

Si en la solución impregnante tenemos $1.9137 \cdot 10^{-4}$ moles de MTA

$$1.9137 \cdot 10^{-4} \text{ moles de MTA} \cdot 6.023 \cdot 10^{23} \frac{\text{moléculas}}{1 \text{ mol MTA}} \cdot 12 \frac{\text{átomos de W}}{\text{molécula}} = 1.3831 \cdot 10^{21} \text{ átomos de W}$$

$$\text{Ni} = 0.4286 \text{ W}$$

$$\text{Ni} = 0.4286 \cdot (1.3831 \cdot 10^{21}) = 5.9281 \cdot 10^{20} \text{ átomos de níquel.}$$

Sal impregnante $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Peso molecular: 291 g/mol

$$5.9281 \cdot 10^{20} \text{ átomos de níquel} \cdot \frac{\text{mol Ni}(\text{NO}_3)_2}{6.023 \cdot 10^{23} \text{ átomos de ni}} = 9.8425 \cdot 10^{-4} \text{ mol Ni}(\text{NO}_3)_2$$

La concentración de la solución requerida es:

$$9.8425 \cdot 10^{-4} \text{ mol Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot \frac{1 \text{ gS}}{1.13 \text{ ml}} \cdot \frac{1}{2 \text{ gS}} = 4.3551 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol Ni}(\text{NO}_3)_2}{\text{ml}}$$

Para preparar 10 ml de la solución:

$$4.3551 \cdot 10^{-1} \frac{\text{mol Ni(NO}_3)_2}{\text{ml}} \cdot 10 \text{ ml} \cdot 291 \frac{\text{g de Ni(NO}_3)_2}{\text{mol Ni(NO}_3)_2} = 1.2673 \text{ g de Ni(NO}_3)_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$$

Para preparar 10 ml de solución impregnante se disuelven 1.2673 gramos de nitrato de níquel hexahidratado en 10 ml de agua destilada. Para preparar dos gramos de catalizador se agregan 2.26 ml de la solución impregnante. De esta manera también se calculan los gramos de nitrato de níquel correspondientes a $\frac{1}{4}$ y $\frac{1}{2}$ monocapa teórica.

APÉNDICE B

- Cálculo de la rapidez de reacción.

Por la forma de operar, el reactor se considera como integral, la ecuación de diseño para este tipo de reactores es la siguiente³⁰

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

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. Considerando que la reacción que se lleva a cabo es de primer orden, la expresión para la rapidez de reacción es la siguiente:

$$(-r_A) = kC_{A0}(1 - X_A) \dots\dots\dots(2)$$

Sustituyendo 2 en 1 tenemos que:

$$\frac{W}{F_{A0}} = \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{kC_{A0}(1 - X_A)} \dots\dots\dots(3)$$

El reactor se opero isotérmicamente por lo que el coeficiente de rapidez de reacción k es constante así como lo es la concentración de alimentación C_{A0} por lo cual ambos términos pueden salir de la integral y la ecuación (3) se puede reescribir de la siguiente manera:

$$\frac{W}{F_{A0}} = \frac{1}{kC_{A0}} \int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1-X_A)} \dots\dots\dots(4)$$

Integrando la ecuación (4) tenemos que:

$$\frac{W}{F_{A0}} = - \frac{1}{kC_{A0}} \ln(1 - X_A) \dots\dots\dots(5)$$

Despejando el coeficiente de rapidez de reacción.

$$k = - \frac{F_{A0}}{WC_{A0}} \ln(1 - X_A) \dots\dots\dots(6)$$

F_{A0} se define como $F_{A0} = Q \cdot C_{A0}$

La concentración inicial (C_{A0}) la podemos calcular a partir de la ecuación del gas ideal:

$$\frac{n}{V} = \frac{P}{RT}$$

En este caso la presión corresponde a la presión de saturación a la temperatura en que se encuentran los saturadores (2°C), la cual es 21.92 mmHg. Sustituyendo los valores tenemos que:

$C_{A0} = 1.2783 \cdot 10^{-6}$ mol/ml y sabiendo que $Q = 20$ ml /min.

$F_{A0} = 2.5566 \cdot 10^{-5}$ mol/min.

Sustituyendo F_{A0} , W y C_{A0} en la ecuación (6) tenemos:

$$k = -100 \ln(1 - X_A) \dots \dots \dots (7)$$

Sustituyendo (7) en (2) obtenemos una expresión para calcular la rapidez de reacción en función de la conversión del tiofeno.

$$(-r_A) = [\ln(1 - X_A)] [1.2784 \cdot 10^{-4} (1 - X_A)] \dots \dots \dots (8)$$

➤ **Determinación de la energía de activación.**

La energía de activación (E_A) se determino por medio de las ecuaciones de rapidez de reacción y de Arrhenius, como se describe a continuación:

Partiendo de la ecuación general de rapidez de reacción y aplicándole el logaritmo natural se tiene que:

$$\ln(r_A) = \ln(K) + n \ln(C_A)$$

Ecuación de Arrhenius

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_A}{RT}$$

Si se sustituye la ecuación de la rapidez de reacción con la de Arrhenius se obtiene la siguiente expresión:

$$\ln(r_A) = \ln(A) - \frac{E_A}{RT} + n \ln(C_A)$$

Considerando la C_A constante, se pueden agrupar los términos del factor preexponencial y de la concentración en una constante A' de finida como:

$$A' = C_A^n * A$$

La rapidez de reacción entonces quedaría definida como:

$$\ln(r_A) = \ln(A') - \frac{E_A}{RT}$$

Si trazamos el $\ln r_A$ ante $(1/T)$ para cada catalizador, siendo T la temperatura de reacción, obtendremos una línea recta cuya pendiente nos dará la energía de activación correspondiente. El valor de la pendiente se calcula por medio de una regresión lineal.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

- ¹ Ch. Kordulis, Ch. Fountzoula, Applied Catalysis A: General, Vol. 209 (2001) 85-95.
- ² E. V. Thompson, William H. Ceekler, Introducción a la Ingeniería Química, Colombia: McGraw-Hill Latinoamericana, 1979. Págs. 4-24.
- ³ Dr. Ángel Vian Ortuño, Introducción a la Química Industrial, España: Reverte, 1994. Págs. 294-335.
- ⁴ E. Furimsky, F. E. Massoth, Catalysis Today, Vol. 52 (1999) 381-495.
- ⁵ Luek F. Bull. Soc. Chem. Belg., Vol. 100 (1991) 11-12.
- ⁶ L. Salvati, L.E. Moakovsky, J. M. Stencel, Journal Phys. Chem., Vol. 85 (1981) 3700.
- ⁷ J. Cruz, M. Avalos, R. López, Applied Catalysis A: General, Vol. 224 (2002) 97-110.
- ⁸ Ch. Ju Song, Ch Kwak, Sang Heup Moon, Catalysis Today, Vol. 74 (2002) 193-200.
- ⁹ C. Flego, W. O' Neil Parker Jr., Applied Catalysis A: General, Vol. 185 (1999) 137-152.
- ¹⁰ T. Curtin, J.B. Mc Monagle, Applied Catalysis A: General, Vol. 93 (1992) 91-101.
- ¹¹ J. Trawczynski, J. Walendziewski, Applied Catalysis A: General, Vol. 119 (1994) 59-67.

-
- ¹² Y. Wen Chen, M. Chang Tsai, Catalysis today, Vol. 50 (1999) 57-61.
- ¹³ J. Ramírez, P. Castillo, L. Cedeño, R. Cuevas, M. Castillo, J. M. Palacios, A. López, Applied Catalysis A: General, Vol. 132 (1995) 317-334
- ¹⁴ M. Stranick, M. Houalla and D. Hercules, Journal of Catalysis, Vol. 104 (1987) 396.
- ¹⁵ M. Sibeijn, J. A. Van Veen, A. Bliëk, Journal of Catalysis, Vol. 145 (1994) 416.
- ¹⁶ A. Iannibello, P. J. Villa, S. Marengo, Ciazz. Chem. Ital., Vol. 109 (1979) 150-151.
- ¹⁷ P. Tittarelli, A. Iannibello, P.L. Villa, J. Solid State Chemistry, Vol. 137 (1981) 95.
- ¹⁸ M. M. Ostromecki, L.J. Burcham, J. Molec. Catal. A. Chemical, Vol. 132 (1998) 43.
- ¹⁹ Okamoto, Yusuaki, Imanaka, Toshinobu, Journal of Physical Chemistry, Vol. 92 (1988) 7102-7112.
- ²⁰ L. Blanchard, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, Journal of Catalysis, Vol. 121 (1990) 18.
- ²¹ B. Scheffer, J. H. J. Moulijn, Journal of physical chemistry, Vol. 91 (1987) 4752.
- ²² R. Prada Silvy, F. Delanoy, Applied catalysis, Vol. 46 (1989) 113.
- ²³ K. T. Ng, Hercules, Journal. Phys. Chem., Vol. 80 (1976) 2094.
- ²⁴ E. K. Poels and D. S. Brands, Course: Catalysis, theory and Applications, 2002.
- ²⁵ J. C. Reyes, M. Avalos-Borja, R. L. Cordero, Applied Catalysis A, Vol. 120 (1994) 147.
-

- ²⁶ B. Scheffler, P. Molhoek, J.A. Moulijn, Applied Catalysis, Vol. 46 (1989) 11.
- ²⁷ D. Vermaire, P. Van Berge, Journal of Catalysis, Vol. 116 (1989) 309.
- ²⁸ R. López Cordero, J. Solís, J.V.G. Ramos, Stud. Surf. Sci. Catal., Vol. 75 (1993) 1927.
- ²⁹ Mangnus P. J. Bos A, Moulijn J.A, Journal of Catalysis, Vol. 146 (1994) 437-448.
- ³⁰ Octave Levenspiel.
Ingeniería de las reacciones químicas.
México: Reverte, 2001.
Pág.533.

*Sabiduría ante todo; adquiere sabiduría;
Y sobre todas tus posesiones adquiere inteligencia.*

*Engrandécela y ella te engrandecerá;
Ella te honrará, cuando tú la hayas abrazado.*

*Adorno de gracia dará a tu cabeza;
Corona de hermosura te entregará.*

Proverbios 4:7-9