

137



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA
2000

"ALÚMINAS MODIFICADAS CON
CARBÓN COMO SOPORTES PARA
CATALIZADORES DE
HIDROPROCESAMIENTO DE
RESIDUALES DE PETRÓLEO".



EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA

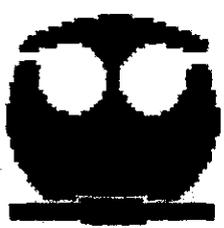
T E S I S.

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO.

P R E S E N T A :

RUIZ NAVA JOSÉ



MÉXICO D.F.

280277

2000



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. Francisco Javier Garfias Ayala.
Vocal: Prof. Bertha Lilia Ameneyro Flores.
Secretario: Prof. Tatiana E. Klimova Berestneva.
1er. Suplente: Prof. Ma. Cristina Torres Lomeli.
2do. Suplente: Prof. Agueda Elena Cenicerros Gomez.

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

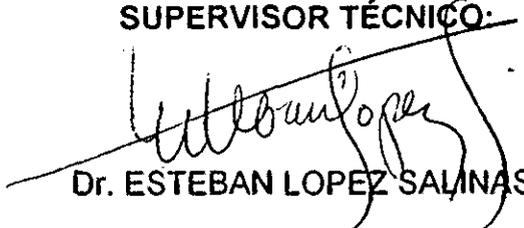
Gerencia de catalizadores.
Edificio I.B.P.
Instituto Mexicano del Petróleo.

ASESOR DEL TEMA:



Dra. TATIANA E. KLIMOVA BERESTNEVA.

~~SUPERVISOR TÉCNICO:~~



~~Dr. ESTEBAN LOPEZ SALINAS.~~

SUSTENTANTE:



JOSÉ RUIZ NAVA.

DEDICATORIAS.

A DIOS:

Por permitirme vivir y alcanzar esta meta con felicidad y amor.

Por el hecho de saber que existe y permitirme sentir su espíritu, para que con ello aumentara mi fe.

A MIS PADRES:

Raúl Ruiz Martínez.

Ma. de Lourdes Nava Rodríguez.

Por darme lo maspreciado, la vida y una familia. Porque en todo momento de mi vida me fortalecen con su apoyo, amor y comprensión incondicional.

A MIS HERMANOS:

Sofía Ruiz Nava.

Raúl Ruiz Nava.

Rodolfo Ruiz Nava.

Ma. Guadalupe Ruiz Nava.

Juan Carlos Ruiz Nava.

Johana Mireya Ruiz Nava.

Por que desde niños no ha habido momento en que me falte su apoyo, impulso y amor.

A MIS SOBRINOS.

Por que con su llegada a nuestra familia llenaron de alegría, esperanza y amor mi corazón. Por la ilusión y el deseo de superación que me han hecho sentir y por saber que existe alguien por quien debemos alcanzar el éxito.

Gracias por existir, los amo.

A MIS ABUELOS:

*David Ruiz Pérez(+)
Sofía Martínez Benites.*

*Raimundo Nava Trejo (+)
Francisca Rodríguez Castillo.*

Ma. Sabina Benites Garduño.

Por todos sus consejos y cuidados. Por compartir conmigo su experiencia adquirida durante el transcurso de sus vidas.

A MIS TIOS:

*Mario Alberto Rodríguez Rosales.
Ma. Sabina Ruiz Martínez.
Ma. Dolores Ruiz Martínez.*

Por toda la ayuda y cariño invaluable brindado durante mi vida profesional.

A MI NOVIA:

Juana García Ortega.

Porque al conocerte supe que serías muy importante en mi vida.

Gracias por tu cariño y amor.

AL PROFESOR:

Alvaro Salazar Hernández.

Porque en mi niñez me enseñó el valor del hombre con conocimiento.

Por su incansable labor de formar jóvenes con alta ética, moral y sentido de responsabilidad.

A MIS AMIGOS:

Porque juntos hemos compartido momentos de felicidad, tristeza y angustia durante las diferentes etapas de nuestras vidas.

AGRADECIMIENTOS.

A la Facultad de Química de la UNAM y a todos los profesores que en ella laboran por su vocación de instruir y preparar a profesionistas útiles a la sociedad.

Al Instituto Mexicano del Petróleo por todo el apoyo que esta institución brinda a un sin número de profesionistas.

A la Agencia de Cooperación Internacional del Gobierno del Japón por permitirme participar en el desarrollo de este proyecto.

Al Dr. Esteban López Salinas el más sincero agradecimiento por su dedicación, paciencia e incondicional apoyo en la realización de este trabajo de tesis, pero sobre todo por su amistad, sinceridad y su trato siempre amable.

A la Dra. Tatiana E. Klimova Berestneva por su tiempo, disposición y ayuda incondicional en la elaboración de este trabajo de tesis.

Al Ing. Jiro Nagira y al Dr. Itoh Takuji por enseñarme una forma diferente de trabajo, desarrollo humano, científico y tecnológico.

A mis compañeros de laboratorio por su ayuda y compañía, y por hacer mas grata mi estancia en el instituto.

A mis amigos:

Mario Martínez Luis.

Armando Santillan Gómez.

Edgar Tapia de Jesús.

Marco Antonio González Pérez.

Sergio Ismael Martínez Luis.

Liliana González Pérez.

Miguel Angel Ruiz López.

El más sincero de mis agradecimientos por enseñarme tantas cosas, entre las más valiosas, el valor del compañerismo y la ayuda mutua para el logro de nuestros objetivos.

A mis amigos de la facultad:

*José Guadalupe Espinoza García.
Sergio Tulio Lara Uscanga
Alfredo Fuentes Gutiérrez.
Víctor Neri Flores.
Edgar Ariel Juárez Sánchez.
Juan Carlos Hernández Pacheco.
Israel Jasso Ibañez.*

Por el apoyo y amistad brindados durante nuestra carrera profesional y que hicieron posible alcanzar esta meta, espero siempre contar con ustedes.

A toda mi familia por haberme apoyado siempre, por todos los consejos brindados y por depositar su confianza en mi para que juntos lográramos esta meta.

Por todo esto y más, mil gracias.

INDICE.

	Pagina.
CAPITULO I: INTRODUCCIÓN	1
CAPITULO II: OBJETIVOS	5
CAPITULO III: ANTECEDENTES	7
CAPITULO IV: DESARROLLO EXPERIMENTAL	16
IV.1 Preparación de los soportes AMAC.	16
IV.2 Métodos de caracterización de los soportes	20
IV.2.1 Propiedades texturales	20
IV.2.1.1 Fisisorción de Nitrógeno	20
IV.2.1.2 Porosimetría de Mercurio	30
IV.2.2 Resistencia Mecánica	36
IV.2.3 Termodesorción Programada de NH ₃ (TDP-NH ₃).	38
IV.3 Preparación del catalizador	40
IV.4 Pruebas de actividad catalítica en la reacción de Hidroconversión de residuales de petróleo.	42
CAPITULO V: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	49
V.1 <i>Propiedades texturales y resistencia mecánica</i>	49
V.1.1 Efecto del tipo de bohemita (sin adición de NH)	49
V.1.2 Efecto de la adición de agente peptizante (AP) ala bohemita	51
V.1.3 Efecto de la adición de un agente aglutinante (AG)	55
V.1.4 Efecto de la cantidad del agente aglutinante R	56

V.1.5 Efecto de la adición de negro de humo (NH)	59
V.1.6 Efecto de la cantidad de negro de humo (NH)	62
V.1.8 Efecto de las condiciones de pirólisis	64
V.2 Termodesorción Programada de NH ₃ (TDP-NH ₃).	66
V.3 Actividad catalítica en reacciones de Hidrotratamiento de residuales.	67
CAPITULO VI: CONCLUSIONES.	72
CAPITULO VII: BIBLIOGRAFÍA	74
CAPITULO VIII: APENDICES.	76
Apéndice A	76
Sección I	76
Sección II	77

I. INTRODUCCION.

En la actualidad el petróleo es la mayor fuente de energía primaria; el hombre utiliza en la mayoría de los materiales el petróleo o alguno de los productos que de él se obtienen como son: gas licuado, gasolina, grasas, combustible diesel, aceites lubricantes, parafinas, y productos petroquímicos; además, de que en estudios a nivel laboratorio se ha demostrado que del petróleo también se pueden obtener: aminoácidos, ácidos nucleicos, vitaminas y proteínas⁽¹⁾.

Se puede decir, de una manera general, que el petróleo crudo es de naturaleza muy variada incluso en su apariencia externa aun siendo extraído del mismo campo petrolífero a distintas profundidades. Los petróleos químicamente se asemejan unos a otros, ya que son fundamentalmente mezclas de hidrocarburos, es decir, combinaciones de carbono e hidrógeno. El petróleo crudo es entonces una mezcla de hidrocarburos que pueden agruparse por un lado en las tres familias siguientes que son: parafinas (e isoparafinas), naftenos y aromáticos, por otra parte también pueden agruparse según el número de átomos de carbono que existen en la molécula (los cuales varía desde C_1 hasta C_{40} - C_{50} o aun mayores) de ahí que también se le pueda clasificar en crudos ligeros ó pesados. El contenido de impurezas como compuestos de azufre (S), nitrógeno (N), y metales (generalmente, vanadio) de un petróleo también es importante ya que determina la calidad y el precio del mismo. Sin embargo estos compuestos

son indeseables y se realizan procesamientos para la eliminación de estas moléculas⁽²⁾.

Con el fin de aprovechar al máximo el petróleo y debido a que las exigencias ambientales son cada vez más estrictas en la generación de contaminantes provenientes de combustibles como son gasolina, diesel, etc., en los últimos años se ha tomado considerable atención al desarrollo de nuevos catalizadores para el hidrotratamiento de residuos, destilados ligeros, intermedios y cargas pesadas del petróleo que sean mucho más eficientes que los convencionales, generando productos más limpios y libres de contaminantes como son compuestos de azufre, nitrógeno y compuestos aromáticos.

En la actualidad los procesos catalíticos de hidrotratamiento (HDT) se llevan a cabo por catalizadores de sulfuro de molibdeno (MoS_2) promovido con níquel (Ni) y soportados en alúmina (Al_2O_3), pues a través de la investigación han demostrado ser los mejores en la relación costo - actividad catalítica para este proceso. Sin embargo estos catalizadores tienen un gran problema que en la actualidad aun no se ha podido resolver de manera satisfactoria, que es la formación de una gran cantidad de sedimentos en el proceso, lo que ocasiona que existan problemas operacionales y se tenga que parar continuamente el proceso. Otra de las grandes desventajas de

estos catalizadores es su pronto envenenamiento por depósitos de coque en la superficie del catalizador. Todo esto debido a la acidez que el soporte (alúmina) le confiere al catalizador.

Por todo lo anterior, es notoria la necesidad de modificar las propiedades físico – químicas de la alúmina para obtener un catalizador de Hidrotratamiento más eficiente, resistente y estable. Tomando en cuenta que durante el proceso los catalizadores son sometidos a condiciones de presión y temperatura muy severas (420°C y $120\text{-}140\text{ kg/cm}^2$), por lo que es necesario lograr ciertas características mecánicas en los soportes que aumenten su tiempo de vida activa en el proceso. La integración de un ácido durante la preparación del soporte le confiere mayor resistencia mecánica, hidrolizando los compuestos de aluminio que generan moléculas enlazantes.

Adicionalmente, cabe mencionar que el tamaño de poros del soporte también es muy importante, especialmente cuando se trata del procesamiento de fracciones pesadas del petróleo. Así, en este tipo de catalizadores para Hidrotratamiento de residuales de vacío Dai y Campbell⁽³⁾ recomiendan una distribución meso-macroporosa, así como un volumen de poro de >0.8 y $<1.3\text{ cc/g}$.

En el presente trabajo se estudiarán las posibilidades de la modificación de la alúmina adicionando negro de humo(NH) en la preparación, ya que este le confiere mayor resistencia al envenenamiento por depósito de materia carbonosa (coque), eleva la actividad del catalizador en las reacciones de Hidrodesulfuración (HDS) y disminuye la formación de sedimentos debido todo esto a su baja acidez y a la inhibición de las fuertes interacciones metal - soporte que se tienen en los catalizadores convencionales. También permite que la estructura porosa del soporte continúe con la distribución meso - macroporosa y resistencia mecánica que se requiere en el proceso.⁽⁴⁾

Se estudiará el efecto de la adición de algunos aditivos y cantidad de estos al soporte sobre las propiedades físico - químicas del último, además del comportamiento de los catalizadores NiMo en las reacciones de Hidrotratamiento de residuales.

II. OBJETIVOS.

El objetivo general del presente trabajo de tesis es:

- Modificar las propiedades físico - químicas de la alúmina con negro de humo, a fin de poder obtener un catalizador con alta actividad, alta selectividad hacia productos ligeros y mayor resistencia al envenenamiento, además de que cuente con las propiedades físicas adecuadas para el proceso de Hidroconversión de residuos pesados obtenidos de la destilación del petróleo.

Los objetivos particulares del presente trabajo de tesis son:

- Estudiar el efecto de la adición de carbón a la alúmina sobre las propiedades físico - químicas del soporte catalítico, a fin de conocerlas y mejorarlas de acuerdo a los requerimientos del proceso catalítico (Hidrotratamiento de residuos de vacío).
- Definir las cantidades óptimas de negro de humo, agente peptizante, agente aglutinante y condiciones de calcinación para la preparación de catalizadores para tratamiento de residuos.

- Preparar catalizadores de Mo promovidos con Ni soportados en alúmina modificada con carbón (sobre los soportes desarrollados).
- Evaluar los catalizadores desarrollados en las reacciones de Hidroconversión de residuos de vacío a nivel microreacción, realizando la comparación con el catalizador comercial.

III. ANTECEDENTES.

Más del 50 % de la producción de petróleo crudo de México es del crudo tipo Maya que desafortunadamente contiene alrededor de 3.3 % p. de azufre y 250 ppm de V y en las fracciones residuales (después de la destilación a vacío) estos dos componentes se concentran aún más, 4.4 % p. y 400 ppm, respectivamente. El crudo Maya genera poca cantidad de fracciones ligeras en la etapa de destilación en comparación al crudo Istmo. Para generar fracciones de mayor valor agregado hace más de treinta años se ha venido operando el proceso H-Oil en la refinería de Salamanca, Gto. (Refinería, Salvador Amor) que tiene como objetivo la conversión del residuo de la destilación a vacío, mediante alta presión de hidrógeno (210 Kg cm^{-2}) y alta temperatura (450°C) y por supuesto un catalizador eficiente, para producir fracciones más ligeras y más "limpias". Las reacciones que se llevan a cabo en tal proceso son muy complejas, debido a la inmensa variedad de moléculas presentes, pero involucran principalmente reacciones de Hidrogenólisis que implican rompimiento de enlaces químicos C-C (Hidrodesintegración), C-S (Hidrodesulfuración), C-N (Hidrogenitrogenación), N-Me (Hidrodemetalización), entre otras. La Hidrodesulfuración es una de las reacciones más importantes ya que genera fracciones con menos contenido de azufre (este se elimina como H_2S durante el proceso) con lo que se abaten contaminaciones potenciales por SO_x . La mayoría de los

procesos de Hidroconversión usan un catalizador o aditivo para controlar la formación de coque, servir como superficie para la deposición de metales y aumentar las reacciones de hidrogenación, estos son materiales cruciales para la industria química y petroquímica al grado que han revolucionado los procesos de transformación de las sustancias aumentando la productividad y selectividad y reduciendo los costos. Sin embargo un catalizador heterogéneo moderno es un sistema complejo compuesto por la fase activa, el promotor y el soporte. La fase activa se refiere a la sustancia o metal que interviene directamente en la velocidad de la reacción haciendo que esta se lleve a cabo más rápido. Para cada tipo de reacción existen ciertos metales o sustancias que pueden jugar este papel con mayor o menor efectividad dependiendo de la naturaleza de la reacción. En el catalizador que se usó en el presente trabajo el MoS_2 es la fase activa que interviene en el proceso, ya que este es uno de los catalizadores mas utilizados en las reacciones de Hidrodesulfuración e Hidrodesintegración de residuos.

La sustancia que se añade durante la preparación del catalizador, con el objeto de mejorar la actividad, selectividad o estabilizar el agente catalítico para prolongar su vida; se conoce con el nombre de promotor⁽⁵⁾. El promotor está presente en cantidades pequeñas y tiene por sí mismo muy poca actividad. Existen varios tipos de promotores, dependiendo de la forma en que actúan para mejorar el catalizador. Para los fines del presente estudio

se utilizó el Ni como promotor, ya que incrementa la selectividad hacia la Hidrodesulfuración e Hidrodesnitrogenación.

Los catalizadores comerciales de Hidrotratamiento se suministran generalmente en forma de óxidos metálicos soportados sobre alúmina, siendo una de las etapas de su preparación una calcinación a temperatura entre 400 y 500°C. La forma activa de estos catalizadores es aquella en la que los metales se encuentran como sulfuros. El proceso de activación del catalizador comprende por tanto, la reducción y la sulfuración de las formas oxidadas. Este procedimiento de activación es similar a la reducción de los catalizadores de níquel soportado que se emplean habitualmente en reacciones de hidrogenación. En los catalizadores de Níquel Molibdeno soportados sobre alúmina ($\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$) y en sistemas relacionados como Molibdeno soportado sobre alúmina ($\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$) y tungsteno soportado sobre alúmina ($\text{W}/\text{Al}_2\text{O}_3$), la sulfuración es un procedimiento importante de activación para la operación en reacciones de HDS. La influencia de la sulfuración sobre la actividad de los catalizadores CoMo y NiMo se ha relacionado con el efecto promotor del segundo metal. En cuanto a la Hidrodesnitrogenación, se ha determinado que la eliminación de nitrógeno es tanto mayor cuanto más profundo sea el grado de sulfuración del catalizador⁽⁴⁾.

El papel que juega el soporte es de suma importancia ya que el comportamiento catalítico depende del tipo de óxido que sea el soporte⁽⁶⁾. La alúmina (Al_2O_3) es uno de los óxidos más utilizados como soporte para los catalizadores de HDT. Las estructuras cristalinas gamma y eta presentan las propiedades más convenientes para el uso de estos materiales como soportes catalíticos, debido a su habilidad para dispersar la fase activa y para regenerar la actividad catalítica después de condiciones de uso intensivo⁽⁷⁾. La actividad catalítica de la alúmina cambia con la forma de preparación.

Una de las desventajas de los catalizadores actuales es su baja resistencia al vanadio presente en la alimentación: El vanadio envenena los sitios activos del catalizador e indirectamente ayuda a transformar el soporte ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) en compuestos tales como $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ que tienen propiedades indeseables como soporte; baja área superficial y probablemente acidez muy elevada. La remoción selectiva (mediante lixiviación ácida) del vanadio de los catalizadores gastados es una operación costosa y poco eficiente (¡La lixiviación extrae mas de los metales activos, Ni y Mo, que del propio vanadio!). Tales condiciones hacen que se produzcan grandes cantidades de catalizadores desactivados que no solo constituyen una amenaza ambiental (por los altos contenidos de V) sino que también repercuten en altas tasas de reposición de catalizador fresco y por lo tanto altos costos. De

aquí que sea altamente deseable desarrollar catalizadores que resistan por mas tiempo o bien mayores concentraciones de V, sin perder su actividad. Ciertos estudios han demostrado que el oxido de magnesio es poco usado como soporte de catalizadores metálicos debido a su baja área específica, e inestabilidad textural durante la impregnación acuosa de fases activas debido a una fácil hidratación y transformación de MgO a Mg(OH)₂. Estudios realizados modificando a la alúmina con óxidos básicos tales como CaO, BaO y MgO para mejorar la selectividad hacia la Hidrodesulfuración muestran que el MgO presenta una alta selectividad hacia la reacción de HDS y estabilidad en la actividad⁽⁸⁾. También se ha estudiado la posibilidad de usar materiales mesoporosos ordenados del tipo MCM-41 como soportes de los catalizadores Co y Mo para este tipo de reacción en residuos de petróleo, los cuales demostraron que este tipo de muestras resultaron activos para HDS pero no tan buenos como los soportes comerciales de alúmina, puesto que, el tamaño de poro no es tan grande como para convertir las moléculas grandes como asfáltenos presentes en los residuos del petróleo⁽⁹⁾. Por otro lado se ha demostrado que los catalizadores de NiMo/TiO₂-Al₂O₃ resultan ser mejores que los comerciales para remover componentes órgano – sulfurados de las naftas industriales⁽¹⁰⁾, lo cual sólo nos permite utilizarlos en el proceso de reformación de naftas, ya que en este no se requiere del proceso de sulfuración de las fases activas.

Se ha reconocido que los catalizadores de cobalto - molibdeno sobre carbono pueden presentar mejor actividad para reacciones de HDS⁽⁴⁾. Pecoraro y Chianelli⁽¹¹⁾ han demostrado que la mejor actividad de HDS se consigue cuando la unión metal - azufre tiene una fuerza intermedia, lo que permite que en el medio de reacción se formen y regeneren centros activos asociados a deficiencias de azufre. La fuerza de los enlaces Mo-O-Al provoca la polarización de las uniones Mo - S, aumentando la energía necesaria para disociarlas. Mientras que en catalizadores soportados sobre alúmina la interacción con el soporte es el factor que más afecta a la actividad de HDS, en los soportados sobre sílica o carbón, la actividad está afectada principalmente por la dispersión de la fase activa.

La posibilidad de utilizar carbón como soporte ofrece la ventaja de la interacción débil metal soporte, lo que resulta en que todo el metal presente en estado precursor puede ser convertido cuantitativamente a la forma sulfurada. Además el soporte de carbón presenta menor acidez que el soporte de alúmina, en particular, el negro de humo, ya que este proviene de formas finamente divididas resultado de la combustión incompleta o de la descomposición térmica del gas natural o del petróleo, por lo tanto el catalizador soportado en carbón debería ser más selectivo hacia la HDS y más resistente a la formación de coque.

Los principales tipos de negro de humo de acuerdo al método de producción se dividen en:

- Negro de canal (el cuál tiene bajo pH, alto contenido de sustancias volátiles, el área específica más grande y el tamaño de partícula más bajo (diámetro entre 50 y 350 Å)).
- Negro de horno (es la forma más importante del carbón en cuanto a su uso en volumen, este es producido desde el gas natural, tiene un tamaño de partícula intermedio y cuando se produce desde petróleo se puede controlar su tamaño de partícula).
- Negro térmico que consiste de partículas granulares⁽¹⁵⁾.

Sin embargo, el soporte de carbón presenta una elevada cantidad de microporos y unas propiedades mecánicas considerablemente inferiores a las de la alúmina y por eso es poco útil para tratamiento catalítico de fracciones pesadas ya que en estas se envuelven moléculas grandes y los metales de transición tapan los microporos, lo que origina que exista la desactivación catalítica no deseada. Por otro lado, otros tipos de carbón ofrecen más mesoporos pero baja resistencia a la fractura, baja densidad y baja área superficial⁽⁴⁾.

Por lo tanto, se puede concluir que por un lado la alúmina ofrece una estructura porosa y resistencia mecánica adecuadas para el tratamiento de las fracciones pesadas del petróleo. Por otro lado la acidez de la alúmina es

demasiado elevada lo que resulta en una desactivación rápida por coquización y favorece a la formación de productos secundarios por reacciones de hidrogenación y craqueo. Por el contrario el carbón tiene las propiedades químicas de la superficie (baja acidez) que garantizan la sulfuración fácil y completa de la fase activa y la Hidrodesulfuración selectiva, pero su textura y baja resistencia mecánica no permiten usarlo a nivel industrial.

Por lo anterior, el soporte catalítico óptimo para el tratamiento de fracciones pesadas del petróleo debería poseer las propiedades texturales y resistencia mecánica de la alúmina con la acidez superficial del carbón.

Una posibilidad que se ha estudiado para obtener este soporte óptimo es la de recubrir la superficie de la alúmina con una capa de carbón previa a la impregnación de las fases metálicas. Se han obtenido de esta forma catalizadores con buenas propiedades texturales y pocos microporos ($334 \text{ m}^2/\text{g}$ de área B.E.T.)⁽⁴⁾. Pero hay que tomar en cuenta que cuando se deposita carbón sobre la superficie de alúmina, las propiedades texturales no sólo dependen del contenido de carbón sino también del tipo de carbón depositado. Por otro lado se tiene también que si se depositan diferentes cantidades de carbón pueden formarse multicapas de este, el área superficial de la muestra decrece conforme se deposita más carbón. La actividad de HDS se incrementa con el porcentaje de superficie recubierto

por carbón, ya que la capa de carbón elimina las interacciones fuertes que existen entre los metales y la alúmina de los catalizadores convencionales de este óxido⁽¹²⁾. Una ventaja adicional de los catalizadores depositados sobre carbón que los hace particularmente atractivos para el procesamiento de alimentaciones pesadas es su mayor resistencia al envenenamiento por depósitos de coque⁽⁴⁾.

IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

IV.1 Preparación de los soportes de alúmina modificados con carbón (AMAC)

Las alúminas modificadas con carbón se prepararon bajo las mismas condiciones de tratamiento térmico, mezclado y amasado variando únicamente el solvente, el tipo de Boehmita y la cantidad de las sustancias complementarias (agente peptizante (AP), agente aglutinante (AG)). En la tabla 4.1 se describe de forma detallada la composición de las muestras preparadas. Las condiciones de extrusión y secado fueron las mismas para todos los soportes. Las condiciones de calcinación se variaron para observar los cambios en las características de los soportes. A continuación se describe el procedimiento general de preparación de un soporte AMAC, según el cual fueron preparadas todas las muestras.

Primeramente se pesó la cantidad adecuada de Boehmita, agente aglutinante y negro de humo(NH) de tal manera que correspondan a un 76%, 20% y un 4% del peso total del soporte respectivamente. Posteriormente se midió un volumen adecuado de solvente correspondiente al doble del peso de la alúmina mas el negro de humo, y agente peptizante que corresponde al 0.8% del peso del soporte.

Muestras	Materiales usados en la síntesis.							
	AMAC	Bohemita(g)	NH #-960(g)	AG (g)	AP (g)	Solvente(g)	Temp.(°C)	Gas
1	V450 - 30.0	-----	-----	-----	-----	A - 60	600°C, 1h	N2
2	V450 - 30.0	-----	R - 7.5	-----	-----	A - 60	600°C, 1h	N2
3	V450 - 28.5	1.5	R - 7.5	-----	-----	A - 60	600°C, 1h	N2
4	V450 - 30.0	-----	-----	0.3	-----	A - 60	600°C, 1h	N2
5	V450 - 28.5	1.5	R - 7.5	0.3	-----	A - 60	600°C, 1h	N2
6	V450 - 28.5	1.5	R - 7.5	0.3	-----	A - 60	450°C, 3h	2%O2 en N2
7	V450 - 28.5	1.5	R - 2.5	0.3	-----	A - 60	600°C, 1h	N2
8	V200 - 30.0	-----	-----	0.3	-----	A - 60	600°C, 1h	N2
9	V450 - 28.5	1.5	R - 5.0	0.3	-----	A - 60	600°C, 2h	N2
10	V450 - 28.5	1.5	R - 1.25	0.3	-----	A - 60	600°C, 2h	N2
11	V450 - 27.0	3.0	R - 5.0	0.3	-----	A - 60	600°C, 2h	N2
12	V450 - 28.5	1.5	-----	0.3	-----	A - 60	600°C, 2h	N2
13	V450 - 28.5	1.5	R - 10.0	0.3	-----	A - 60	600°C, 2h	N2
14	V450 - 24.0	6.0	R - 5.0	0.3	-----	A - 60	600°C, 2h	N2
15	V450 - 25.5	4.5	R - 2.5	0.3	-----	A - 60	600°C, 2h	N2
16	V450 - 28.5	1.5	R - 2.5	0.3	-----	A - 60	600°C, 2h	2%O2 en N2
17	V450 - 27.0	3.0	R - 2.5	0.3	-----	A - 60	600°C, 2h	2%O2 en N2
18	V450 - 25.5	4.5	R - 2.5	0.3	-----	A - 60	600°C, 2h	2%O2 en N2
19	V450 - 24.0	6.0	R - 2.5	0.3	-----	A - 60	600°C, 2h	2%O2 en N2
20	V450 - 28.5	1.5	R - 2.5	0.3	-----	A - 60	550°C, 2h	4%O2 en N2
21	V450 - 27.0	3.0	R - 2.5	0.3	-----	A - 60	550°C, 2h	4%O2 en N2
22	V450 - 25.5	4.5	R - 2.5	0.3	-----	A - 60	550°C, 2h	4%O2 en N2
23	V450 - 24.0	6.0	R - 2.5	0.3	-----	A - 60	550°C, 2h	4%O2 en N2

NH #-960 = negro de humo

AG = Agente aglutinante

AP = Agente peptizante (ácido acético)

AD = Agente disperzante

V450 = Versal - 450

V200 = Versal - 200

N2,O2 = Tipo de gas

h = Tiempo en horas

Tabla 4.1 Materiales y composición de las muestras AMAC preparadas.

Para poder obtener una pasta con la viscosidad adecuada para su posterior extrusión, primero se disolvió el AG en el solvente con el AP ya disuelto, posteriormente se adiciona gradualmente el polvo de alúmina para formar una suspensión. En seguida se agregó el NH a la mezcla y se mezcló hasta que se formó una pasta que proporcione propiedades para originar un extruido fuerte.

Después de haber obtenido la pasta se extruyó manualmente, a la mayor presión posible, dejando los extruidos sobre una superficie limpia. Estos se dejaron secar a temperatura ambiente durante una noche. Posteriormente se secaron en una estufa a 120° C durante 3 horas para remover todo el solvente y sustancias volátiles presentes. Finalmente el soporte se calcinó en un horno tubular a 600°C durante 1 hora en atmósfera inerte (N₂) con una velocidad de crecimiento de temperatura de 10°C/min, con un flujo de 120 cm³/min. (ver figura 4.1)

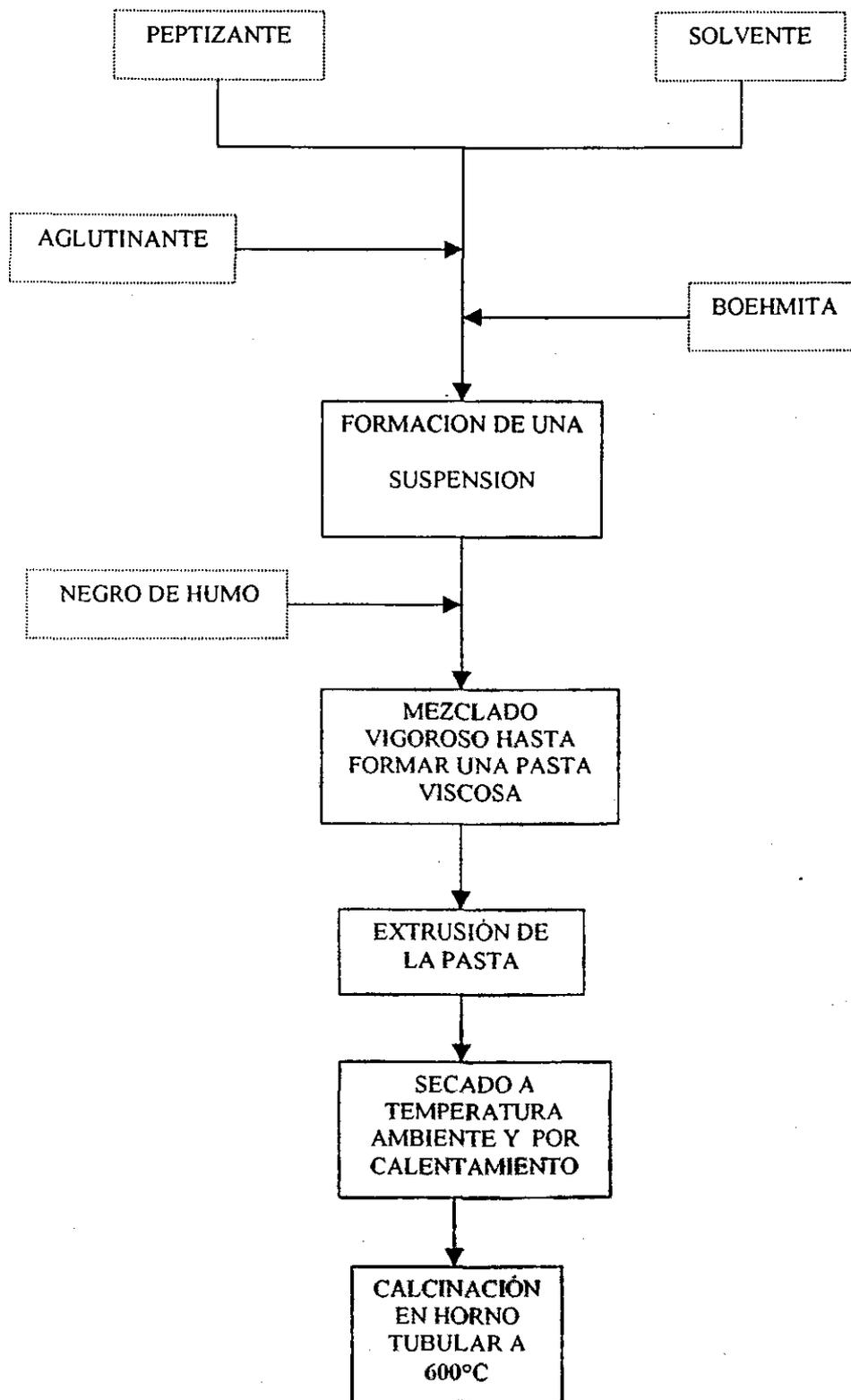


Figura 4.1 Esquema general de preparación de los soportes AMAC.

IV.2 Métodos de Caracterización de los soportes.

IV.2.1 Propiedades texturales.

Para predecir los efectos cuantitativos de la transferencia de masa y energía se requiere del conocimiento de las propiedades texturales de los soportes y catalizadores preparados: el área superficial, el volumen total de poros y la distribución de volumen de poro. Para determinar estas propiedades se utilizaron dos métodos diferentes: Fisisorción de nitrógeno y Porosimetría de mercurio.

IV.2.1.1 Fisisorción de Nitrógeno.

Este es uno de los métodos más comunes para la medición de áreas superficiales, volumen total de poros y distribución de volumen de poros ya que se basa en la adsorción física (Fisisorción) de un gas en la superficie del sólido. Generalmente se determina la cantidad de nitrógeno gaseoso adsorbido en equilibrio al punto de ebullición normal (-195.8°C) en un intervalo de presiones inferiores a una atmósfera.

La técnica utilizada para la obtención de estas propiedades comprende dos etapas:

1. La desgasificación de las muestras
2. La medición de las cantidades adsorbidas y desorbidas de nitrógeno.

Determinación del área específica

Una característica textural de gran importancia en el diseño de un sólido catalítico es el área. Cuando esta área se da entre la masa del catalizador, se le nombra área específica. El cálculo del área específica para materiales sólidos, se realiza con base en el volumen del gas adsorbido que corresponde a una monocapa molecular. El punto de partida del método es una isoterma de adsorción física de un gas sobre el sólido. La interpretación de los resultados experimentales en el trazo de la isoterma se realiza generalmente a través del procedimiento ideado por Brunauer, Emmett y Teller, conocido como método de BET, en el cual se supone que la adsorción es física en multicapas y que las fuerzas de interacción entre las moléculas del gas son iguales a las fuerzas responsables por la condensación de vapores.

El método de BET está basado en las propiedades que tienen las moléculas de un gas de ser atraídas por la superficie de cualquier sólido. Esto hace que la concentración de las moléculas del gas en las cercanías de la superficie del sólido, sea mayor que en la fase gaseosa, formándose una

interface entre el gas y el sólido, dicho fenómeno ha recibido el nombre de adsorción.

La ecuación para la isoterma de BET es la siguiente:

$$(P/P_o)/V_a(1-P/P_o) = (1/V_m C) + ((C-1)P/CV_m P_o) \quad \dots (1)$$

Donde:

P = Presión del gas adsorbido (adsorbato)

P_o = Presión de saturación del gas adsorbido

V_a = Volumen del gas adsorbido a condiciones estándar de temperatura y presión (STP).

V_m = Volumen del N_2 que corresponde a la formación de una monocapa completa

C = Constante = K_1/K

Siendo:

K = Constante de equilibrio (nitrógeno gas \leftrightarrow nitrógeno líquido)

K_1 = Constante de equilibrio de la formación de la primera capa adsorbida.

El área superficial del sólido se determina conociendo el volumen de una monocapa completa (V_m), el cual se determina graficando la ecuación (1): $(P/P_o)/V_a(1-P/P_o)$ en función de P/P_o (ver figura 4.2), para la región lineal de la ecuación de BET (generalmente se utilizan presiones relativas en el intervalo de 0.05-0.3).

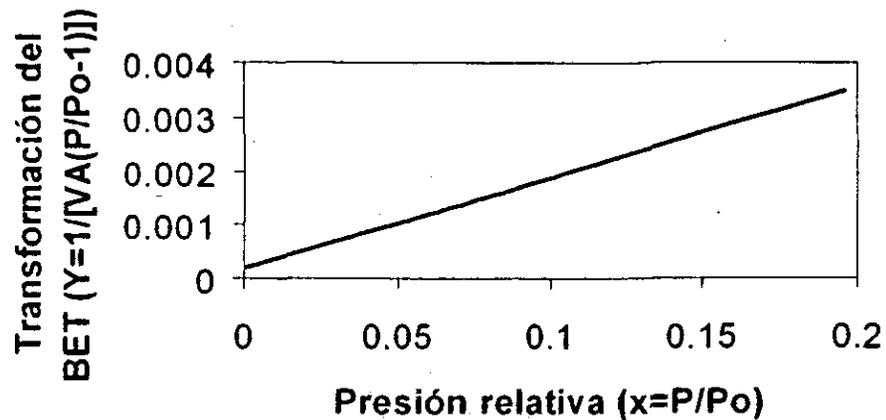


Fig. 4.2 Forma lineal de la ecuación BET para la adsorción de N_2 en la muestra AMAC-7.

De la gráfica resultante se puede determinar el valor de la ordenada al origen (intersección) I , junto con la pendiente de la línea recta (m), de las cuales se obtienen dos ecuaciones:

$$I = 1/V_m C \dots (2)$$

$$m = (C-1)/V_m C \dots (3)$$

De donde se puede calcular el valor V_m :

$$V_m = 1 / (1+m) \dots (4)$$

Este valor se utiliza para calcular el área específica del sólido por medio de la siguiente ecuación:

$$S \text{ (m}^2\text{/g)} = \sigma N_a V_m / V \dots (5)$$

Donde:

σ = Área transversal de la molécula de nitrógeno ($16.2 \cdot 10^{-20}$ m²/molec.)

N_a = Número de Avogadro ($6.023 \cdot 10^{23}$ molec./mol)

V_m = Volumen de una monocapa completa de N₂ (ml/g) a condiciones STP

V = Volumen molar de gas adsorbido a STP (22414 ml/mol)

Sustituyendo el valor de σ para el nitrógeno, N_a , V y el volumen de la monocapa V_m calculado por la ecuación (4), la ecuación anterior se reduce a:

$$S \text{ (m}^2\text{/g)} = 4.35 / (1+m) \dots (6)$$

La determinación de área específica (área superficial), calculado por el método BET usando la adsorción de nitrógeno (a -196°C) se realizó en un equipo Digisorb ASAP 2405 de Micromeritics Instruments.

Determinación de volumen de poros

El volumen de espacios vacíos o volumen de poros del soporte se determina con base en la cantidad total de N_2 adsorbido sobre la muestra a una presión cercana a la de saturación de N_2 gaseoso, una vez conociendo el volumen de las moléculas de N_2 .

Distribución de diámetro de poros

Estimar el tamaño de los poros es sumamente importante, debido a que en los poros se lleva a cabo un alto porcentaje del proceso catalítico, por lo tanto, es necesario saber si los poros son de un tamaño, que permita a las moléculas de los reactantes viajar al interior de ellos. La información sobre el tamaño de poros presentes en el sólido y su población proporciona la distribución de volumen de poro por tamaño.

El volumen de los poros correspondientes a diferentes radios se determina por la cantidad de N_2 desorbido (ver figura 4.3) a diversas presiones relativas (P/P_0). La diferencia de la curva en función del radio proporciona la distribución de tamaños de poros. El rango de diámetro que se determina con la técnica de fisisorción de N_2 es de 20 – 600 Å (donde los

microporos tienen diámetro menor de 20 Å, los mesoporos entre 20 y 500 Å y los macroporos tienen un diámetro mayor a 500 Å).

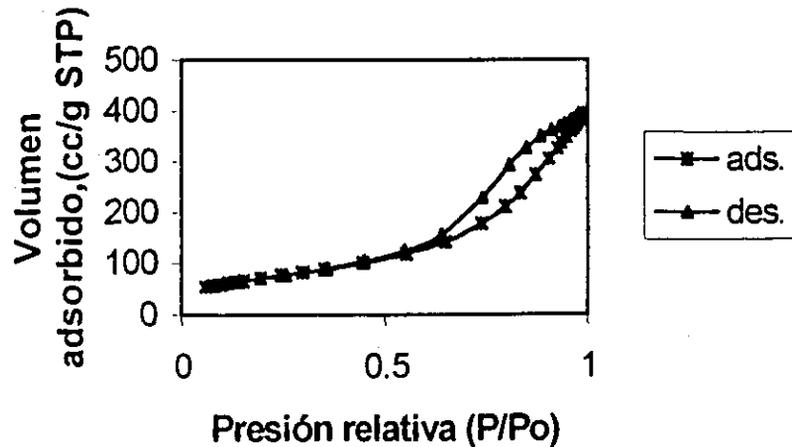


Fig. 4.3 Isotherma de adsorción - desorción de N₂ en AMAC-7.

El método BJH (Barret, Joyner, Halenda) se utiliza para relacionar la presión parcial P/P_0 con el tamaño de poro que se desocupe, considerándose un modelo en el que los espacios vacíos se representan como poros cilíndricos con una misma longitud (ver figura 4.4). El tamaño de un espacio vacío se interpreta como un radio r_c de un poro cilíndrico y la distribución del volumen de poros se define en términos de esta variable. Puede suceder que el poro de radio r_c no este lleno completamente, entonces sus paredes se encuentran cubiertas de gas condensado formando una capa de espesor (t) y de aquí el espacio libre que queda en el poro, estará dado a través del radio libre (r) , el cual es igual a:

$$r = r_c - t \dots (7)$$

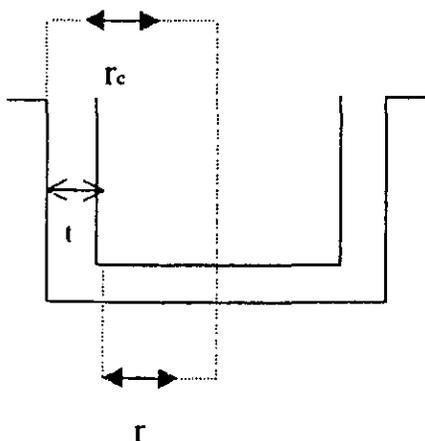


Fig. 4.4 Modelo de un poro cilíndrico.

A su vez el radio libre está relacionado con la presión del gas que está en contacto con las moléculas condensadas a través de la ecuación de Kelvin, por lo que:

$$r_c - t = (2 \tau \omega \cos a) / RT_p \ln (P/P_0) \dots (8)$$

Donde:

ρ = Densidad del adsorbato (se considera igual numéricamente a la de la fase líquida de N_2)

ω = Volumen molar del nitrógeno líquido ($34.65 \text{ cm}^3/\text{g mol}$)

τ = Tensión superficial del adsorbato (suponiéndose igual a 8.85 ergs/cm² para la fase líquida de nitrógeno).

a = Ángulo de contacto (para el caso de la desorción es igual a cero)

T = Temperatura del análisis en grados Kelvin (77.2 K)

R = Constante universal de los gases (8.314*10⁷ erg / K mol).

Cuando el adsorbato es nitrógeno la ecuación se reduce a:

$$r_c - t (\text{Å}) = - 9.52 / \ln (P/P_o) \dots (9)$$

Así mismo se ha encontrado una relación empírica entre el espesor, capa adsorbida de nitrógeno, y la presión relativa, siendo igual a:

$$t(\text{Å}) = 3.54 / [-5/\ln(P/P_o)]^{1/3} \dots (10)$$

Con el diámetro de poro y el volumen de poro se construye la curva de distribución de volumen de poros por tamaño. En la figura 4.5 podemos observar la distribución de volumen de poros para la muestra AMAC-7.

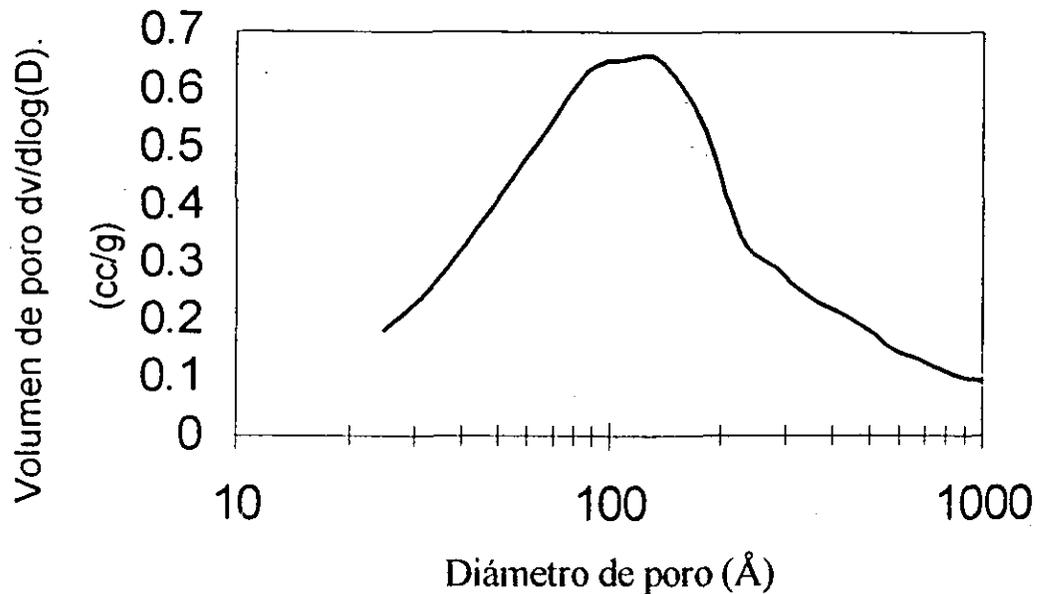


Fig. 4.5 Distribución de volumen de poros para la muestra AMAC-7.

Diámetro promedio de poros.

La otra característica que se utiliza frecuentemente para describir la estructura porosa de los sólidos es el diámetro promedio de poros (D_{pp}). Wheeler desarrolló una ecuación suponiendo que todos los poros de una partícula son rectos, cilíndricos, no interconectados y que tienen el mismo r_{pp} (radio promedio de poro) y la misma longitud. Dicha ecuación es la siguiente:

$$D_{pp} = 4V/S \dots (11)$$

Donde:

V = Volumen de poros por 1 g de sólido

S = Área superficial por 1 g de sólido

IV.2.1.2 Porosimetría de Mercurio⁽⁵⁾.

La Porosimetría de Mercurio se basa en el cálculo de la cantidad de Mercurio líquido con el que se llenan los poros de la muestra sólida bajo la aplicación de la presión externa. Con esta técnica puede determinarse el tamaño y el volumen de poros para materiales porosos, la superficie específica, así como la distribución del diámetro de poro. Esta técnica se usa principalmente para determinar la cantidad de mesoporos y macroporos que están presentes en el soporte. Esta es la razón principal por la que se utilizó este como un segundo método de caracterización, ya que con el método de adsorción de nitrógeno no es posible visualizar los poros del diámetro mayor de 600Å. Es importante conocer la porosidad del soporte en el rango de meso y macroporos cuando las cargas a tratar contienen moléculas de cadenas muy largas y es necesario contar en el catalizador con el tamaño de poros adecuado para que estas puedan penetrar dentro de ellos y así transformarse.

Es condición necesaria que el líquido utilizado tenga la propiedad de mojar lo menos posible las paredes de los poros. El criterio que se utiliza para elegir el líquido de penetrado, se basa en el ángulo de contacto y como es conocido, tal ángulo para un sistema líquido sólido suele ser mayor de 90° , lo que indica que la resistencia que opone el líquido para mojar las paredes del sólido, así como la de penetrar en los poros. Desde el punto de vista experimental, el Mercurio exhibe, un ángulo de contacto grande lo cuál quiere decir que el mercurio es de los líquidos que menos mojan, y por tal razón el Mercurio se usa para este tipo de porosimetría.

La cantidad de Mercurio que penetra depende de qué tamaño de poros presenta el material en cuestión; en estas circunstancias se elabora un modelo que diga cómo se van llenando los poros para cualquier muestra sólida. El proceso para llenar un poro es el de vencer la tensión superficial del Mercurio, para que las moléculas de Hg puedan ser introducidas en la abertura y así llenar el poro.

Considerando un modelo cilíndrico para los poros ver fig. 4.6, la sección transversal σ para éstos, es circular, por lo cual la tensión superficial τ del mercurio actúa a lo largo del círculo de contacto, el cual tiene una longitud igual a $2\pi r$, donde r es el radio de poro; de aquí podemos deducir

que la fuerza resultante sobre las moléculas del líquido es igual a $2\pi r \tau$ y su sentido es hacia fuera de los poros.

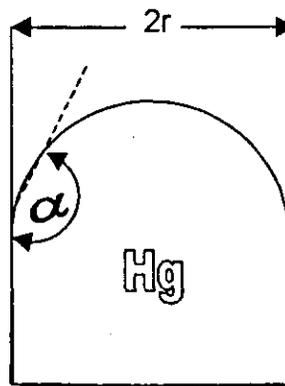


Fig. 4.6 Penetración de Mercurio en un poro de radio r .

De esta fuerza resultante, una de sus componentes es la causante directa de que las moléculas de Mercurio no penetren en los poros, y dicha componente es la que va paralela a la normal, la cual se traza con respecto al plano generado por la sección transversal del poro; la magnitud de esta componente es igual a $-2\pi r \tau \cos \alpha$, donde α es el ángulo de contacto que es mayor de 90° , lo cual hace que el coseno de α sea negativo y de ahí la necesidad de introducir el signo menos en la expresión para la componente de la fuerza resultante, que es la que no permite a las moléculas de Mercurio penetrar.

Para introducir las moléculas de Mercurio es necesario empujarlas hacia el interior de los poros, con una fuerza tal, que equilibre la componente

perpendicular de la fuerza originada por la tensión superficial de las moléculas del líquido; esta fuerza está dada por una presión externa que se aplica sobre las moléculas del Mercurio, quienes al tapan la entrada del poro presentan a la presión externa P una sección transversal total igual a πr^2 ; de aquí se concluye que la fuerza aplicada será igual a $\pi r^2 P$, donde r es el radio de poro. Al equilibrarse las fuerzas, se tiene que:

$$-2\pi r \tau \cos \alpha = \pi r^2 P \dots (12)$$

La cual puede simplificarse si se sustituyen los valores de la τ y del ángulo de contacto para el mercurio. El valor de los ángulos de contacto entre mercurio y una amplia variedad de materiales, se ha encontrado que caen en un intervalo de 112 al 142°, siendo el de 130° el más frecuente; tomando para el ángulo de contacto este valor, la ecuación anterior se reduce a:

$$r(\text{Å}) = 8.75 \times 10^5 / P (\text{lb/plg}^2) \dots (13)$$

Esta ecuación nos dice cómo se van llenando los poros con respecto a la presión aplicada, para llenar poros de radio pequeño es necesario aplicar una presión mayor con respecto a que si se quiere llenar poros de radio grande. Si se varía la presión que se ejerce sobre un material bañado de Mercurio, se van llenando poros de distintos radios, lo que origina una cantidad de volumen penetrado; los datos experimentales son la presión aplicada y el volumen penetrado.

La técnica de porosimetría requiere un medio donde se genere la presión, y otro que permita determinar cuánto Mercurio se ha introducido en los poros del material que se está estudiando. Es necesario también, que todos los gases o impurezas deban ser removidos del sistema antes de que la prueba se inicie, de manera que al Mercurio no se le presenten obstáculos adicionales al penetrar, por esto es necesario tener un sistema de vacío y un indicador del mismo.

En lo que respecta al cálculo de la distribución del tamaño de poro, anteriormente consideramos un modelo cilíndrico para los poros de un material, se obtuvo una expresión que relaciona el radio de los cilindros con la presión externa ejercida sobre el Mercurio. Dada la variación del volumen de poros de radios entre r y $r+dr$ por dV , se define la función de distribución del tamaño de poro $S(r)$ como:

$$S(r) = dV/dr \dots (14)$$

La cual puede escribirse en términos de la presión como:

$$S(r) = (dV/dP)(dP/dr) = -(P/r)(dV/dP) \dots (15)$$

El volumen que se mide es el de aquellos poros que tienen radios mayores que r . Entonces el volumen total de poros, V_t , se ve disminuido por

el volumen V de poros con radios menores que r . Como V_t es una constante, entonces:

$$-dV = d(V_t - V) \dots (16)$$

por lo que:

$$S(r) = (P/r) (d(V_t - V)/dP) \dots (17)$$

Los términos del lado derecho de la ecuación 17 son los que se determinan experimentalmente; con los datos de presión y volumen se obtiene una serie de valores de $d(V_t - V)/dP$ como una función de P , con esto se calcula la $S(r)$ y se grafica contra el radio o diámetro de poro. Comúnmente se grafica el radio de poros en coordenadas logarítmicas, por lo tanto, la función de distribución se toma como la derivada de la curva así graficada, esto es, $dV/d(\log r)$ ó $dV/d(\log D)$ donde D en este caso es el diámetro de poro. En la figura 4.7 se muestra la gráfica de distribución de poro de la muestra AMAC-1 obtenida por porosimetría de Mercurio.

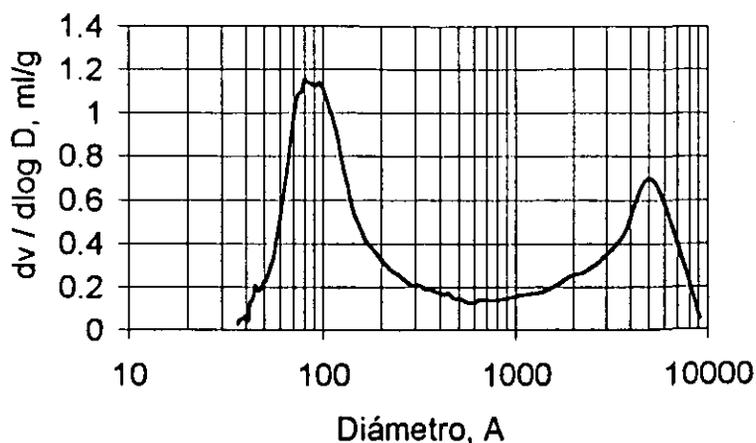


Fig. 4.7 Distribución del diámetro de poros de la muestra AMAC-1.

Para la determinación de la distribución de poros por porosimetría de Mercurio se utilizó un equipo AUTOSCAN-60 marca QUANTACHROME.

IV.2.2 Resistencia Mecánica.

Lo que se mide en estas pruebas es la resistencia de los soportes a una fuerza de compresión, lo cuál se realizó con un método que es aplicable a formas regulares de catalizadores, como tabletas y esferas, la materia granular y otras formas irregulares son excluidas. Este método determina el promedio de resistencia a la compresión que tiene el soporte o catalizador antes de sufrir alguna fractura y el rango de medición al que se somete está entre 0 y 10 kg. El objetivo primordial de este método es proporcionar

información acerca de la capacidad de la forma de catalizador para retener su integridad física durante su uso.

El calculo de la resistencia mecánica promedio del catalizador se realiza después de haber medido la longitud y su resistencia a la compresión (en nuestro caso el rango de longitud de las muestras tomadas fue entre 3 y 6 mm). Una vez obtenidos estos datos para treinta partículas de la misma muestra se procede a hacer el siguiente calculo:

$$\Sigma R = \Sigma(X/L)\Pi(\text{kg}_f/\text{mm}) = \Sigma R/N$$

Donde:

X = Resistencia a la compresión antes de haber sufrido alguna fractura (kg_f)

L = Longitud de la partícula (mm)

ΣR = Resistencia a la compresión por unidad de longitud (kg_f/mm)

N = Número de partículas sometidas a prueba

Π = Resistencia mecánica promedio de la muestra (kg_f/mm)

Para determinar esta propiedad de los soportes se usó un equipo Precise Rheorobot modelo KA-300PB de KYOWA SEIKO Co. Ltd., el cual cumple con el rango de medición establecido en el método ASTM-D4179.

IV.2.3 Termodesorción Programada de NH_3 (TDP- NH_3).

Cuando una base gaseosa es adsorbida sobre un sitio fuertemente ácido es más estable que una base adsorbida sobre un sitio ácido débil, lo que ocasiona que sea más difícil de desorber. Conforme se eleva la temperatura se estimula la evacuación de la base adsorbida en los sitios ácidos; aquellos sitios débiles donde se lleva a cabo la fisisorción son evacuados preferentemente. Las mediciones cuantitativas de la cantidad de base desorbida en función de las temperaturas de desorción nos proporcionan información sobre las propiedades ácidas intrínsecas y extrínsecas de las superficies de los sólidos⁽¹⁶⁾.

Un registro de la concentración del material desorbido, es una función del tiempo en el curso de la desorción térmica, el cual puede ser presentado como un perfil de desorción o también como un termograma de desorción, ver fig. 4.8. El espectro generalmente consiste en uno o más picos. La posición del pico máximo (T_{max}) da información concerniente a la fuerza de los sitios ácidos (acidez intrínseca) mientras que el área bajo la curva esta relacionada con el número de sitios ácidos (acidez extrínseca).

Los sitios ácidos de un sólido adsorben amoníaco en cantidad equimolar, para formar interacciones sobre la superficie del sólido que serán tan fuertes como lo sea la fuerza ácida del sitio ácido en particular. Así,

después de saturar la superficie de un sólido con amoníaco y al incrementar la temperatura linealmente, las moléculas de amoníaco se desorberán cuando se iguale su energía de interacción con el sitio ácido; los sitios débiles las soltarán a bajas temperaturas ($< 200^{\circ}\text{C}$), los de fuerza media a temperatura media ($200 \leq T \leq 400^{\circ}\text{C}$) y los fuertes a altas temperaturas ($T > 400^{\circ}\text{C}$). Las moléculas de amoníaco desorbidas se cuantifican por medio de un detector de conductividad térmica y la acidez total se reporta como el número de moles totales de amoníaco desorbidos por gramo de sólido. La densidad de los sitios ácidos se obtiene al dividir este valor entre el área específica.

El análisis por TDP-NH₃ en este estudio se llevó a cabo para dos muestras: el soporte preparado con base en boehmita Versal 450 sin usar carbón (muestra AMAC-4) y para el soporte similar pero preparado con el uso de carbón (AMAC-12). El procedimiento del análisis por TDP-NH₃ se describe a continuación. Primeramente se pretrató 100 mg de muestra durante 1h a la temperatura de calcinación a 600°C, a una velocidad de calentamiento de 10 °C min⁻¹ y con flujo de helio. Después de esto, la muestra se enfrió hasta temperatura ambiente. Una vez purgada la muestra, se satura con amoníaco mediante un flujo de 30 cm³ min⁻¹ de 20% de NH₃ en He durante 30 min. A continuación, una corriente de He fluye a través de la muestra a 25°C durante 30 min para eliminar el exceso de amoníaco

gaseoso y débilmente adsorbido. La siguiente etapa consiste en la desorción de las moléculas de amoníaco de la muestra mediante el incremento lineal de la temperatura ($10^{\circ}\text{C min}^{-1}$), lo cual constituye en sí el análisis de TDP. La información que se obtiene con este análisis es la cantidad de amoníaco desorbido en función de la temperatura. Este análisis de TDP-NH₃ se llevó a cabo en un equipo Altamira Instruments AMI-3 automatizado.

IV.3 Preparación del catalizador.

Una vez que se tienen los soportes de AMAC como extruidos calcinados, se procede a impregnarlos con las fases activas (Mo y Ni), utilizando una solución acuosa de trióxido de molibdeno y carbonato de níquel disueltas en una solución de NH₄OH + H₂O en relación 3:1. La cantidad de sales a utilizar se determinó de acuerdo al volumen de impregnación de cada soporte a impregnar, de forma que todos los poros del soporte quedaron completamente cubiertos por la solución de metales. La técnica utilizada en la impregnación fue por aspersión la cual consiste en colocar la solución preparada en un recipiente que tiene un flujo de aire a baja presión llamado aspensor y por medio del flujo de aire se arrastra la solución en forma de partículas suspendidas en el gas y se distribuye uniformemente en todo el soporte a impregnar; se utilizó esta técnica por la razón de que hay una mejor distribución de las sales en los poros del soporte (en el apéndice A sección I se describe el procedimiento para la preparación de la solución).

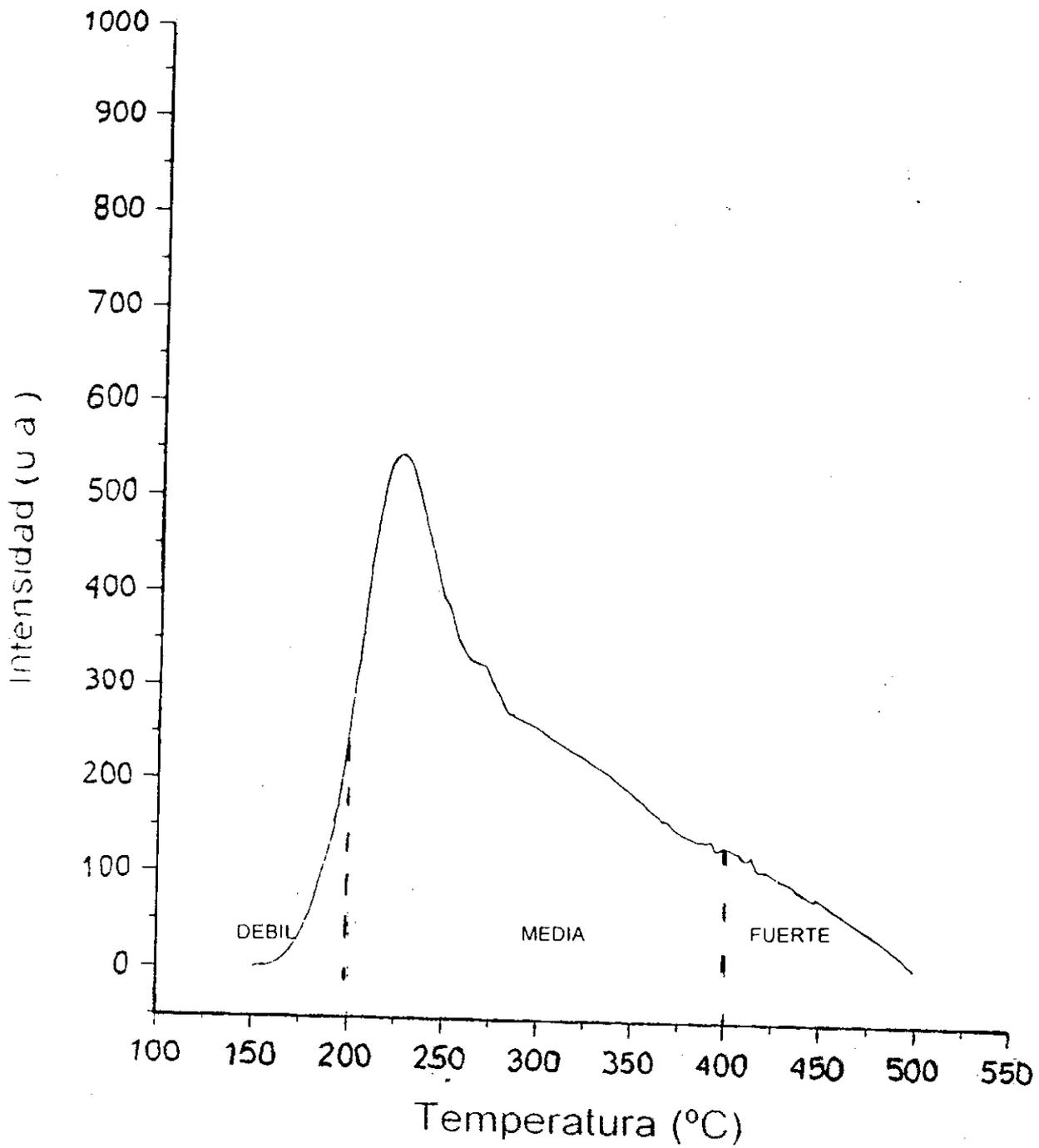


Fig. 4.8 Termograma de desorción de amoniaco de la muestra AMAC-4

Después de impregnar el soporte, este se seca a temperatura ambiente antes de ser sometido a un tratamiento térmico el cuál consiste en secar el catalizador a 120°C durante cuatro horas y posteriormente calcinar durante tres horas a una temperatura de 550°C en atmósfera de N₂ (para los soportes AMAC) y en aire (para los soportes de alúmina) de acuerdo al siguiente programa:

Velocidad de calentamiento	Intervalo de Temperatura	Duración
5°C/min	Tamb. - 300°C	15min
1°C/min	300°C - 550°C	3hr.
5°C/min	550°C - Tamb.	---

IV.4 Pruebas de actividad catalítica en la reacción de hidroconversión de residuales de petróleo.

El término Hidrotratamiento se usa como un concepto general que incluye una variedad de procesos catalíticos realizados en presencia de hidrógeno los cuales son usados en la refinación del petróleo o para la purificación de ciertos productos.

Regularmente los catalizadores son evaluados catalíticamente sobre una molécula prueba representativa. En este caso se evaluaron en fracciones residuales de petróleo obtenidas de su destilación a vacío para tener una idea base sobre la actividad del catalizador en las reacciones de Hidrodesulfuración (HDS), Hidrodenitrogenación (HDN),

Hidrodearomatización (HDA), Hidrodemetalización (HDM) e Hidrogenación (HYD), ya que no se pueden evaluar estas reacciones por separado, puesto que cada una de estas afecta de manera simultánea a la cinética de alguna otra.

Antes de realizar las pruebas de actividad catalítica, el catalizador se somete a un proceso de sulfuración donde se activan los catalizadores para que la actividad sea óptima y con largos ciclos de operación. Este proceso de sulfuración consiste en convertir los óxidos metálicos a sulfuros de Mo^{4+} y Ni^{2+} . Las reacciones que se llevan a cabo en este proceso son las siguientes:



Es de gran importancia mencionar que la omisión de esta operación repercute en un desaprovechamiento del 10 al 20% de la actividad del catalizador.

Las pruebas de evaluación de actividad catalítica se llevaron a cabo en tres etapas (activación, estabilización y reacción) las cuales se realizaron en una unidad de 4 autoclaves tipo bach de acero inoxidable de 110 cm^3 de capacidad a una temperatura de 340°C y una presión de 280 kg/cm^2 , con agitación constante de 300 RPM. En cada reactor fueron cargados 30g de

residuales y 6g de catalizador. La efectividad del catalizador se midió de acuerdo a la remoción de contaminantes (Metales, azufre, nitrógeno, etc.) y selectividad hacia productos ligeros de mayor valor comercial (Diesel, Kerosina y Naftas). Las ecuaciones para calcular la conversión, % HDS, %HDN y %HDV fueron las siguientes:

$$\text{Conversión: } ((M_{ir} - M_{fr}) / M_{ir}) * 100$$

Donde:

M_{ir} = masa inicial reactante.

M_{fr} = Masa final reactante.

$$\%HDS = ((M_{iS} - M_{fS}) / M_{iS}) * 100.$$

$$\%HDN = ((M_{iN} - M_{fN}) / M_{iN}) * 100.$$

$$\%HDV = ((M_{iV} - M_{fV}) / M_{iV}) * 100.$$

Donde:

M_{iS} = masa inicial de Azufre.

M_{fS} = masa final de Azufre.

M_{iN} = masa inicial de Nitrógeno.

M_{fN} = masa final de Nitrógeno.

M_{iV} = masa inicial de Vanadio.

M_{fV} = masa final de Vanadio.

Determinación de productos de reacción:

La determinación de los productos de reacción se llevó a cabo por cromatografía de gases a través de una destilación simulada bajo el método

ASTM-D5307, el cual cubre la determinación de la distribución del rango de ebullición de petróleo crudo libre de agua hasta 538°C. Este método es aplicable a todas las muestras de crudo, que puedan ser solubilizadas en un solvente que permita hacer un muestreo a través de una microjeringa.

El método consiste en diluir con disulfuro de carbono 0.02g de las muestras de petróleo crudo y la solución resultante (0.1g aprox.) se inyecta dentro de una columna cromatográfica que separa los hidrocarburos en orden a sus puntos de ebullición utilizando helio como gas de arrastre. El calentamiento de la muestra y columna se lleva de forma constante a una velocidad de 10°C/min, los registros del cromatograma se realizan durante la corrida. Los puntos de ebullición de cada fracción son asignados al instante de acuerdo a la comparación obtenida de la curva de calibración obtenida de la corrida de una mezcla de n-parafinas de puntos de ebullición conocidos hasta la temperatura de 538°C, bajo las mismas condiciones cromatográficas; el análisis toma 42 minutos aproximadamente. El presente análisis se realizó en un cromatografo de gases de la marca Hewlett Packard modelo 6890 el cual contiene una columna cromatográfica tipo capilar de 5m de longitud con un recubrimiento exterior de aluminio además de un recubrimiento interior de dimetil-fenil-ciclohexano, la columna cuenta con un diámetro interior de 0.53 mm. El cromatografo cuenta con un inyector automático el cual inyecta 1 µL de la solución a través de una jeringa de

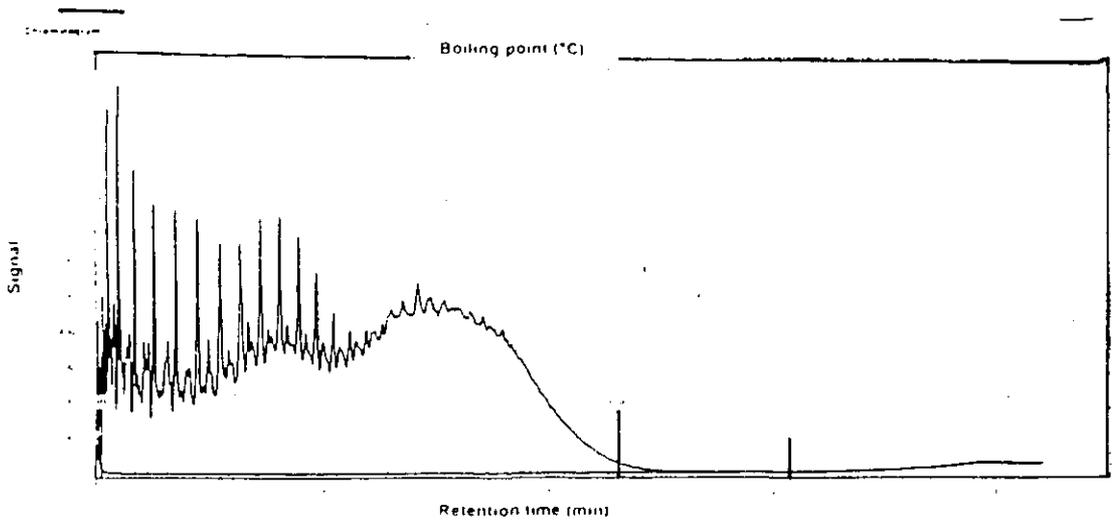
inyección. La detección de las fracciones se realiza por medio de un detector de ionización de flama, el cuál opera con un flujo de hidrógeno como combustible, los iones producidos son atraídos por un voltaje polarizado que envía una corriente, cabe mencionar que la cantidad de corriente es proporcional a la cantidad de muestra quemada. La corriente producida es detectada por un electrómetro que la transforma a una señal digital la cuál es recibida por un software (modelo HP/AC.SIMDIS) que detecta la señal y compara con una base de datos en la que se encuentran descritas las fracciones de acuerdo a la curva de calibración elaborada anteriormente, la calibración se realiza con una muestra estándar de n-parafinas proporcionada por el fabricante del equipo, una vez realizada la curva de calibración se toma otra muestra estándar de gasóleo perfectamente conocida también proporcionada por el fabricante del equipo con la cual se comprueba que la calibración del equipo es correcta y que la desviación de este esta dentro del mínimo, la figura 4.8 nos muestra el cromatograma de la muestra estándar de gasóleo. Los resultados se reportan en % pp destilado de la fracción contenida en la muestra, con respecto a su temperatura de ebullición, también se reporta un cromatograma del análisis, en la figura 4.9 se observa un cromatograma representativo de los productos de reacción de las pruebas de actividad catalítica en autoclave.

La presencia de cantidades apreciables de sedimentos (compuestos poliméricos o gomas) en hidrocarburos residuales pueden causar fallas de

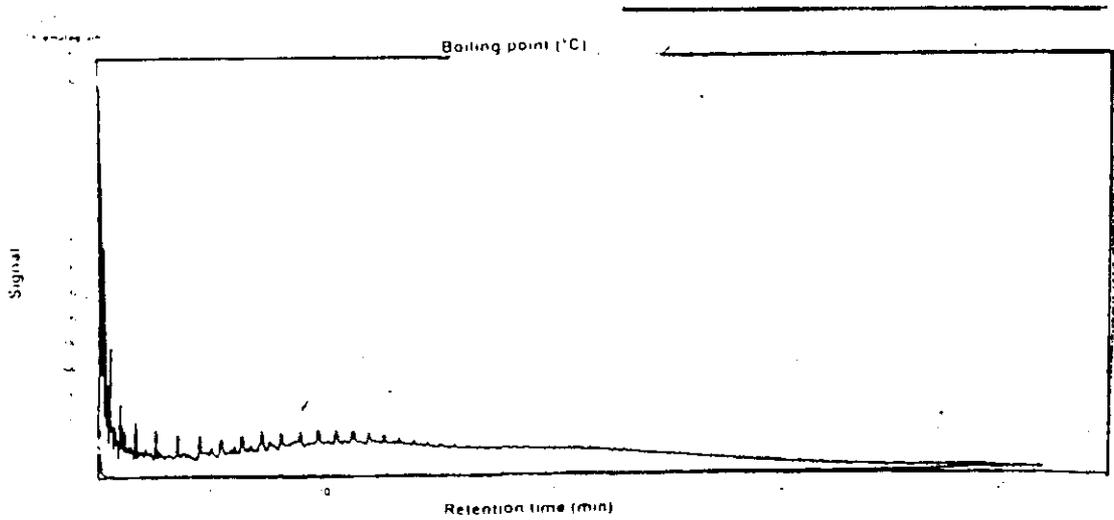
operación en instalaciones y equipos de proceso. Los sedimentos son susceptibles de acumularse en tanques de almacenamiento, en mallas de filtrado, en partes de equipos de combustión, en equipos de separación o fraccionamiento, resultando en la obstrucción del flujo de hidrocarburo, por lo que es importante determinarlos. En el presente trabajo la cantidad de sedimentos totales se determinó por medio del método ASTM – 4870, este método de prueba se aplica para la determinación de sedimentos hasta niveles de 0.5% U. Masa/U. Masa, en hidrocarburos residuales. La prueba se llevo acabo filtrando una muestra de hidrocarburo de 10g a través de un analizador de sedimentos totales de la marca Setaclean, manteniendo una temperatura de 100°C durante la prueba. Después del lavado con solvente, el medio filtrante con el sedimento se seca y como etapa final se pesa. La prueba se lleva acabo por duplicado.

El procedimiento general de prueba implicado en la determinación es el siguiente:

- 1) Instalación del equipo
- 2) Preparación del sistema para prueba de funcionalidad
 - A. Obtención de las condiciones de prueba
 - I. Preparación de la muestra
 - II. Preparación de los filtros
 - III. Montaje del equipo para análisis y toma de muestras
 - IV. Desarrollo del análisis
 - V. Cálculos (estos se describen en el apéndice A sección II).



4.9 Cromatograma de la muestra estándar de gasóleo.



4.10 Cromatograma representativo de los productos de reacción.

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

V.1 Propiedades texturales y resistencia mecánica:

V.1.1 Efecto del tipo de boehmita (sin adición de NH).

En la tabla 5.1 se muestra el estudio comparativo de las características de los soportes preparados a base de dos tipos de alúmina diferentes: boehmita Versal-450 y boehmita Versal-200. Estos tipos de alúmina comercial se eligieron, ya que proporcionan una estructura meso - macroporosa en el material calcinado a 600°C.

Tabla 5.1 Efecto del tipo de boehmita

Muestra No	AMAC-4	AMAC-8
Boehmita	V450	V200
AP	AA (1% p.)	AA (1% p.)
VTP(w)	0.94	1.48
AS(N ₂)	276	308
VP(N ₂)	0.66	0.85
DP(N ₂)	72	70
RM	1.46	0.85

Se utilizó el solvente A en ambos casos.

La tabla 5.1 nos describe características texturales como son: volumen de poro (VP (cm³/g)), área superficial (AS (m²/g)), diámetro promedio de poro (DP (Å)), volumen total de poro (VTP (cm³/g)), además de la resistencia mecánica (RM (kg/mm)) que presentan los soportes preparados. Las propiedades texturales provienen de estudios hechos utilizando Nitrógeno (N₂) y agua (W), de acuerdo a los métodos descritos en la parte

experimental del presente trabajo. Las sustancias utilizadas en la preparación descritas en la tabla 5.1 son el tipo de boehmita y el agente peptizante (AP (AA)).

De acuerdo a las propiedades en la tabla 5.1 se ve que la boehmita V-450 ofrece mejores características mecánicas ya que proporciona una resistencia mecánica mucho mayor en comparación a la boehmita V-200 y que además supera el requerimiento mínimo (1kg/mm). Por otro lado, la boehmita V-200 proporciona mejores propiedades texturales, pero estas tienen diferencias mínimas con respecto a las propiedades de la V-450. De acuerdo a la fig. 5.1 que muestra la distribución de poros de las muestras AMAC-4 y AMAC-8, la cual fue obtenida por el método de penetración de Mercurio (al igual que en todos los estudios posteriores), de las dos muestras elaboradas con los dos tipos de boehmita diferentes, observamos que ambas muestras cuentan con una distribución de poros bidispersa, es decir que tienen una estructura meso – macroporosa con dos máximos. Se sabe que el primer máximo corresponde al volumen que originan los poros internos (mesoporosidad) de las partículas de alúmina y que el segundo máximo muestra el volumen de los poros o espacios vacíos que se encuentran entre las partículas de la alúmina en el extruido (macroporosidad)⁽⁵⁾. Se ve que la muestra AMAC-8 cuenta con los macroporos de mayor tamaño, lo cual se observa en el segundo máximo que se presenta a los diámetros de poro de 5500 Å aproximadamente, mientras

que la muestra AMAC-4 tiene los macroporos de 2300 Å de diámetro aproximadamente. Este resultado muestra claramente la influencia del tipo de boehmita utilizado sobre el tamaño de partícula de la alúmina obtenida. Se puede decir que las partículas de alúmina formadas a partir de boehmita Versal 200 tienen mayor tamaño que las obtenidas de Versal 450. Por otro lado en la presente figura se ve que la posición del primer máximo de las muestras AMAC-8 y AMAC-4 no varía significativamente con el tipo de boehmita, el primer máximo se encuentra en 65 Å en AMAC-8 y en 70 Å en AMAC-4. Por lo tanto, el tipo de boehmita utilizado prácticamente no afecta el tamaño de poros internos de las partículas de alúmina. El diámetro de poros promedio medido con N_2 es similar para ambas muestras (Tabla 5.1).

Por todo lo descrito anteriormente, se ha inferido que la boehmita V-450 será la que utilizaremos en las futuras preparaciones, ya que proporciona una resistencia mucho mayor a la requerida para el proceso catalítico y que sus propiedades texturales no tienen gran diferencia con respecto al otro tipo de boehmita.

V.1.2 Efecto de la adición de agente peptizante (AP) a la boehmita.

Después de haber definido el tipo de boehmita a utilizar en nuestras preparaciones, se definió la adición de algunos agentes, tal es el caso del agente peptizante (AP) el cual se adiciona en la preparación de muestras con la finalidad de hidrolizar las partículas de alúmina provocando que exista

una mayor interacción entre ellas y así poder hacer de nuestro soporte una masa que nos permita extruirlo y que al final del secado conserve la forma física adquirida en la extrusión. En el presente estudio el ácido acético (AA) fue el AP utilizado en proporción de un 1% en peso de acuerdo al peso total del soporte. También se hace notar que se utilizó el mismo tipo de solvente ((A) en ambos casos) que en el estudio anterior, esto con la finalidad de obtener un estudio comparativo congruente. Los resultados presentados en la tabla 5.2 muestran el efecto que tiene la adición de este agente peptizante sobre las propiedades texturales y resistencia mecánica del soporte.

La tabla 5.2 muestra las mismas características físicas que la tabla anterior (5.1), y de acuerdo a los resultados obtenidos, se puede concretar que la adición de un agente peptizante durante la preparación del soporte le confiere un incremento ligero en AS acompañado con una disminución en el tamaño de poro (DP) y volumen de poros (VTP y VP). Estos cambios en las propiedades texturales se ven congruentes con la reducción de espacios vacíos entre partículas de alúmina, ya que el agente peptizante provoca esto por el efecto antes descrito. Adicionalmente, se observó un incremento significativo en la resistencia mecánica del soporte al utilizar el AP, dicho aumento fue del 76%.

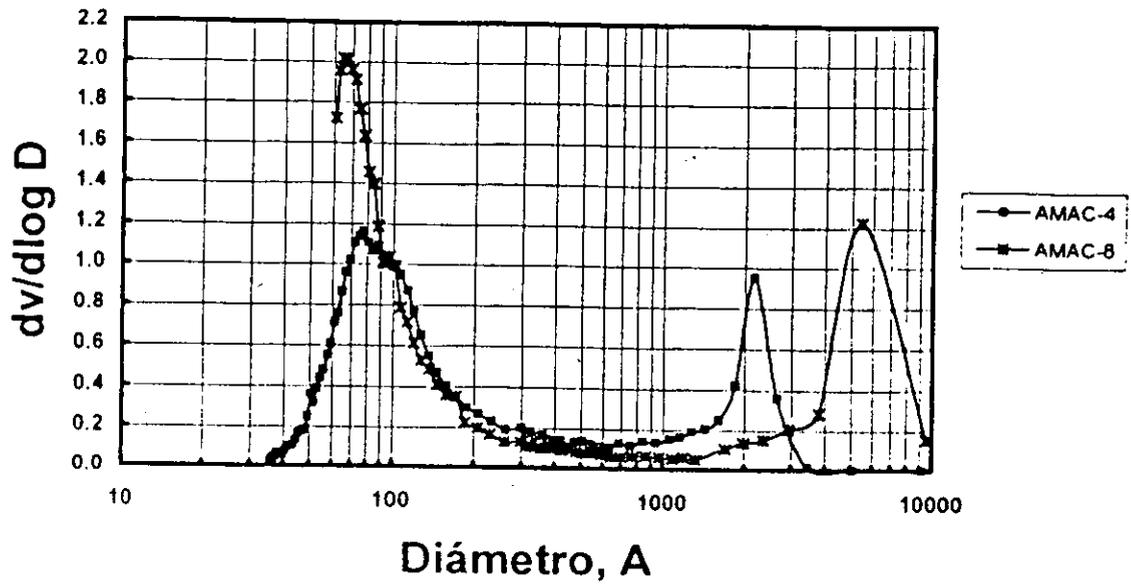


Fig. 5.1 Efecto del tipo de bohemita sobre la distribución de poros.

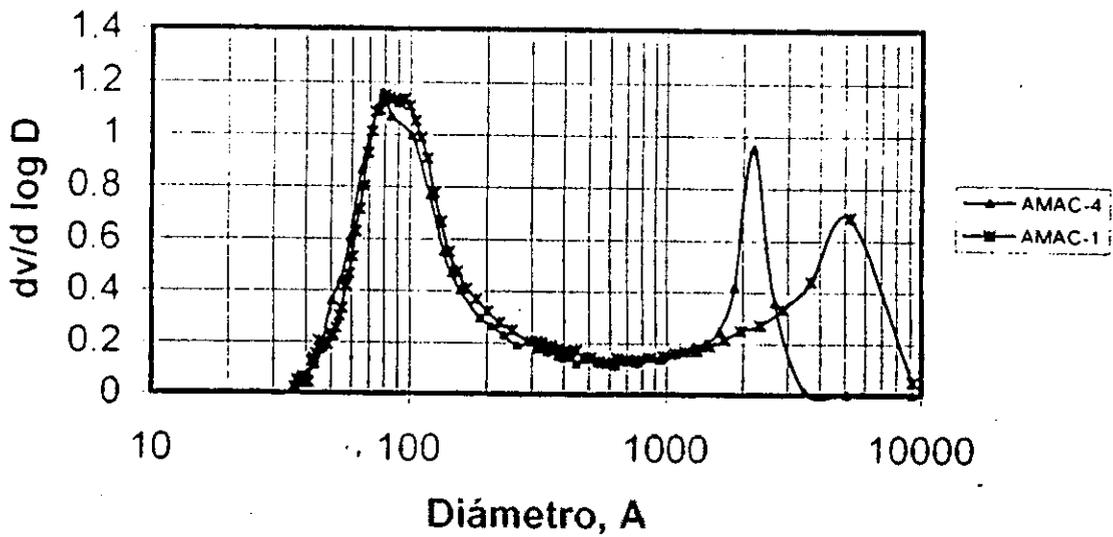


Fig. 5.2 Efecto de la adición de AP sobre la distribución de poros.

Tabla 5.2 Efecto de la adición del Agente Peptizante

Muestra No	AMAC-1	AMAC-4
Boehmita	V450	V450
AP	-	AA (1% p.)
VTP(w)	1.17	0.94
AS(N ₂)	262	276
VP(N ₂)	0.70	0.66
DP(N ₂)	81	72
RM	0.83	1.46

Se usó el solvente A en ambos casos.

En la Fig. 5.2 se observa con mayor claridad el efecto que causa el AP a la distribución de poros, y consecuentemente, a las demás propiedades texturales. Se ve que el primer máximo en la parte de mesoporosidad de las dos muestras no presenta una diferencia notoria y se mantiene prácticamente sin cambio. Se sabe que estos espacios vacíos corresponden al interior de las partículas de la alúmina y se observa que AP no afecta su tamaño. Por el contrario, en la parte de macroporosidad se observa que hay un desplazamiento del segundo máximo, la muestra AMAC-1 presenta el segundo máximo en 5100 Å aproximadamente y la muestra AMAC-4 lo presenta en alrededor de 2200 Å. Esto confirma que los espacios vacíos entre partículas de alúmina se redujeron y esto provocó que el DP, VP y el VTP se redujeran. Las reducciones de estas propiedades no fueron considerables lo que nos lleva a decir que el efecto provocado por el AP en la textura del soporte no es muy importante, sin embargo, en cuanto a RM, las ventajas de su uso son grandes ya que el AP permite dar una forma física determinada al soporte.

De acuerdo a lo antes descrito, podemos afirmar que la adición de un agente peptizante, como el ácido acético, en la preparación del soporte lo ayudará en gran medida a resistir las drásticas condiciones del proceso H-Oil, por lo cual continuaremos usando tal AP en futuras preparaciones.

V.1.3 Efecto de la adición de un agente aglutinante (AG).

Una vez seleccionado el tipo de alúmina y la adición del agente peptizante, se llevaron a cabo estudios del efecto de la adición de un agente aglutinante (AG) en la preparación del soporte. El objetivo principal de la adición de un AG es proporcionar mayor resistencia mecánica al soporte sin causar deterioro en sus propiedades texturales, ya que la función que cumple el agente aglutinante es adherir fuertemente las partículas del óxido usado como soporte. En el presente estudio se utilizó como agente aglutinante un compuesto R. De acuerdo a los resultados presentados en la tabla 5.3 se observa que los valores de las características texturales (VTP, VP, AS y DP) se disminuyen al utilizar R; esto se debe a que al adicionar el AG R este recubre la superficie porosa. Por otro lado la resistencia mecánica se ve favorecida con el 25% en p. de AG adicionado al soporte.

Tabla 5.3 Efecto de la adición de un AG.

Muestra No	AMAC-2	AMAC-4
AG	R	-
AP	AA(1% p.)	AA (1% p.)
VTP(w)	0.69	0.94
AS(N ₂)	254	276
VP(N ₂)	0.53	0.66
DP(N ₂)	65	72
RM	1.56	1.46

Se empleó boehmita V-450 y el solvente A para ambas muestras.

La fig. 5.3 presenta la distribución de poros de las dos muestras de la tabla 5.3 y al igual que las figuras anteriores de este capítulo, se observa una distribución bidispersa con dos máximos. En ambos casos las distribuciones de poro son similares y persiguen el mismo comportamiento, lo que nos lleva a reafirmar que las propiedades texturales permanecieron sin cambios significativos y que el objetivo principal del AG es el de proporcionar mayor resistencia mecánica al soporte. Por lo anterior se puede concluir que el uso del AG beneficia la resistencia mecánica y se mantendrá su uso en las preparaciones siguientes.

V.1.4 Efecto de la cantidad del agente aglutinante R.

Tabla 5.4 Efecto de la cantidad de AG

Muestra No	AMAC-12	AMAC-7	AMAC-13
AG (g)	0	2.5	10
AG (%p.)	0	8.3	34.7
VTP(w)	0.79	0.89	0.71
AS(N ₂)	273	256	236
VP(N ₂)	0.67	0.62	0.53
DP(N ₂)	73	72	59
RM	1.79	1.94	2.74

Se empleó el mismo AP, boehmita V-450, solvente A y la misma cantidad de negro de humo para todas las muestras.

Una vez que se tomó la decisión de adicionar el agente aglutinante (R) a nuestros soportes, en la sección V.1.3, se realizó un estudio del efecto que tiene la variación de la cantidad de tal agente aglutinante (R) sobre las propiedades texturales y resistencia mecánica de los prototipos. En la tabla 5.4 y en la figura 5.4 se muestra el comportamiento de las propiedades texturales más importantes en este estudio (DP, VTP, VP, AS y RM), en función de la cantidad de agente aglutinante agregada en la preparación del soporte. En la figura 5.4 se observa claramente la tendencia del DP y VP a disminuir conforme se agrega mayor cantidad de agente aglutinante en la preparación de las muestras. Al mismo tiempo el valor de AS se mantiene prácticamente constante (Tabla 5.4). En la fig. 5.5 se muestra la variación de la resistencia mecánica con respecto a la cantidad de agente aglutinante adicionado, a medida que se aumenta la cantidad de agente aglutinante, incrementa la RM. Por tal motivo fue importante el definir la cantidad optima de AG a adicionar, para que este no afectara drásticamente las propiedades texturales del soporte y nos proporcionara una RM adecuada para el proceso en cuestión y de acuerdo a la tabla 5.4 observamos que la muestra AMAC-7 que contiene 2.5 g del AG R (8.3% en p. del soporte) muestra una buena resistencia mecánica, y que además sus propiedades texturales no diferencian bastante con respecto a las de la muestra que no tiene AG (AMAC-12). Mayores cantidades de AG (del orden de 34.7% p) producen una disminución significativa de AS, VP y DP.

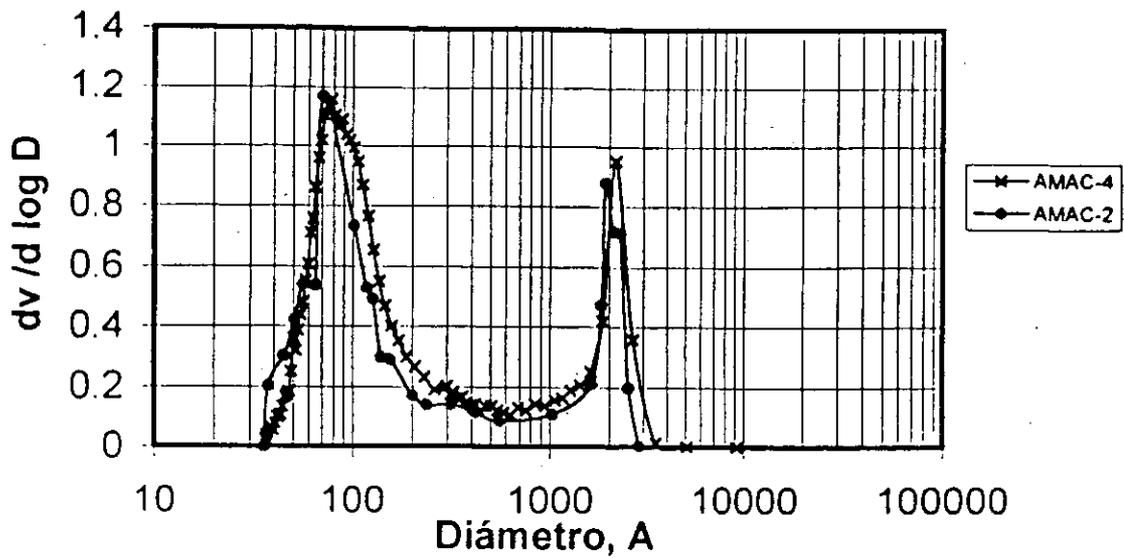


Fig. 5.3 Efecto de la adición del AG R sobre la distribución de poros.

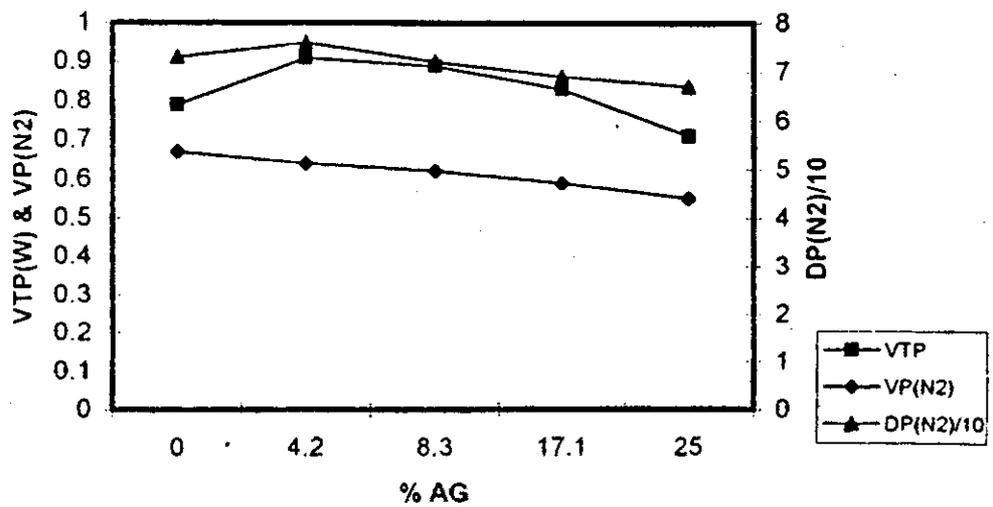


Fig. 5.4 Efecto de la cantidad de AG R sobre las propiedades texturales.

De acuerdo a que se requiere de un soporte con mayor resistencia mecánica y con las propiedades texturales adecuadas se determinó que la cantidad óptima a utilizar del AG R sería el 8.3% en p. del total del soporte (para este caso 2.5 g de AG R).

V.1.5 Efecto de la adición de negro de humo (NH).

El objetivo principal de nuestro estudio es el modificar las alúminas con carbón para obtener un catalizador más resistente al envenenamiento por deposición de coque. Por lo tanto fue necesario también analizar los cambios que sufren las características físico – químicas del soporte con la adición de este compuesto. A continuación en la tabla 5.4 se presenta un estudio comparativo de las características texturales y RM, con la variante de que en una de las preparaciones se adicionó negro de humo (NH). Se preparó una muestra (AMAC-3) a la cual se agregó un 5% en p. de NH y el agente aglutinante R. Posteriormente se comparó dicha muestra con la muestra AMAC-2 que contiene las mismas sustancias en la misma proporción con la excepción de negro de humo.

De acuerdo a los resultados que se muestran en la tabla 5.5 se observa que las propiedades texturales se mantuvieron prácticamente constantes y que la resistencia mecánica incremento ligeramente. Aunque el carbón benefició en poco a la RM de la muestra AMAC-3, esta no es la razón principal de la adición del carbón a nuestros soportes, la principal

razón se discutirá mas adelante, en las secciones V.2 y V.3. Sin embargo fue necesario estudiar los efectos que el carbón causaba en estas propiedades físicas, para tener idea de que tan viable sería adicionar de esta manera el carbón a nuestros prototipos.

Tabla 5.5 Efecto de la adición de negro de humo.

Muestra No	AMAC-2	AMAC-3
NH.	---	#960
AG	R	R
VTP(w)	0.69	0.71
AS(N ₂)	254	259
VP(N ₂)	0.53	0.55
DP(N ₂)	65	67
RM	1.56	1.61

Se empleó boehmita V-450 y el solvente A para todas las muestras.

La fig. 5.6 muestra la distribución bidispersa de volumen de poros de las dos muestras en cuestión de la tabla 5.5, las cuales muestran máximos similares en el rango de mesoporosidad (primer máximo), lo que indica que la adición de NH no afecta el tamaño de poros internos de la alúmina. Este resultado esta de acuerdo con el tamaño de partículas del NH utilizado, el cual es del orden de 160 Å. Lo que explica que las partículas de carbón de este tamaño no pueden penetrar en los poros internos de la alúmina del diámetro alrededor de 70 Å. En cuanto al segundo máximo (rango de macroporosidad), existe una diferencia entre las dos muestras, se ve que al adicionar el NH el diámetro de macroporos se disminuye en 1100 Å aproximadamente, esto es debido a que el carbón ocupa los espacios vacíos que se encuentran entre las partículas de alúmina.

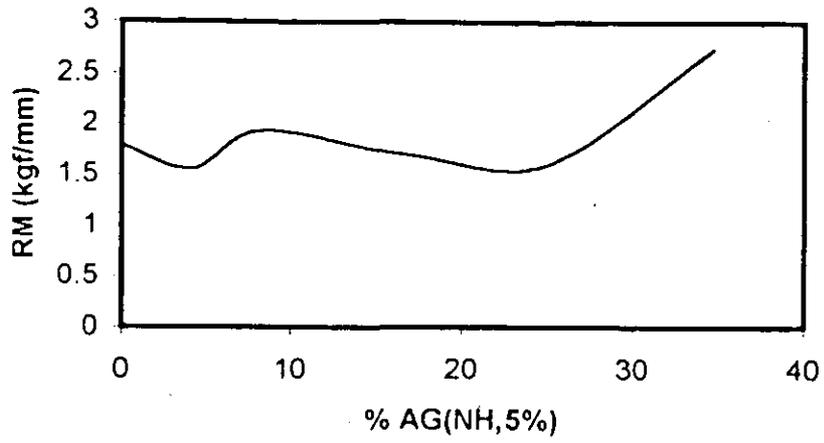


Fig. 5.5 Efecto de la cantidad de AG R sobre la resistencia mecánica.

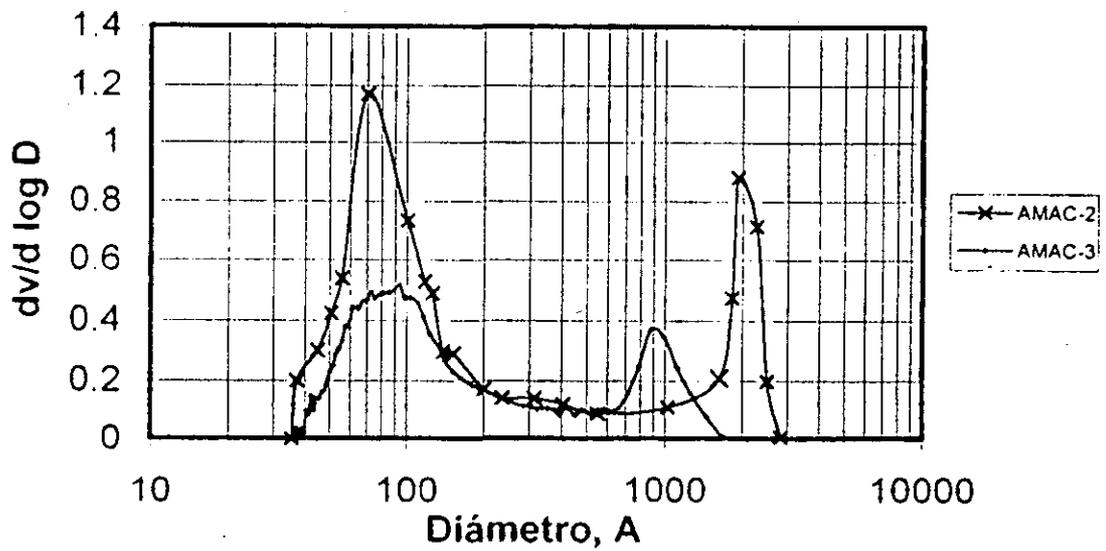


Fig. 5.6 Efecto de la adición de NH sobre la distribución de poros.

V.1.6 Efecto de la cantidad de negro de humo.

De la misma manera que el estudio realizado en la sección V.1.4 (efecto de la cantidad de AG), es necesario conocer de que manera afecta la cantidad adicionada de negro de humo en la preparación de los soportes a las características texturales y resistencia mecánica de los soportes. El presente estudio se realizó con la finalidad de definir la cantidad óptima de negro de humo a adicionar. En la fig. 5.7 se describe el comportamiento de los valores de cada una de las características fisicoquímicas (RM, VTP, AS, VP, DP) con respecto a la cantidad de negro de humo adicionado en la preparación del soporte. En la preparación de todos los soportes usados en este estudio fue utilizado un 8.3% en peso de agente aglutinante R. De acuerdo a los resultados presentes en la figura 5.7, se ve que la resistencia mecánica se mantiene prácticamente constante. Con respecto a las propiedades texturales se observa que hay un ligero aumento en el área superficial (BET), volumen de poro y diámetro de poro de los soportes; por el contrario se ve que en el volumen total de poro (VTP (w)) se origina una disminución ligera a medida que se incrementa la cantidad de negro de humo adicionado en la preparación del soporte.

La figura 5.8 muestra la distribución de poros de tres muestras, AMAC-11, AMAC-14 y AMAC-15 las cuales contienen 3, 6 y 4.5 gramos de NH, respectivamente. En esta figura se observa que en la distribución de poros el segundo máximo (correspondiente a macroporos) se desplaza hacia poros menores a medida que se le adiciona más NH y al agregar 6 g de NH se pierde la macroporosidad de la muestra, por lo que se recomienda utilizar bajas cantidades de NH (del orden de 1.5 - 4.5 g).

V.1.7 Efecto de las condiciones de pirólisis.

Las condiciones de calcinación de las muestras de alúmina modificadas con NH son de suma importancia, dado que después de la calcinación se pueden obtener soportes con diferentes contenidos de NH y propiedades físico-químicas. En la tabla 5.6 se muestra el efecto de las condiciones de calcinación sobre los valores de RM y propiedades texturales de los soportes. Se consideraron 2 muestras (AMAC-5 y AMAC-6), una de las cuales (AMAC-5) se calcinó a 600°C durante una hora, en atmósfera inerte (N₂) y la otra (AMAC-6) se calcinó a 450°C durante tres horas en una atmósfera reactiva (gas compuesto por 2% de O₂ y 98% de N₂). La pirólisis provocó que la muestra AMAC-6 mostrara un ligero aumento en el VP, VTP y en el AS. Este efecto se debe a una eliminación mas completa de NH en la muestra calcinada en la atmósfera que contiene O₂. Por otro lado, el mismo efecto de formación de mayor porosidad en la muestra AMAC-6 explica una disminución ligera en la RM.

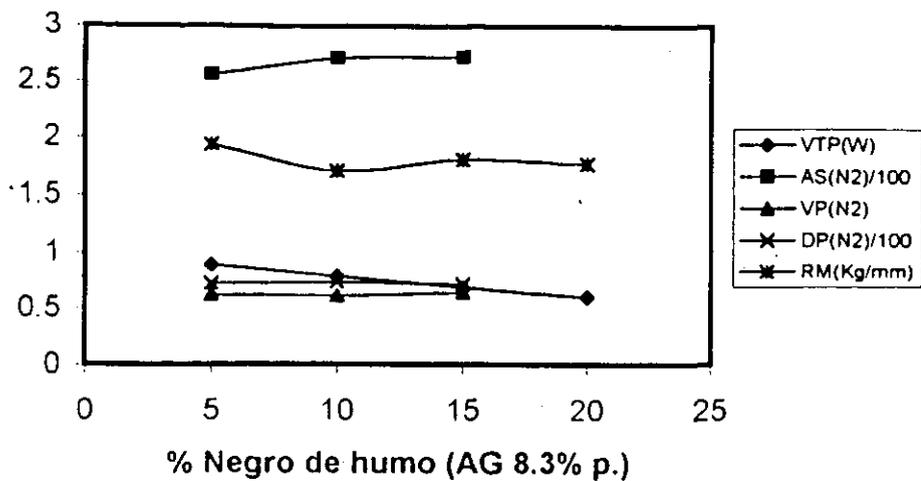


Fig. 5.7 Efecto de la cantidad de negro de humo

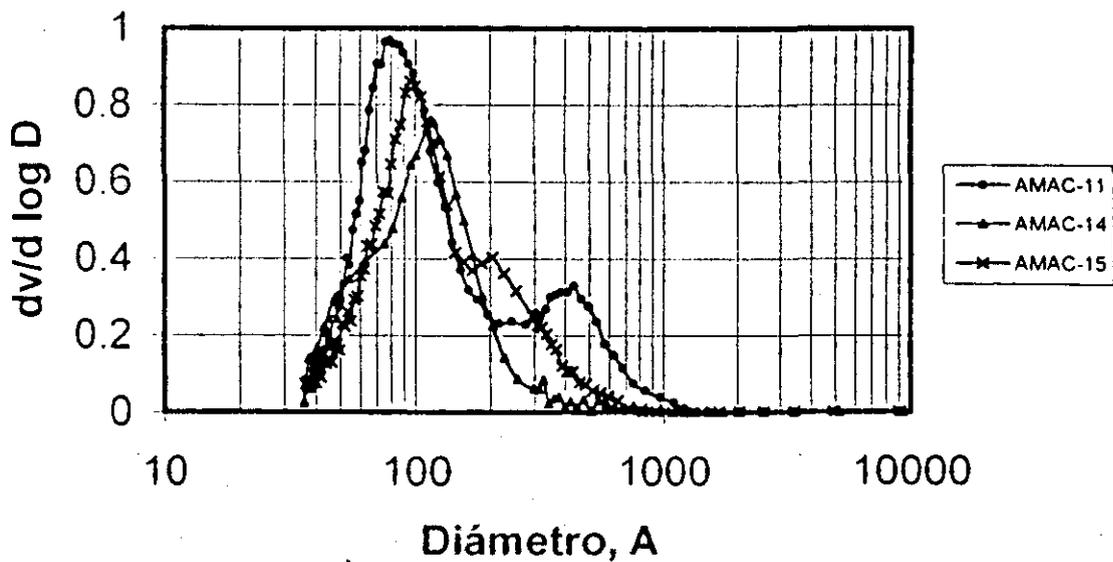


Fig. 5.8 Efecto de la cantidad de negro de humo sobre la distribución de poros.

Tabla 5.6 Efecto de las condiciones de pirólisis

Muestra No	AMAC-5	AMAC-6
Condiciones de calcinación	600°C, 1h N ₂	450°C, 3h 2%O ₂ en N ₂
VTP(w)	0.64	0.71
AS(N ₂)	230	263
VP(N ₂)	0.51	0.55
DP(N ₂)	67	66
RM	1.63	1.51

Se empleó el mismo tipo de boehmita V-450, peptizante AA, agente aglutinante R, solvente A y la misma cantidad de negro de humo para ambas muestras.

Se realizó un estudio a fondo del efecto de las condiciones de calcinación sobre la resistencia mecánica en diferentes prototipos con diferentes cantidades de negro de humo adicionado en la preparación. Es importante notar que todos estos prototipos contienen el mismo tipo y cantidad de agente aglutinante R, agente peptizante AA y solvente A, y fueron preparados a partir de boehmita V-450. En cuanto a las condiciones de calcinación, estas fueron de tres tipos, en ciertas muestras se utilizó sólo nitrógeno como atmósfera de calcinación, en otras se empleó un gas con un contenido de 98% de nitrógeno y 2% de oxígeno y por último utilizamos un gas de 4% de oxígeno en Nitrógeno. De acuerdo al estudio anterior se observa en la fig. 5.9 que el efecto causado en la resistencia mecánica por el uso de una proporción de 2% de oxígeno en la mezcla gaseosa usada como atmósfera de calcinación disminuye en gran medida la resistencia mecánica, esto se ve claramente en las muestras que contienen un mayor porcentaje de negro de humo. De igual manera para la mezcla que contiene 4% de oxígeno, los resultados de la fig. 5.9 muestran que la resistencia mecánica

se ve disminuida considerablemente en comparación con las dos condiciones de calcinación anteriores; es también notorio que a medida que se usó mayor cantidad de negro de humo en la preparación de las muestras, su resistencia mecánica disminuyó en gran medida por efecto de la cantidad de oxígeno usado en la mezcla.

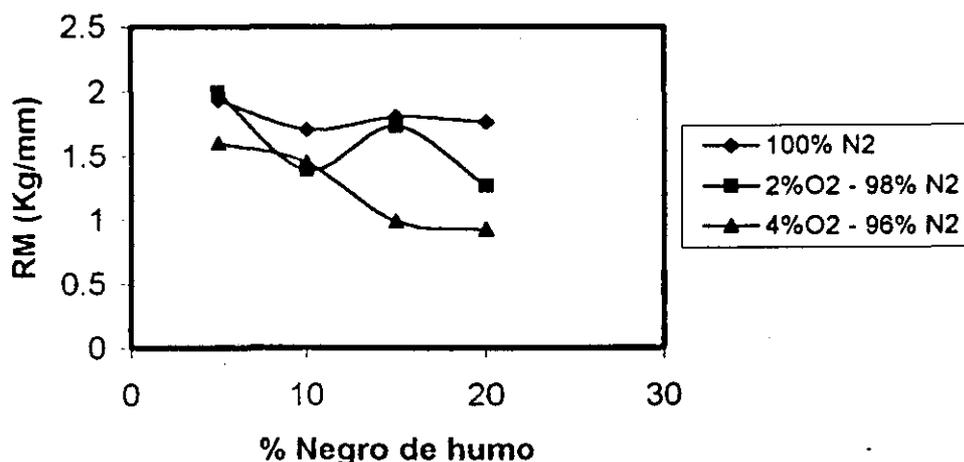


Fig. 5.9 Efecto de las condiciones de calcinación sobre la resistencia mecánica

V.2 Termodesorción Programada de NH_3 (TDP- NH_3).

La determinación de sitios ácidos de los soportes AMAC se realizó utilizando el método de TDP- NH_3 . La Tabla 5.7 muestra la cantidad y densidad de sitios ácidos presentes sobre los soportes AMAC-4 y AMAC-12, de dicha tabla se observa la cantidad de sitios ácidos de la muestra que no contiene negro de humo en su composición (AMAC-4) es 2 veces mayor que la muestra que contiene 1.5 gr. de NH (AMAC-12), esto se atribuye a que el

NH cubre la superficie de la alúmina y disminuye la cantidad de estos sitios ácidos en la superficie del soporte (densidad de sitios ácidos).

Tabla 5.7 Cantidad y densidad de sitios ácidos en los soportes AMAC.

Muestra No	Acidez Total ($\mu\text{mol NH}_3 \text{ g}^{-1}$)	Area específica ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	Densidad de sitios ácidos. ($\mu\text{mol NH}_3 \text{ m}^{-2}$)
AMAC-4	884	276	3.2
AMAC-12	427	273	1.6

La fig. 5.10 muestra los perfiles de desorción de NH_3 de los soportes antes mencionados. El termograma de la muestra AMAC-4 esta compuesto de un pico con una intensidad máxima a 227°C , mientras que el termograma de la muestra AMAC-12 muestra un pico con intensidad máxima a 247°C ; esto especifica que la mayor parte de la acidez de los soportes es de fuerza media, el área de los picos de desorción representan la acidez total de cada soporte, respectivamente. De acuerdo a la figura 5.10 es claro que la adición del NH en la preparación de los soportes disminuye bastante la intensidad del pico, esto nos lleva concretar que la adición del NH sobre la superficie de la alúmina reduce la cantidad de sitios ácidos y como consecuencia la acidez del soporte.

V.3 Actividad catalítica en reacciones de Hidrotratamiento de residuales.

A continuación se presentan los resultados de evaluación catalítica a nivel microreacción de los catalizadores NiMo preparados en los soportes AMAC-10, AMAC-12, en comparación con un catalizador comercial. El

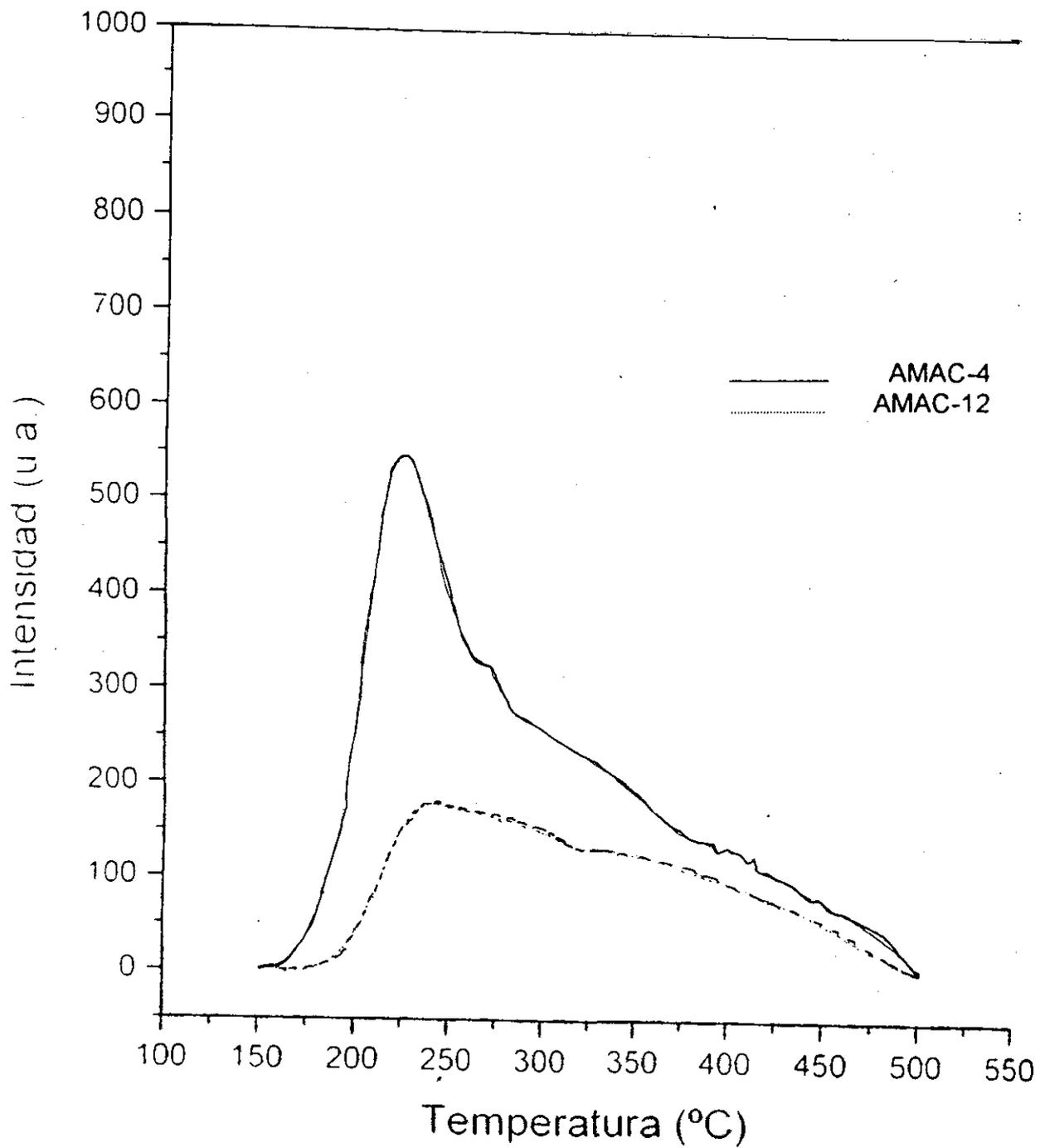


Fig. 5.10 Termodesorción programada de amoniaco (TDP-NH₃)

soporte que precede al catalizador comercial es también de alúmina sobre el cual se encuentran depositadas las fases activas NiMo. La tabla 5.8 nos describe la actividad catalítica de los catalizadores mencionados anteriormente sobre residuales de petróleo. Aquí se muestra el nivel de conversión, la distribución de productos, la actividad para las reacciones de HDS, HDN, HDV, los sedimentos originados y la formación de coque.

Al comparar la muestra del catalizador comercial con la muestra AMAC-12 observamos que el nuevo catalizador (AMAC-12) presenta una mayor conversión de los reactivos hacia productos (en un 17%) y que tiene una mayor producción de ligeros como Nafta, Kerosina, Diesel y Gasóleo, originando menos residuos y coque. Esto se debe a que la adición del negro de humo originó, como se esperaba, que el catalizador fuera más resistente al envenenamiento por deposición de coque, lo que se debe a la baja acidez que el negro de humo le confirió al soporte de alúmina (objetivo principal de la adición del NH) y como consecuencia, el catalizador resultó ser más activo.

La actividad del catalizador AMAC-12 en la reacción HDV también es significativamente mayor, sin embargo es menor en las reacciones de HDS y HDN. Con respecto a la formación de sedimentos los dos catalizadores (Comercial y AMAC-12) muestran el comportamiento similar. Por lo anterior se infiere que la adición del negro de humo al soporte resultó ser

satisfactoria para la obtención de mayor cantidad de productos ligeros y menor de residuos y coque.

Tabla 5.8 Evaluación catalítica.

	Comercial	AMAC-12	AMAC-10
NH (g)	---	1.5	1.5
AG (g)	---	---	1.25
Mo (% p.)	8.4	8.84	8.84
Ni (% p.)	2.62	2.37	2.37
Conversión	50.85	69.67	66.50
Nafta (% p.)	5.16	7.17	5.40
Kerosina (% p.)	5.12	8.25	9.05
Diesel (% p.)	14.06	22.15	22.12
Gasóleo (% p.)	45.52	43.83	42.88
Residuo (% p.)	30.14	18.60	20.55
HDS %	90.94	77.03	72.90
HDN %	59.88	45.36	44.01
HD V %	40.74	83.76	69.68
Sedimentos (% p.)	1.94	2.18	1.69
Coque (% p.)	36.54	10.76	8.33

La comparación de las muestras AMAC-12 y AMAC-10 permite esclarecer el efecto que tiene la adición del agente aglutinante sobre el comportamiento catalítico. Así la muestra preparada con el agente aglutinante R (AMAC-10) muestra una menor desintegración y formación de coque y de sedimentos que la muestra AMAC-12. Por el contrario, la distribución de productos hacia ligeros, la actividad en las reacciones de HDS, HDN y HDV y la formación de residuos se ven desfavorecidas. Todos los efectos anteriores se originaron por la adición del AG al soporte.

De todo lo anterior, se puede concluir que la adición del negro de humo y del agente aglutinante durante la preparación del catalizador permitió

mejorar la actividad de los catalizadores NiMo/Al₂O₃ en el Hidrotratamiento de residuos mejorando la distribución de productos (aumentando la proporción de fracciones ligeras) y la resistencia del catalizador al envenenamiento por la formación de coque. Los nuevos prototipos de catalizadores para el tratamiento de fracciones pesadas de petróleo desarrollados en el presente estudio (AMAC-10 y AMAC-12) muestran también un aumento significativo de la actividad en la reacción de Hidrodemetalización (HDV) lo que es muy importante en vista de que en los últimos años es notoria la necesidad de mejorar esta funcionalidad en los catalizadores industriales del tratamiento de fracciones pesadas del petróleo.

VI. CONCLUSIONES.

- El uso de boehmita Versal – 450 como precursor de alúmina da lugar a la formación de catalizadores con mayor resistencia mecánica que la boehmita Versal – 200.
- La adición del agente peptizante (ácido acético) durante la preparación permite preparar el catalizador en forma de extruídos y además aumentar la resistencia mecánica.
- La aplicación del agente aglutinante R en cantidades del orden de 8.3% en peso del soporte produce un aumento adicional en la RM sin afectar significativamente las propiedades texturales del soporte.
- En la adición del negro de humo, que se utilizó en el presente estudio para modificar propiedades físico - químicas de la superficie del soporte de alúmina, es importante la cantidad utilizada. Las cantidades bajas de NH (1.5 – 4.5 g) mantienen la resistencia mecánica y estructura porosa del catalizador, sin embargo, el uso de cantidades de NH mayores resulta en una pérdida drástica de la macroporosidad de la muestra y no es recomendable.

- Las condiciones de pirólisis también afectan el contenido del carbón (NH) en el soporte y sus características físico – químicas. La calcinación de las muestras en la atmósfera que contiene O_2 provoca una eliminación mas completa de NH del soporte, lo que produce un aumento en la porosidad de las muestras y como consecuencia una disminución de su resistencia mecánica.

- La adición de negro de humo durante la preparación del soporte permite disminuir significativamente la acidez superficial.

- La caracterización de las propiedades ácidas realizadas por el método de TDP-NH₃ muestra que la adición de solamente 5% en peso de NH produce una disminución de la cantidad de sitios ácidos y de su densidad en aproximadamente 2 veces.

- La comparación de la actividad catalítica de los prototipos preparados con el uso de NH con el catalizador comercial en el tratamiento de residuos, realizado a nivel microreacción, muestra las ventajas de los catalizadores AMAC-10 y AMAC-12 en cuanto a la conversión, formación de productos ligeros, y en especial, en la reacción de HDV. Al mismo tiempo, se observó, como se esperaba, una disminución en la formación de sedimentos y de coque, en comparación con el catalizador comercial.

VII. BIBLIOGRAFIA.

- (1) Sergio Fuentes/Gabriela Díaz. Catalizadores ¿La piedra filosofal del siglo XX? Fondo de cultura económica.
- (2) Anuario, Estadístico, Pemex, 1993.
- (3) Eugene P. Dai y Charles N. Campbell, AICHE Spring National Meeting, 1993
- (4) R. Rosal et al., Ingeniería Química, Vol. XXV No 201, junio 1993.
- (5) Smith M.J. Ingeniería de la cinética Química. CECSA, México, 1986, p. 28, 393-407.
- (6) Tessy María López Goerne. "Obtención de soportes y catalizadores por el método sol-gel". Tesis doctorado U.A.M.
- (7) Breyse, J:L: Portefaix and M. Vrinat. Catal. Today; 10, 1991.
- (8) Hideshi Hattori. Chem. Rev.; 95, 1995, p. 537-558
- (9) Kondam Madhusudan R. et. al., Catal. Today; 43, 1998
- (10) Z.B. Wei, Weihong Yan et. al., Applied Catalysis; 167, 1998
- (11) Percoraro T.A. y Chinelli R.R., J. Catal.; 67, 1981
- (12) J.P.R. Vissers et. al., J. Catal.; 114, 1988
- (13) Morrison T.R., Boyd N. R. Química orgánica. Addison – Wesley Iberoamericana, E.U.A., 1990, p. 1279-1290
- (14) Murray R. Gray Upgrading petroleum residues and heavy oils. Marcel Dekker, Inc. E.U.A. 1994. P. 182-184.

- (15) Cesar Fuentevilla Morales. "Estudio tentativo para producir negro de humo de alto modulo". Tesis de licenciatura ESQUIE (IPN).
- (16) R. J. Cvetanovic and Y. Amenomiya, *Cat. Rev.*, Vol. 6(1) ,1972, P.

21

APENDICE A.

I). Para la preparación de la solución de las fases activas se siguieron los siguientes pasos:

- 1) Pesar el soporte a impregnar (X grs).
- 2) Calcular el peso requerido de las sales de molibdeno y níquel para la preparación de la solución, de manera que los óxidos de Mo (MoO_3) y Ni (NiO) correspondan a un 8.84% p. y 2.37% p. del peso total del catalizador respectivamente.
- 3) Pesar cada sal y moler en un mortero hasta tener un polvo fino.
- 4) Preparar la solución acuosa de hidróxido de amonio ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$) en proporción 3:1.
- 5) Tomar el volumen requerido de la solución acuosa de hidróxido de amonio de acuerdo al siguiente calculo:

$$\text{ml Amonio} = (X_{\text{gr}} * \text{VTP}(\text{w})_{\text{soporte}} * 0.8)$$

- 6) Disolver la mezcla de sales en la solución acuosa del hidróxido de amonio con un agitador magnético.
- 7) Ajustar el volumen de la solución al volumen total necesario de acuerdo al siguiente calculo:

$$V_{\text{Tsolución}} = X_{\text{gr}} * \text{VTP}(\text{w})_{\text{soporte}}$$

II). Para la determinación de los sedimentos totales se realizaron los siguientes cálculos:

$$MN_{Hc} = M_1 - M_2$$

$$SF_1 = PF_{1d} - PF_{1a}$$

$$SF_s = PF_{2d} - PF_{2a}$$

$$\text{Sedimentos} = SF_s \cdot SF_1$$

$$\% \text{ sedimentos totales} = \text{Sedimentos} \times 100 / MN_{Hc}$$

En donde:

M_1 – Tubo de ensaye + Muestra de hidrocarburo + termómetro antes de filtración.

M_2 – Tubo de ensaye + Muestra de hidrocarburo remanente + termómetro después de filtración.

MN_{Hc} – muestra neta de hidrocarburo para análisis.

PF_{1a} – peso del filtro inferior antes de análisis (Tara del filtro inferior)

PF_{2a} – Peso del filtro superior + sedimento después de análisis.

PF_{1d} – Peso del filtro inferior + sedimento después de análisis

PF_{2d} – Peso del filtro superior + sedimentos después de análisis

SF_1 – Sedimento retenido en el filtro inferior.

SF_s – Sedimento retenido en el filtro superior.

Sedimentos – Contenido real de sedimentos retenido en los filtros.

% Sedimentos totales – contenido de sedimentos totales expresados en porcentaje base unidades de masa.