



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTONOMA DE MEXICO



Facultad de Estudios Superiores  
"Cuautitlán"

ACTIVIDAD CATALITICA PARA HIDROGENACION (HYD)  
CON CATALIZADORES DE Mo Y Ni - Mo SOPORTADOS  
EN ALUMINA Y TITANIA

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A,

MELCHOR CONCEPCION VARGAS RODRIGUEZ

Asesor: M. en C. Luis Cedeño Caero

CUAUTITLANIZCALLI, EDO. DE MEX.

1993

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México

UNAM



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## INDICE

<b>I.</b>	<b>INTRODUCCION.Objetivos.....</b>	<b>1</b>
<b>II.</b>	<b>GENERALIDADES.....</b>	<b>3</b>
	2.1. Hidrotratamiento Procesos de hidrotratamiento	
	2.2. Sistema titania-alúmina.	
	2.3. Preparación del soporte catalítico de los óxidos de alúmina y titania	
	2.4. Métodos de impregnación de los catalizadores Impregnaciones sucesivas	
	2.5. Activación del catalizador	
	2.6. Efecto del promotor. Modelo de la monocapa Modelo de la intercalación Modelo de la fase Co-Mo-S Modelo Sinérgico	
<b>III.</b>	<b>DESARROLLO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>29</b>
	3.1. Preparación de los soportes	
	3.2. Preparación de los catalizadores Impregnación del metal base Impregnación del metal promotor Activación del catalizador	
	3.3. Caracterización de los soportes y catalizadores Medición del área superficial Prueba de acidez	
	3.4. Prueba de actividad catalítica del catalizador	
	3.5. Análisis de los productos de reacción	
<b>IV.</b>	<b>RESULTADOS Y SU DISCUSION.....</b>	<b>41</b>
	4.1. Caracterización de los catalizadores y soportes Área superficial Acidez superficial	
	4.2. Actividad catalítica Actividad por gramo de catalizador Actividad intrínseca	
	4.3. Cinética química	
	4.4. Energía de activación	

V. CONCLUSIONES.....	60
VI. APENDICE.....	61
VII. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.....	70

## I. INTRODUCCION.

El mejor aprovechamiento y diversificación de los productos petroquímicos ha sido una de las más fabulosas historias relacionadas con la investigación moderna en ingeniería química. En la actualidad, más del 80% de los productos orgánicos son petroquímicos, y el porcentaje continúa aumentando. Los departamentos de investigación y desarrollo de varias compañías están planteando métodos novedosos y eficientes de manufacturar productos petroquímicos y es conveniente examinarlos en forma ordenada.

En la década de los 60's se desarrolló un gran número de procesos catalíticos para el tratamiento con hidrógeno (hidrotratamiento) de las fracciones del petróleo, tales como la hidrosulfuración (HDS), hidrocracking (HYC), hidrogenación (HYD) e hidrosnitrogenación (HDN) entre otros. Estos procesos son bastante similares entre sí, y se usan para mejorar algunas propiedades de los hidrocarburos que se están tratando, por medio del uso de un catalizador específico para la reacción deseada. En algunos casos se lleva a cabo más de un proceso, simultáneamente. Los catalizadores comunes para las reacciones de hidrotratamiento (HDT) son los metales tales como el molibdeno y tungsteno, sobre alúmina.

El principal proceso de HDT es la HDS, debido a que la mayor parte de las fracciones pesadas a tratar en las refinerías contiene entre 2.0 y 5.5 % de azufre. El alto contenido de azufre en las fracciones del petróleo trae como consecuencia; un alto grado de corrosión durante el proceso de refinación, el envenenamiento de los catalizadores de platino (que es el componente activo de los reformadores catalíticos) y la contaminación del aire debido a la combustión de estos con azufre.

En los últimos años (46) ha quedado claro que los procesos de HDT son la clave para producir los combustibles que necesitaremos en un futuro próximo. En los E.E.U.U y Suecia se han promulgado nuevas normas con respecto a las especificaciones de estos, las cuáles no se pueden satisfacer hoy en día, y las cuáles no se sabe bien como se podrán lograr más tarde, la Comunidad Europea está implementando normas parecidas.

Los contenidos de S deben de reducirse hasta en 300 veces, para alcanzar de 10 a 50 ppm. Cabe destacar que el número de cetano y octano, características esenciales de la combustión, apenas deberán cambiar. Por otro lado, los aromáticos y poliaromáticos, que actualmente no existe limitaciones en cuanto a su contenido, deben ser eliminados casi totalmente. Todo esto será posible si los nuevos catalizadores a utilizarse en los procesos de HDT poseen características hidrogenantes que permitan la HYD de aromáticos, además de que esta característica es deseable para la HDN.

El presente trabajo tiene como objetivo probar el carácter hidrogenante de catalizadores a base de Ni y Mo sobre soportes mixtos de alúmina-titania. Estos soportes son nuevos en su tipo y sólo ha sido probada su bondad, como soportes de catalizadores para HDS de tiofeno.

Para cumplir con el objetivo de este trabajo de tesis se llevaron a cabo las siguientes tareas:

- Preparar soportes catalíticos mixtos de Oxido de Titanio y Oxido de Aluminio, a diferentes relaciones molares.

- Caracterizar los catalizadores sintetizados de Mo y Mo-Ni, consistente en la medición del área superficial y acidez superficial por valoración con N-Butilamina.

- Determinar la influencia del soporte en la reacción de HYD de ciclohexeno.

- Cuantificar el efecto del promotor (Ni) en la reacción de HYD del ciclohexeno.

## **II. GENERALIDADES**

En el presente capítulo se describen los procesos de hidrotratamiento, los diferentes métodos de preparación de los catalizadores, algunas caracterizaciones de los mismos, así como las reacciones típicas usadas en laboratorio para la determinación de su actividad catalítica.

## 2.1. HIDROTRATAMIENTO.

El petróleo esta constituido por miles de diferentes sustancias incluyendo gases, líquidos y sólidos, que van desde el metano hasta el asfalto. Casi todos los componentes son hidrocarburos, algunos de ellos con importantes cantidades de nitrógeno (0 al 0.5 %), azufre (del 0 al 6 %) y oxígeno (de 0 a 3.5 %) (1).

La remoción de azufre, oxígeno, nitrógeno y metales por medio de procesos de hidrotreatmento tiene una gran importancia desde que se empezó a usar el petróleo como fuente de energía.

El petróleo y sus derivados se purifican debido a que muchos de los nuevos procesos catalíticos no toleran al azufre ni a los metales. Además es importante eliminarlos para disminuir la contaminación del aire debido a las emisiones de los óxidos de azufre y nitrógeno que contribuyen a la lluvia ácida (2) y disminuir la corrosión de los equipos de proceso.

Los procesos de hidrotreatmento son bastantes similares entre si y por lo regular constan de las siguientes etapas:

- 1.- Calentamiento de una carga líquida y del hidrógeno a la temperatura de reacción.
- 2.- Contacto de la carga con el catalizador, casi siempre es en un reactor de lecho fijo de uno o dos etapas.
- 3.- Separación del líquido y de los gases en una etapa o dos etapas.
- 4.- Destilación del producto líquido.
- 5.- Purificación de la corriente de hidrógeno para poderla reciclar.



En general las condiciones de operación de los procesos son: la presión de 14-420 Kg/cm<sup>2</sup> y la temperatura de 175-510 °C.

En estos procesos por medio del uso de catalizadores se puede mejorar la calidad de los hidrocarburos, estos se seleccionan en función del tratamiento deseado. Los catalizadores más comunmente utilizados para las reacciones de hidrosulfuración, son metales como el molibdeno y el tungsteno sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### **2.1.1. PROCESOS DE HIDROTRATAMIENTO.**

En el estudio de los procesos de hidrotratamiento a nivel de laboratorio o planta piloto se usan como moléculas prueba a moléculas que presentan una gran dificultad para realizar la reacción deseada.

Algunos de los sistemas de tratamiento con hidrógeno de las fracciones del petróleo son las siguientes:

##### **2.1.1.1. HIDRODESULFURACION (HDS).**

En la HDS se convierte al azufre en sulfuro de hidrógeno que puede separarse con facilidad en una corriente gaseosa y posteriormente transformarse en Azufre.

La molécula del tiofeno(C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S) es la molécula prueba más estudiada en las reacciones de HDS, debido a que presenta una gran dificultad para desulfurarse, Kawaguchi (3) reporta las etapas intermedias que se presentan en la reacción de HDS del tiofeno, tal como se puede ver en la figura No. 2.1.

#### 2.1.1.2. HIDRODESINITROGENACION (HDN).

Los compuestos de nitrógeno en el petróleo o aceites sintéticos generalmente contienen de uno hasta dos tipos de heterociclo o no heterocíclicos. El segundo grupo comprende anilinas y aminas alifáticas.

Las fracciones del gasoil que contienen aproximadamente 0.1 % de nitrógeno o más, desactivan con gran rapidez los catalizadores de cracking catalítico. Los compuestos de

nitrógeno y oxígeno en las fracciones de aceites lubricantes son inestables y se descomponen o se polimerizan durante el uso de aceite; por lo tanto es necesario eliminarlo de la composición.

La reacción de hidrodensnitrógenación de la quinoleína ( $C_9H_7N$ ) fue estudiada por Aboul- Gheith (4), en el cual se reporta la secuencia o pasos intermedios de la reacción. En la figura No. 2 Se muestra la secuencias intermedia de la reacción de HDN de la quinoleína.

#### 2.1.1.3. HIDROCRACKING (HYC)

El hidrocracking es un proceso de hidrogenación y ruptura de los enlaces C-C de los hidrocarburos, usando hidrógeno gaseoso y un catalizador, por medio de esto se convierten en compuestos de bajo peso molecular.

La reacción de hidrocracking de la molécula del n-heptano ( $C_7H_{16}$ ) da como productos al butano y propano (5). En la figura No 2.3 se muestra a los productos de reacción del n-heptano.

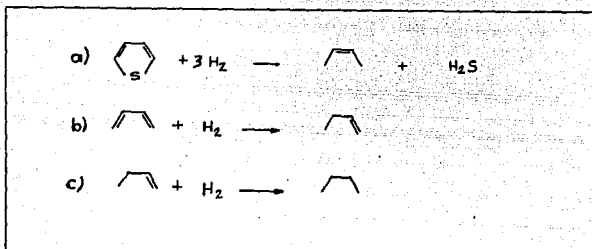


Figura 2.1.- Las etapas intermedias en la reacción de HDS del tiofeno.

Etapas en la reacción del tiofeno:

- Rompimiento de los enlaces C-S.
- Hidrogenación del butadieno.
- HVD del buteno.

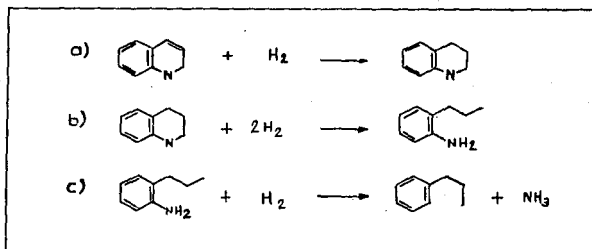


Figura 2.2.- Esquema de la secuencia de los pasos de la reacción de HDN de la quinoleína.

Las etapas que se involucran en la reacción:

- HVD de la quinoleína.
- Rompimiento del enlace C-N.
- Rompimiento del enlace C-N.

#### 2.1.1.4. HIDROGENACION (HYD).

En los procesos de HDT mencionados anteriormente se puede observar que por lo menos de una de las etapas es de HYD. En algunos casos como la HDN es la etapa controlante del proceso, sin la cual no es posible la ruptura del enlace del heteroátomo(C-N).

La saturación de los dobles enlaces de los hidrocarburos con hidrógeno, se realiza a temperaturas y presiones altas. Los catalizadores comunes para reacciones exclusivamente de HYD son el platino o paladio, promovidos con níquel o cobalto sobre titanía o alúmina.

En los procesos de hidrogenación se pueden eliminar tanto al nitrógeno como al oxígeno, con lo cual se mejora la calidad de las fracciones para el crackinng catalítico.

En la reacción del hidrogenación del ciclohexeno( $C_6H_{10}$ ) es posible que existan otras reacciones colaterales como son la isomerización y la deshidrogenación (6) como se muestra en la figura No. 2.4.

#### 2.2. SISTEMA $TiO_2-AL_2O_3$

Los estudios realizados(45) de los catalizadores de hidrotratamiento soportados en titanía presentan una mayor actividad que los que son soportados sobre alúmina, la cual es utilizada tradicionalmente. Así como se ha encontrado que la acidez que presentan los soportes, tienen cierta influencia en la actividad de los catalizadores(40).

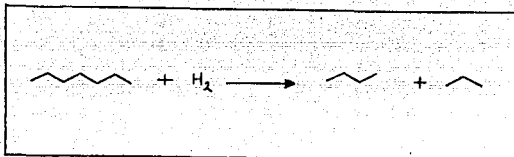


Figura 2.3.- Reacción de hidrocracking de la molécula del n-heptano.

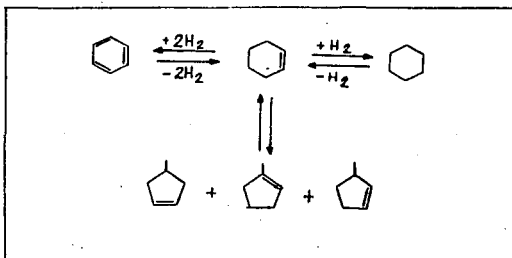


Figura 2.4.- Reacción de HYD del ciclohexeno y posibles reacciones colaterales.

La importancia de utilizar como soporte catalítico a óxidos mixtos de  $TiO_2-Al_2O_3$  radica a que presenta excelente actividad en reacciones de hidrotratamiento, especialmente en las HDS. Además este tipo de soportes presenta una gran área superficial y tiene una ventaja: que se puede modificar la acidez al variar las proporciones de titanía-alúmina.

En estudio reciente (7) se ha reportado que los catalizadores de Mo y Mo-Ni soportados sobre óxidos mixtos de titanía y alúmina, que contienen pequeñas cantidades de alúmina presentan una mayor actividad para la hidrodesulfuración.

### 2.3. PREPARACION DEL SOPORTE CATALITICO DE ALUMINA-TITANIA.

La preparación de los soportes de Titanía y Alúmina se pueden realizar por medio de dos métodos: el químico y el cerámico o convencional.

Los procesos químicos presentan ventajas sobre el método cerámico debido a que se puede tener un mayor control sobre el proceso (8), esto sobre todo cuando se desea preparar un sistema multicomponente.

La preparación de polvos finos de  $TiO_2-Al_2O_3$  por el método químico permite la formación de poros más cortos y homogéneos. Los precursores químicos empleados tienen ventaja de ser fácilmente refinados para aumentar la pureza.

En estudios recientes hechos por Morgan (9), ha planteado que usando el método químico se pueden evitar grandes problemas en la fabricación de cerámicos como son la difusión, las impurezas y el aglomeramiento.

Los polvos sintetizados por el método tradicional o cerámico, son mezclas de baja homogeneidad a escala microscópica y presentan baja dureza. Este método se basa en

las reacciones en estado sólido de finos polvos a altas temperaturas.

El método de preparación seleccionado para nuestro estudio es el método sol-gel.

El estudio de esta técnica para preparar óxidos mixtos todavía no está perfectamente estudiada. Los polvos obtenidos por este método presentan las propiedades de alta dureza y homogeneidad. Además presentan la ventaja de poder controlar la macro y micro estructura (10-16).

Esta técnica se basa principalmente en el control de la formación de los soles. El procedimiento consiste en la preparación de la solución de los alcóxidos obtenido a partir de los isopropóxidos de titanio y aluminio, los cuales se disuelven en soluciones alcohólicas, en el proceso de la hidrólisis se lleva a cabo la formación de los soles, la siguiente etapa es la polimerización de los soles, cuando se han formado los polímeros se filtran, se lavan, se secan y como último paso se calcinan para la formación de las fases  $TiO_2-Al_2O_3$ .

Por medio de esta técnica se obtienen productos de alta área superficial debido a la formación de geles que presentan una porosidad hasta del 90 %.

#### 2.4. METODOS DE IMPREGNACION DE LOS CATALIZADORES

La impregnación catalítica consiste en la dispersión de ciertos elementos que presentan actividad catalítica en los poros de los soportes de gran área superficial.

Para la preparación de los catalizadores de hidrotratamiento se pueden utilizar dos métodos: impregnaciones sucesivas o simultáneas, las cuales se pueden realizar vía húmeda o en seco.

El método húmedo también conocido como impregnación en exceso es utilizado cuando se van a impregnar pequeñas cantidades de elemento catalítico en el soporte, esta técnica consiste en sumergir en un gran volumen de solución del elemento catalítico al soporte, está impregnación se ve favorecida por la agitación y posteriormente dejando que se alcance un equilibrio entre el metal depositado y el metal presente en solución. Este tipo de impregnación permite la medida o análisis de la solución que nos da información sobre los parámetros que interaccionan en la misma como son: soporte, concentración, temperatura y pH durante el proceso de impregnación. La desventaja que presenta este método es que se dificulta la deposición de una cantidad predefinida de un elemento si se excede la capacidad de adsorción del soporte.

La impregnación por vía seca se basa en la utilización de un volumen de solución impregnante igual al volumen de poros del soporte. La solución impregnante tiene la concentración necesaria del elemento catalítico de acuerdo a la cantidad que se desee depositar del mismo, posteriormente es sometido a un proceso de secado. En este método se usan generalmente sales que presentan altas solubilidades tales como los oxalatos, nitratos y sales de amoníaco, esto se debe a que la presente técnica requiere de concentraciones altas en la solución, porque el volumen de impregnación es muy pequeño.



#### 2.4.1. IMPREGNACIONES SUCESIVAS.

Este método de impregnación sigue las siguientes etapas:

a) Impregnación del metal base. Preparación de soluciones con el metal base a partir del heptamolíbdate de amonio.

b) Maduración intermedia. Se deja madurar a temperatura ambiente por un espacio de 2 horas.

c) Secado intermedio. El secado se realiza en una atmósfera de aire a temperatura de 100°C por 18 horas

d) Calcínación intermedia. La calcínación del catalizador se realiza a 500°C

e) Impregnación del metal promotor. Preparación de la solución del metal promotor a partir del nitrato de níquel.

f) Maduración final. En esta etapa se deja reposar 2 horas a temperatura ambiente.

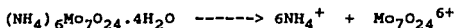
g) Secado final. Se realiza por 18 horas a la temperatura de 100°C.

h) Calcínación final. La calcínación se lleva a cabo durante 24 horas a una temperatura de 500°C, utilizando un calentamiento de 3°C por minuto.

Estos pasos se van a desarrollar detalladamente a continuación para explicar los procesos que existen en cada etapa.

#### 2.4.1.1. IMPREGNACION DE METAL BASE.

Las soluciones usadas en la impregnación de las especies de molibdeno en los soportes de alúmina y titanía, son comunmente preparadas con heptamolibdato de amonio  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . En solución acuosa la sal de heptamolibdato presenta el siguiente equilibrio:



En el sistema del paramolibdato-alúmina se considera que pueden ocurrir tres procesos: el de despolimerización de los aniones de paramolibdato, repolimerización de las especies y la de fijación de especies en el soporte. La interacción de las especies de molibdeno con alúmina se conoce como un proceso reversible en la formación de especies en el plano calcinado pueden ser removidos por un baño con agua o con solución de amonio diluido.

La polimerización de las especies de molibdato y la despolimerización de los iones de paramolibdato, están afectados por algunos parámetros como el pH y concentración.

#### 2.4.1.2. MADURACION INTERMEDIA.

En esta etapa de la maduración se alcanza una concentración uniforme en la superficie del soporte, la distribución de las distintos tipos de iones hidroxilos sobre la superficie de la alúmina, debido a que estos poseen diferentes cargas y como consecuencia de esto el grado de interacción con las especies en solución es diferente.

#### 2.4.1.3. SECADO INTERMEDIO.

El secado tiene un papel muy importante en la impregnación debido a que en esta etapa se lleva a cabo la fijación de las especies de molibdeno. Durante el secado se realiza la evaporación del solvente y parcialmente se elimina el  $\text{NH}_3$ .

#### 2.4.1.4. CALCINACION INTERMEDIA.

En esta etapa se elimina totalmente los residuos de la impregnación y del secado, sustancias tales como son el agua y  $\text{NH}_3$ . Durante la calcinación se logra la interacción electrostática, así mismo las especies que no tenían este tipo de interacción pueden formar un enlace con el soporte.

Después del secado y calcinado las especies fijadas de molibdeno presentan estructuras monoméricas, poliméricas (17) y oligoméricas (18). Las estructuras de las especies fijadas se muestran en la figura No. 2.5.

Cotton (19) estudio a los óxidos de tungsteno y molibdeno por medio de difracción de rayos X, y determinó que la existencia de los átomos de Mo (W) se encuentran en el centro de un octahédro formado por átomos de oxígeno, que estas estructuras pueden construirse uniendo los octahédros entre sí, ya sea a través de los vértices o aristas comunes pero nunca compartiendo caras. En la figura No. 2.6 se representa esquemáticamente a la unidad estructural del óxido de molibdeno  $\text{MOO}_6$ .

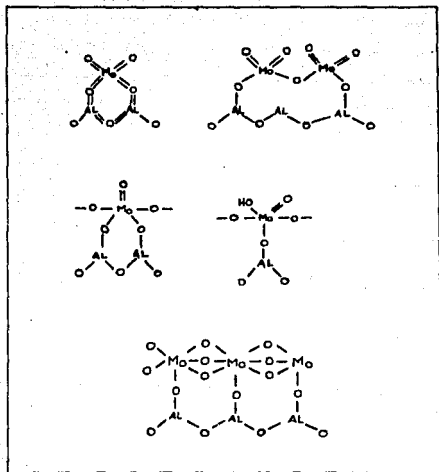


Figura 2.5.- Estructuras que adquiere el óxido de molibdeno en la superficie del óxido de aluminio al ser sometidos a la calcinación.

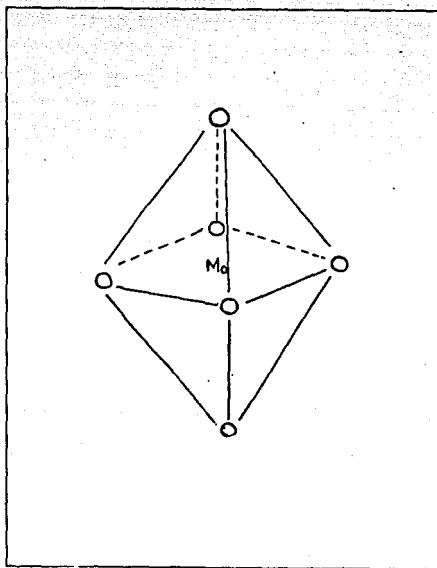


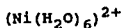
Figura 2.6.- Estructura de la celda unitaria del óxido de molibdeno.

#### 2.4.1.5. IMPREGNACION DEL METAL PROMOTOR.

Los promotores son metales que se adicionan a los catalizadores con la finalidad de aumentar la actividad catalítica. En las reacciones de hidrotratamiento se ha observado un gran aumento en la actividad catalítica al adicionar níquel o cobalto a catalizadores de molibdeno o tungsteno.

Laine y Co. (20) realizaron estudios con catalizadores de molibdeno utilizando como promotor al níquel y reportaron que la presencia del promotor aumenta la dispersión de los cristales en la superficie del catalizador. Además la presencia del níquel disminuye la velocidad y extensión de la desactivación de los catalizadores de Mo, así mismo mejora la sulfuración y aumenta la carga óptima de Mo sobre el soporte.

El níquel es un metal del grupo VII que presenta un estado de oxidación de II. En soluciones acuosas se coordina con el agua, para la formación del ión octahédrico:



#### 2.4.1.6. MADURACION FINAL.

En la etapa de maduración existe una migración de los iones de Ni a través de los poros del catalizador para alcanzar una homogeneidad en la concentración de la superficie catalítica.

#### 2.4.1.7. SECADO FINAL.

En el secado se elimina al solvente (agua) y sustancias como el nitrato.

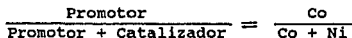
#### 2.4.1.8. CALCINACION FINAL.

En el proceso de la calcinación se presenta el fenómeno de difusión de los iones de níquel. Los iones del Ni tienen gran afinidad a difundirse en los huecos octaédricos y tetrahédricos de la alúmina. Este fenómeno no es importante a temperaturas menores de 600 °C.

La mayoría de los datos obtenidos son del sistema Co-Mo. Los otros sistemas (Ni-Mo, Co-W, Ni-W) no han sido tan estudiados, pero es posible generalizar en muchos casos a partir de los resultados obtenidos de los catalizadores de Co-Mo (21).

El cobalto puede existir de diversas formas en el catalizador promovido de Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En la forma de óxido (precursor), los iones de Co están intercalados fuertemente con el tipo espinela de gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enrejado y ocupa sitios octaédricos justamente debajo de la superficie del Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o en sitios tetrahédricos en el volumen del Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Una carga de cobalto también puede formar cristaliticos en la superficie del soporte (22).

En la figura No. 2.7 se representa esquemáticamente a varias especies en la superficie de Co-Mo/gamma-alúmina. en función de la relación atómica (23):



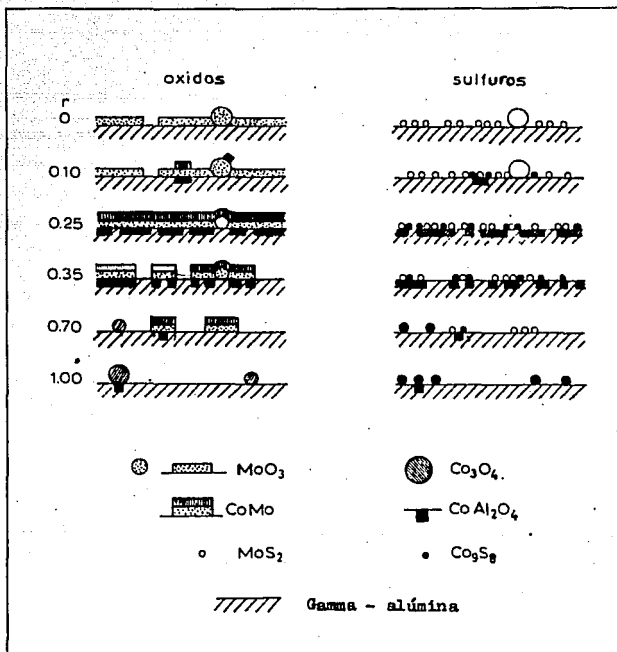


Figura 2.7 .- Representación esquemática de varias especies en la superficie de CoMo/gamma-alúmina, en función de la relación atómica  $r = \text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo})$ .

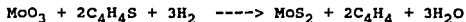


## 2.5. ACTIVACION DEL CATALIZADOR.

La sulfuración o activación del catalizador es el proceso más importante en la preparación de los catalizadores de hidrotrotamiento. En esta etapa se transforma el precursor a un sulfuro del metal reducido. Existen dos métodos para la activación de un catalizador: Por el paso de una corriente a desulfurar o un pretratamiento especial.

El primer método utiliza una corriente a desulfurar que generalmente es una mezcla de tiofeno e hidrógeno. La reacción de sulfuración se puede llevar a cabo de las dos siguientes formas :

HDS de tiofeno y activación del catalizador, simultáneamente.



o

Primero. HDS del tiofeno.

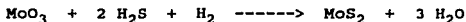


Segundo. Reducción-sulfuración del precursor del catalizador.



El segundo método de activar a los óxidos de molibdeno, consiste en un tratamiento con una mezcla de ácido sulfhídrico e hidrógeno a alta temperatura.

La reacción global de la activación de acuerdo a Grange (24), se puede escribir de la siguiente forma:



Donde se observa la existencia de dos procesos: La reducción del molibdeno, que pasa de un estado de oxidación VI a un estado de oxidación IV. El otro proceso es un cambio de estructura en el cual el óxido de molibdeno y el sulfuro de molibdeno presentan estructuras totalmente diferentes, esto se puede observar en la figuras 2.6 y 2.8.

Chiu y Co. (25) señalan que es muy posible que hasta antes de la activación del catalizador, los óxidos presenten en la superficie de alúmina una estructura similar a la unidad estructural de los óxidos de molibdeno y tungsteno que anteriormente ha sido descrita.

Los procesos de reducción del molibdeno y los cambios estructurales se llevan a cabo en forma simultánea, debido a esto es muy difícil dar una explicación en forma detallada de los cambios que ocurren.

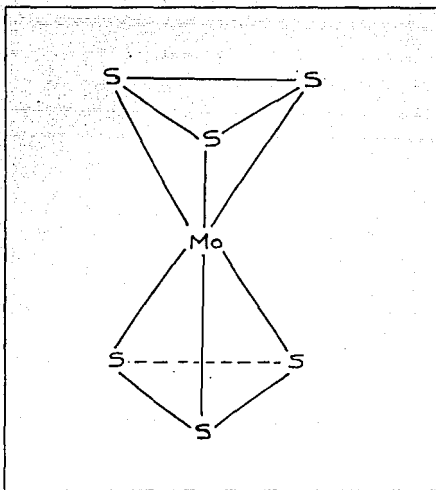


Figura 2.8.- Estructura de la celda unitaria del sulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ )

## 2.6. EFECTO DEL PROMOTOR.

La forma en que actúa un promotor sobre el catalizador para aumentar la actividad catalítica en reacciones de hidrotratamiento, todavía no se conoce con exactitud, pero se han realizado varios intentos para elaborar modelos que expliquen la naturaleza y el papel de las fases activas en la catálisis de hidrotratamiento. Los modelos que se han propuestos son los de la monocapa, pseudointercambio, el del efecto sinérgico y el de la fase Co-Mo-S.

### 2.6.1. MODELO DE LA MONOCAPA.

Este modelo ha sido discutido en detalle por Schuit et. al. (26), el cual sólo se aplica a la forma precursor del óxido. Después de la sulfuración, por ejemplo, en condiciones de operación industrial, la monocapa del óxido está parcialmente sulfurada. Esta transformación se acompaña por la difusión de cationes del promotor de las capas de superficiales de el soporte alúmina o de la superficie. Pero de acuerdo a Beer(27), la mayor parte de la monocapa es convertido en cristales de  $\text{MoS}_2$ , estos retienen una fracción de las especies del molibdeno fuertemente enlazadas a el soporte (en el caso de alúmina). En el caso de sílica, una gran cantidad de molibdeno es convertida a sulfuro de molibdeno debido a la débil interacción entre el molibdeno y el soporte. Estos dos tipos de molibdeno pueden por lo tanto tener dos funciones.

Los sitios activos para hidrogenación pueden ser sinterizados durante la sulfuración del catalizador, por ejemplo el soporte puede no jugar ningún papel importante en este paso. En esta hipótesis el cobalto puede activar al molibdeno en la misma forma como en el modelo intercalado (28). En otro caso, los sitios de hidrogenación pueden depender casi exclusivamente de la interacción entre las fases del óxido (molibdeno) y del soporte. Esto puede explicarse por la baja actividad hidrogenante del soporte de  $\text{SiO}_2$  como la baja relación de butano/productos de cuatro carbonos totales encontrados para catalizadores  $\text{CoO}(\text{MoS}_2 + \text{Gamma-alúmina})$  y  $\text{CoO}(\text{MoS}_2 + \text{Gamma-alúmina})$  (29). Sólo afecta la selectividad de el catalizador pero la actividad es mejor definida por una intercalación de sulfuración no soportada.

#### 2.6.2. MODELO DE LA INTERCALACION.

El segundo modelo, el modelo de intercalación fue propuesto por Voorhoeve y Co. (30-32), a partir de estudios realizados sobre fases de NiW no soportadas. Esto también ha sido discutido y desarrollado por Farragher y Co. (28) quién principalmente estudió la hidrogenación. La intercalación de Ni(Co) puede presentarse en los bordes de las capas, entre las capas de  $\text{WS}_2(\text{MoS}_2)$  y en los huecos octahédricos situados en forma adyacente a los iones de W (Mo). Intercalaciones en el soporte no son posibles.

Entonces la intercalación puede llevar a la formación de sitios únicos o duales de iones expuestos de  $\text{W}^{3+}$  ( $\text{Mo}^{3+}$ ) dispersos en la superficie en un arreglo cuadrado plano, de iones azufre en los bordes de cada capa de  $\text{WS}_2$  ó  $\text{MoS}_2$ . Esto se usa para correlacionar esta hipótesis con las observaciones de Stevens (29), quién demostró las diferentes actividades entre los planos basales y los bordes. Los planos de los bordes mostraron sitios fuertes para la adsorción de tiofeno y también centros para hidrogenación activada.

En el otro caso, el plano basal de  $\text{MoS}_2$ , aunque es activa para la conversión de tiofeno, es mucho más selectiva. Entonces dando altos niveles para adsorción de tiofeno e hidrógeno y bajos niveles de productos de hidrogenación, en conjunto con estas observaciones Tanaka (33) demostro la evidencia de dos clases de sitios sobre  $\text{MoS}_2$  los cuales pueden tener diferentes grados en insaturación coordinada.

### 2.7.3. MODELO DE LA FASE Co-Mo-S

El tercer modelo fue propuesto por Jacquin (34) el sugiere que una mezcla de sulfuros del siguiente tipo  $(\text{Co}_x\text{Mo}_{1-x})\text{S}_2$  (+/-)x pueden ser formados. Un alto contenido de cobalto en la mezcla hace desaparecer la fase y dos fases nuevas ( $\text{MoS}_{2-x}$  y  $\text{Co}_9\text{S}_8$ ) se presentan. Sin embargo sulfuro no mezclado ha sido detectado cuando el catalizador sulfurado no soportado, ha sido tratado a altas temperaturas.

### 2.6.4. MODELO SINERGETICO.

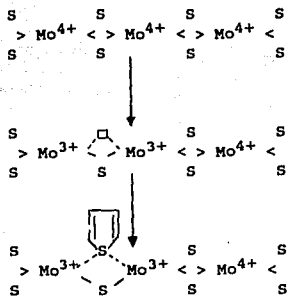
El modelo sinérgico ha sido postulado por Delmon y colaboradores (35-43) en esta hipótesis el sistema es esencialmente bifásico y el sinergismo puede ser una consecuencia del mero contacto o vínculo con las partículas de sulfuro del grupo VIII con cristallitos de sulfuro del grupo VI. La diferencia de los otros modelos es que el sinergismo no se explica como una consecuencia del soporte ni como una consecuencia de la actividad de la fase  $\text{WS}_2$  o  $\text{MoS}_2$ , sino por la interacción entre el  $\text{MoS}_2$  o  $\text{WS}_2$  con el  $\text{Co}_9\text{S}_8$  o NiS.

Esta hipótesis es fuertemente soportada por el hecho que un efecto sinérgico es también observado en mezclas mecánicas de óxidos no soportados o mezclas de sulfuros. Además el comportamiento catalítico de los compuestos reportados con bajo contenido de cobalto o níquel dan un efecto tal que no puede explicar el incremento de actividad cuando se tienen altos contenidos de Co ó Ni. La presencia de dos fases sulfuradas por ejemplo del grupo VIB y el grupo VIII, es observado totalmente en muchos sistemas catalíticos en un rango de composición correspondiente a un máximo del efecto sinérgico.

En el modelo sinérgico se supone que la fase activa se forma entre la separación de las dos superficies, los sitios activos probablemente existen en un estado de valencia más reducido de molibdeno como  $Mo^{3+}$ .

El sulfuro de cobalto incrementa la posibilidad de formación de vacantes por la activación de hidrógeno. La formación de estos sitios y la adsorción de tiofeno se puede ver en la fig. 2.9.

En sitios adyacentes de molibdeno  $Mo^{3+}$  están involucrados en esta clase de reacciones.



El esquema global se describe como:

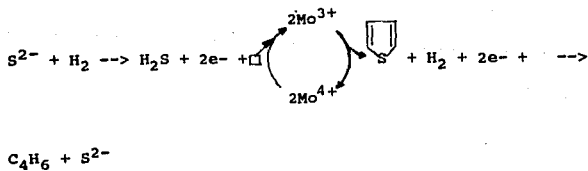


Fig. 2.9.- Muestra la formación de vacantes y la adsorción del tiofeno en el sulfuro de cobalto.



### III DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se describe la preparación de los soportes, utilizando el método sol-gel a partir de precursores organometálicos, la impregnación en vía seca del metal base (molibdeno) y del promotor (níquel) y la activación del catalizador.

También se presenta la caracterización de los catalizadores que comprende la prueba de hidrogenación catalítica del ciclohexeno así como la determinación del área y acidez superficial.

### 3.1. PREPARACION DE LOS SOPORTES.

La preparación de los soportes mixtos se realizaron a diferentes relaciones molares (R) de  $TiO_2$  y  $Al_2O_3$ . R se definió de la siguiente forma:

$$R = \frac{\text{moles de alúmina}}{\text{moles de alumina} + \text{moles de titanía}}$$

Las relaciones que se prepararon fueron 0.0, 0.2, 0.5, 0.7 y 1.0. La relación 0.0 corresponde a la  $TiO_2$  pura y la relación 1.0 es  $Al_2O_3$  pura.

El método Sol-gel utilizado para la síntesis de los soportes, se muestra en la figura No. 3.1.

En la tabla I se muestran las cantidades de IPT, IPA y  $H_2O$  pura para la preparación de los diferentes soportes.

R	IPT(ml)	IPA(g)	$H_2O$ (ml)	PRODUCTO(g) Teórico
0.00	10	0.00	4.35	2.00
0.20	8	2.80	4.40	2.77
0.50	5	6.80	4.40	2.95
0.70	3	9.51	4.49	3.12
1.00	0	19.00	3.25	2.48

Tabla I.- Cantidades requeridas para la preparación de los soportes.

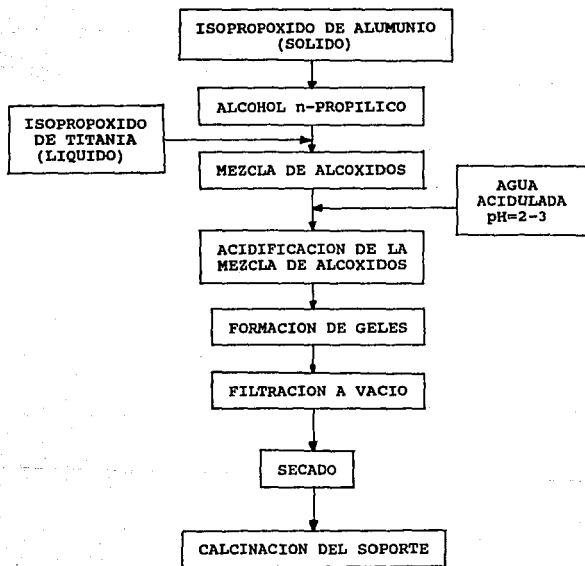


Figura 3.1.- Diagrama de flujo para la preparación de los soportes catalíticos.

### 3.2. PREPARACION DE LOS CATALIZADORES.

A los cinco soportes preparados se les impregnó el molibdeno y el promotor níquel por medio de impregnaciones sucesivas, utilizando la técnica de impregnación en seco y posteriormente son sometidos a la activación, que a continuación se describen.

#### 3.2.1. IMPREGNACION DEL METAL BASE.

La impregnación del catalizador de Mo, se realizó con una carga de 2.8 Atomos/nm<sup>2</sup>. Con los parámetros de volumen de impregnación, carga atómica, área del soporte y partiendo de sal de heptamolibdato de amonio  $(\text{NH}_4)_6\text{MoO}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Marca Merck), se preparó la solución a la concentración adecuada. La solución se agregó gota a gota al soporte y se distribuye con la ayuda de una espátula.

#### 3.2.2. IMPREGNACION DEL METAL PROMOTOR.

El promotor se impregnó con una relación atómica de Ni/(Ni+Mo)=0.3. Se preparó la solución utilizando la sal de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  (marca J.T. Baker).

### 3.2.3. ACTIVACION DEL CATALIZADOR

El catalizador es activado por medio de la sulfuración-reducción en una corriente de ácido sulfhídrico ( $H_2S$ ) e hidrógeno ( $H_2$ ) antes de ser sometido a la prueba de actividad catalítica.

La cantidad de catalizador que se sometió al proceso de activación fué 0.1 gramo. La activación se llevó a cabo en un reactor en forma de U, el cual tiene un vidrio poroso donde se colocó la muestra. Se hizo circular en el reactor una mezcla de  $H_2S$  y  $H_2$  en una relación volumétrica de 9:1 con un flujo de 20 cc/min.

La reacción de activación del catalizador se realizó a una temperatura de 400 °C, durante 4 horas, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/minuto. El calentamiento y el enfriamiento se realizó en una atmósfera de nitrógeno.

El equipo para sulfurar es limpiado haciendo circular nitrógeno. En la figura 3.2 se muestra el equipo utilizado en la activación del catalizador.

### 3.3. CARACTERIZACION DE LOS SOPORTES Y LOS CATALIZADORES.

En la presente sección se explicará la determinación del área superficial y la prueba de acidez para la determinación del número total de sitios ácidos y la máxima fuerza de acidez.

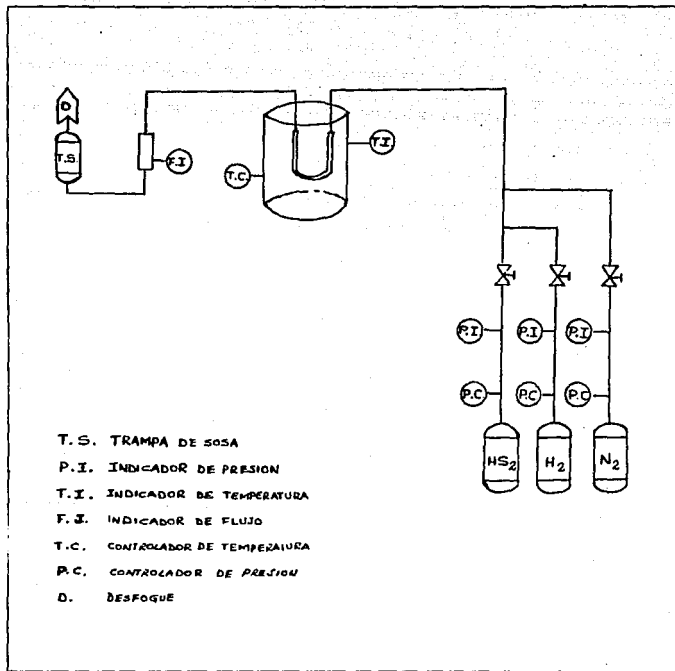


Figura 3.2.- Esquema de equipo usado para la activación del catalizador.

### 3.3.1. MEDICION DE AREA SUPERFICIAL.

La determinación del área superficial se realizó en un equipo Pulse Chemisorb 2700 marca Micromeritis (figura 3.3). La medición de áreas superficiales hechas en el equipo se basa en el método de B.E.T., apartir de un sólo punto utilizando una mezcla de gases 30%  $N_2$  y 70% He. El fundamento teórico se describe en el apéndice I.

. La determinación del área por medio de un sólo punto es menos precisa que aquella determinadas por el procedimiento de multipuntos, pero presenta la ventaja de que son más rápidas.

En la grafica 4.1 se muestran los resultados de área superficial para los soportes y los catalizadores de Mo y Mo-Ni en función de la relación molar (R).

### 3.3.2. PRUEBA DE ACIDEZ.

La medición de acidez superficial de los catalizadores de molibdeno y molibdeno-níquel, se realizó por el método de la titulación potenciométrica desarrollada por Rubi y Gina Pecchi (44). Por medio de esta técnica se determinó el número total de sitios ácidos (NTSA) y la máxima fuerza de áidez (MFA).

La determinación del NTSA y MFA se realizó por medio de una valoración potenciométrica, utilizando un potenciómetro PW 9420 pH-Meter (marca Philips) y un electrodo combinado de Ag/AgCl/ Vidrio.

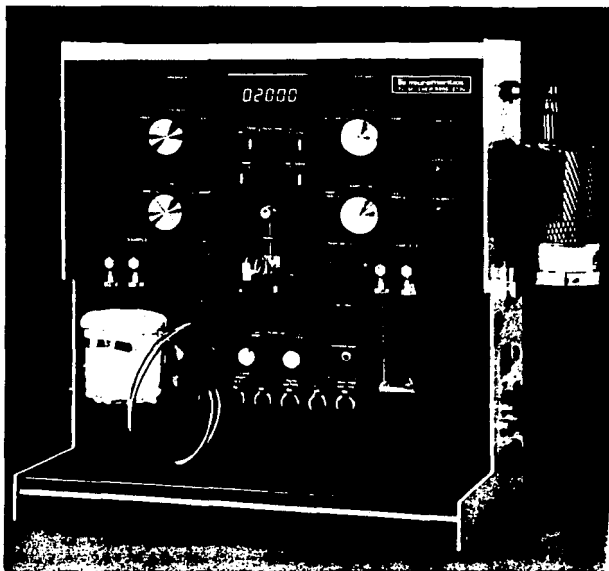


Figura 3.3.- Equipo Pulse Chemisorb 2700 utilizado para la determinación de área superficial



### 3.4. PRUEBA DE ACTIVIDAD DEL CATALIZADOR.

La determinación de la actividad catalítica de los catalizadores preparados, se realizó hidrogenando la molécula de ciclohexeno.

La reacción de hidrogenación se realizó en un reactor intermitente (Parr) de mezcla completa, a las temperaturas de 270 y 300 °C, por 4 horas. En la reacción se utilizó una relación de 3 moles de H<sub>2</sub> por un mol de ciclohexeno.

A continuación se describe una corrida típica de la determinación catalítica:

1.- En el reactor se colocaron 20 ml de ciclohexeno (marca Aldrich) y el catalizador activado posteriormente se cerró y se le burbujeó nitrógeno con el propósito de eliminar el oxígeno disuelto en ciclohexeno.

2.- Se sustituye la atmósfera interna del reactor por la de hidrógeno. La presión a la que se cargó el reactor fué de 756 lb/in<sup>2</sup> de H<sub>2</sub>.

3.- La velocidad del calentamiento del reactor fué de 10 °C /min., por medio de un controlador automático (marca Parr-4843).

4.- Cuando se alcanzó la temperatura deseada (270 o 300 °C) se dejó que se estabilizara el reactor por un tiempo de 30 minutos.

5.- Se toman muestras del reactor cada 30 minutos, y se analizan por medio de análisis cromatográfico.

En la figura 3.4 se muestra el esquema del reactor utilizado en la reacción de hidrogenación del ciclohexeno.

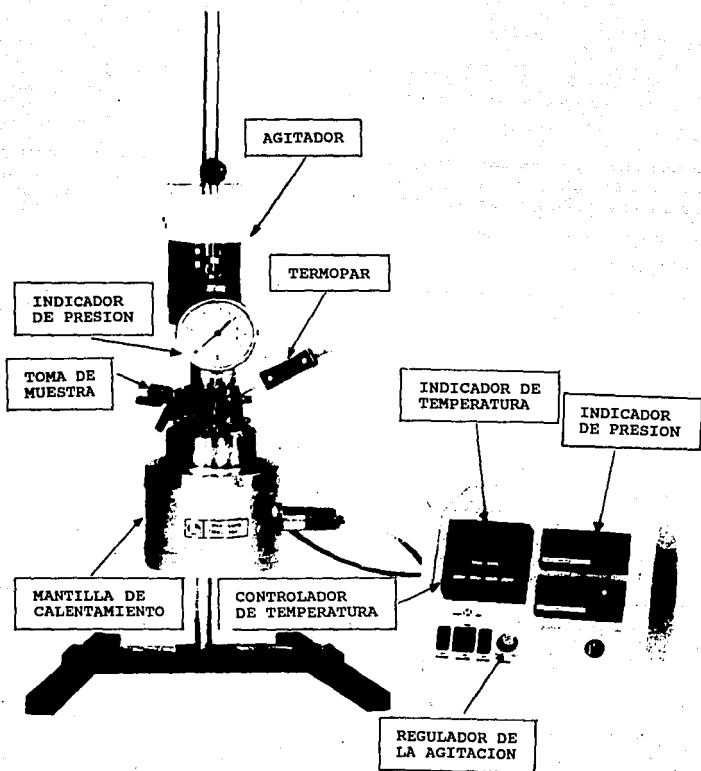


Figura 3.4.- Esquema del reactor intermitente de mezcla completa usado en la determinación de la actividad catalítica.

### 3.5. ANALISIS DE LOS PRODUCTOS DE REACCION.

Las muestras tomados durante la reacción, se analizaron por cromatografía de gases.

El equipo que se usó fue un cromatógrafo de gases marca Perkin-Elmer modelo Sigma 2000. Acoplada a una estación de datos.

Se utilizó el método de análisis de estandar externo, con referencia al ciclohexeno.

La columna utilizada en el análisis de cromatografía presentaba las siguientes características:

Carbowax 20m / Cromosorb GMW	
Longitud	1.82 m
Diámetro	0.3175 cm

Las condiciones de operación del cromatógrafo fueron las siguientes:

Temperatura de columna	60 °C.
Temperatura del detector	100 °C.
Temperatura del inyector	100 °C.
Flujo de aire	15 cc/min.
Flujo de helio	20 cc/min.

Los tiempos de retención de los productos analizados se muestran a continuación:

Ciclohexeno	1.90 minutos.
Ciclohexano	3.05 minutos.
Benceno	7.65 minutos.

En el presente estudio no se observó la formación de isómeros (2.1.1.4) por lo tanto estas no son consideradas.

A continuación se muestra la descripción experimental de un análisis típico:

1.- Como primer paso el cromatógrafo se ajustó a las condiciones de operación anteriormente descritas.

2.- Se usó una jeringa de precisión marca Cosge de 10 microlitros, con la cual se tomó 3 microlitros de la muestra y eran inyectados al cromatógrafo. El tiempo de duración del cromatograma fue de 8 minutos, transcurrido este tiempo la estación de datos proporcionaba los resultados de la integración de las áreas de los productos y reactivos.

3.- El análisis de las muestras se repetían varias veces hasta que los resultados fueran reproducibles.

4.- Los datos del cromatograma eran transformados a moles por medio de las curvas de calibración del ciclohexeno y ciclohexano. En el apéndice II se muestran las curvas de calibración del ciclohexano y ciclohexeno.

## **CAPITULO IV**

### **RESULTADOS Y SU DISCUSION.**

En el presente capitulo se presentan los resultados obtenidos. Se discute el efecto que presenta tanto el soporte como el promotor en la actividad catalítica de los catalizadores.

#### 4.1 CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES Y DE LOS SOPORTES.

##### 4.1.1.- AREA SUPERFICIAL.

El área superficial determinada por el método de B.E.T. en los soportes y catalizadores se muestran en el gráfico 4.1, a manera de comparación se adicionan los datos de áreas superficiales de los soportes preparados por el método cerámico ( mezcla mecánica de los óxidos simples ).

La preparación de soportes por la técnica Sol-Gel como se observa, presentan una mayor área superficial que los preparados por el método tradicional, esto es debido a una mayor porosidad. También se puede ver que para los soportes preparados por el método Sol-Gel; los óxidos mixtos presentan una mayor área superficial en comparación a los soportes de Titania y Alúmina debido a la alta homogeneidad a escala microscópica.

Los catalizadores de molibdeno y molibdeno-níquel soportados en óxidos mixtos presentan una disminución de área considerable respecto a los soportes, esto se debe a que los microporos se ven obstruidos por el níquel y el molibdeno. Esto hace pensar que los microporos de los óxidos puros son mayores que los de óxidos mixtos por lo que la disminución del área es menor al impregnar Mo y Mo-Ni.

##### 4.1.2.- ACIDEZ SUPERFICIAL.

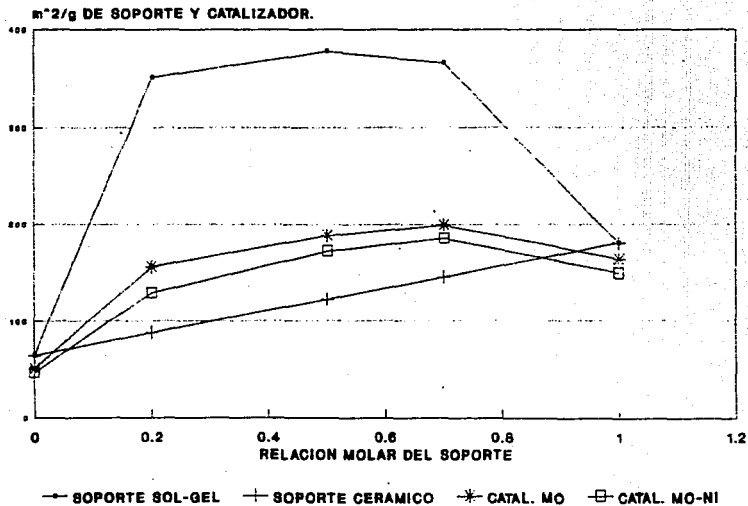
La acidez superficial de los catalizadores de molibdeno y molibdeno-níquel se determinó por el método potenciométrico de Rubi y Gina Pecchi. Los resultados de la Máxima Fuerza de acidez y el Número Total de Sitios Ácidos se ilustran en las gráficas 4.2 y 4.3 respectivamente.

A partir de estos gráficos se deduce que el NTSA, a relaciones molares menores de  $R=0.20$  no existe ninguna diferencia entre los catalizadores de Mo y Mo-Ni. Por lo tanto, el NTSA está determinado por el Mo. La influencia del metal promotor es muy marcada en el aumento del NTSA a partir de la relación  $R=0.20$  (Mayores contenidos de titanía) con respecto a los catalizadores de Mo.

Los catalizadores de Molibdeno presentan un mayor NTSA en la relación  $R=0.20$  y en los catalizadores de Molibdeno-Níquel la relación molar  $R=0.70$ . Referente a los catalizadores soportados en óxidos puros, la alúmina tiene un mayor número de sitios ácidos que la titanía.

# GRAFICA No. 4.1

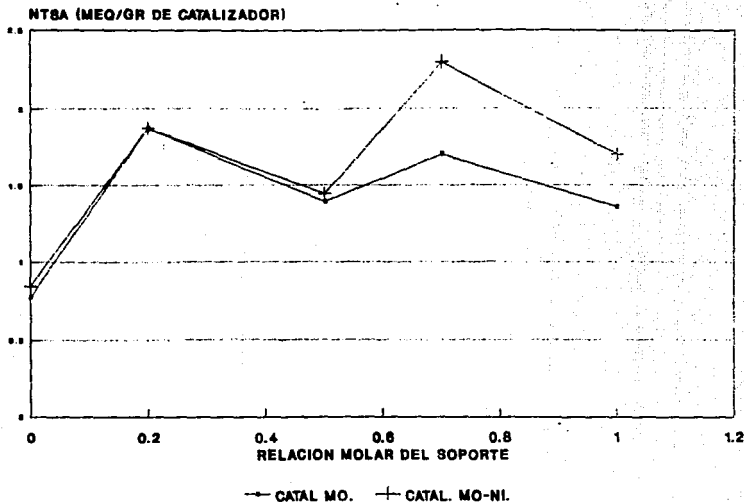
## AREA SUPERFICIAL



AREAS SUPERFICIALES DE SOPORTES Y CATAL.

# GRAFICA No. 4.2

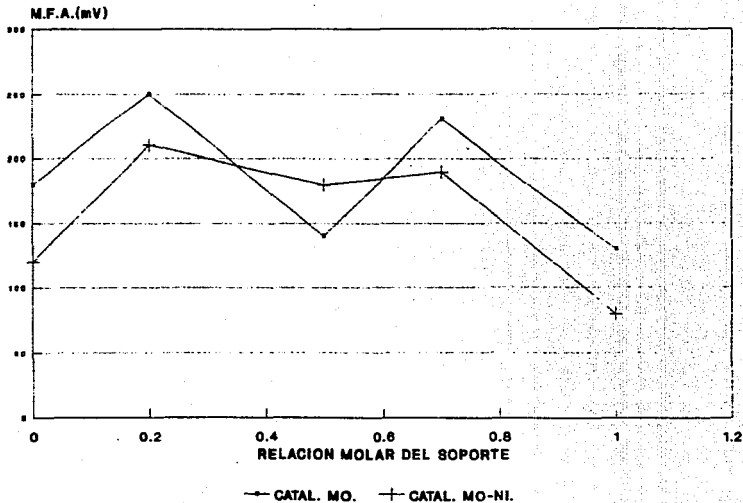
## NUMERO TOTAL DE SITIOS ACIDOS



NTSA DE LOS CATALIZADORES DE MO Y MO-NI



**GRAFICA 4.3**  
**MAXIMA FUERZA DE ACIDEZ**



**M.F.A. DE LOS CATALIZ. DE MO Y MO-NI.**

La Máxima Fuerza de Acidez de los catalizadores de Mo al impregnarle el metal promotor se ve disminuido en forma proporcional, es decir que al aumentar el número de sitios en los óxidos de Mo-Ni están presentan una menor fuerza. Los catalizadores de Mo y Mo-Ni soportados en óxidos mixtos tienen una mayor MFA comparandolos a los soportados en óxidos mixtos.

Quando se tienen catalizadores con diferente área una manera de comparar es definir la Densidad de Sitios Acidos (DSA), que es el número de miliequivalentes por metro cuadrado de catalizador. Los resultados de DSA se reportan gráficamente en la figura 4.4.

En lo que respecta a la DSA, dicha acidez se ve favorecida cuando se le impregna el metal promotor al catalizador de Molibdeno. El aumento de acidez es mayor cuando se soporta en un óxido mixto con referencia a los óxidos puros.

Los catalizadores sobre Titania presentan la mayor DSA, mientras que los catalizadores impregnados en la alúmina es la menor. La variación de la densidad de sitios acidos con respecto a la relación molar del soporte se puede considerar constante para los soportes mixtos y de alúmina..

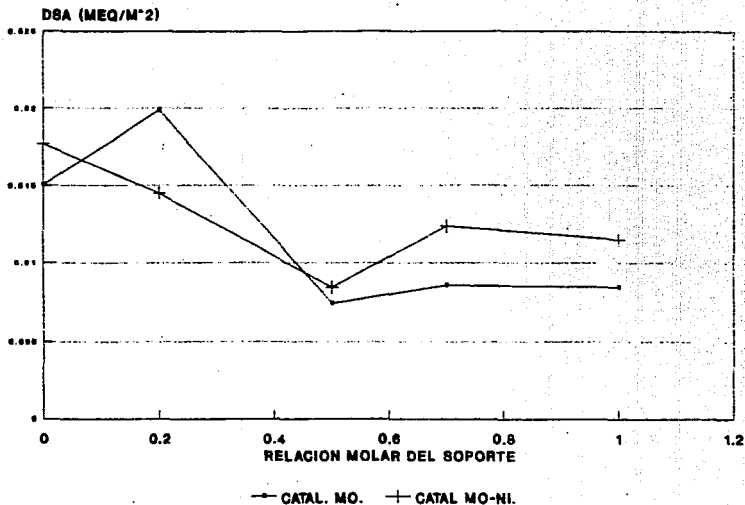
#### 4.2.- ACTIVIDAD CATALITICA.

La actividad catalítica de los catalizadores de molibdeno y molibdeno-niquel, se define como la rapidez de la reacción observada en condiciones determinadas de presión y temperatura, referidas a algún parámetro característico del catalizador (masa, área, cantidad de metal base o promotor etc).

En las gráficas 4.5 y 4.6 se muestran los gráficos típicos de la conversión de ciclohexeno a ciclohexano (XA) vs. tiempo para los catalizadores de Mo y Mo-Ni respectivamente, manteniendo constante durante la reacción la cantidad de catalizador (0.1 g), número de moles iniciales de ciclohexeno (0.19 g) y trabajando a 270 y 300 °C para cada catalizador.

Para todos los catalizadores preparados se obtuvo una alta selectividad (mayor al 99%) hacia HYD, siendo despreciables las reacciones de hidrogenación e Isomerización, esto es debido a las altas presiones de operación y la acidez de los catalizadores.

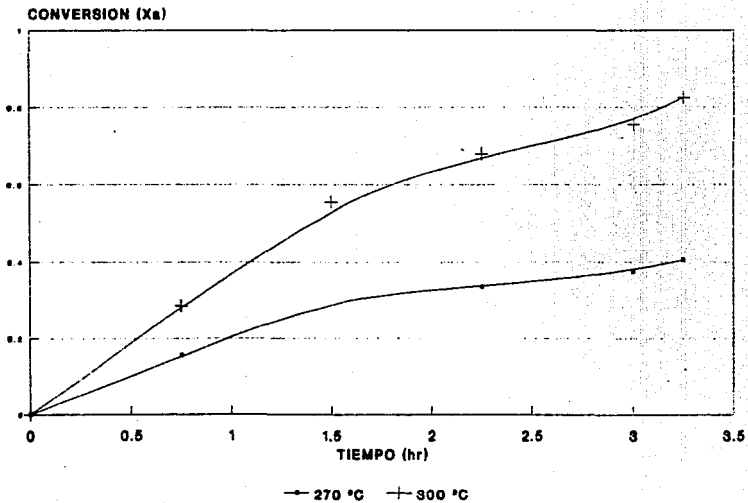
**GRAFICA No. 4.4**  
**DENSIDAD DE SITIOS ACIDOS**



**DSA DE LOS CATALIZADORES DE MO Y MO-NI**

# GRAFICA No. 4.5

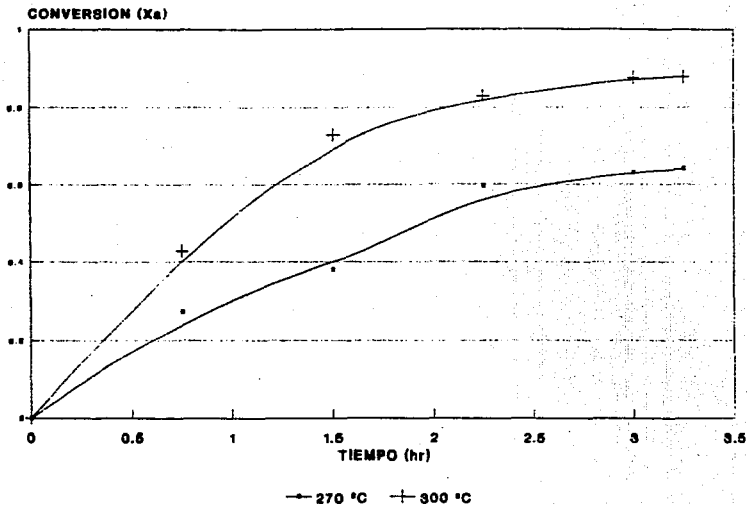
## ACTIVIDAD TIPICA DE CATALIZADORES DE MO.



ACTIVIDAD DEL CATALIZADOR DE MO (R=0.2)

# GRAFICA No. 4.6

## ACTIVIDAD TIPICA DE LOS CATAL. DE MO-NI.



ACTIVIDAD DEL CATAL. DE MO-NI (R=0.50)

#### 4.2.1.- ACTIVIDAD POR GRAMO DE CATALIZADOR.

Esta actividad se define como la cantidad de moles convertidas a ciclohexano a un determinado tiempo de reacción (t) y con una cantidad de catalizador dada (W).

$$\text{ACTIVIDAD} = (N_{AO} - N_{At}) / t * W$$

La determinación de la actividad para fines comparativos de los diferentes catalizadores se tomo a tres horas de reacción. Donde la cantidad del catalizador usado para todas las reacciones fué de 0.1 gramo y las moles de ciclohexeno iniciales fueron 0.19.

Las moles producidas de ciclohexano por gramo de catalizador a las temperaturas constantes de 270 y 300 °C se ilustran en las gráficas 4.7 y 4.8.

Los catalizadores impregnados en los óxidos mixtos demuestran que tienen mayores propiedades hidrogenantes con referencia a los soportados sobre alúmina (R=1.00) y titania (R=0.00), siendo este último el que tiene la menor actividad. En los catalizadores de molibdeno la relación R=0.20 presenta la mayor actividad, mientras que para los catalizadores de Mo-Ni el máximo de actividad catalítica se registra en la relación R=0.70.

Los catalizadores soportados en óxidos puros (titania y alúmina) demuestra un mayor efecto sinérgico principalmente la titania, en comparación a los catalizadores impregnados sobre óxidos mixtos.

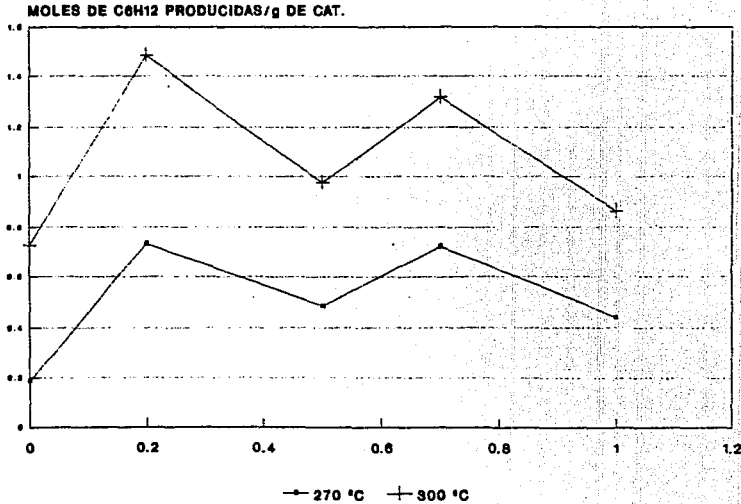
#### 4.2.2.- ACTIVIDAD INTRINSECA DEL CATALIZADOR.

Debido a que los catalizadores tienen areas superficiales(Sg) muy diferentes es necesario expresarla como las moles producidas por área de soporte, evaluadas a 180 minutos de reacción, manteniendo constantes las moles iniciales de ciclohexeno y la cantidad de catalizador usado.

$$\text{ACTIVIDAD (INTRINSECA)} = \text{ACTIVIDAD} / Sg$$

# GRAFICA No. 4.7

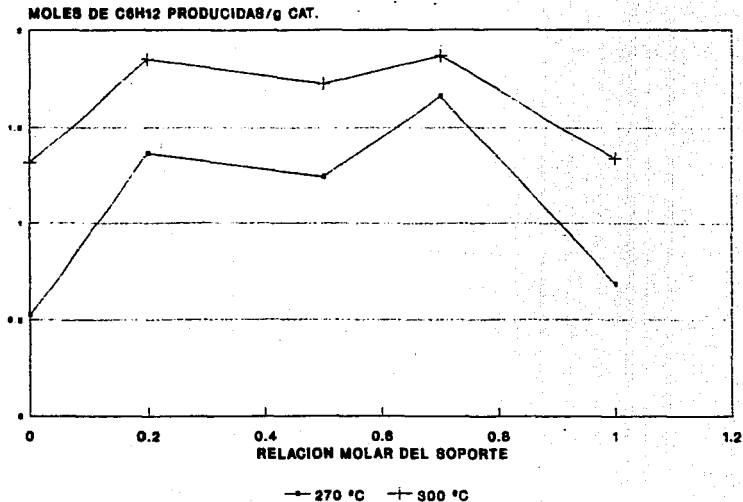
## ACTIVIDAD



ACTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES DE MO.

# GRAFICA No. 4.8

ACTIVIDAD



ACTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES DE MO-NI.



Las moles de ciclohexano producidas en 180 minutos de reacción por metro cuadrado de catalizadores se muestran en las gráficas 4.9 y 4.10, para los diferentes catalizadores usados.

Los catalizadores sobre titanía (R=0.00) presentan la mayor actividad hidrogenante por metro cuadrado del catalizador, este efecto es más apreciable a 300 °C., mientras los catalizadores sobre el alúmina es el que tiene la menor capacidad para favorecer la hidrogenación de las moléculas de ciclohexeno. En general la actividad de los catalizadores sobre los soportes mixtos se encuentran en valores intermedios de las actividades de la titanía y alúmina.

En los catalizadores de Mo y Mo-Ni presentan una mayor actividad a 300 °C con referencia a las reacciones efectuadas a 270 °C. En las reacciones a la temperatura de 270 °C la actividad de los catalizadores tanto de molibdeno como los de molibdeno-niquel en función de las diferentes relaciones molares de los soportes presentan casi un comportamiento lineal.

A partir de los resultados de actividad, los catalizadores de Mo y Mo-Ni soportados sobre titanía, son los que presentan mayor actividad hidrogenante. El efecto sinérgico referido por metro cuadrado de catalizador, se observa en la figura 4.11.

#### 4.3.- CINÉTICA QUÍMICA.

Con el propósito de encontrar un modelo que represente la cinética de la reacción, aunque este no es un estudio formal el orden de la reacción se determinó por el método diferencial para una ecuación del tipo ley de potencias. Este método consiste en ajustar los datos obtenidos experimentalmente a una expresión cinética dada. Los modelos cinéticos ensayados para correlacionar los datos fueron los siguientes:

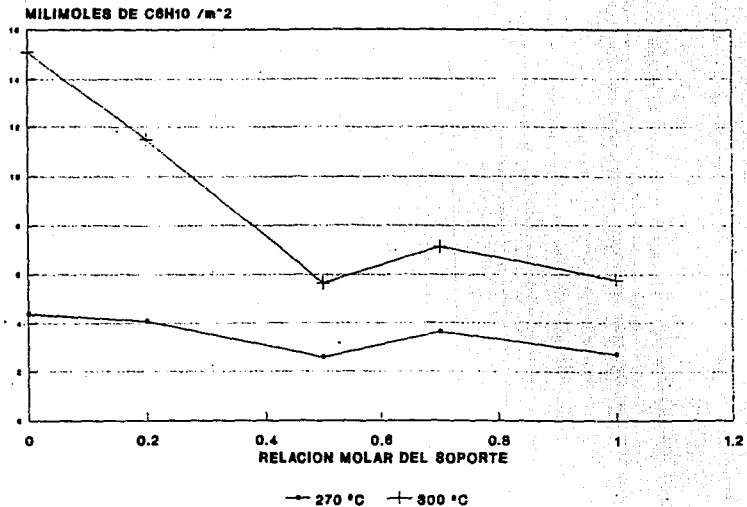
##### I) Reacción monomolecular irreversible primer orden.

A -----> PRODUCTOS

$$-\ln(1-X_A) = kt \quad \dots\dots(4.1)$$

# GRAFICA No. 4.9

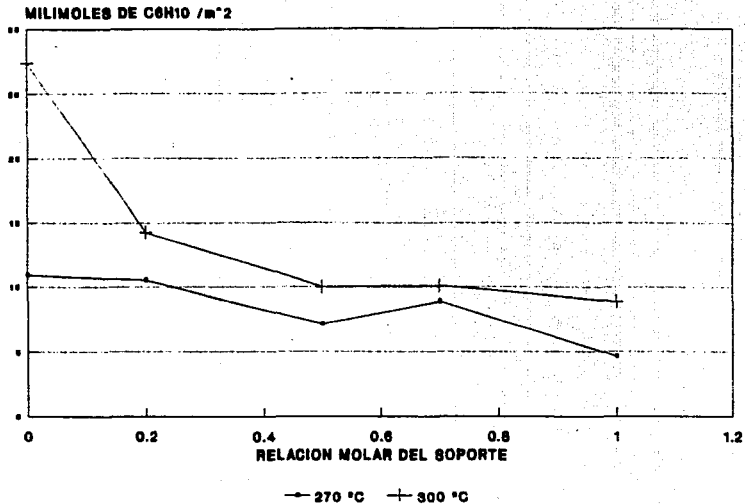
## ACTIVIDAD INTRINSECA



ACTIVIDAD INTRINSECA DE LOS CATAL. DE MO

# GRAFICA No. 4.10

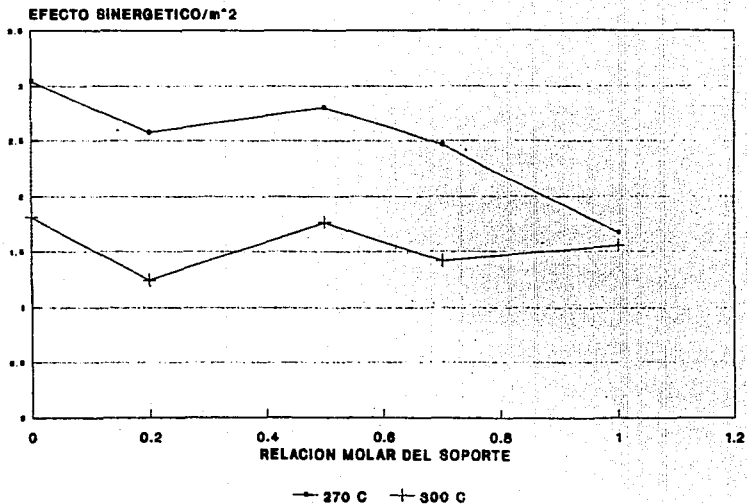
## ACTIVIDAD INTRINSECA



ACTIVIDAD INTRINSECA DE CATAL. DE MO-NI

## GRAFICA No. 4.11

### SINERGIA



EFFECTO SINERGETICO DEL PROMOTOR NIQUEL

II) Reacciones bimolecular irreversible de segundo orden.



cuando  $[A]=[B]$

$$(1/[A]_0)(X_a/(1-X_a)) = kt \text{ .....(4.2)}$$

cuando  $[A] \neq [B]$

$$\ln[(M-X_a)/M(1-X_a)] = [A]_0(M-1)kt$$

donde:

[A]= Concentración de ciclohexeno.

[B]= Concentración de hidrógeno.

X<sub>a</sub>= Conversión del ciclohexeno.

k= Coeficiente cinético.

M= Relación  $[B]_0/[A]_0$

[A]<sub>0</sub>= Concentración inicial de ciclohexeno.

[B]<sub>0</sub>= Concentración inicial de hidrógeno.

De los modelos anteriormente mencionados, el que se ajusta mejor a los datos experimentales, fue el de la reacción bimolecular irreversible de segundo orden, considerando la concentración de hidrógeno tres veces mayor que la del ciclohexeno. Los valores del factor de correlación (r) resultó ser mayor de 0.98 para todos los casos. El cálculo típico del modelo cinético se muestra en el apéndice III.

Los resultados de los coeficientes cinéticos obtenidos para los catalizadores de Mo y Mo-Ni a las temperaturas de reacción se muestran en las tablas 4.1 y 4.2 respectivamente.

A partir de los datos de la tabla 4.1, se muestra que los catalizadores soportados sobre óxidos mixtos presentan mayores coeficientes cinéticos que los catalizadores sobre óxidos puros, presentando un máximo en la relación R=0.20, mientras que para los de Ni-Mo el máximo se registra a la relación R=0.70, el menor se presenta para ambos casos en los catalizadores soportados en la alúmina.

RELACION MOLAR	COEFICIENTE CINETICO	
	270°C	300°C
0.00	0.1612	1.0418
0.20	0.9197	4.2340
0.50	0.5110	1.6240
0.70	0.8285	3.8704
1.00	0.4300	1.3550

Tabla 4.1.- Coeficientes cinéticos de los catalizadores de Molibdeno [(lt)/(mol)(gcat)(hr)].

RELACION MOLAR	COEFICIENTE CINETICO		SINERGIA	
	270°C	300°C	270°C	300°C
0.00	0.5821	3.1200	3.6110	2.9948
0.20	3.1960	7.7209	3.4750	1.8233
0.50	2.3513	5.6032	4.6014	3.4483
0.70	4.9260	11.4170	5.9457	2.9501
1.00	1.5730	4.0310	3.6581	2.9749

Tabla 4.2.- Coeficientes cinéticos de los catalizadores de Molibdeno-Níquel [(lt)/(mol)(gcat)(hr)].

Los catalizadores de Mo-Ni, registran un aumento en el valor del coeficiente cinético con respecto a los de Mo. El comportamiento de los catalizadores de Mo-Ni es similar que los catalizadores de Mo con la única diferencia que el valor máximo del coeficiente cinético se registra en la relación R=0.70 para de Mo-Ni y para los de Mo es en la relación R=0.20.

La sinergia obtenida por este método, muestra resultados similares a los obtenidos a partir de la actividad catalítica.

#### 4.4.- ENERGIA DE ACTIVACION.

La energía de activación para los diferentes catalizadores se determinó a partir de la ecuación de Arrhenius.

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad \dots\dots(4.4)$$

Donde:

- k=Coefficiente cinético.
- A=Factor preexponencial
- E<sub>a</sub>=Energía de activación (Cal/mol).
- R=Constante universal de los gases (Cal\*K/mol).
- T=Temperatura (K).

La energía de activación se calculó para cada catalizador representando el logaritmo natural del coeficiente cinético en función de 1/T. Donde se obtiene una línea recta con pendiente -E<sub>a</sub>/R. Un ejemplo típico se desarrolla en el apéndice IV.

Los resultados de la energía de activación se muestra en la tabla 4.3.

En forma general se presenta un decremento de la energía de activación al impregnar un segundo metal (Níquel) a los catalizadores de Mo, esto quiere decir que la presencia de níquel hace que la reacción de hidrogenación sea más rápida y con una mayor conversión del ciclohexeno.

Estos valores para las energías de activación muestran que la velocidad total del proceso esta controlada por la cinética de la reacción y no son importantes las resistencias al transporte de materia.

RELACION MOLAR	ENERGIA DE ACTIVACION	
	Mo	Mo-Ni
0.00	38455	34599
0.20	31465	18176
0.50	23828	17895
0.70	31766	17322
1.00	23653	19392

4.3.- Energías de activación experimentales de los catalizadores de Molibdeno y Molibdeno-Níquel (calorías/molK)

## CAPITULO V

### CONCLUSIONES

Los catalizadores preparados por el método sol-gel presentan mayores áreas superficiales, que los catalizadores preparados por el método tradicional, generalmente este aumento es mayor en los óxidos mixtos, lo cual favorece a las reacciones catalíticas heterogéneas debido a que dichas reacciones se llevan a cabo en la superficie.

La presencia de un segundo metal en los catalizadores de molibdeno aumenta la acidez superficial, esto trae como consecuencia el aumento de sitios activos para la hidrogenación de ciclohexeno.

La actividad catalítica intrínseca de los catalizadores es mayor en la Titania, pero hay que recordar que es el catalizador que presenta una menor área superficial, debido a todo lo anterior es recomendable buscar métodos para obtener soportes de Titania con una mayor área superficial.

Los resultados obtenidos de actividad catalítica, se ajustan al modelo cinético de reacciones bimoleculares irreversibles de segundo orden con excelentes correlaciones, esto puede deberse a que la etapa controlante es la reacción química, aunque para afirmar lo anterior se debe someter a estudios mas rigurosos para la determinación de la influencia de la transferencia de masa y calor.

La prueba mas tangible de la influencia del metal promotor en los catalizadores de molibdeno, se visualiza en el cálculo de la energía de activación, debido a que existe un decremento de esta en los catalizadores de Mo-Ni en comparación de los de Mo. Lo que quiere decir que la presencia del promotor acelera aún más a la reacción de hidrogenación.

Los catalizadores de Mo y Mo-Ni soportados en óxidos mixtos presentan buenas propiedades hidrogenantes y debido a que tienen excelentes propiedades para la HDS, estos catalizadores pueden tener una gran aplicación a nivel industrial cuando se requieran procesos simultáneos de HYD y HDS.



#### APENDICE I.- DETERMINACION DE AREA SUPERFICIAL.

La determinación del área superficial, usando el método de B.E.T. por medio de un simple punto es realizada usando una mezcla de gases: 30 % Nitrogeno y 70% Helio.

La ecuación de B.E.T. para la adsorción física en una superficie de un sólido puede representarse de la siguiente forma:

$$\frac{P/P_o}{V [1-(P/P_o)]} = \frac{1}{V_m C} + \frac{[(C-1)/V_m C] P}{P_o}$$

Donde:

V = Volumen adsorbido a las condiciones estandar.

P<sub>o</sub> = La presión de saturación del adsorbato a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido.

V<sub>m</sub> = Volumen del gas adsorbido, cuando la superficie se cubre con una capa unimolecular.

C = Constante en función de la temperatura

La constante C de la ecuación es normalmente un número mucho mayor que uno (alrededor de 100), por lo tanto la ecuación se reduce a la siguiente forma:

$$\frac{P/P_o}{V [1-(P/P_o)]} = \frac{1}{V_m} \left[ \frac{1}{C} + \frac{P}{P_o} \right]$$

La relación de  $P/P_o$  (0.3) es mucho mayor que  $1/C$  (aproximadamente 0.01). Por lo tanto la ecuación se reduce a:

$$\frac{P/P_o}{V [1-(P/P_o)]} = \frac{1}{V_m} * \frac{P}{P_o}$$

Reacomodando la expresión obtenemos:

$$V_m = V [ 1 - (P/P_o) ]$$

Además el área superficial de una monocapa de nitrógeno absorbido en un sólido a condiciones estandar esta dado por la siguiente ecuación:

$$S_g = ( V_m \alpha ) / V' N_o$$

Donde:

$S_g$  = Area del sólido en  $m^2$

$N_o$  = Número de avogadro

$V'$  = Volumen molar del gas en condiciones estandar.

$\alpha$  = Area ocupada sobre la superficie por una molécula de  $N_2$ .

Combinando las dos ultimas dos ecuaciones obtenemos que el área esta dada por:

$$S_g = V [ 1 - (P/P_o) ] \alpha / V'$$

En la práctica general el área se convierte a  $m^2$  por gramo. En la determinación de área se suele utilizar con frecuencia el nitrógeno en su punto normal de ebullición ( $-195.8^{\circ}C$ ). A esta temperatura, el área que presentan la molécula de nitrógeno es de  $16.2 \text{ nm}^2$

El número de Avogadro es  $6.023 \times 10^{23}$  moléculas/g mol. El volumen molar de un gas en condiciones estándar es de  $22.414 \text{ cc/g mol}$ . La absorción se llevó a cabo a presión atmosférica ( $585 \text{ mm Hg}$  en la ciudad de México) por lo tanto la  $P$  del nitrógeno es 0.3 veces esta presión. La presión del nitrógeno líquido tiene una presión mayor debido a la circulación térmica inducida, con nitrógeno fresco y prácticamente puro se tiene que la presión de saturación es  $15 \text{ mmHg}$  mayor que la atmosférica ( $601 \text{ mm Hg}$ ).

Sustituyendo los valores en la ecuación para determinar el área superficial:

$$S_g = V (6.023 \times 10^{23} * 16.2 \times 10^{-20} / 0.022414) * (1 - (0.3 * 585 / 601))$$

La determinación del área está en función de la cantidad de volumen absorbido a estas condiciones:

$$S_g = 4.353 * V$$

**APENDICE II.-CURVA DE CALIBRACION DEL CICLOHEXENO Y CICLOHEXANO.**

Para cuantificar la conversión del ciclohexeno y la formación a ciclohexano a partir de los datos cromatográficos, primeramente se realizó la curva de calibración; este proceso se realizó con la inyección de diferentes cantidades conocidas de reactivos y producidas.

A continuación se muestra el cálculo de las moles existente en un volumen determinado (0.1 microlitro) de ciclohexano.

Datos de ciclohexano:  
 Densidad= 0.776 g/l  
 Peso molecular= 84.16 g/mol  
 Pureza= 99.9%

$$\frac{0.1 \mu\text{l} \quad | \quad 1 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \quad | \quad 0.776 \text{ g} \quad | \quad 1 \text{ mol} \quad | \quad 99.9}{\quad | \quad 1 \mu\text{l} \quad | \quad 1 \text{ cm}^3 \quad | \quad 84.16 \text{ g} \quad | \quad 100} =$$

=0.9213x10<sup>-7</sup> moles de ciclohexano.

Los cálculos para determinar los moles de ciclohexeno en un 0.1 microlitro se muestran a continuación.

Datos del ciclohexeno:  
 Densidad= 0.811 g/l  
 Peso molecular= 82.15 g/mol  
 Pureza= 99%

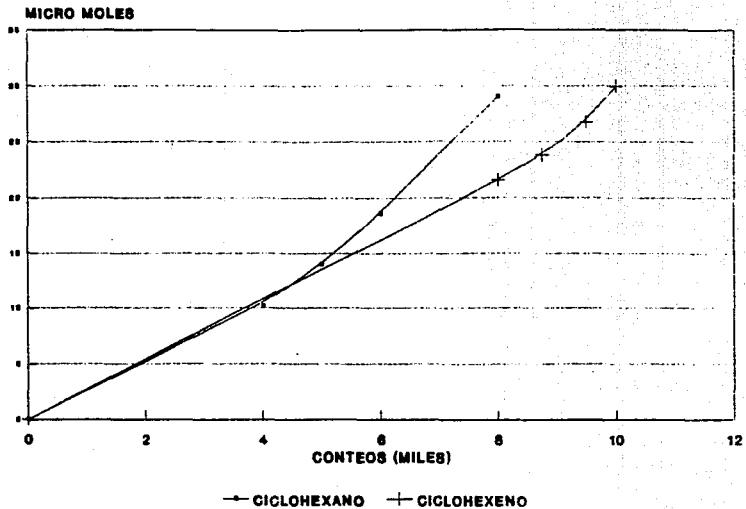
$$\frac{0.1 \mu\text{l} \quad | \quad 1 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \quad | \quad 0.811 \text{ g} \quad | \quad 1 \text{ mol} \quad | \quad 99}{\quad | \quad 1 \mu\text{l} \quad | \quad 1 \text{ cm}^3 \quad | \quad 82.15 \text{ g} \quad | \quad 100} =$$

=0.9773x10<sup>-7</sup> moles de ciclohexeno.

Apartir de la información obtenida del área integrada por el cromatógrafo (conteos) en función de las moles inyectadas, se realizó el gráfico A.1

# GRAFICA A.1

## CURVA DE CALIBRACION



### APENDICE III.- CINETICA DE REACCION.

Para una reacción de segundo orden irreversible bimolecular tenemos que:

$$WCao(M-1)kt = \ln[(M-Xa)/M(M-Xa)]$$

Donde:

W=Peso del catalizador.  
Cao=Concentración inicial del ciclohexeno.  
k=Coefficiente cinético.  
t=Tiempo de reacción.  
Xa=La conversión a ciclohexano en un tiempo t.  
M=La relación de concentraciones de hidrógeno y ciclohexeno

Reordenando la ecuación:

$$\ln[(M-Xa)/M(1-Xa)] = WCao(M-1)kt$$

Graficando  $\ln[(M-Xa)/M(1-Xa)]$  vs t, donde el valor de la pendiente(m) es igual a:

$$m = WCao(M-1)k$$

Despejando el valor de coeficiente cinético:

$$k = m/WCao(M-1) \quad [=] \text{ lt}/(\text{gcatmolhr}]$$

A continuación se muestra un cálculo típico del coeficiente. Para este ejemplo se utilizan los valores obtenidos para el catalizador de molibdeno sobre la relación  $R=0.50$ .

t(hr)	$\ln[(M-X_a)/M(1-X_a)]$
0.00	0.0000
0.75	0.0637
1.50	0.1221
2.25	0.1498
3.00	0.1977
3.25	0.2167

Efectuando la regresión lineal de los valores anteriores:

Ordenada al origen (a) =0.0107  
 Pendiente (m) =0.0637  
 Factor de correlación (r)=0.9937

Datos del experimento:

W=0.0984 g.  
 C<sub>ao</sub>=0.633 mol/l.  
 M=3

Con los datos anteriores se obtiene un coeficiente cinético de 0.511 mol/min g catalizador.

#### APENDICE IV.- ENERGIA DE ACTIVACION.

La energia cinética se cálculo apartir de la ecuación propuesta por Arrhenius:

$$k=k_0e^{-(E_a/T)}$$

Se grafica  $\ln k$  vs  $1/\text{temperatura}$ . Donde el valor de la pendiente es igual a:

$$m=-E_a/R.$$

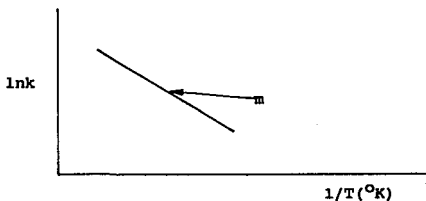
Despejando el valor de la pendiente:

$$E_a=-mR$$

Tomando como ejemplo típico al catalizador de Mo-Ni soportado en el óxido mixto de relación de 0.50.

$\ln k$	$1/T(K) \cdot 10^3$
1.723	1.745
0.855	1.841

Graficando los datos anteriores::





Donde la pendiente tiene un valor de  $-9006$  °K.  
Sustituyendo valores de la pendiente y de la constante  
universal de los gases, Se obtiene un valor de la energía de  
activación de  $17895$  cal/mol.

**ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

#### REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1.- ETC, 3d, Vol. 17, 1982, p 119
- 2.- R. Prins; Cat. Rev-Sci, Eng; Vol 31, (1982).
- 3.- Kamaguchi Y., I.G. Dalla and F.D. Otto; Can. J. Chem. Eng, Vol 51, (1978), p 65-91.
- 4.- Aboul-Gheita., Applied Catal. (1985).
- 5.- "Seminario departamental de ingenieria quimica".Antonio L. Agudo. Facultad de quimica, UNAM., Oct. 1991.
- 6.- Información del trabajo "Catalizadores de hidrotreatmento" Rogelio Cuevas., UNAM (1979)
- 7.- Trabajo de tesis "Preparación de catalizadores de soportes mixtos para hidrotreatmento" Alfredo Tenorio, Universidad de Veracruz. (1991).
- 8.-Campelo, J.M. Marinas, J.M. and Perez-Ossorio, R., An. Quim., 74, 86, (1978.)
- 10.- Ulrich D.R., Chemtech., April, 242, (1988)..
- 11.- Hench L. L and Ulrich D. R., Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites., Wiley : New York, 1984 pag 5.
- 12.- Flory P. J., Hench L. L. And Ulrich D. R., In Science of Ceramic Chemical Processing., Wiley : New York, 1986 pags. 415-417.
- 13.- Blum. J.B. and Gurkoyich S. R., J. Mater. Sci., 20, 479, (1985)..
- 14.- Dekleva T. W., Hayes J. M., Cross L. E. and Geoffroy G. L., J. Am. Ceram. Soc., 71, c-280, ( 1988)..
- 15.- Sakka S., Am. Cearm. Soc. Bull., 64, 1463, (1985).
- 16.- Ulrich, D.R., J. Non-Cryst. Solids., 100, 174, (1988).
- 17.- Topsoe H. and B. S. Clausen; Cat. Rev-Sci. Eng.;(1985); Vol. 26. Nos 3 y 4 ; 395-420.
- 18.- Wielgold H.; J. Cat. ; Vol. 83; No. 1;85-98.; (1983).

19.- Cotton F.A. y G. Wilkinson "Química Inorganica Avanzada"; Editorial Limusa, Mexico D.F., 1974.

20.- Laine J.; J. Brito; J. Gallardoand F. Severino ; J, Cat.; Vol. 91; No. 1; 64-68;(1985)

21.- S. P. Ahuja, M. L. Derrien, and J. F. Lepage, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 9, 272 (1980).

22.- Topsøe H.; et. al.; J. Cat.; (1981); Vol. 68;No. 2;433-435.

23.- B. Delmon; P. Grange.; P. Gajardo; F. Delannay; Acad. Sci., Ser. C., (1979), 288,391.

24.- P. Grange. Catal. Rev. Eng., 21(1), 135-181 (1980).

25.- Chui K. S.; S.H. Bauer; and M.F.L. Jhonson; J. Cat.; (1986). Vol. 98; No. 1, 32-50.

26.- G. C. A. Schuit and B. C. Gates., AICHEJ., 19, 419, (1973).

27.- V. H. J. Beer and G. C. A. Schuit, In Preparation of Catalysts (B. Delmon, P. A. Jacobs and G. Poncelet, eds), Elsevier, Amsterdam, 1979, p. 343.

28.- A. L. Farragher and P. Cossee, In Processing of the 5th North Holland, 1972, Amsterdam, p.1301.

29.- G. C. Stevens and T. Edmonds, J. Less-Common Met., 64, 201, (1977).

30.- R. J. H. Voorhoeve and J. C. M. Stuurver., J. Catal., 23, 228, (1971).

31.- R. J. H. Voorhoeve, Ibid., 23, 236, (1971).

32.- R. J. H. Voorhoeve, Ibid., 23, 243 (1971).

33.- K. Tanaka., T. Okuhara, S. Sato and K. Miyahara., J. Catal., 43, 360., (1976).

34.- J. F. Lepage., Catalyse de Contac, Teching Paris; 441-536.;(1978)

35.- G. Hagenbach, P. Courty and B. Delmon, C. R. Acad. Sci. Ser. C., 271., (1976)

36.- G. Hagenbach, P. Courty and B. Delmon, J. Catal., 23, 295, (1977).

- 37.- G. Hagenbach, P. Courty and B. Delmon., Bull. Soc. Chem. Belg., 83, 1, (1974).
- 38.- G. Delvaux, P. Grange and B. Delmon., J. Catal., 56, 99, (1973).
- 39.- P. Gajarado, R. I. Declerck-Grimme, G. Delvaux, P. Olodo, J. M. Zabazo, P. Canesson, P. Grange and B. Delmon., J. Less-Common Met., 54, 211, (1977).
- 40.- B. Delmon., Am. Chem. Sec. , Div. Pet. Chem., Prepr., 22, 503, (1977).
- 41.- D. S. Thatur, P. Grange and B. Delmon., J. Less-Common Met., 64, 2301, (1979)
- 42.- B. Delmon., 3rd International Conference on the Chemistry and Uses of Molybdeno., Ann Arbor, Michigan, 1971, In Press.
- 43.- D. R. Kilanowski, H. Teeuxen, V. H. J. de Beer, B. C. Gates, G. C. A. Shuit and H. Kwart., J. Catal., 55, 129, (1978).
- 44.- Cid. R. and Pecchl. G., Appl. Catal., 14, 15. (1985)..
- 45.- J. Ramirez et. al. Applied Catal., 52, 211, 1989.
- 46.- Delmon B. "Nuevos desafios técnicos y recientes avances en la catálisis de HDT" XIII Simposio Iberoamericano de Catálisis. Segovia, España, Julio 1992.