



Casa Abierta al Tiempo

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

Unidad Iztapalapa

División de Ciencias Básicas e Ingeniería.

Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica.

Area de Ingeniería Química.

Trabajo de Tesis para obtener el grado de:

Maestro en Ingeniería Química.

“Caracterización y evaluación cinética en hidrodesulfuración de dibenzotiofeno de catalizadores NiMo depositado sobre óxidos modificados por ZrO_2 ”

Presenta:

Ingeniero Químico: **Alfredo Guevara Lara**

Con la asesoría de: **Dr. José Antonio De Los Reyes Heredia.**

México, D.F. julio de 1999.

Tesis para obtener el grado de:

Maestro en Ingeniería Química

Presenta: *Alfredo Guevara Lara.*

***“Caracterización y evaluación cinética en
hidrodesulfuración de dibenzotiofeno de
catalizadores NiMo depositado sobre óxidos
modificados por ZrO_2 ”***

A mis padres

Les agradezco toda su paciencia y confianza.

A mis hermanos por su cariño y apoyo.

A todos aquellos que me son queridos.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se realizó en la planta piloto de Ingeniería de Reacciones de la Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa.

En este apartado expreso mi reconocimiento a todas las personas que después de entrada a la universidad, me mostraron su entusiasmo y ayuda para llegar a concluir este trabajo.

Agradezco al Dr. José Antonio De Los Reyes Heredia, por el placer de permitirme trabajar a su lado, su amistad y apoyo a lo largo de estos últimos años.

Al Dr. Ascensión Montoya, por sus extraordinarias opiniones respecto al contenido de este trabajo.

Al maestro en ciencias Sergio Gómez, por transmitir sus conocimientos en cuanto al análisis de arcillas pilareadas.

Al maestro en ciencias José Escobar, por sus acertadas críticas al presente trabajo.

En especial quisiera agradecer a la Dra. Margarita Salazar, por el apoyo ofrecido en su laboratorio, así como a cada uno de sus colaboradores.

Al maestro en ciencias José Antonio Colín, por sus consejos y su amistad, en el desarrollo de este trabajo.

Así también, al maestro en ciencias Gustavo Pérez por sus excelentes resultados de la deshidratación de alcoholes.

A mis padres el Sr. Ignacio Guevara y la Sra. Manuela Lara, por su apoyo y su ejemplo de tenacidad hacia la vida.

Al CONACYT y al Instituto Mexicano del Petróleo por las becas otorgadas.

A todos aquellos que me mostraron su apoyo en la realización de este trabajo.

Mil Gracias

I.- RESUMEN

En este trabajo se sintetizó una montmorillonita pilareada con Zr (AP Zr), la fisisorción de N_2 y DRX, mostraron que la AP Zr posee áreas BET de 300-330 m^2/g y una distancia interláminar $d_{001} = 1.8-1.9$ nm, siendo estable a temperaturas de operación de procesos de hidrotratamiento(HDT). Esta AP Zr se impregno con NiMoSx y MoSx a cargas nominales de 2.8 y 1.4 átomos de metal / nm^2 de soporte, y se probaron en reacciones de hidrotratamiento de dibenzotiofeno (DBT) y de bifenil, en donde, se encontró que los catalizadores soportados en AP Zr resultaron más activos que catalizadores a cargas similares soportados en $\gamma-Al_2O_3$. Además, se encontró los catalizadores soportados en AP Zr transforman el DBT y el bifenil en hidrocarburos ligeros($C_6<$) mayoritariamente, en caso opuesto a los soportados $\gamma-Al_2O_3$, con los cuales solo ocurre la hidrodesulfuración(HDS) y una ligera hidrogenación(HID). En estas reacciones se encontró un efecto promotor de níquel. La distribución de productos para los catalizadores soportados en AP Zr evidencian a la acidez de los catalizadores como la responsable de este comportamiento. La acidez total se midió por medio la deshidratación/deshidrogenación (D/D) de 2-propanol, en donde se encontró que la AP Zr posee un actividad similar a la USY zeolita (i.e. acidez). Además, se encontró que la adición de óxido de molibdeno y níquel aumentan esta acidez. La acidez de los catalizadores sulfuros se estimó por medio de la reacción de desproporción de cumeno, la cual sugiere la presencia de sitios ácidos Brönsted en los catalizadores sulfurados soportados en AP Zr. En caso contrario para el catalizador soportado en $\gamma-Al_2O_3$ casi no se encontró actividad en la desproporción de cumeno. Por lo que se sugiere que los sitios ácidos Brönsted corresponden en mayor parte a la AP Zr, y se sugieren como los responsables del comportamiento y la actividad de los catalizadores soportados en AP Zr.

II.- INDICE

I.- RESUMEN	1
II.- INDICE	2
III.- INTRODUCCION	4
III.1.- PROCESOS DE HIDROTRATAMIENTO	5
IV.- ANALISIS BIBLIOGRAFICO.....	10
IV.1.- DESARROLLO DE CATALIZADORES DE HIDROTRATAMIENTO.	10
IV.2.- APLICACIONES EN PROCESOS DE HIDROTRATAMIENTO DE ARCILLAS Y ARCILLAS PILAREADAS.	10
IV.3.- ARCILLAS PILAREADAS (AP).	12
IV.4.- ACIDEZ DE CATALIZADORES	15
IV.5.- EVALUACIÓN CINÉTICA.....	18
IV.5.1.- Hidrodesulfuración(HDS) de dibenzotiofeno(DBT)	18
V.- PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y OBJETIVOS.....	21
VI.- PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES.....	22
VI.1.- SÍNTESIS DE ARCILLAS PILAREADAS.	22
VI.2.- SÍNTESIS DE CATALIZADORES.....	23
VI.3.- PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES DE LA EVALUACIÓN CINÉTICA.	24
VI.4.-CARACTERIZACIÓN.....	29
VII.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	31
VII.1.- CARACTERIZACIÓN DE LA TEXTURA DE ARCILLAS PILAREADAS CON CIRCONIO.	31
VII.2.- ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO DE ARCILLA PILAREADA CON CIRCONIO.	35
VII.3.- CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE ARCILLAS PILAREADAS CON ZR.	36
VII.4.- ANÁLISIS POR ESPECTRÓMETRO DE PLASMA.	39
VII.5.- CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.....	39
VII.6.- DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN DE MONTMORILLONITAS PILAREADAS CON ZR Y CATALIZADORES SINTETIZADOS.....	41
VII.7.- EVALUACIÓN CINÉTICA DE CATALIZADORES.....	45
VII.7.1.- Hidrodesulfuración (HDS) de Dibenzotiofeno(DBT).	45
VII.7.1.1.- Discusión de resultados de la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.....	52
VII.7.2.- Hidrogenación de Bifenil.	54
VII.7.2.1.- Discusión de los resultados de la hidrogenación de bifenil.....	56
VII.7.3.- Evaluación cinética con 2-propanol.	57
VII.7.3.1.- Discusión de los resultados de la deshidratación/deshidrogenación de 2-propanol.....	60
VII.7.4.- Desproporción de isopropilbenceno.	61
VII.7.4.1- Discusión de los resultados de la desproporción de isopropilbenceno.....	64

VIII.- CONCLUSIONES	65
IX.- NOMENCLATURA	67
X.- BIBLIOGRAFIA	67
APÉNDICE	70
1.- PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN PILAREANTE.	70
2.- DISCUSIÓN DEL EFECTO DE LA TRANSFERENCIA DE MASA, LA PRESIÓN Y LA TEMPERATURA EN LA VELOCIDAD DE DESAPARICIÓN DE DBT; EN EL REACTOR BATCH.	70
3.- DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PORO.	75
4.- EVOLUCIÓN DE LAS TRANSFORMACIONES DE DBT Y BIFENIL EN FUNCIÓN DEL TIEMPO.	77
6.- FIGURAS PARA EL CALCULO DE LA EA DE LAS REACCIONES DE 2-PROPANOL.	79

III.- INTRODUCCION

La contaminación ambiental en las ciudades ha llegado a niveles intolerables, y su principal fuente radica en el uso de combustibles fósiles (gasolina, diesel, gasóleo), para la producción de energía. Debido a esto, se implantaron normas relativas a la emisión de contaminantes al medio ambiente, de donde destacan las impuestas al diesel, con concentraciones menores al 0.04 % en peso de azufre y 27.8 % en peso de aromáticos^[1]. Bajo estos requerimientos, se aplican distintas estrategias en diferentes puntos del proceso de combustión, con la finalidad de satisfacer las normas de emisión.

Dentro de las estrategias más importantes, se encuentran los dos siguientes grandes agrupamientos:

- 1) Los procesos post-combustión para tratar los gases residuos de la quema de combustibles fósiles, en donde la tendencia a seguir es mejorar los catalizadores. Los gases en su mayoría son CO₂, CO, NO_x, compuestos azufrados, aromáticos, además de hidrocarburos sin oxidarse.
- 2) Los procesos pre-combustión, en donde se transforman en determinada medida los combustibles antes de utilizarlos, con la finalidad de tener un combustible limpio, libre de compuestos azufrados y metales pesados, conservando el grado de combustión (en nuestro caso índice de cetano). Siendo la consecuencia directa gases residuales más limpios.

Otro aspecto importante en los procesos pre-combustión se relaciona con la calidad de los crudos disponibles en México, en donde se conoce que las reservas en hidrocarburos ligeros, tipo olmeca e istmo, no son tan importantes como las del crudo más pesado, tipo maya. Este petróleo posee una cantidad mayor cantidad en compuestos azufrados, asfaltenos, nitrogenados y organometálicos, que los crudos ligeros. La tabla 1 muestra las propiedades del gasóleo de vacío provenientes del crudo Maya, donde la cantidad de azufre esta 94 veces arriba de la norma implantada. Esta cantidad de azufre complica los esquemas de procesamiento en la refineries del país. En la sección siguiente se comentaran algunos aspectos relativos a estos procesos.

Parámetro	Valor
Corte K	698
Densidad	0.972
Azufre % peso	3.77
Asfaltenos % peso	11.0
Viscosidad ssf 323 K	707
API	13.5
% C Conradson	12.9
Fe ppm	1.52
V ppm	223
Ni ppm	33.1
Rango de ebullición K	698-813

Tabla 1.- Propiedades de gasóleo de vacío provenientes de crudo maya.^[2]

III.1.- Procesos de hidrotratamiento

Los procesos pre-combustión que mejoran las propiedades de los combustibles son denominados de hidrotratamiento (HDT), en donde, las distintas fracciones de petróleo reaccionan generalmente, con hidrógeno en presencia de un catalizador, basado en Mo (ó W) y Ni (ó Co).

Dentro del hidrotratamiento, existen procesos llamados de hidroconversión, los cuales implican un cambio profundo en la estructura molecular de las fracciones de petróleo, como el hidro-rompimiento, aquí ocurren reacciones de rompimiento e hidrogenación de hidrocarburos, a fin de obtener combustibles con moléculas muy pequeñas y altas razones hidrógeno/carbono. Por otro lado, en la hidrorefinación se transforman moléculas de azufre (hidrodesulfuración), nitrógeno(hidrodesnitrógenación), oxígeno(hidrodeoxigenación), además, se forman olefinas o diolefinas (hidroformilación), se saturan anillos aromáticos (hidroaromatización) y se remueven metales pesados (hidrodemetalización), con cambios moleculares pequeños.

En resumen, estos procesos mejoran la calidad de combustión, el aroma, color, estabilidad de almacenaje e índice de cetano de los combustibles (gasolina, nafta, combustible para avión, gasóleo, queroseno, diesel y aceite lubricante). Sin embargo, las restricciones ambientales y la alta concentración de azufre en crudos mexicanos resaltan la importancia del proceso de hidrodesulfuración.

Condiciones de Proceso / Alimentación	Petróleo ligero (Destilados)	Petróleo Pesado (Residuos)	Carbón
Rango de temperatura (K)	573 - 673	613 - 698	673 - 733
Rango de presión (atm)	35 - 70	55 - 170	135 - 270
LHSV (Vol. alimentación / Vol. Catalizador h)	2 - 10	.2 - 1	$\cong 1$
Vida catalizador (años)	10	0.5 - 1	Indeterminado
Velocidad de reciclaje de H ₂ (ft ³ std/bbl)	300 - 2 000	2 000 - 10 000	> 25 000

Tabla 2.- Condiciones aproximadas de operación de proceso en HDS^[3].

La hidrodesulfuración es un proceso catalítico, la cual se realiza típicamente en un reactor de lecho fijo, con catalizadores sólidos. En la tabla 3, se muestran las condiciones de operación de procesos de HDS para distintas fracciones. En esta tabla, se aprecia a las condiciones de operación como función del punto de ebullición de la fracción. Además, se observa que la vida del catalizador es función de la fracción, siendo menor para los destilados pesados. En estos procesos la temperatura se incrementa gradualmente para compensar la pérdida de actividad por acumulación de coque en curso de operación.

Fracción	Rango y / o Punto de ebullición	Usos típicos
Gas	Debajo de C ₄	Combustible, etano usado termicamente para producir etileno, propano o una mezcla de de propano y butano para producir gas licuado de petróleo (GLP).
Gasolina ligera	C ₄ -C ₅	Isomerizada o alimentación de alimentaciones químicas.
Nafta virgen (Destilados ligeros)	C ₅ , 423 K	Alimentación para reformado catalítico o gasolina.
Nafta pesado (Queroseno)	393-473 K (Abajo de C ₁₅)	Combustible de avión o queroseno
Gasóleo ligero	473-583 K (Abajo de C ₂₀)	Usado como aceite destilado combustible o mezcla para combustible de jet o combustible diesel.
Gasóleo (Destilado pesado)	Debajo de 623 K (- C ₂₅)	Usado como alimentación de rompimiento catalítico.
Residuos Atmosféricos	- 833 K	Varios. Una parte se hidrotrata catalíticamente.

Tabla 3 Fracciones representativas de la separación de petróleo^[4].

Durante el proceso de separación de petróleo, se obtienen distintas fracciones que se caracterizan por su rango de ebullición. La tabla 2 muestra estos rangos. En este trabajo se estudia la fracción de gasóleo ligero ó destilados intermedios, en el rango de 473 - 583 K, de la cual se obtiene el diesel.

Por otro lado, en la hidrodesulfuración están implicadas reacciones selectivas para remover azufre de compuestos de petróleo para su conversión en H₂S e hidrocarburos, sin alteraciones mayores en el peso molecular promedio de la carga, como lo representa la ecuación siguiente:



Los compuestos orgánicos conteniendo azufre, presentes en las cargas de destilados intermedios, son en general: tioles, mercaptanos, disulfuros, sulfuros, tiofenos, dibenzotiofenos, benzotiofenos, benzonaftatiofenos y benzodibenzotiofenos.

Hasta ahora, los procesos de hidrodesulfuración se operan a condiciones máximas, con el propósito de alcanzar los estándares de azufre, propiciando un mayor gasto de energía y así, un aumento en el precio de las fracciones tratadas. En la figura 1, se muestran las condiciones de operación de un proceso de hidrodesulfuración de una mezcla tipo diesel, en donde se utiliza catalizador comercial. Se observa que la temperatura y la presión deben incrementarse para alcanzar los límites de azufre. Por otro lado, estas condiciones de operación modifican las propiedades catalíticas, y disminuyen la vida útil del catalizador.

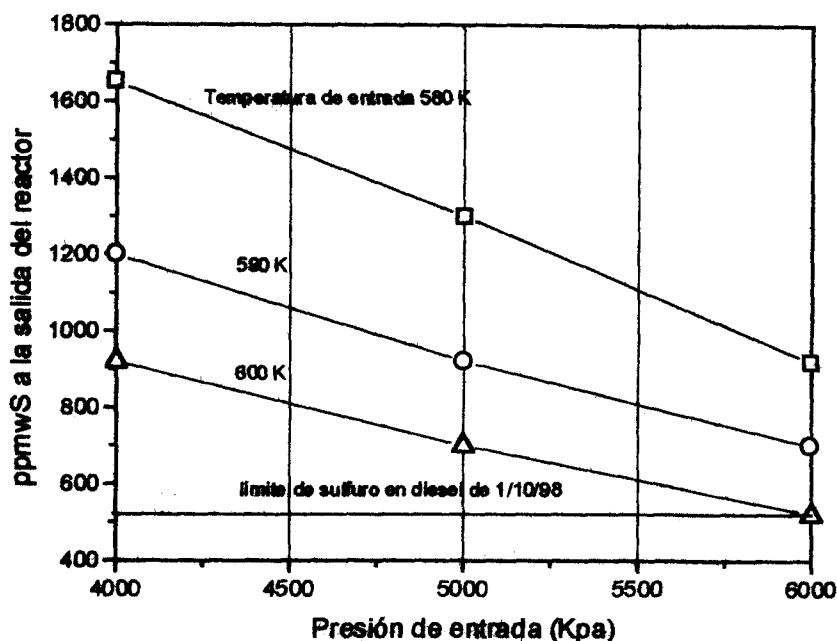


Figura 1.- Contenido de azufre de la mezcla tipo diesel a la salida del reactor como una función de la temperatura y presión. Contenido inicial de 1.82 % en peso azufre^[3]

En los procesos comerciales de HDS, los catalizadores utilizados contienen óxidos de cobalto(o de níquel) y óxidos de molibdeno(o wolframio) soportados en γ -alúmina, con un 10-20 % en peso de metal.

Los catalizadores generalmente son partículas porosas o extrudados de dimensiones de 1.5 a 3 mm, donde el tamaño de poro y geometría de las partículas influye en la eficiencia del catalizador, especialmente en cargas más pesadas que los destilados intermedios, aquí la transferencia de masa intra-partícula afecta la velocidad de reacción. Estos se sulfuran in situ durante la operación con mezclas de gases azufrados presentes en la carga.

Con base en lo anterior, se sugiere mejorar los procesos de hidrodesulfuración, para tal efecto existen dos trayectorias:

- a) En la primera trayectoria, la hidrodesulfuración se puede mejorar mediante un cambio en su operación, como ya se mencionó, por medio de un aumento de temperatura y/o presión, un eficiente contacto fluido-sólido, temperaturas uniformes de lecho catalítico, o por la disminución de los problemas de resistencias de transporte de masa en los catalizadores.
- b) En la segunda trayectoria, el proceso se puede optimizar sin tener un cambio importante en su operación, por medio la sustitución del catalizador, sin pasar por alto el equilibrio termodinámico de la reacción.

Adicionalmente, investigaciones en el ámbito fundamental y aplicado señalan claramente la necesidad de mejorar los catalizadores.

Dado que este proyecto se sitúa dentro del campo de los procesos encaminados hacia la mejora de combustibles, más limpios, con cantidades mínimas de compuestos azufrados y aromáticos, se seguirá la segunda trayectoria.

Actualmente, los catalizadores de HDS están formados por dos fases (ver figura 2): la fase activa, constituida por uno o varios sulfuros de metales, como Ni, Mo, Co. La fase portadora (soporte), confiere propiedades texturales a la fase activa, como pueden ser: resistencia mecánica, estable bajo condiciones de reacción y regeneración, área superficial, porosidad e económicamente rentable.

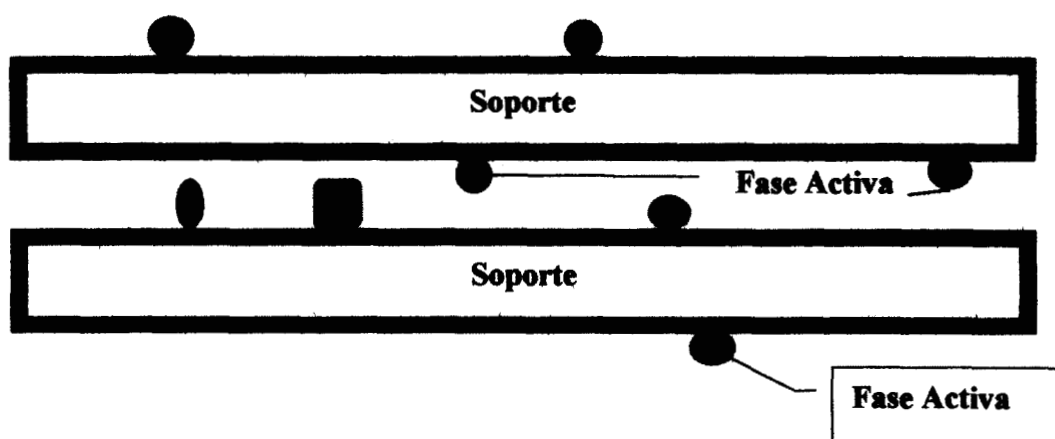


Figura 2 - Representación esquemática de un catalizador, la cual esta compuesta por una fase activa y un soporte.

Los catalizadores se pueden mejorar por dos vías, ya sea por un cambio del soporte o por un cambio de la fase activa, ó bien por un cambio de ambos. En este proyecto se propone cambiar el soporte, sin alterar la fase activa.

Para este propósito se sintetizó una montmorillonita pilareada con circonio, la cual se caracterizó por técnicas de fisisorción nitrógeno, difracción de rayos X, espectroscopia de plasma y análisis termogravimétrico. Posteriormente, la montmorillonita pilareada con circonio se impregno con cantidades nominales de sulfuro de molibdeno y sulfuro de miquel-molibdeno. Se estudio el efecto de la carga de metal en la hidrodesulfuración de una molécula modelo, y se comparo el comportamiento y actividad de esta reacción para catalizadores similares soportados en γ -alúmina. Finalmente, para tratar de explicar el comportamiento de los catalizadores soportados en montmorillonita pilareada con circonio, se realizó la hidrogenación de bifenil, la deshidratación/deshidrogenación de 2-propanol y la desalquilación de cumeno.

La revisión bibliográfica de temas relacionados a catalizadores permitirá plantear el problema y el avance con respecto a estudios sobre soportes, objeto de este trabajo.

IV.- ANALISIS BIBLIOGRAFICO.

IV.1.- Desarrollo de catalizadores de hidrotratamiento.

Trabajos anteriores muestran la existencia de una variedad de materiales utilizados como soportes de catalizador en reacciones de hidrotratamiento, tales como: Al_2O_3 , SiO_2 , C, TiO_2 , $\text{TiO}_2\text{-MeOx}$ ($\text{Me}=\text{Zr}$, Ce, Mn, Mg, Zn), $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, arcillas modificadas, bauxitas, sepiolita, atapulgita, sílice-alúmina y zeolitas. Así, Delmon^[6] en su revisión explica que los procesos requieren de nuevos catalizadores, en donde el soporte debe participar en la reacción. Estos soportes deben cumplir con propiedades fisico-químicas para desempeñarse con eficiencia, como son: estabilidad térmica, temperaturas altas de operación y de regeneración en la HDS, diámetro de poro que permita el transporte de moléculas, etc. Las arcillas pilareadas reúnen las condiciones necesarias para utilizarlas como soportes catalíticos en HDT.

IV.2.- Aplicaciones en procesos de hidrotratamiento de arcillas y arcillas pilareadas.

Como se menciona en la introducción, en este proyecto estudiaremos el efecto del soporte en catalizadores soportados en montmorillonita pilareada con circonio en el proceso de hidrodesulfuración. Para tal efecto, primeramente mencionaremos las características los sistemas catalíticos usados en la hidrodesulfuración.

Luck^[7] en su revisión comenta que no existe un consenso de opinión sobre la estructura de reacción de la fase activa, en donde las principales teorías son el contacto sinérgico(spill-over) y los modelos Co-Mo-S. Ambos modelos, localizan los sitios activos en las esquinas de las láminas de MoS_2 . No obstante, comenta que, las diferencias de actividad y selectividad son explicadas a partir de los aspectos de preparación y de los aspectos de interacción entre los soportes y la fase molibdeno, en donde, la actividad catalítica depende en parte de la estructura y la dispersión de la fase óxido, la cual es la precursora de la fase sulfuro. Por otra parte, también depende de la interacción entre el molibdeno, los metales del grupo VII y con otros portadores.

Por lo que las propiedades de los soportes usados en el hidrotratamiento las resume:

- Estabilizar los óxidos del grupo VIA y VII en alta dispersión, sin llegar a interacciones que formen componentes inactivos.
- Estabilizar los sulfuros correspondientes en fases altamente dispersas.
- Alta pureza, o al menos ausencia de impurezas que interfieran negativamente con la fase activa.
- Contribución positiva de los sitios activos del soporte en la eficiencia del catalizador.
- Facilidad de manipular la estructura de poro y área específica.
- Estabilidad térmica bajo condiciones de reacción y regeneración.
- Facilidad para formar extrudados y lechos, con fuerza mecánica.

Finalmente, el aspecto económico, el cual es gobernado por la disponibilidad, costos de fabricación y eficiencia catalítica.

Anteriormente, se han reportado aplicaciones de arcillas y arcillas pilareadas como catalizadores y como soportes de catalizador en reacciones modelo de hidrotratamiento, hidrorefinación de petróleo, hidro-rompimiento y de hidrodesmetalación de petróleo, así como también de absorbentes y como membranas selectivas de iones^[8,9].

De entre los primeros resultados del uso de arcillas como soporte de catalizador, resaltan los publicados por Rosa-Brussin y col.^[10] donde se reporta un aumento de actividad de la montmorillonita al incorporarle NiMoSx en el hidrotratamiento de una mezcla de destilados intermedios. Los productos de la reacción sugieren hidrogenólisis de enlaces C-C, lo que no se observa con el NiMoSx/ sílica-alúmina.

No obstante, debido a que el área superficial de la montmorillonita (20 m²/g) es menor que el área de la sílica-alúmina (180 m²/g), la actividad de los catalizadores basados en montmorillonita es relativamente menor. Lo que nos indica, la necesidad de mejorar las propiedades texturales de la montmorillonita como el área y la distribución porosa.

Más recientemente, Ramos-Galvan y col.^[2] encontraron mayor actividad en catalizadores NiMoSx / AP con Al y Ti que en catalizador comercial, en el hidrotratamiento de un gasóleo atmosférico tipo maya. Además, reportan, la presencia de Mo y Ni en las caras y esquinas de las láminas de arcillas en los catalizadores frescos y regenerados, lo que sugiere que la arcilla pilareada favorece la dispersión del metal. Por otro lado, en reacciones de hidrodesulfuración de tiofeno, Klopogge y col.^[11] encontraron que catalizadores NiSx/AP Al son más activos que catalizadores similares soportados en carbón, alúmina ó montmorillonita. Este comportamiento lo asocian a tres factores: Primeramente, a la presencia de grupos hidróxilo en los pilares de Al¹³, los que ocasionan una débil interacción soporte-níquel sulfurado. El segundo factor, la mejor dispersión del níquel, debida a la mayor área superficial. El tercer factor, la acidez originada por el pilar y las láminas, la cual disminuye al aumentar la temperatura, por la pérdida de protones. En el sentido de la acidez Wilson y col.^[12] reportan a los catalizadores soportados en arcillas pilareadas con aluminio menos propensos a envenenarse por compuestos nitrogenados ó acumulación de coque que en el catalizador comercial, debido a una menor cantidad de sitios Lewis.

Las arcillas pilareadas reúnen la mayoría de las condiciones necesarias para usarlas como soportes catalíticos en HDT. Por consiguiente, en el área de ingeniería química se han desarrollado soportes catalíticos con base en arcillas pilareadas con Al, Al-Ga, Al-Ni, y Ti^[13], las cuales han reportado resultados favorables en hidrodesulfuración de tiofeno. Más concretamente, las arcillas pilareadas con Zr^[14,15] han permitido obtener actividades hidrodesulfurantes e hidrogenantes superiores que el catalizador soportado sobre alúmina comercial.

Hasta la fecha, se ha reportado la modificación de arcillas y su utilización como catalizadores en hidrotratamiento, por lo que, en la sección siguiente estudiaremos las propiedades físico-químicas de estos materiales de importancia catalítica.

IV.3.- Arcillas Pilareadas (AP).

Arcillas.

Las arcillas siendo aluminosilicatos, se componen principalmente de Si, Al, O e H. Estas se encuentran en sedimentos o depósitos minerales, como materiales granosos muy finos, en partículas menores a 2 μm .

Existen distintos tipos de arcillas, las cuales varían de acuerdo a su constitución, sus apelativos comunes son: arcilla figulina, refractaria, roja, ferruginosa, magra, batán, esquisto ó pizarra. Las arcillas se distinguen por su estructura, de la que resultan tres familias: 1) los caolines, que poseen estructuras de una hoja de tetraedros de silicio oxígeno unido a otra hoja de octaedros de aluminio-oxígeno-OH. 2) las esmectitas, cuya familia se forma por todas las arcillas con una estructura constituida por dos hojas de tipo tetraédrico y otra intermedia del tipo octaédrico. La figura 3 presenta una estructura de este tipo. 3) las micas, que poseen una estructura similar a las esmectitas, con la excepción que el catión alojado entre las láminas causa una carga residual alta, lo que a su vez origina que las láminas se fijen unas a otras de tal forma que su estructura no se expande con la facilidad de las esmectitas^[16].

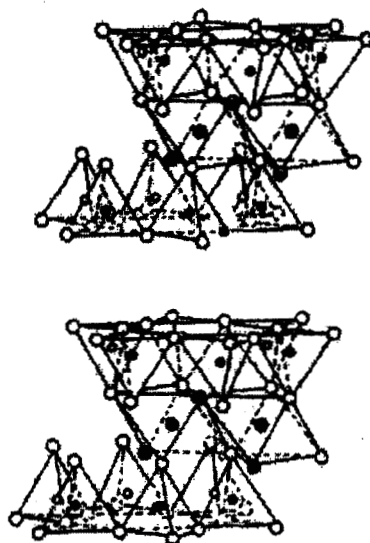


Figura 3.- Estructura de arcilla esmectita, es una estructura constituida por dos hojas de tipo tetraédrico y otra intermedia del tipo octaédrico. ● = Si; ○ = Oxígeno; ● = Al.

Las arcillas esmectitas se caracterizan por su constitución, por ejemplo, en la tabla 4 observamos un cambio en la carga al cambiar el catión de la lámina octaédrica y, a causa de este cambio, las propiedades como la capacidad de intercambio iónico y absorción de moléculas, la actividad catalítica y facilidad de separar sus láminas por medio de compuestos polares.

Entre las esmectitas, las montmorillonitas destacan por su afinidad por el agua y moléculas orgánicas polares, con un amplio rango de aplicación que va desde la extracción de esencias sintéticas hasta su utilización como catalizadores en reacciones con hidrocarburos.

En acuerdo con lo anterior, para la síntesis de arcilla pilareada en este trabajo, se utilizó arcilla del tipo esmectita, llamada bentonita, la cual se caracteriza por tener al menos 96 % de montmorillonita.

Generalmente, la separación de las láminas de arcilla, mediante expansión, se realiza por adición de agua o un compuesto polar que propicie la separación de las láminas. Sin embargo, este proceso es reversible, aunque se desea que las láminas mantengan esta separación, aún después de secar y calcinar. En consecuencia, distintas alternativas de preparación se han reportado, entre las que destacan: la adición de materiales orgánicos (madera, polímeros, etc.) que se eliminan como CO_2 por calcinación, y así, dejando una estructura porosa. Además, el ataque de un ácido modifica la estructura de la arcilla^[9]. Estas alternativas producen arcillas con área superficial alta y tamaño de poro, dentro del rango de los mesoporos. Sin embargo, generan estructuras cristalinas desordenadas, no estables térmicamente. Por otro parte, el intercambio del catión interlamilar (Na^+ en la montmorillonita usada) por un precursor de óxido metálico, pretende mantener la distancia entre las láminas en una estructura ordenada, aun después del secado. Además de estabilidad térmica, es decir, después de aumentar la temperatura de calcinación la distancia interlamilar de la arcilla pilareada se debe de mantener. Por otra parte, el pilar puede modificar las propiedades de la arcilla. (p. e. acidez, reactividad y afinidad química).

Mineral	Composición (octaedro)(tetraedro) $\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Carga
Pirofilita	$(\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2)$	$E=0$
Talco	$(\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2)$	$E=0$
Minnesotaita	$((\text{Fe},\text{Mg})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2)$	$E=0$
Saponita	$(\text{Mg}_3(\text{Si}_{3.6},\text{Al}_{0.33})\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{nH}_2\text{O})$	$E^+=0.33$
Saponita férrica	$((\text{Fe}^{2+},\text{Mg})_3(\text{Si}_{3.6},\text{Al}_{0.33})\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{nH}_2\text{O})$	$E^+=0.33$
Hectorita	$(\text{Mg}_{2.3},\text{Li}_{0.33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{nH}_2\text{O})$	$E^+=0.33$
Sauconita	$((\text{Mg},\text{Zn})_3(\text{Si}_{3.6},\text{Al}_{0.33})\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{nH}_2\text{O})$	$E^+=0.33$
Stevensita	$((\text{Mg}_{3-x}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2)$	$2E^+=2x$
Montmorillonita	$((\text{Al}_{1.67},\text{Mg}_{0.33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{nH}_2\text{O})$	$E^+=0.33$
Beidellita	$(\text{Al}_2(\text{Si}_{3.6},\text{Al}_{0.33})\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{nH}_2\text{O})$	$E^+=0.33$
Nontronita	$(\text{Fe}^{3+}_2(\text{Si}_{3.6},\text{Al}_{0.33})\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{nH}_2\text{O})$	$E^+=0.33$

Tabla 4.- Fórmula molecular de arcillas esmectitas^[16].

De esa manera, se han sintetizado arcillas pilareadas con óxidos de Al, Ti, Cr, Zr, Fe, Ga y otros elementos más, combinados o individuales. En este proyecto, se pretende estudiar soportes con base en arcillas pilareadas con óxido de circonio. Por consiguiente, a continuación se presentan algunos trabajos relativos a los principales aspectos involucrados en los catalizadores de HDT soportados en arcillas pilareadas con dióxido de circonio.

Oxido de Circonio.

El dióxido de circonio (ZrO_2) posee propiedades interesantes para ser empleado como catalizador, p. e. ser anfótero, estabilidad bajo condiciones de reducción y un alto punto de fusión (2973 K). Lamentablemente, la estructura molecular de la circonia sufre cambios con el aumento de temperatura, en el rango de operación de los procesos de hidrotratamiento. Por lo que se han propuesto distintas alternativas de preparación para estabilizar la circonia, en fase tetragonal. De entre las estudiadas están: la adición de un dopante (óxido de itrio, calcio, manganeso^[17]) a la estructura de la ZrO_2 , o bien, la estabilización en una matriz en algún otro óxido.

En un trabajo de tesis doctoral, Hamon^[18] encontró que un catalizador $NiMoS_x / ZrO_2-Y_2O_3$ tiene doble actividad que el soportado en γ -alúmina, en la hidrogenación de bifenil, debido a la interacción metal - S - Zr y S - Zr. En complemento a lo anterior, Saiprasad y col^[19] reportan que la distribución del metal sobre circonia se conserva aun después de la sulfuración, considerando al metal distribuido en dos conjuntos de sitios activos diferentes, en las esquinas y en el centro del cristal, como sucede en sistemas soportados sobre Al_2O_3 . Ambos autores concluyen que las reacciones de hidrogenación y en consecuencia de la hidrodesulfuración, son favorecidas por la existencia de una interacción peculiar entre la circonia, el metal y el sulfuro. Esto nos hace pensar que un catalizador soportado en una red silico-aluminato-circonia, como ocurre en las arcillas pilareadas, podría favorecer la HDS. Sin embargo, habrá que lograr una estructura estable térmicamente en condiciones cercanas a las de HDT.

En la bibliografía, existen varios trabajos dedicados a la síntesis, caracterización y propiedades del circonio como pilar en arcillas, enseguida se abordarán algunos aspectos.

Síntesis de Arcillas Pilareadas con Circonio

Anteriormente se ha reportado que para obtener una arcilla pilareada con alta área superficial, se requiere formar en la solución un polioxication del tipo $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}Cl_2]^{(6-2)}$. Según estudios previos^[20], los factores más importantes para controlar las soluciones de pilareo son la temperatura de preparación y concentración de iones halógeno en solución, cuando se parte de la sal oxidiclورو de circonio. Por otro lado, la polimerización prolongada conduce a polioxicationes grandes e inclusive cristales. Entonces la difusión del polioxication entre las láminas controla el pilareo, lo que ocasiona una menor estabilidad térmica y baja área superficial. No obstante, este fenómeno disminuye cuando la arcilla se expande previamente en una mezcla con acetona y agua. En complemento, se logra una mejor formación del pilar entre las láminas cuando se eliminan pequeñas especies neutrales de circonio por medio de lavados repetidos^[21].

De los trabajos anteriores, se sabe que una estabilidad y área superficial alta en las arcillas pilareadas, implica un proceso de pilareo homogéneo. En este camino, los trabajos de Burch y col^[22] presentan un método de síntesis con el que se obtuvieron áreas superficiales de 330 m²/g y estables a 773 K, superiores a las pilareadas con aluminio. Adicionalmente, se podría concluir que la estructura de silico-aluminato de la arcilla permite cierta estabilización de la circonia.

El proceso de pilareo permite, en función del catión intercalado y el tipo de arcilla, la construcción de una estructura porosa con propiedades diferentes a la arcilla original (i. e. acidez).

IV.4.- Acidez de catalizadores

La acidez se ha generalizado en dos conceptos comunes, los ácidos de Brönsted definidos como donadores de protones y los ácidos de Lewis receptores de electrones.

En catálisis de hidrocarburos, un ácido de Brönsted es un sólido que promueve la adición de un protón a un hidrocarburo insaturado y un ácido de Lewis promueve la aceptación de un par de electrones, ambos removiendo un ion hidronio de un hidrocarburo saturado. Normalmente, los catalizadores ácidos forman carbocationes a partir de hidrocarburos, para reaccionar con otros hidrocarburos. Linus Pauling atribuye la acidez catalítica a la estructura de los metales, por ejemplo: la sustitución isomorfa de un ion trivalente por un ion cuadrivalente en una estructura produce una estructura con una diferencia de carga, lo que origina un tipo de acidez^[4]. Esta diferencia de carga, como se mencionó anteriormente, la poseen las arcillas.

La acidez se detecta mediante técnicas de adsorción de moléculas modelo (piridina, NO_2 , NH_3) las cuales son cuantificables, por medio de reacciones de moléculas modelo u otras técnicas espectroscópicas^[23]. El comportamiento del catalizador se estudia mejor in situ, a condiciones cercanas a las de la reacción, ya que, las propiedades catalíticas son función del ambiente de la reacción (T, P, solvente, etc.). Para este propósito se han estudiado reacciones con moléculas modelo con el fin de caracterizar sitios ácidos. A continuación, se comentan algunos trabajos de reacciones selectivas con moléculas modelo.

Acidez de Arcilla Pilareadas con Circonio.

La acidez en arcillas pilareadas ha sido estudiada por Auer y col^[24], en donde reportan que la acidez y el área de las AP Cr, Al y Zr, disminuyen con la temperatura de calcinación. En donde las tres arcillas presentan sitios ácidos Lewis (mayoritariamente) y Brönsted, remarcando el efecto del pilar, ya que la acidez sigue el orden AP Cr > AP Zr > AP Al. Por otro lado, encontraron que el aumento de la concentración de cationes de Al incrementa la acidez Lewis. Además, reportan que montmorillonita pilareada con Al presenta mayores sitios ácidos Lewis y Brönsted que una hectorita pilareada a las mismas condiciones. Además, hallan una desproporción de tolueno similar entre las AP Cr y las zeolita H-Y originada por sitios ácidos Brönsted fuertes.

Deshidratación/Deshidrogenación de 2-propanol

Narayanan y col.^[25] reportaron el uso de la deshidratación/deshidrogenación del 2-propanol como un medio para medir la acidez total de catalizadores soportados en γ -alúmina. La acidez se origina en la superficie de la γ -alúmina, debido a los imperfectos en la estructura de la alúmina. En esta misma reacción, Aramendia y col.^[26] reportan a los sitios Brönsted como los promotores de deshidrogenación, en catalizadores de MnO_x , de donde, la deshidrogenación aumenta a la par de la acidez. Por otro lado, Raimondo y col.^[27] reportan a la montmorillonita pilareada con Al con poder de deshidratación, promovido en parte por la acidez Lewis del pilar. No obstante, la reacción con 2-propanol no es confiable para distinguir los sitios ácidos, esto debido a que la deshidratación/deshidrogenación es promovida por ambos sitios, Brönsted y Lewis. Sin embargo, la utilizaremos como una medida de la acidez total en catalizadores en fase óxido.

Se sabe que el mecanismo de reacción del 2-propanol es función de las propiedades del catalizador utilizado, en donde el contacto de 2-propanol con sólidos ácidos produce reacciones competitivas, llamadas: a) deshidratación intramolecular, donde el principal producto es propileno y agua. b) deshidratación intermolecular, esta produce di-iso-propiléter (DIPE). Por el contacto con sólidos básicos produce, c) deshidrogenación, la cual produce acetona. Estos mecanismos se esquematizan en la figura 6.

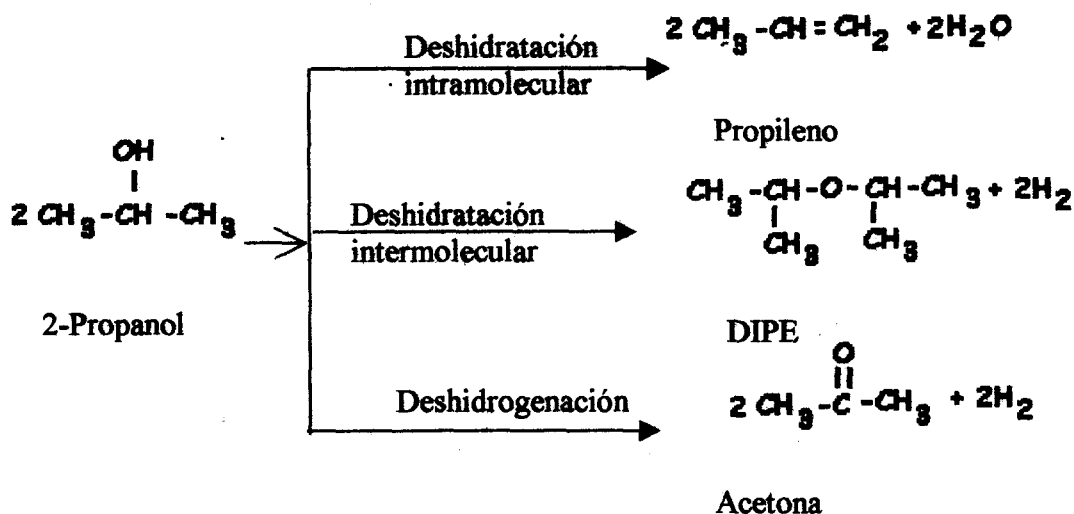


Figura 4.- Esquema del Mecanismo de deshidrogenación/deshidratación de 2-propanol.

No obstante, la deshidratación intramolecular o molecular es promovida por sitios ácidos totales. Es de pensar que las arcillas pilareadas presenten acidez, debida a grupos hidroxilos en la superficie y el pilar, por lo que se espera que la reacción se oriente a la deshidratación.

En el caso de los catalizadores sulfuros, la acidez no es fácil de determinar debido a que estos sólidos generan ácido sulfhídrico y, además, presentan generalmente un color negro, lo que hace difícil la aplicación de técnicas espectroscópicas. Adicionalmente, los catalizadores sulfurados se oxidan en presencia de oxígeno, perdiendo sus propiedades catalíticas. Debido a que en la reacción con alcoholes existe oxígeno, este es capaz de oxidar los sulfuros, la reacción con 2-propanol no es una técnica recomendada para medir la acidez de catalizadores sulfurados.

La presencia de sitios ácidos en arcillas pilareadas en fase óxido es evidente, donde esta acidez es principalmente Lewis. Por otro lado, la sulfuración ocasiona cambios en la acidez de la AP Zr, como lo reportan Farfan y col.^[28], estos autores encontraron a las montmorillonitas pilareadas con circonio sulfatadas (SO_4/Zr), 9 veces más ácidas que estas mismas sin sulfatar. La adsorción de piridina les permite identificar sitios Brönsted y Lewis, donde la relación de sitios Lewis/Brönsted cambia de 2.1 para la AP Zr en fase óxido a 0.9 para la AP Zr sulfatada, donde sugiere que la acidez es generada en parte por los OH de la circonia en fase amorfa, los que se sustituyen por SO_4^- , en otra parte por la acidez proveniente de las láminas, en donde SiO-Si y Al^{+3} también interactúan con el sulfato.

Desproporción De Isopropilbenceno (cumeno).

Dentro de las reacciones estándar para medir acidez, Muralidhar.^[29] reportó a la desalquilación de cumeno como una reacción representativa de mecanismos vía carbocatión. Por otro lado, Swarnakar y col.^[30] encontraron actividad en la desproporción de isopropilbenceno para arcillas pilareadas con Ti y Al en fase óxido, en donde la presencia de hidrogeno produce principalmente la desalquilación y la presencia de nitrógeno la deshidrogenación. Por otro lado, estos autores reportan a las beidellitas pilareadas con conversiones de 86-93%, y a las montmorillonitas con 36 %, sin importar el pilar de Ti ó Al, en ambas. Atribuyen, a la acidez, originada por la carga de la lámina tetraédrica de la beidellita. No obstante, Figueras^[7], en acuerdo con varios autores, reporta que la acidez también es función del pilar. Es de pensar que la acidez puede provenir del pilar y/o de la arcilla.

Por otro lado, los catalizadores sulfuros soportados en alúmina han sido reportados con mayor acidez que sus precursores óxidos^[31,32]. En este sentido, Topøe y col.^[33] reportan la existencia de sitios Brönsted en catalizadores NiMoSx y MoSx soportados en γ -alúmina, donde la relación de acidez Brönsted/Lewis aumenta con la temperatura, aquí las bandas de sitios Lewis son mayores que las Brönsted. De esta medición, la relación Brönsted/Lewis sigue el orden MoSx>CoMoSx>NiMoSx. Lo que sugiere que el níquel disminuye la cantidad de sitios Brönsted. Además, estos autores proponen que estos sitios Brönsted son originados por enlaces Mo-S, responsables de la hidrodesulfuración, sin una relación clara.

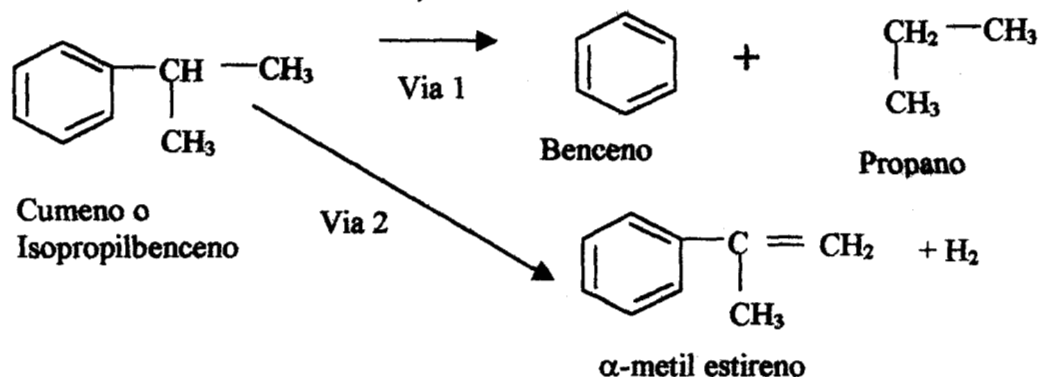


Figura 5.- Esquema del mecanismo de desproporción de cumeno

El cumeno, como ya se discutió, es propio para caracterizar la acidez Brönsted. Donde aun existe controversia en cuanto al papel que juega la acidez Brönsted en la actividad en la HDS. Por otra parte, esta reacción no presenta fuentes de oxígeno que puedan afectar la eficiencia del catalizador, como sucede en la D/D de 2-propanol.

Se reportan dos vías para la desproporción de cumeno, como se muestra en la figura 5. En la primera, se usa hidrogeno como gas portador, con esto se promueve mayoritariamente la desalquilación de cumeno (hidro-rompimiento). Por otra parte, en la vía 2 se usa nitrógeno como gas portador, promoviendo la deshidrogenación de cumeno. Esta ultima vía, es característica de óxidos. En caso opuesto, los catalizadores sulfuros no presentan fase óxido. Por lo que, en este proyecto se realizan las pruebas con hidrogeno como gas portador, en la espera de obtener desalquilación de cumeno, la cual es característica de un hidro-rompimiento (i. e., acidez Brönsted).

Estos trabajos sugieren, la presencia de sitios ácidos Brönsted y Lewis en las arcillas pilareadas, donde la relación Brönsted/Lewis y la fuerza ácida son funciones del tipo del pilar, tipo de arcilla, temperatura de calcinación y estado de oxidación (sulfuración). Por otra parte, las reacciones modelo permiten determinar mediante los productos de reacción, el tipo de sitio ácido. De las cuales, la deshidratación/deshidrogenación de 2-propanol, permite caracterizar la acidez total de la AP Zr, MoO_x y NiMoO_x/AP Zr y en este sentido, la desproporción de cumeno permite detectar la acidez Brönsted de catalizadores en fase sulfuro.

La reacción representa un papel trascendental en la determinación de la funcionalidad y propiedades del catalizador. Por lo que las características de la reacción se discutirán en la siguiente sección.

IV.5.- Evaluación cinética.

IV.5.1.- Hidrodesulfuración(HDS) de dibenzotiofeno(DBT)

En los procesos de HDS existe una gran variedad de moléculas azufradas con diferentes pesos moleculares y diversos grados de reactividad. Generalmente, ha resultado conveniente simplificar el problema y seleccionar alguna molécula modelo representativa de la fracción a hidrodesulfurar. En esta sección se presentan datos termodinámicos y cinéticos que justifican la molécula seleccionada para este proyecto

Termodinámica de reacciones de HDS

Las reacciones de HDS en condiciones industriales son generalmente exotérmicas, como lo muestra la entalpía de reacción de un mercaptano, un sulfuro y un compuesto heterocíclico presentados en la tabla 5, de donde se observa que el tiofeno requiere de una energía mayor. En contraste, la molécula de dibenzotiofeno, que también es exotérmica, requiere de menor energía para formar bifenil.

	Log Ka		$\Delta H^\circ_{\text{reacción}}$ (Kcal/ mol)
	500 K	700 K	
2-propanotiol + H ₂ → propano + H ₂ S	6.05	4.45	-13
Tiociclohexano + 2H ₂ → n-pentano + H ₂ S	9.22	5.92	-27
Tiofeno + 4H ₂ → n-butano + H ₂ S	12.07	3.85	-68
DBT + 2H ₂ → Bifenil + H ₂ S			-11

Tabla 5.- Constantes de equilibrio y entalpías de reacción para la HDS de compuestos orgánico sulfurados, usando catalizador CoMoSx/ γ -alúmina^[34].

Reactividad

En la tabla 6 se presentan las constantes de velocidad de desaparición de DBT de cinéticas de primer orden; la constante mayor corresponde al tiofeno, en contraste, la constante menor le corresponde al DBT. Gracias a esta baja reactividad, el dibenzotiofeno es considerado representativo para la mayoría de los compuestos azufrados en la HDS.

Reactivo	Constante de velocidad de pseudo-primer orden (L/s g de catalizador)
Tiofeno	1.38E-3
Benzotiofeno	8.11E-4
Dibenzotiofeno	6.11E-6
Benzo(B)nafto(2,3-d)tiofeno.	1.61E-4
7,8,9,10-tetrahidro-benzo(b) nafto(2,3-d)tiofeno	7.78E-5

Tabla 6.- Constantes de reacción de pseudo-primer orden para la HDS de compuestos orgánicos sulfurados heterocíclicos de un reactor batch, a temperatura de 573 K y presión de 71 atmósferas, con catalizador CoMoSx/γ-alumina.^[34]

El estudio de la HDS de DBT con un catalizador comercial, ha sido revisado ampliamente en la literatura. Sin embargo, en este trabajo cambiaremos el catalizador, por lo que se requiere de una referencia para el nuevo posible mecanismo de reacción. En la siguiente sección se aborda el mecanismo de la HDS de DBT originado por la utilización de catalizador comercial.

Mecanismo de reacción de la HDS de DBT.

Se han publicado distintos trabajos acerca del mecanismo de reacción de la HDS de DBT, entre los que resalta el trabajo de Houalla y col.^[35]. Estos autores proponen un mecanismo de dos vías, esquematizado en la figura 4, en la primera vía se procede por una hidrogenación del DBT para producir simultáneamente 1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno y 1,2,3,4,10,11-hexahidrotiofeno, y posteriormente ocurre una hidrólisis C-S para obtener ciclohexilbenceno. En la segunda vía ocurre primeramente una hidrólisis selectiva de enlaces C-S para producir bifenil, seguida de una hidrogenación para producir consecuentemente ciclohexilfenil y biciclohexil. Aquí, se evidencia la probable formación de o-feniltiofenol durante la formación de bifenil. No obstante, las constantes de reacción y las entalpías de formación (tabla 6) sugieren que la vía 1 no es muy susceptible de ocurrir.

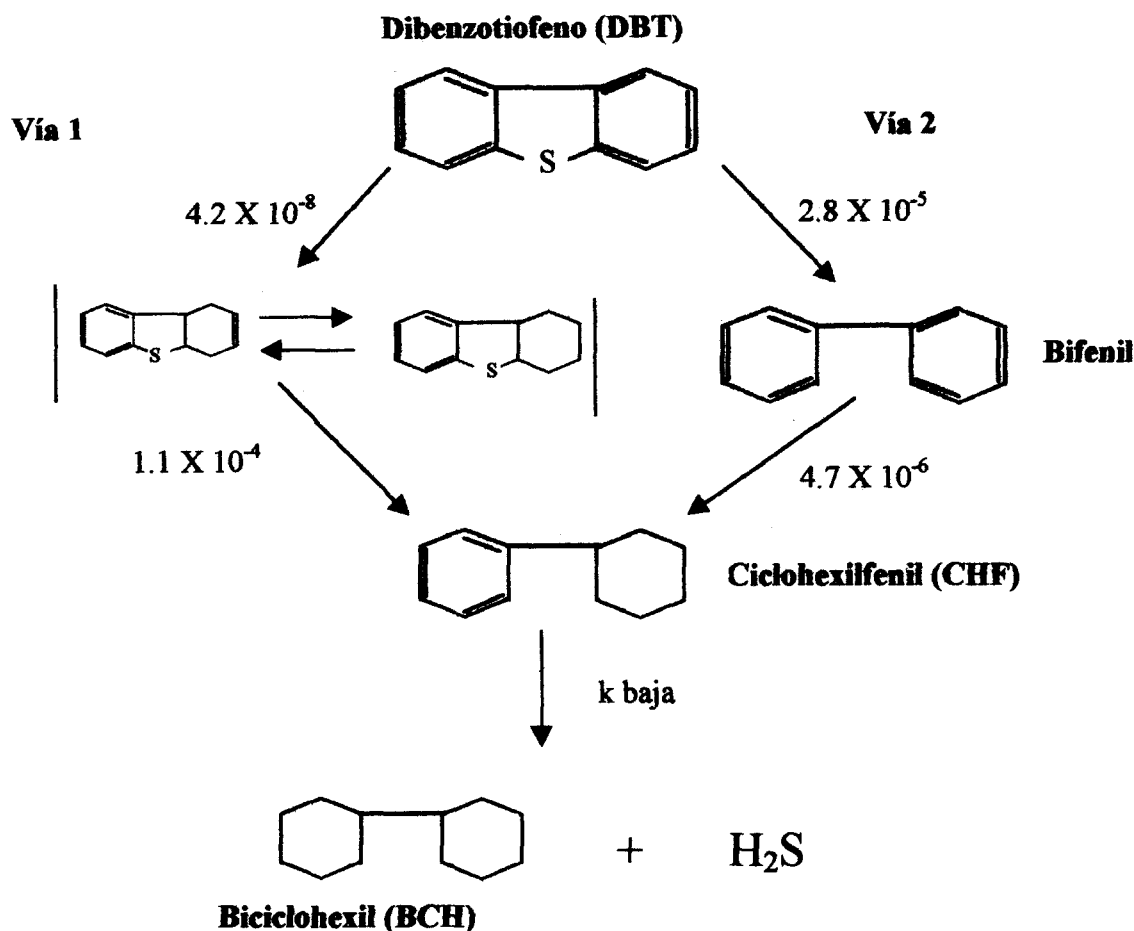


Figura 6.- Mecanismo de reacción para la HDS de DBT en presencia de sulfuro de $\text{CoO-MoOx}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 573 K y 102 atmósferas. Los números al lado de la flecha son las constantes de primer orden (L/s g catalizador) para cada reactivo^[35].

Reacción	ΔH° reacción Kcal / mol
Hidrodesulfuración.	
a) $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_{12}\text{H}_{10}(\text{bifenil}) + \text{H}_2\text{S}$ (HDS).	-11
b) $\text{C}_{12}\text{H}_{10} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_{12}\text{H}_{16}$ (Ciclohexilfenil), (HID).	-60
c) $\text{C}_{12}\text{H}_{16} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_{12}\text{H}_{22}$ (Biciclohexil), (HID).	-120
Hidro-rompimiento.	
a) $\text{C}_{12}\text{H}_{10} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{C}_6\text{H}_6$ (Benceno), (hidro-rompimiento).	-115
b) $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}$ (Hexano), (Hidrogenación).	-156
c) $\text{C}_6\text{H}_{12} + 6\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{14}$ (butano), (Hidro-rompimiento)	-115

Tabla 7.- Calores de reacción estándar^[36], para la cinética de hidrodesulfuración de DBT.

V.- Planteamiento del Problema y Objetivos.

Como se discutió en la sección III, los problemas de contaminación atmosférica por azufre y las cargas pesadas de petróleo obligan la búsqueda de nuevos catalizadores con propiedades catalíticas superiores a las de los catalizadores utilizados actualmente.

En particular, los sistemas depositados en arcillas pilareadas presentan propiedades interesantes en la hidrogenación de naftaleno y en la HDS de dibenzotiofeno. Además, se concluye que catalizadores basados en arcillas pilareadas presentan propiedades catalíticas superiores que los catalizadores utilizados en hidrotratamiento.

No obstante, la comprensión de los sistemas catalíticos y sus propiedades de reactividad y selectividad es incipiente. Por consiguiente, y dado el interés por estos sistemas, el planteamiento del problema de este proyecto se realiza en función de las necesidades de estudio de algunos aspectos de estos catalizadores. En concreto, estudiar las propiedades catalíticas de los sistemas molibdeno y níquel-molibdeno soportados en arcillas pilareadas con circonio en reacciones de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

Enseguida plantearemos los objetivos, que entender y plantear una estrategia de solución para el problema.

Objetivos.

Nuestro objetivo general es:

El estudio del comportamiento de catalizadores soportados en arcillas pilareadas con circonio en la hidrodesulfuración.

De este se desprenden algunos objetivos particulares.

- 1) Sintetizar arcillas pilareadas con óxidos de circonio, obteniendo en lo posible una estructura pilareada ordenada y así también una estabilidad térmica.
- 2) Estudiar el efecto de la carga y del promotor níquel en la reacción modelo de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.
- 3) Estudiar la acidez catalítica de los sistemas molibdeno y níquel molibdeno, soportados en la AP Zr sintetizada por medio de reacciones modelo.

VI.- Procedimientos Experimentales

VI.1.- Síntesis de arcillas pilareadas.

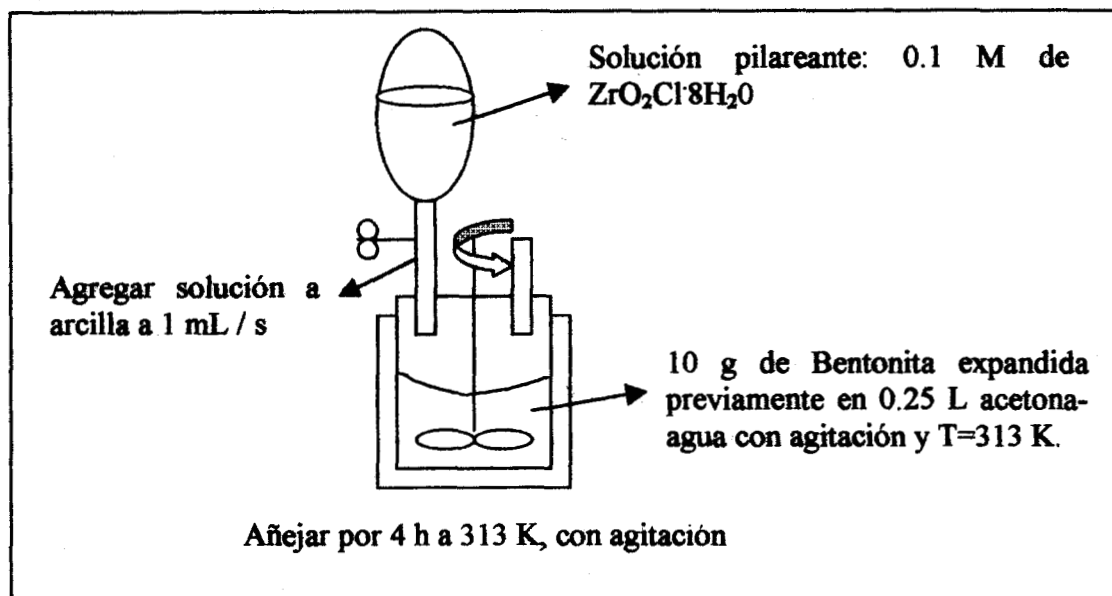


Figura 4.- Esquema del proceso de pilareo de arcilla con Zr

La síntesis de la arcilla pilareada implica una secuencia de pasos estrictos. Así, continuando con la propuesta de Burch y col.^[22] 10 g de bentonita sódica (56H0118 Sigma) se expandió en 0.25 L de una solución 50/50 volumen acetona – agua, con agitación constante por 2 horas en el sistema mostrado en la figura 7. Posteriormente, 0.39 L y $\text{pH}=1.3$ de solución (ver apéndice 1) a 0.1 M de $\text{ZrO}_2\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (141261-S1 STREM CHEMICALS), se adicionó con una velocidad de 1 mL/s con agitación constante a 313 K.

La suspensión de arcilla y solución pilareante se mantiene por 4 h a las mismas condiciones y se añeja por 12 h a temperatura ambiente, para favorecer la polimerización y la formación del pilar.

El lavado se realiza de la siguiente forma: las AP Zr 2 y 4 se filtran por medio de un embudo Buchner, en tanto las AP Zr 1, 3 y 5 se centrifugan (2000RPM 10 min), ambas con el fin de eliminar el exceso de solución. Enseguida, la AP Zr se mezcla y se agita por 1 h con 2 L de agua tridestilada y desionizada. Repetimos este proceso hasta eliminar el exceso de cloruros libres (los cloruros libres se determinan por precipitación de nitrato de plata en solución).

Finalmente, se seca durante 4 h a 393 K con una velocidad de calentamiento de 0.5 K/min^[13,14]. Para su uso como soportes de catalizador se calcina a 673 K por 4 h a la misma velocidad de calentamiento.

VI.2.- Síntesis de catalizadores.

Impregnación.

La impregnación del soporte se realiza usualmente mediante dos técnicas, por exceso de solución ó por llenado de poro. En exceso de solución, el soporte se sumerge en un exceso de solución del metal, en donde se puede dejar variar el pH de la misma hasta llegar al equilibrio a un pH constante. Sin embargo, una desventaja de esta técnica es la dificultad para definir con exactitud la cantidad de metal depositado. Por otro lado, el método de llenado de poro. El soporte se impregna con un volumen de solución equivalente al volumen de poro del soporte. Esto permite depositar la cantidad deseada de metal.

En este proyecto se impregnaron los catalizadores por llenado de poro, primeramente el soporte previamente tamizado a una malla entre 200 y 150 mesh (apertura malla de 0.104-0.074 mm, respectivamente), se mezcla con la solución de la sal precursora, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ó $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ambas sales de NAKARAI CHEMICAL LTD). Posteriormente, la muestra se añeja por 12 h a temperatura ambiente para permitir la difusión. Las muestras después de impregnadas se secan a 393 K por 12 h y se calcinan a 673 K por 4 h con una velocidad de 0.5 K/min, a fin de obtener la fase óxido por descomposición de la sal.

La impregnación con níquel se realizó en secuencia, es decir, con la sal precursora del óxido de níquel se impregna el catalizador de MoOx calcinado, con el mismo proceso de llenado de poro, manteniendo la relación níquel/(níquel + molibdeno) = 0.3. En este trabajo se prepararon catalizadores a cargas de 2.8 y 1.4 átomos de metal / nm² de soporte. Los catalizadores similares de referencia se sintetizaron de la misma forma usando γ - alúmina (Dia Catalysts & Chemicals Limited), con área superficial de 190 m²/g. La nomenclatura para estos catalizadores se muestra en la tabla 8.

Catalizador	2.8 átomos de metal / nm ² de soporte	1.4 átomos de metal / nm ² de soporte
Molibdeno / AP Zr	2.8 MoZ / AP Zr	1.4 MoZ / AP Zr
Níquel molibdeno / AP Zr	2.8 NiMoZ / AP Zr	1.4 NiMoZ / AP Zr
Molibdeno / γ -Al ₂ O ₃	2.8 MoZ / γ -Al ₂ O ₃ (industrial)	1.4 MoZ / γ -Al ₂ O ₃
Níquel molibdeno / γ -Al ₂ O ₃	2.8 NiMoZ / γ -Al ₂ O ₃	1.4 NiMoZ / γ -Al ₂ O ₃

Tabla 8.- Nomenclatura de los catalizadores. Z= Ox para los catalizadores en fase óxido y Sx en fase sulfuro.

Activación de catalizadores.

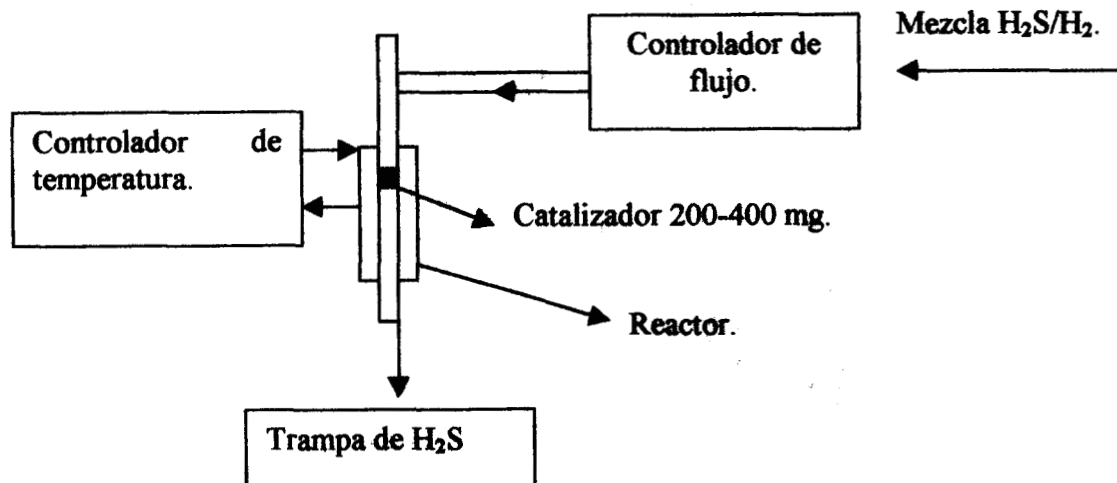


Figura 5.- Esquema de sistema de activación de catalizador.

Los catalizadores en fase óxido se activaron en un reactor de lecho fijo, por reducción-sulfuración en una corriente de 4 L/h de H_2S/H_2 al 10 % a 673 K por 1 h, con una velocidad de calentamiento de 2 K/min^[13]. El sistema de sulfuración es mostrado en la figura 8, el catalizador se coloca sobre cuarzo poroso dentro de un reactor de vidrio pyrex. El flujo y la temperatura se controlan automáticamente. Los catalizadores sulfurados son susceptibles a oxidarse en presencia de oxígeno, en consecuencia se manipulan y almacenan en atmósfera inerte (argón).

VI.3.- Procedimientos experimentales de la evaluación cinética.

Reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

Las pruebas de hidrodesulfuración se realizaron en un reactor por lotes de alta presión, SUS-316 Nitto koattsu Co. LTD, el reactor se presenta en la figura 9. Las condiciones de operación^[35] son:

Temperatura	573 K.
Presión	95.14 atm.
Agitación	1000 RPM.
Masa de catalizador	0.2-0.3 g.
Volumen de solución	100 ml.
Concentración de DBT	0.37% mol.
Se utiliza como solvente	n-Hexadecano.

Donde el n-hexadecano es utilizado con el propósito de aproximarse a las propiedades de una mezcla de destilados intermedios.

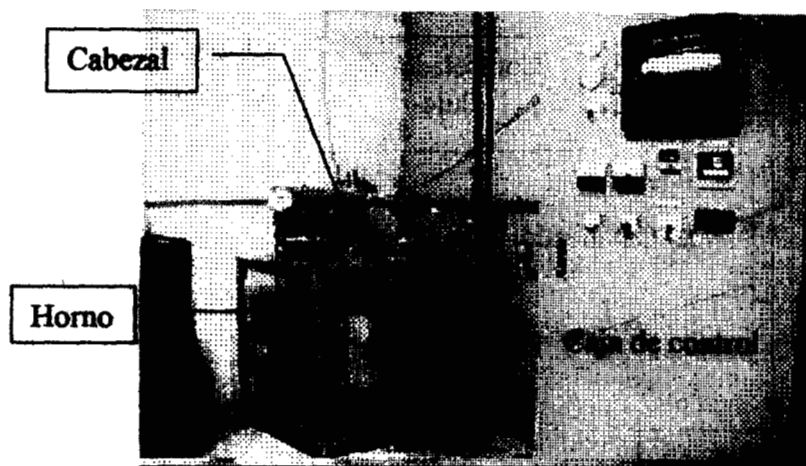


Figura 6.- Sistema de reacción consistente de reactor batch y caja de control.

El reactor se opera de la siguiente manera, primeramente se carga con la solución y el catalizador; se coloca el cabezal(ver figura 9); se purga por 5 min y se presiona con N_2 a 70 atm a temperatura ambiente; se verifica la presencia de fugas; se libera la presión, se purga y se presiona con H_2 a 66.7 atm, entonces, se calienta a 6 K / min hasta 573 K. Es entonces que la presión llega a 95.14 atm.

Al llegar a 573 K se toman alicuotas de 1 ml cada hora y se analizan por cromatografía de gases, en un equipo Perkin Elmer. A las siguientes condiciones,

Detector de fotoionización de flama (FID)	563 K.
Flujo de H_2 (Praxair, grado cromatografico)	162 L / h.
Flujo de aire (Praxair, grado ultrapureza)	1620 L / h.
inyector	563 K.
Flujo columna N_2 (Praxair, grado 4.8)	2.3 L / h.
Flujo de purga N_2	18 L / h.

Columna capilar Ultra 2 (Hewlett Packard) 5% Metil – Silicón de 25 m de largo y D.I. 0.25 mm.

Rampa de operación: Tinicial = 413 K hasta 513 K a 15 K / min.

Tiempos de retención:

Biciclohexil (BCH)	3.0 min.
Ciclohexilfenil (CHF)	3.25 min.
Bifenil	4.15 min.
n-hexadecano	8.25 min.

Durante la reacción se espera la presencia de bifenil, biciclohexil (BCH) y ciclohexilfenil (CHF) como principales productos de la HDS de DBT. Sin embargo, los catalizadores soportados en AP Zr producen productos ligeros ($C_6<$), estos los llamaremos de rompimiento ó hidrocarburos ligeros. En consecuencia, para estimar la concentración de DBT, las áreas obtenidas de los cromatogramas se normalizaron con referencia al n-hexadecano.

A partir de las concentraciones de 0.01, 0.10, 0.15, 0.20 y 0.37 % mol DBT/n-hexadecano y las respectivas áreas obtenidas, se estimó la siguiente ecuación:

$$\frac{\text{mol DBT}}{\text{mol DBT} + \text{mol n-hexadecano}} = 0.00037 + 1.29373 \times \frac{\text{área DBT}}{\text{área DBT} + \text{área n-hexadecano}} \quad (2)$$

El bifenil, BCH y CHF presentaron valores similares a la ecuación 2.

La conversión se estimó a partir de la desaparición de DBT por medio de la siguiente ecuación:

$$X_i = \frac{\left(\frac{\text{mol DBT}}{\text{mol DBT} + \text{mol n-hexadecano}} \right)_{\text{inicial}} - \left(\frac{\text{mol DBT}}{\text{mol DBT} + \text{mol n-hexadecano}} \right)_{t>0}}{\left(\frac{\text{mol DBT}}{\text{mol DBT} + \text{mol n-hexadecano}} \right)_{\text{inicial}}} \quad (3)$$

El rendimiento se estimó por medio de la siguiente ecuación:

$$R_i = \frac{\text{mol de producto } i}{\sum_{i=1}^N \text{mol de productos} + \text{mol DBT}} = \frac{\text{moles de producto } i}{\text{moles iniciales de DBT}} \quad (4)$$

donde

$$\text{moles de productos de rompimiento} = \sum_{i=1}^{N=3} \text{mol productos} + \text{mol DBT}_{t>0} - \text{mol DBT}_{\text{iniciales}} \quad (5)$$

La hidrogenación de bifenil se realizó a las mismas condiciones de operación que la HDS de DBT, pero se agregó 0.2 ml de CS, como fuente de azufre para el catalizador, para evitar la desactivación de este. Los productos del bifenil son en su mayoría, ciclohexilfenil, biciclohexil y hidrocarburos ligeros, analizándose de manera similar a los productos de DBT.

La reacción de hidrodesulfuración se considero de primer orden

$$-\frac{dC_i}{dt} = kC_i \text{ donde } C_i = C_0(1 - X_i) \quad (6)$$

donde C = concentración, X = conversión, i = nombre de compuesto, k constante de reacción. Con condiciones iniciales t = 0, X_i = 0, donde se supone un volumen constante.

La asociación de los procesos totales de transferencia, como la difusión interna e externa, a la constante de reacción, sugieren analizar la legalidad de la suposición. En consecuencia, en el apéndice 2 se discute esta legalidad.

Reacción con 2-Propanol.

Los experimentos de deshidratación/deshidrogenación de 2-propanol, se realizaron del modo siguiente: el catalizador se depositó sobre cuarzo poroso en un reactor de vidrio pyrex, como se muestra en la figura 7, primeramente se calcina a 673 K en flujo de N_2 . Posteriormente, se comienza un calentamiento a presión atmosférica, en presencia de un flujo de 2-propanol/ N_2 , el cual se manipulo de tal suerte que el reactor se mantuviera en régimen diferencial (10.8-15.0 L/h). La concentración de 2-propanol en la corriente de N_2 se controla por medio de los dos saturadores a 298 K, mostrados en la figura 10. La temperatura se aumenta a incrementos de 10 K de 393 K a 493 K.

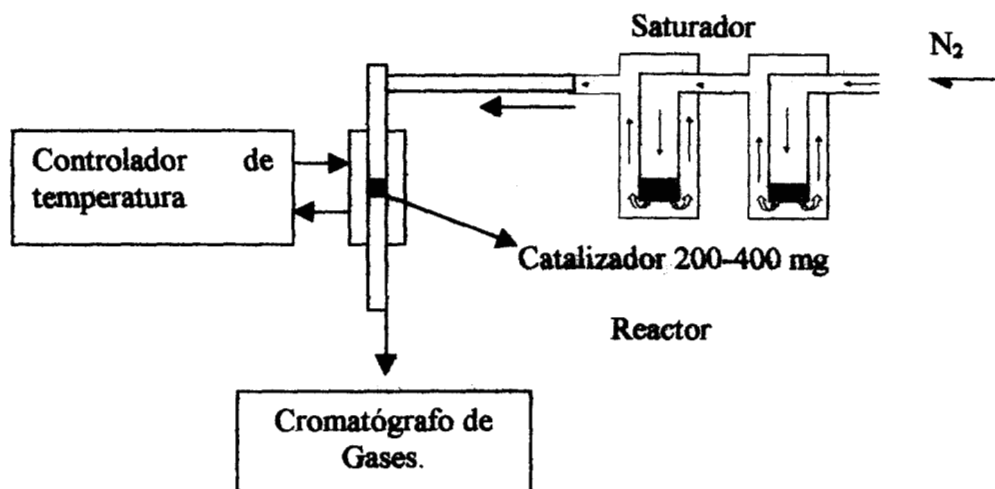


Figura 7.- Sistema de experimental de reacción de 2-propanol, consta de un reactor continuo de vidrio Pyrex.

La corriente de salida se analizó por cromatografía de gases en línea ($T_{injetor} = 393$ K) con un equipo GOW-MAC equipado con un detector de fotoionización de flama ($T = 393$ K), y con una columna empacada de carbowax. Esta se mantuvo isotérmica a 353 K. Los productos son propileno ($t_{retención} = 0.89$ min), di-iso-propiléter(DIPE) ($t_{retención} = 1.13$ min), acetona($t_{retención} = 1.48$ min) y 2-propanol ($t_{retención} = 1.88$ min). La relación entre las áreas obtenidas y los moles es próxima a uno, a excepción del DIPE, donde esta relación es aproximada a dos.

Las constantes de reacción se calcularon a partir de una cinética de orden cero:

$$r_0 = k = (Q * C_0 * Y_{2-propanol,0} * X_{2-propanol}) / (A_{BET} * m_c) \quad (7)$$

donde, Q = flujo volumétrico (m^3/s); C_0 = concentración inicial (mol/m^3); $Y_{a,0}$ = fracción mol inicial del 2-propanol en la corriente de gas; $X_{2-propanol}$ = Conversión; A_{BET} = área BET del catalizador (m^2/g); m_c = masa de catalizador (g);

La E_a se estimó por medio de la ecuación de Arrhenius:

$$k = r_0 = A e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (8)$$

E_a = Energía de activación; A = Factor de frecuencia; R = Constante de los gases; T = temperatura absoluta.

Reacción con cumeno.

La reacción se realizó en un sistema similar al mostrado en la figura 7, en donde el primer saturador se encuentra a temperatura ambiente y el segundo a 273 K. El flujo se manipulo para mantenerlo constante a 4 L / h. El caudal de la salida del reactor se analizó por cromatografía de gases, en un equipo Perkin Elmer. A las siguientes condiciones,

Detector de fotoionización de flama (FID)	563 K.
Flujo de H ₂ (Praxair, grado cromatografico)	162 L / h.
Flujo de aire (Praxair, grado ultrapureza)	1620 L / h.
Inyector	563 K.
Flujo columna N ₂ (Praxair, grado 4.8)	2.3 L / h.
Flujo de purga N ₂	18 L / h.
Columna capilar HP FFAP (Hewlett Packard) 5% Metil – Silicón de 25m de largo y D.I. 0.2 mm.	
Rampa de operación: Tinicial = 413 K hasta 513 K a 15 K / min.	
Tiempos de retención	
Propano =	2.37 min
Benceno =	3.84 min
Cumeno =	7.50 min
α metil estireno=	11.10 min

La conversión se calculó a través de la ecuación 9,

$$X_i = 1 - \frac{\text{mol de producto}_j}{\sum_{j=1} \text{mol de producto}_{j_i}} \quad (9)$$

donde los moles se estimaron a partir de las áreas obtenidas de las áreas de los cromatogramas, con un factor de respuesta de 1.3 para el benceno y el isopropilbenceno. En el caso del propano, es aproximado a 0.65.

Así la constante de reacción se calculó mediante una cinética de primer orden, para un reactor continuo en régimen diferencial.

$$-r_i = \frac{QC_o y_{A0} X_A}{A m_{\text{catalizador}}} = kC_i \quad (10)$$

donde $C_i = C_o(1 - X_i)$, Q = flujo volumétrico, y_{A0} = fracción mol de cumeno, X_A = conversión de cumeno, A = área BET del catalizador, m = masa del catalizador.

VI.4.-Caracterización.

Análisis textural y estructural.

Fisisorción de N_2 .

Las arcillas son materiales constituidos de láminas separadas entre sí, mediante el pilareo esta distancia interlaminar se incrementa formándose así una estructura porosa, constituida por microporos y macroporos. Debido a la presencia de microporos en la arcilla pilareada, se sugiere la utilización de la teoría de Lagmuir para estimar el área superficial. Sin embargo, esta teoría admite solo la adsorción de una monocapa de moléculas de adsorbato, no tomando en cuenta la interacción entre moléculas vecinas de adsorbato. En cambio, la teoría BET sugiere la adsorción de multicapas de moléculas de adsorbato, tomando en cuenta las interacciones entre ellas.

Debido a las características de la AP Zr, se usará la teoría BET, la que es representada por la ecuación:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)P}{CV_m P_0} \quad (11)$$

donde, V = Volumen de gas adsorbido; P = Presión de gas; P_0 = presión de vapor de saturación; V_m = Volumen de monocapa; C = constante BET.

Esta teoría es confiable si, se aplica en el rango $0.05 < P/P_0 < 0.3$, como reporta Gregg y col.^[37] donde el coeficiente de correlación de la regresión lineal es igual ó cercano a uno.

En el análisis textural se estimó el volumen total de poro mediante,

$$V_{liq} = \frac{P_a V_{adu} V_m}{RT} \quad (12)$$

donde V_{liq} es el volumen de liquido adsorbido a $P/P_0 = 1$; P_a y T, son temperatura y presión ambiente.

La distribución de mesoporos para la isoterma de desorción, mediante la ecuación de Kelvin: $r_p = r_k + t$, donde

$$r_k = -\frac{2\gamma V_m}{RT \ln P/P_0} \cos \phi \text{ radio de kelvin} \quad (13)$$

$$t = \sigma \left[\frac{5}{2.303 \log_{10}(P_0/P)} \right]^{\frac{1}{3}} \text{ espesor de la película de nitrógeno} \quad (14)$$

P/P_0 es la presión relativa a 77.35 K; γ tensión superficial del liquido, 8.85 dinas/cm; $R = 8.314$ dinas cm; ϕ ángulo de contacto entre el liquido y la pared del poro, para materiales laminares = 0; $\sigma = 3.5 \text{ \AA}$. $V_m = 34.68 \text{ cm}^3/\text{mol}$, como se muestra en el apéndice 2.

El volumen de meso poro se estimó adicionando la contribución de volúmenes de poro de cada punto de la isoterma de desorción, (desde $P/P_0 = 0.95$ hasta 0.35).

El volumen de microporo se calculó por el método de Kelvin,

$$t = a \left[\frac{1}{\ln(P_o/P)} \right]^{\frac{1}{b}} \quad (15)$$

donde, $t[=] \text{Å}$; $a = 6.0533$; $b = 3$.

$V_{MP} = i \times 0.001547(\text{cm}^3)$, donde i es la intersección de graficar el volumen adsorbido como función de t .

La fisisorción de nitrógeno se realizó a 77 K, en donde las muestras, se desgasifican a 473 K por 12 h previo al análisis, se uso un equipo marca Quantasorb automático.

Análisis termogavimétrico.

En el análisis termogavimétrico se registra continuamente la masa de una muestra colocada en un crisol a medida que aumenta la temperatura a una tasa de calentamiento fija. Por otra parte, en el análisis térmico diferencial se mide el calor absorbido o desorbido de la muestra, respecto a un material de referencia. Se colocó una muestra de 0.1 g de AP Zr sin calcinar, dentro de un crisol de alúmina, en un equipo marca Netzsche. Se calcinó en condiciones ambientales, a una rampa de 5 K/min, se uso de referencia α - alúmina.

Difracción de rayos X.

Las muestras se analizaron por DRX mediante el método de polvos, en el rango de inclinación $2\theta(0 \text{ a } 40^\circ)$, se utilizó un Difractómetro Siemens, con un tubo de αCu , $\lambda=1.5406 \text{ Å}$. Este se operó a 35 kV y 20 mA con un intervalo de tiempo de 1 s y velocidad de barrido de $0.003^\circ / \text{s}$. La distancia interlaminar se calculó de acuerdo a la ley de Bragg^[38].

$$\lambda = 2 d \sin \theta \quad (16)$$

donde

λ longitud de onda de la radiación (Å).

θ ángulo de difracción.

d distancia entre planos (Å).

Espectroscopia de plasma acoplado inductivamente.

La cantidad de circonio contenido en la arcilla pilareada se estimó por medio de un espectrómetro de plasma acoplado inductivamente Perkin Elmer (modelo 400), 0.2 g de AP Zr y 5 ml de HNO_3 se adicionaron a un contenedor de teflón y se realizó la digestión en un horno de microondas modelo Magnetron Floyd, durante 10 min^[39].

Espectroscopia de masas.

Los productos de transformación de la reacción de HDS de DBT, en presencia de catalizador soportado en arcilla pilareada, se analizaron por medio de un cromatógrafo de gases (5890 serie II Plus). Acoplado a un espectrómetro de masas, con un inyector automático (6890), con una columna HP5 de metil-silicon, 30m de largo, con un diámetro interno de 0.25mm, con una rampa de 10°C por min, de 100 a 200°C , se mantuvo a 200°C durante 2 min.

VII.- Resultados y Discusión.

VII.1.- Caracterización de la textura de arcillas pilareadas con circonio.

Se sintetizaron 5 lotes de arcillas pilareadas con Zr (AP Zr), nombrados como AP Zr N, donde N = número de lote. Los 5 lotes se prepararon por el método descrito en la sección VI.1, pero en los lotes 2 y 4, el exceso de agua se eliminó mediante filtración convencional y en los lotes 1, 3 y 5 el exceso de solución se eliminó por centrifugación y decantación.

Las isothermas de adsorción - desorción de nitrógeno para la AP Zr 2 y 5 calcinadas a 673 K, y la arcilla sintética sin ningún tratamiento, se muestran en la figura 8. Las isothermas de las AP Zr pertenecen a la categoría de isothermas del tipo IV, aunque se observa que el pilareo ocasiona un aumento de la adsorción de nitrógeno. Inicialmente, se observa que la isoterma de la arcilla sintética presenta una baja adsorción de nitrógeno, así también de un lazo de histéresis característico de placas laminares superpuestas. Al realizar un análisis más detallado en la forma de las curvas de adsorción - desorción, se encontraron diferencias entre las características texturales de las muestras AP Zr 2 y AP Zr 5. Por un lado, la curva de adsorción-desorción para la AP Zr 5 correspondería al tipo B, típico de materiales constituidos por la superposición de plaquetas cristalinas paralelas entre sí y separadas entre ellas por pequeñas partículas, como ocurre en las arcillas pilareadas. Por otro lado, la isoterma de la AP Zr 2 correspondería al tipo D, que es una derivación de la histéresis del tipo B, con plaquetas cristalinas no paralelas entre ellas y poros en forma de pirámide^[40,41]. Esto sugeriría que algunas láminas en la arcilla no se arreglarían de forma paralela.

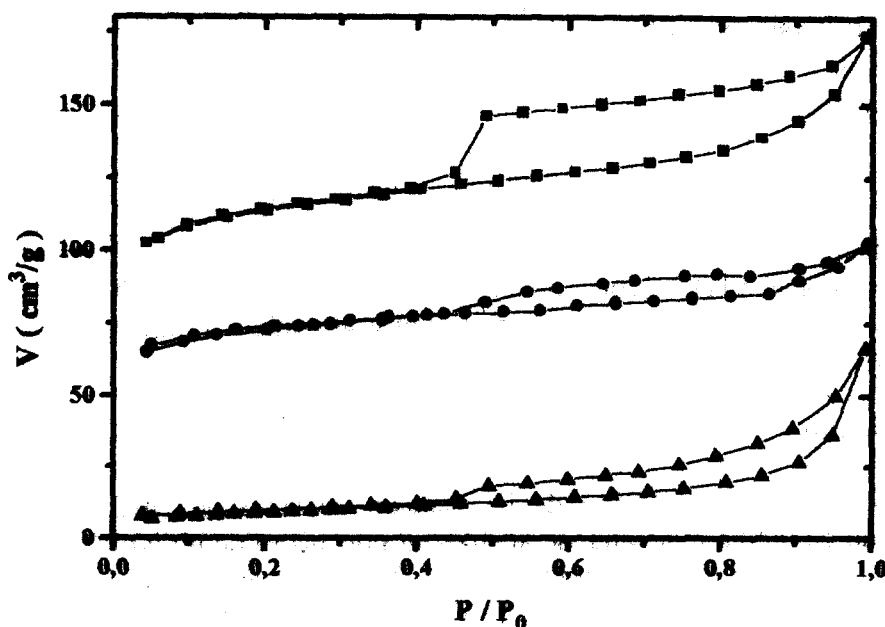


Figura 8.- Isothermas de adsorción-desorción de N₂, para las AP Zr 5 (■), AP Zr 2 (●), montmorillonita sintética(▲).

Los 5 lotes de arcilla poseen áreas superficiales entre 9 y 10 veces mayores que la arcilla original, como se muestra en la tabla 9, lo que sugiere un aumento en el espacio interlamilar de las arcillas. Así, las arcillas de los lotes 1, 3 y 5 (centrifugadas) poseen áreas superficiales 33 % mayores que los lotes 2 y 4, considerando el error relativo del 5-6%. Además, para los lotes preparados por el mismo método se aprecian áreas superficiales similares lo que apunta hacia una reproducibilidad aceptable en las síntesis realizadas.

Lote	Area BET m ² /g
Arcilla original	32 ± 2
AP Zr 1	305 ± 18
AP Zr 2	223 ± 11
AP Zr 3	291 ± 11
AP Zr 4	253 ± 13
AP Zr 5	337 ± 17

Tabla 9.- Resultados de área BET las muestras se calcinaron a 673 K sin flujo de aire.

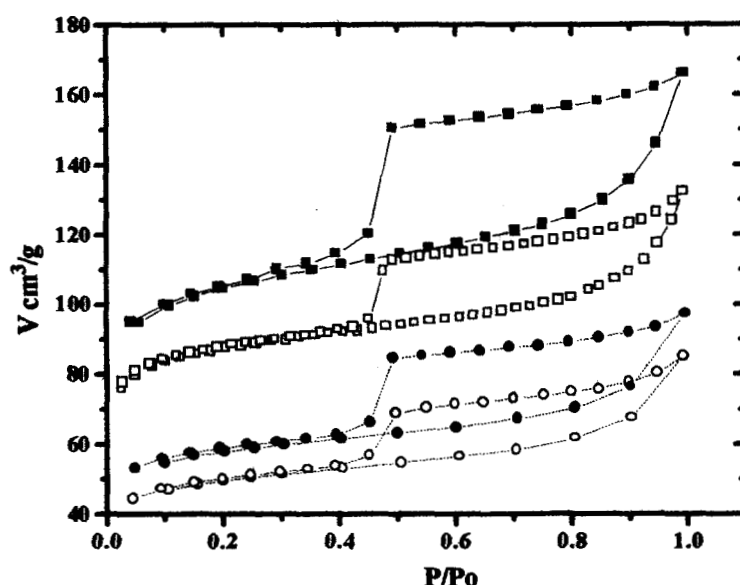


Figura 9.- Isotermas de adsorción - desorción de N₂ de las AP Zr 3, a) calcinadas con flujo de aire a 573 K (□) y 873 K (○), b) calcinadas sin flujo de aire a 573 K (■) y 873 K (●).

Con objeto de seguir el comportamiento de la textura del soporte con la temperatura de calcinación, en un rango típico de operación y regeneración de los catalizadores de hidrodesulfuración^[4] se calcinó el lote 3 de arcilla pilareada a 573, 673, 773 y 873 K en presencia y en ausencia de flujo de aire. La figura 9 presenta las isotermas de adsorción-desorción para las muestras calcinadas a 573 y 873 K con flujo de aire o sin éste. Las cuatro isotermas son del tipo IV, que corresponden a sólidos constituidos por placas paralelas separadas por partículas^[41], independientemente de la presencia de flujo de aire. La isoterma de adsorción-desorción de la AP Zr 3 calcinada sin flujo de aire muestra una amplitud mayor que la AP Zr 3 calcinada en flujo, por lo que habría diferencias en la textura de ambos sólidos.

A partir de los resultados de fisisorción, se evaluó el área superficial por la ecuación BET de las muestras calcinadas a diferentes temperaturas (figura 10). En primer lugar, a 573 K la AP Zr calcinada sin de flujo de aire posee un área 20 % mayor que la muestra calcinada con flujo de aire. Enseguida, se observa que desde 673 K a 873 K, el área superficial disminuye similarmente, 50 % aproximadamente. Además, se observa un ligero aumento del área superficial a 673 K en la muestra calcinada sin flujo.

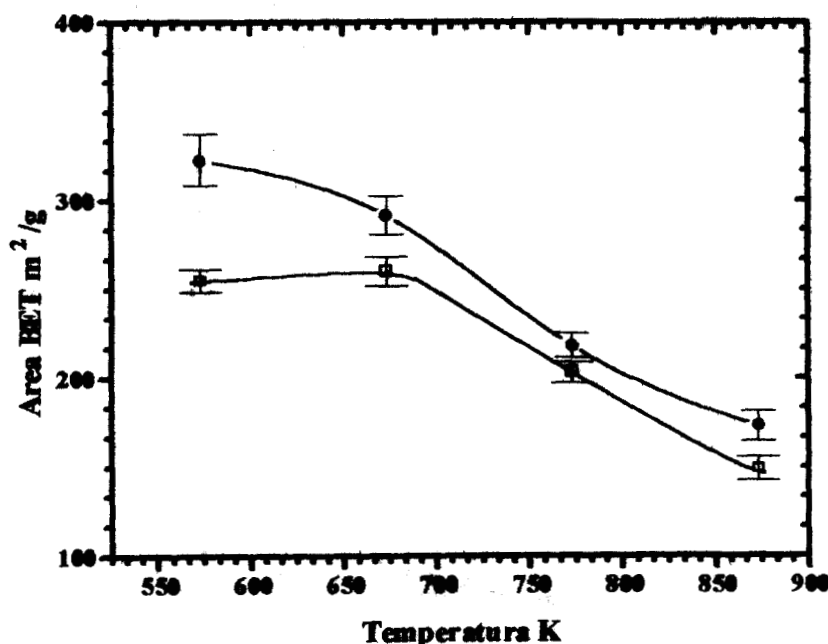


Figura 10.- Comportamiento del área superficial BET con la temperatura de calcinación, de la AP Zr 3. a) Sin flujo de aire (•), b) con flujo de aire (□).

De lo anterior, se destaca que la montmorillonita pilareada calcinada a 773 K, en presencia o en ausencia de flujo de aire, permite obtener un área superficial de 218 m²/g, similar a los valores reportados para los soportes empleados en los procesos de hidrodesulfuración^[4].

Simultáneamente, dentro del análisis textural, el diámetro de poro es una característica importante de los catalizadores, pues se requieren tamaños de poro que permitan el transporte de las moléculas de reactivos en su interior y de los productos al exterior. De tal suerte, en la figura 11 se presenta la evolución del radio de mesoporo para AP Zr 3 en función de la temperatura de calcinación (Ver apéndice 3). De esta figura, se aprecia que el radio se mantiene alrededor de 1.8 ± 0.08 nm de 573 hasta 873 K, sin importar las condiciones de calcinación. Este resultado concuerda con lo reportado en la bibliografía^[7,22], el cual corresponde a la región de mesoporos ($1.25 \text{ nm} < r_p < 25 \text{ m}$). Por otro lado, el radio cinético de la molécula de DBT^[4] es de 0.79 nm, por lo que este tamaño de poro permite el libre transporte intraporo.

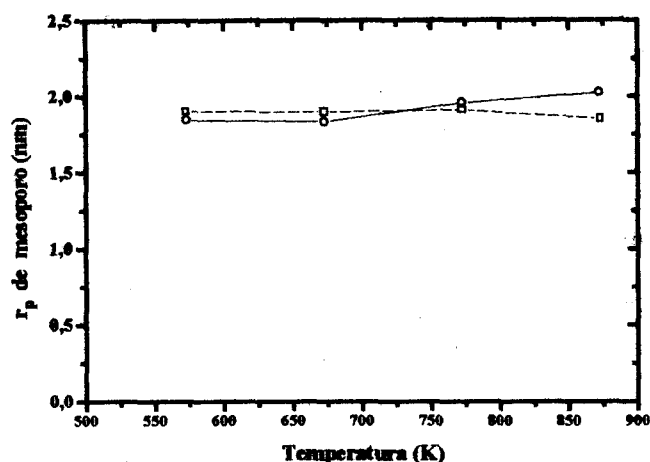


Figura 11.- Comportamiento de diámetro de mesoporo en función de la temperatura de calcinación de la AP Zr 3. a) sin flujo de aire (O), b) con flujo de aire (□).

La montmorillonita pilareada con circonio está constituida de láminas separada de partículas, lo que ocasiona una estructura constituida tanto de mesoporos como de microporos. El diámetro promedio en la región de microporos no puede obtenerse directamente a partir de las isothermas de fisisorción-desorción. No obstante, la concentración de poros se puede evaluar por medio de los volúmenes de microporo, mesoporo y volumen total (Ver apéndice 3).

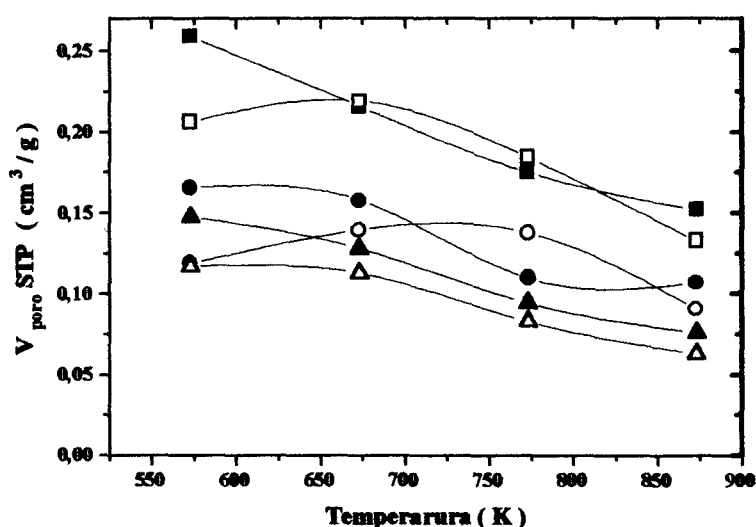


Figura 12.- Comportamiento de volumen de poro en función de la temperatura de calcinación.

- a) Volumen total de poro, con flujo de aire (■); sin flujo de aire (□)
- b) Volumen de mesoporo, con flujo de aire (●); sin flujo de aire (○).
- c) Volumen de microporo, con flujo de aire (▲); sin flujo de aire (△).

La figura 12 presenta la evolución de los volúmenes de poro en función de la temperatura de calcinación. En esta figura, en primer lugar, se observa que los volúmenes de poro disminuyen con el aumento de temperatura. Sin embargo, el volumen de mesoporo de la AP Zr calcinada sin flujo de aire presenta un máximo a 773 K. Este comportamiento sugiere en general que existen cambios en la estructura de la arcilla después de 673 K. Así también, el volumen de microporo disminuye con el aumento de la temperatura; en parte representa alrededor del 50 % del volumen total de poro, el cual correspondería, a los espacios generados por los pilares. Por otro lado, después de 673 K el volumen de mesoporo es mayor que el volumen de microporos. Los mesoporos serían formados por espacios mayores entre las láminas o por posible arreglo de láminas tipo "casa de naipes", como se discutirá más adelante. Sin embargo, después de 673K, el orden de magnitud de los volúmenes de poro no es afectado por el flujo de aire.

VII.2.- Análisis termogavimétrico de arcilla pilareada con circonio.

La figura 13 muestra el análisis termogavimétrico (ATG) y el análisis térmico diferencial (ATD) de la AP-Zr 3. Primeramente, el ATG muestra que entre 323-473 K existe una pérdida del 11.4 % en peso de la muestra y un pico exotérmico de la curva ATD a 363 K, atribuibles a la salida de agua molecular interlamilar. Entre 473-723 K se observa una disminución de un 3% en peso, asociada a la deshidroxilación del pilar de ZrO_2 . Por otro lado, el ATD muestra un cambio de pendiente a 673 K, a lo que según Farfan^[21] correspondería a una cristalización de la circonia tetragonal en la estructura de la montmorillonita. Entre 773 y 873 K se pierde un 4% en peso, el cual es atribuir a la deshidroxilación de la arcilla. Si bien estos resultados sugieren la presencia de pilares formados por óxido de circonia, estos no permiten conocer el tipo de estructura cristalina del pilar.

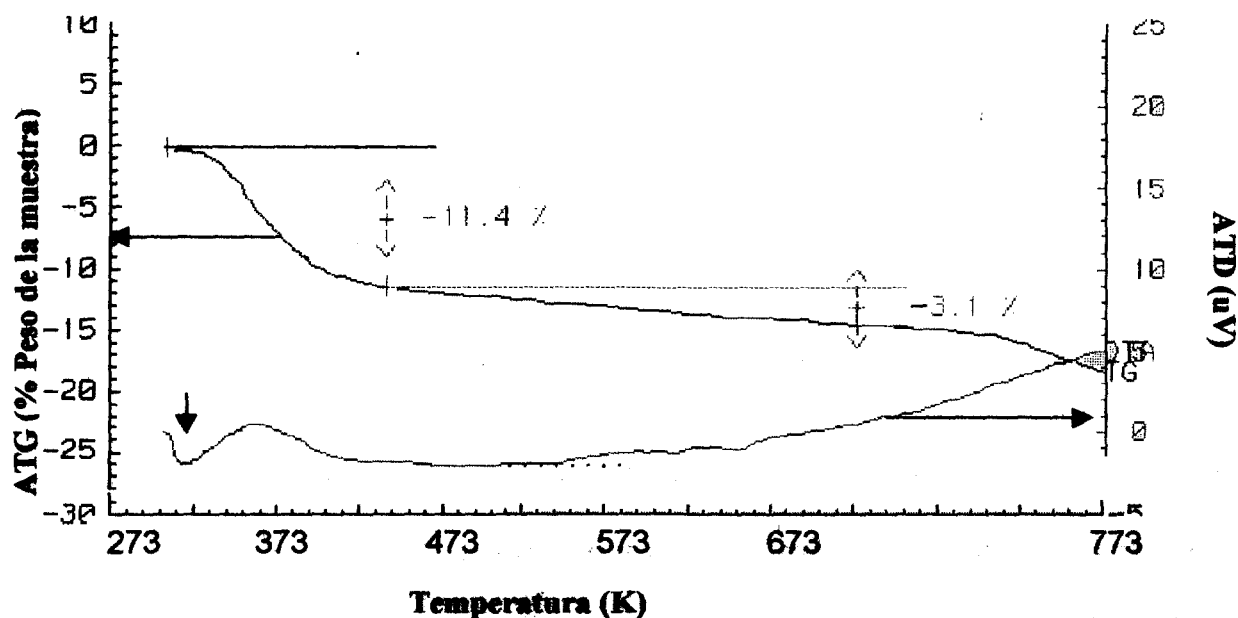


Figura 13. Análisis termogavimétrico de la AP Zr.

VII.3.- Caracterización estructural de arcillas pilareadas con Zr.

La difracción de rayos X (DRX) de una montmorillonita sintética empleada en este trabajo, antes del pilareo, se muestra en la figura 14. Primeramente, se observa un pico estrecho y bien definido en $2\theta = 6.45^\circ$ correspondiente a la reflexión basal (001), en la estructura laminar cristalina de la montmorillonita. De esta difracción se estimó una distancia interlaminar de 1.27 ± 0.07 nm. Adicionalmente, se muestran las reflexiones dimensionales hk difusas. Estas se caracterizan por picos que terminan en forma de campana en el lado del ángulo bajo y caen gradualmente del ángulo alto. Generalmente, aunque dependen del tipo de arcilla mineral, se encuentran en las montmorillonitas^[42] a reflexiones en $2\theta = 14^\circ$, 19.6° , 27.9° y 28.8° . Por otro lado, los picos a $2\theta = 22^\circ$, 26.8° corresponden al cuarzo (Q) y el 20.8° a cristobalita (C).

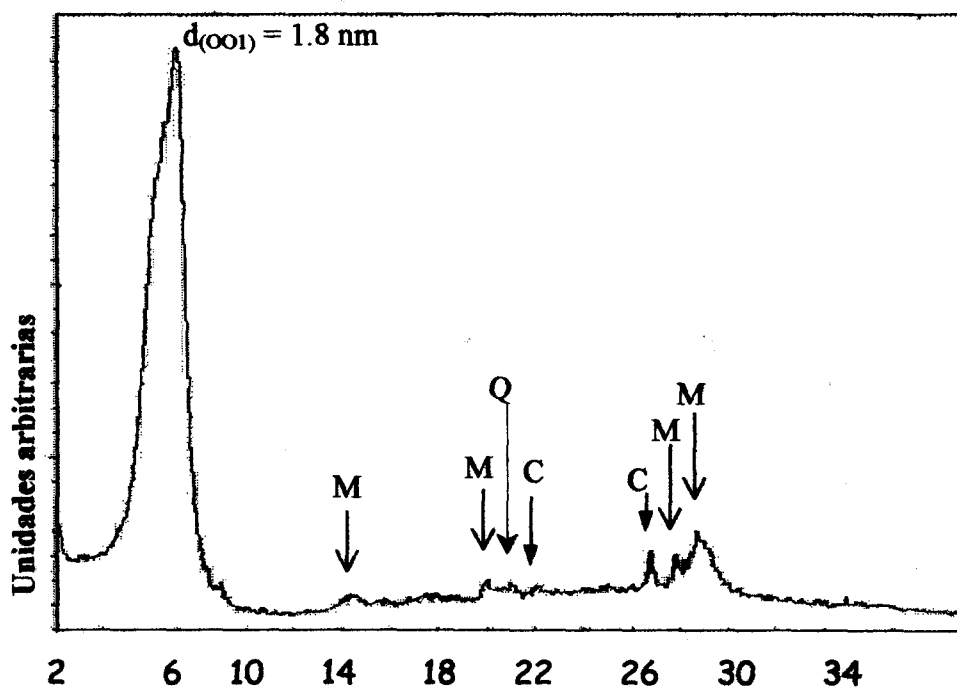


Figura 14.- Difractograma de rayos X de la montmorillonita sintética, sin pilarear y sin calcinar. Montmorillonita (M), cristobalita (C), cuarzo (Q).

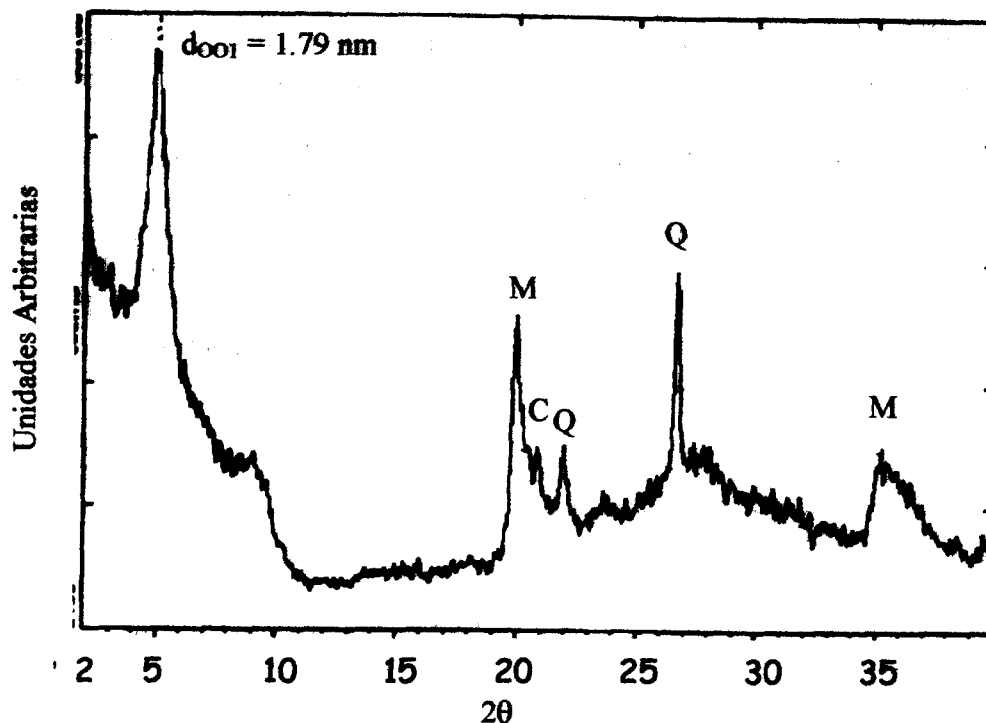


Figura 15.- Difractograma de rayos X de la AP Zr 1, calcinada a 673 K. cristobalita (C), cuarzo (Q), montmorillonita (M),

El difractograma obtenido de la AP Zr 1 se muestra en la figura 15, donde se observa la reflexión basal (001) en la montmorillonita estrecha y definida, lo que sugiere una estructura laminar ordenada. Además, se observa la difracción a 35.1°, correspondiente a la suma de índices $hk^{[41]}$. Sin embargo, los picos correspondientes al cuarzo y cristobalita, sugieren que la intensidad del pico es menor que la observada en la arcilla original antes del pilareo (fig. 14). Lo que sugiere un desorden mayor en la estructura de la arcilla. Difractogramas similares se encontraron para las AP Zr 3 y 5 (no mostradas).

La figura 16 presenta la difracción de rayos X de la AP Zr 2, donde, se observa que la reflexión basal (001) es aun más distorsionada y menos intensa que en la montmorillonita sintética (figura 14), lo que sugiere una estructura laminar cristalina con mayor desorden. Asimismo, la reflexión basal (001) de la AP Zr 2 es menos intensa que la AP Zr 1, lo que sugiere un efecto relativamente desfavorable de la filtración en la cristalinidad de la estructura de la AP Zr.

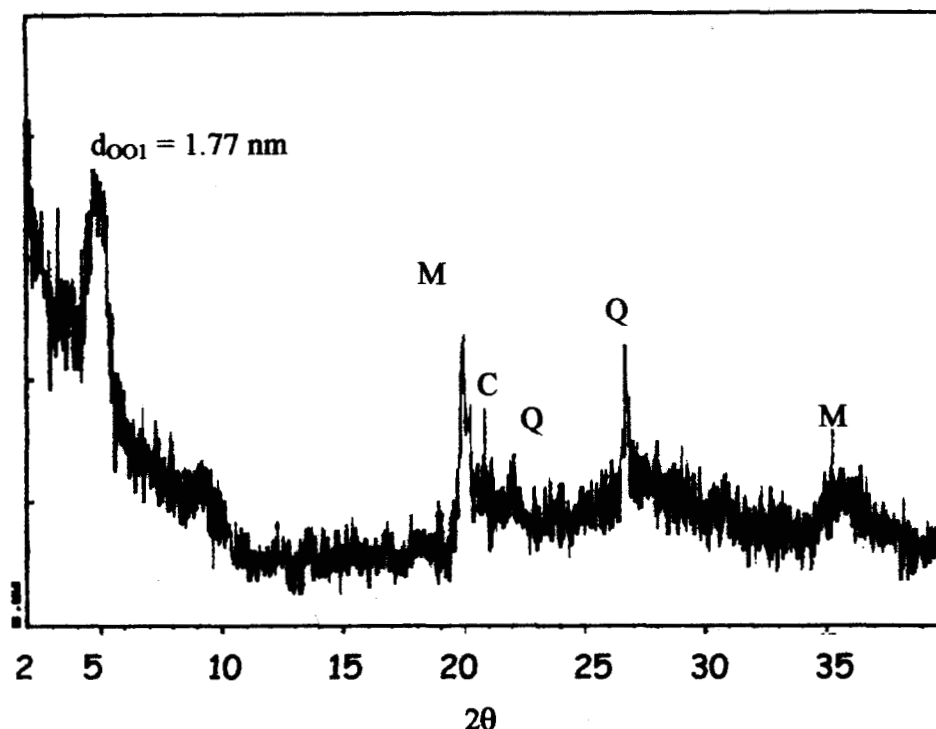


Figura 16.- Difractograma de rayos X de la AP Zr 2, calcinada a 673 K. Cristobalita (C), cuarzo (Q), montmorillonita (M).

A partir de la posición de la reflexión (001), mediante la ecuación 16, se estimaron los valores de las distancias interlaminares mostrados en la tabla 10. En esta, se observa que Las AP Zr presentan en general un aumento de hasta un 30% en la distancia interlaminares con respecto de la arcilla original. Este aumento indica una estructura con pilares en la montmorillonita. No obstante, las distancias interlaminares de lotes centrifugados o decantados poseen magnitudes similares, a pesar de que las AP Zr centrifugadas poseen una estructura relativamente más ordenada.

Lote	DRX (d_{001}) nm
Arcilla original	1.28 ± 0.08
AP Zr 1	1.79 ± 0.11
AP Zr 2	1.77 ± 0.11
AP Zr 3	1.70 ± 0.10
AP Zr 4	1.60 ± 0.10
AP Zr 5	1.88 ± 0.11

Tabla 10.- Distancias interlaminares (d_{001}) de las muestras calcinadas a 673 K sin flujo de aire.

Como complemento a la caracterización textural y estructural, se determinó la cantidad de circonio depositado por pilareo en la arcilla, con el objeto de estimar la cantidad de metal intercambiado que corresponda a los pilares entre las láminas de arcilla.

VII.4.- Análisis por espectrómetro de plasma.

La cantidad de circonio introducida y limitada por la capacidad de intercambio iónico en la montmorillonita (Ver cálculos en apéndice 1), debería corresponder al 13.5 % en peso de circonio. Sin embargo, por espectrometría de plasma de la AP Zr 5, se encontró un 7.6 % en peso de circonio en al AP Zr. Esto hace suponer que un 56 % del circonio no se intercambia.

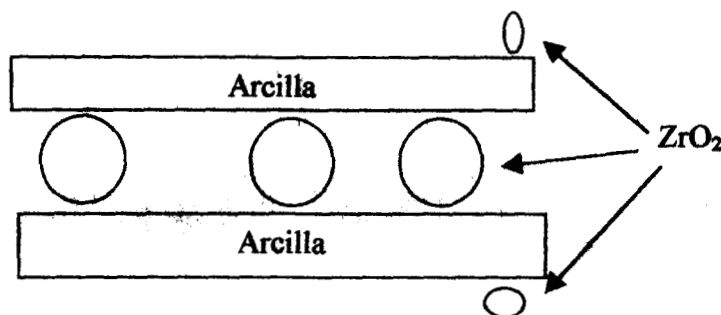


Figura 17.- Representación esquemática de la posible distribución de la circonia en las láminas de arcilla.

No obstante, si todo el circonio depositado en la montmorillonita, después del proceso de calcinación, se transformara en la fase óxido (ZrO_2), la AP Zr contendría un 10.3 % en peso de circonia (ZrO_2). Esta concentración debería de corresponder a los pilares entre las láminas de la arcilla. Sin embargo, es probable que la circonia se deposite tanto en los pilares como en la superficie de la arcilla^[14], como se esquematiza en la figura 17.

VII.5.- Caracterización de catalizadores.

La montmorillonita pilareada con circonio lote 5 se impregnó con cantidades nominales de 2.8 y 1.4 átomos de metal por nm^2 de arcilla pilareada, y en su caso se sulfuraron. Las isothermas de la AP Zr 5 y de los catalizadores 2.8 MoSx y 2.8 NiMoSx se muestran en la figura 18. En esta figura, se observa una menor cantidad de N_2 adsorbida para los catalizadores sulfuros con respecto a la AP Zr. Asimismo, el catalizador NiMoSx presenta una cantidad ligeramente mayor de N_2 adsorbido que el catalizador MoSx. Estas observaciones sugieren un cambio en la textura de AP Zr por la impregnación del metal. No obstante, las isothermas son características de materiales laminares ordenados (tipo B). Por otro lado, un análisis más detallado de las isothermas muestra que la anchura de la histéresis presenta ligeros cambios, sugiriendo que no hay cambios sustanciales en la forma de los poros presentes después de la impregnación.

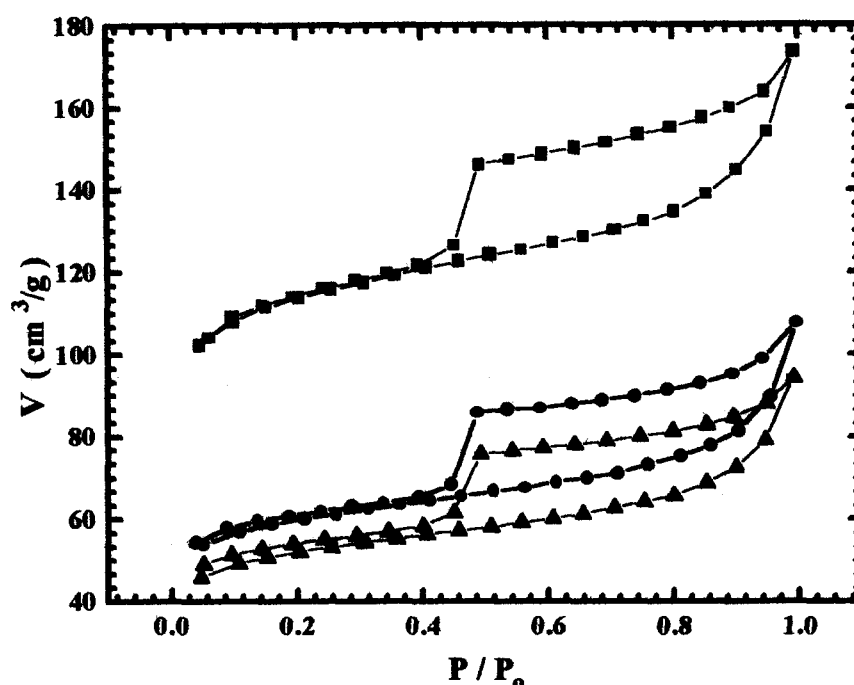


Figura 18.- Isotermas de adsorción - desorción de montmorillonita pilareada con circonio lote 5 (■) y catalizadores a) 2.8 átomos de MoSx / AP Zr (●), b) 2.8 átomos de NiMoSx / AP Zr (□).

La tabla 11 presenta las propiedades texturales de catalizadores soportados en AP Zr, para cada una de las etapas de preparación. Primeramente, la impregnación de 2.8 átomos de molibdeno y la calcinación ocasionan una disminución del 45 % en el área superficial, debido a que disminuye 50 % el volumen total de poro, 36 % el volumen de microporo y 28 % el volumen de mesoporo. Por otro lado, al sulfurar el catalizador de molibdeno calcinado se observa únicamente un ligero decremento del área superficial, con una disminución del 33 % de volumen de microporo y un aumento del 17 % de volumen de mesoporo.

Catalizador	Area BET (m ² /g)	V total de poro (Cm ³ /g)	V mesoporo (Cm ³ /g)	V microporo (Cm ³ /g)	r _{mesoporo} (nm)
AP Zr 5	337.0 ± 17	0.27 ± 0.03	0.14	0.14 ± 0.006	1.84 ± 0.05
2.8 MoOx / AP Zr	184.3 ± 11	0.14 ± 0.01	0.10	0.09 ± 0.004	1.79 ± 0.05
2.8 MoSx / AP Zr	177.6 ± 11	0.17 ± 0.03	0.12	0.06 ± 0.003	1.82 ± 0.05
2.8 NiMoSx / AP Zr	156.5 ± 10	0.15 ± 0.03	0.10	0.06 ± 0.003	1.84 ± 0.05
1.4 MoSx / AP Zr	253.3 ± 15	0.12 ± 0.01	0.20	0.11 ± 0.055	1.84 ± 0.05

Tabla 11.- Resultados texturales de la fisisorción de N₂ sobre catalizadores soportados en montmorillonitas pilareadas con circonio.

Para el catalizador con molibdeno, impregnado con níquel, nuevamente calcinado y sulfurado, ocurre que el área superficial disminuye 53 % con respecto de la APZr y 15 % respecto al catalizador 2.8 MoOx. Así también el volumen total de poro, disminuye 45 % respecto a la AP Zr y 6 % respecto del catalizador 2.8 MoOx.

Por otro lado, la impregnación con una cantidad menor de molibdeno provoca menores cambios en las propiedades texturales del catalizador. De esa forma, el área superficial de la montmorillonita disminuye 18.4%, después de la sulfuración y impregnación de 1.4 átomos de Mo. Además, es notorio un menor descenso en los valores de los volúmenes de poro.

VII.6.- *Discusión de los resultados de caracterización de montmorillonitas pilareadas con Zr y catalizadores sintetizados.*

Uno de los objetivos de este trabajo fue obtener un soporte de catalizador con alta área superficial y estable bajo condiciones cercanas a la hidrodesulfuración. Así, primeramente se sintetizó una arcilla pilareada con circonio.

Se parte de la sal oxidiclورو de circonio para formar en solución el catión tetramérico, según Muha, $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}Cl_2]^{6+}$ (0.1 M y pH=1.3) donde el átomo de circonio se encuentra en una estructura cuadrada como se muestra en la figura 19, ahí el átomo de circonio esta unido por un par de enlaces hidroxilos. Aunque, el pH ácido de la solución pilareante ocasionaría un cambio en la estructura las láminas de la arcilla^[9].

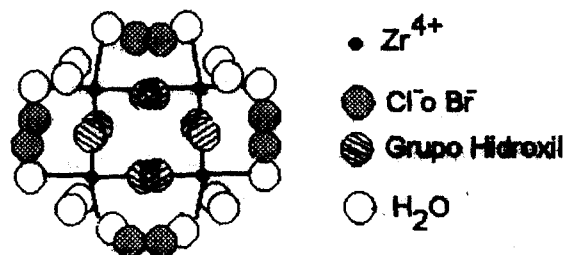


Figura 19.- Modelo del catión tetramérico de $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}X_2]^{(6-x)+}$ en solución 0.1 M y pH = 1.3.

Posteriormente, este catión se intercambia por el ion interlaminar de la arcilla, por olación de los hidroxilos de la arcilla y los hidroxilos del catión. Mediante el aumento de la temperatura y el reflujo se forma el pilar de la siguiente manera: los tetrámeros unidos a la arcilla forman polímeros bidimensionales con base en unidades tetraméricas originadas por la olación de tetrámeros de circonio hidrolizado, los tetrámeros son unidos por enlaces hidroxilo-hidroxilo para formar estructuras esquinadas (figura 20a). Enseguida, la polimerización tridimensional ocurre: las láminas bidimensionales se unen por enlaces oxo (-O-), para formar enlaces cara a cara, con eliminación de agua por condensación de grupos hidroxilo. Este tipo de enlace favorece la estructura de tipo flourita de dióxido de circonio tetragonal, con agua y grupos hidroxilos en la

superficie (figura 20b)^[20]. Entonces un prolongado reflujo, da lugar a un crecimiento y perfeccionamiento del pilar. No obstante, el crecimiento del cristal tridimensional se limitaría por la distancia entre las láminas, pero crecería paralela a las láminas de la arcilla. Dado que no se llega a un perfeccionamiento de los cristales (ensamble tridimensional de 12-24 tetrameros y tamaño alrededor de 3 nm), se sugiere que la circonia posee una estructura amorfa.

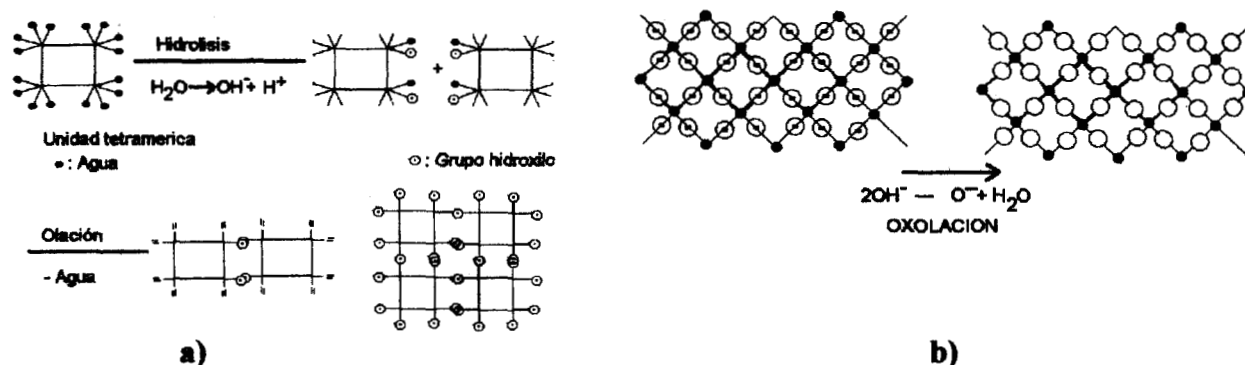


Figura 20.- Mecanismo de formación de especies, a) poliméricas bidimensionales, por hidrólisis de agua y por olación de hidroxilos. b) poliméricas tridimensionales por oxolación entre unidades tetraméricas^[20].

Después del tratamiento de calcinación, los resultados de área superficial, TGA y DRX, sugieren la posible formación de dióxido de circonio con tamaño de 0.6 nm (estimado de la diferencia entre $d(001)$ de la montmorillonita pilareada y la sintética). En este sentido, Jouanne y col.^[44] reportan una relación entre el tamaño de cristal y la estructura de la circonia. Lo que sugiere que esta distancia de 0.6 nm corresponde presumiblemente a una estructura monoclinica.

Además, el lavado y centrifugación permitirían obtener una estructura relativamente más ordenada que cuando se usa el filtrado convencional. En el primer caso habría una mayor densidad de láminas ordenadas en paralelo con pilares entre ellas, como lo sugieren los difractogramas de rayos X. Adicionalmente, las síntesis para los diferentes lotes fueron reproducibles, a juzgar por los valores análogos en áreas BET obtenido para cada lote.

El área BET, después del proceso de intercambio iónico el área superficial aumentó 10 veces respecto a la arcilla original y, además, un aumento alrededor del 40% en la distancia interlamilar respecto a su valor original, estos aumentos sugieren claramente un pilareo de la arcilla. Además, de un cambio en la estructura original de la arcilla. Adicionalmente, los resultados de espectroscopia de plasma sugieren que el intercambio es de 44 %.

En cuanto a la estabilidad térmica se encontró que el área superficial disminuye con el aumento de la temperatura. Lo que sugiere un cambio en la estructura de la AP Zr. El análisis térmico diferencial sugiere que alrededor de 463 K existe un cambio en la estructura por la salida de agua, sugiriendo que la estructura de la AP Zr depende de la temperatura de calcinación y flujo de aire. Posteriormente, a temperaturas mayores de 673 K no se encontró diferencia significativa entre las áreas de las muestras, donde el ATG sugiere que esta disminución se debe

en parte a la deshidratación del pilar. Además, se observó que la AP Zr no sufre cambios significativos en el radio de mesoporos durante el aumento de la temperatura de la calcinación. Sin embargo, el volumen de poro si los presentó. Esta disminución es más notable en el volumen de microporo, el cual disminuye en parte por el colapsamiento de las láminas^[22], principalmente las que no se encuentran pilareadas, o en parte, a la inestabilidad de las láminas de la montmorillonita, debida a la fácil hidrólisis de los cationes octaédricos^[43]. Así también disminuye el volumen de mesoporo. Esto sugiere que las arcillas sintetizadas poseen dos tipos de poros. Los microporos generados por estructuras laminares con pilares probablemente homogéneos (ver fig. 21a) y los mesoporos formados por estructuras del tipo "casa de naipes" en donde se tendrían algunas láminas en desorden (ver fig. 21b)^[8].

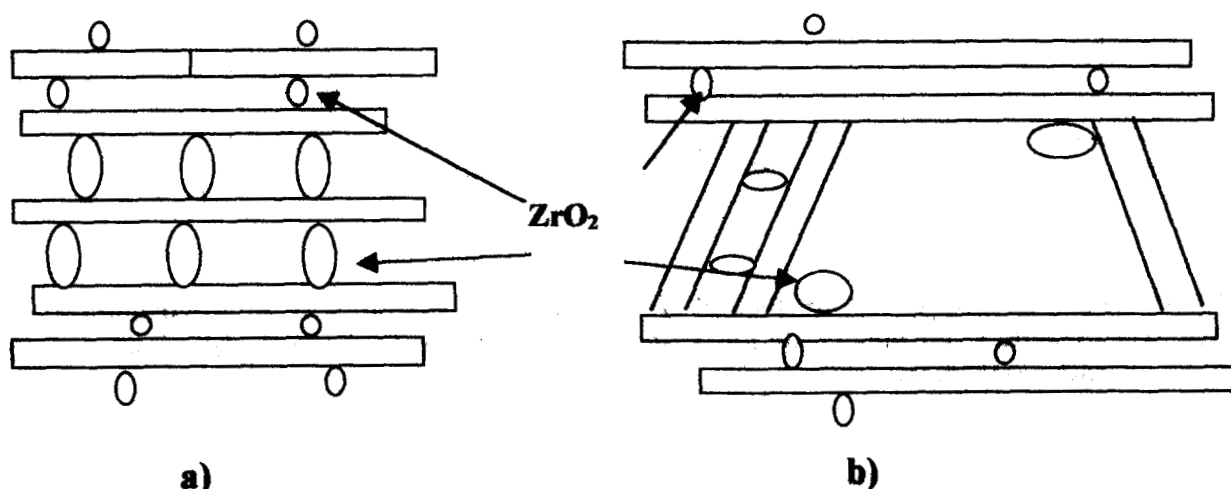


Figura 21.- Esquema de la estructura de poros en la montmorillonita con pilares de circonio, a) estructura microporosa con pilares homogéneos, b) estructura mesoporosa con arreglo de láminas tipo "casa de naipes".

Las propiedades texturales sugieren a las AP Zr sintetizadas con áreas superficiales propias de los catalizadores para la hidrodesulfuración, como son radio de poro, área superficial, volumen de poro. Además, de ser estables térmicamente dado que las condiciones de operación. Adicionalmente, los resultados de calcinación con flujo de aire sugieren que también son estables en la regeneración de los procesos de hidrodesulfuración, en el rango de 573 K a 723 K^[4].

Con lo que respecta para los catalizadores, se encontró que el área superficial de la AP Zr disminuye después de la impregnación y calcinación del molibdeno, lo que probablemente se debe a un posible bloqueo tanto de microporos, como de mesoporos por el molibdeno. Por otra parte, la calcinación en presencia de molibdeno puede inducir la deslaminación parcial de la arcilla debida al tratamiento de calcinación^[43].

En este trabajo, no se encontró que la sulfuración no provoca cambios importantes en las propiedades texturales de los catalizadores óxidos. Además, se encontró que estos poseen un volumen mayor de mesoporos que de microporos, haciéndolos más atractivos para los procesos de hidrotratamiento.

resultados de DRX y de microscopia electrónica de NiMoSx/AP Zr propuso que los sulfuros estaban depositados en las láminas, algunas ordenadas en paralelo y otras exhibiendo un desorden, con un arreglo del tipo casa de naipes (figura 21b). Por consiguiente, ocurriría algo similar para los catalizadores objeto de este estudio.

En cuanto a la sulfuración, como Pacheco^[13] demostró para sistemas MoSx/AP Al, no ocurren cambios mayores después de este tratamiento. Simultáneamente, la impregnación, calcinación y sulfuración en un catalizador NiMoSx/AP Zr no produjeron cambios significativos en el área superficial y en la distribución de poro, manteniendo propiedades texturales para el proceso de HDS de DBT.

VII.7.- Evaluación cinética de catalizadores.

VII.7.1.- Hidrodesulfuración (HDS) de Dibenzotiofeno(DBT).

a) Catalizador Comercial

Para propósitos de comparación, se inició la evaluación de propiedades catalíticas en HDS de DBT con un catalizador estándar industrial constituido por NiMoSx soportado en γ -Al₂O₃. La figura 22 muestra la evolución de los rendimientos hacia los productos de reacción en función de la conversión. En cuanto a la evolución de los productos de reacción, se obtuvo que la HDS de DBT produce primeramente bifenil (producto mayoritario), que se transforma consecutivamente por hidrogenación en ciclohexilfenil, sin una producción notoria de biciclohexilo o de otro compuesto. Lo anterior concuerda con lo comentado en la sección IV.5.1. Similarmente para fines comparativos se muestra el comportamiento de la HDS de DBT en presencia de catalizador 2.8 átomos de MoSx y 1.4 átomos de MoSx soportado en γ -Al₂O₃ comercial. El apéndice 3 muestra el comportamiento de conversión con respecto del tiempo para los tres catalizadores. Además, se encontró un comportamiento similar en la distribución de productos para el catalizador CoMoSx / γ -alúmina, mostrado en el apéndice 5.

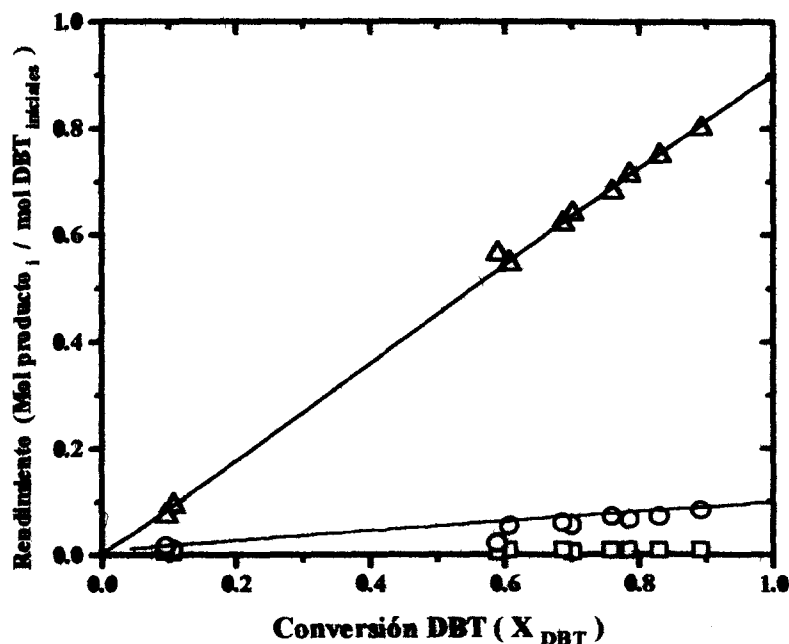


Figura 22.- Comportamiento del rendimiento en función de la conversión de DBT con catalizador comercial (NiMoSx/ γ -Al₂O₃). BCH (□), CHF (○), bifenil (Δ).

Las figuras 23 a y b despliegan la evolución de la HDS de DBT en función de la conversión con catalizadores MoSx / γ -Al₂O₃ con cargas de 2.8 y 1.4 átomos, respectivamente, se aprecian diferencias entre sí. Por un lado, para el catalizador 2.8 MoSx se obtuvo esencialmente bifenil mientras que para la muestra 1.4 MoSx, además de bifenil, se produjo CHF y BCH.

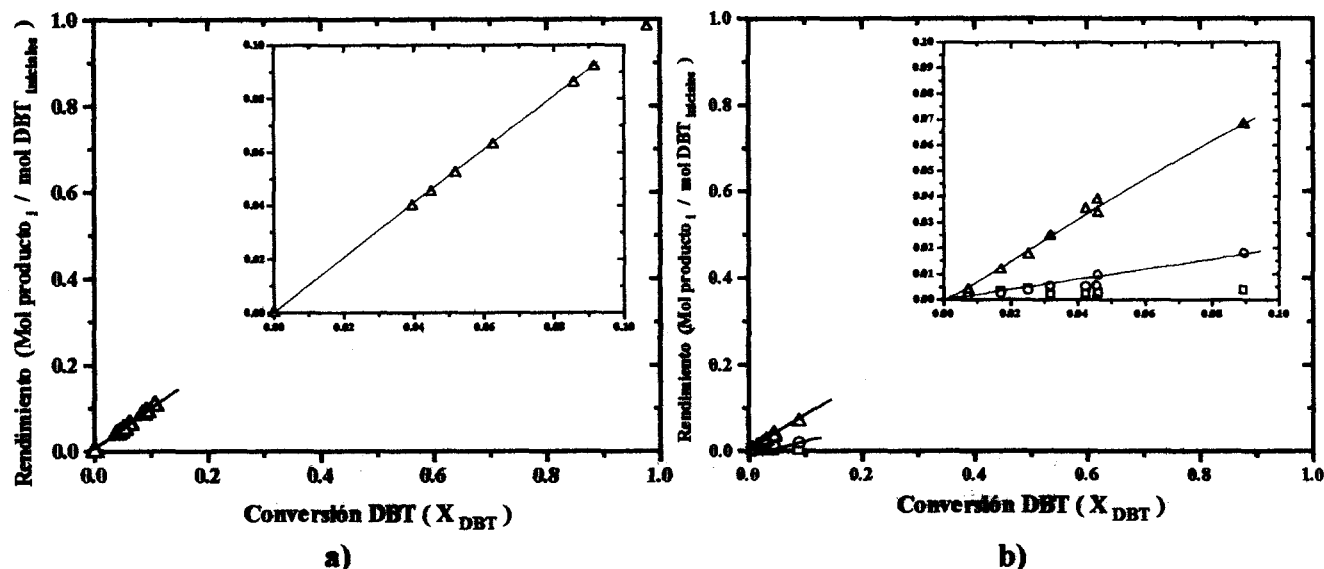


Figura 23.- Comportamiento del rendimiento en función de la conversión de DBT para el catalizador a) 2.8 MoSx / γ -Al₂O₃, b) 1.4 MoSx / γ -Al₂O₃. BCH (□), CHF (○), bifenil (Δ).

De los diagramas de rendimiento versus conversión para los catalizadores 1.4 MoSx y 2.8 NiMoSx / γ -Al₂O₃ confirman que la reacción de DBT procede por la hidrogenólisis del enlace C-S para producir bifenil, seguida de la hidrogenación para producir CHF, y un poco después BCH. Esto concuerda con lo reportado con Houalla^[35]. A partir de los datos de conversión versus tiempo se estimaron las constantes de velocidad de reacción para una cinética de primer orden, los cuales se muestran más adelante en la tabla 13.

b) Catalizadores preparados soportados en montmorillonita pilareada con circonio

La figura 24 muestra los rendimientos en función de la conversión de DBT para el soporte AP Zr sulfurado, se aprecia un rendimiento mayoritario de hidrocarburos ligeros y un rendimiento menor hacia bifenil. No se detectó CHF ni BCH durante el transcurso de la reacción. Lo anterior, sugiere que la AP Zr sulfurada promueve principalmente la formación de productos de rompimiento.

Esta distribución de productos difiere claramente de la encontrada en los catalizadores soportados en γ -alúmina y el catalizador AP Zr. Por lo que ahora, se analizará el efecto de la carga de metal en catalizadores soportados en AP Zr, comenzando con el sistema molibdeno sulfurado.

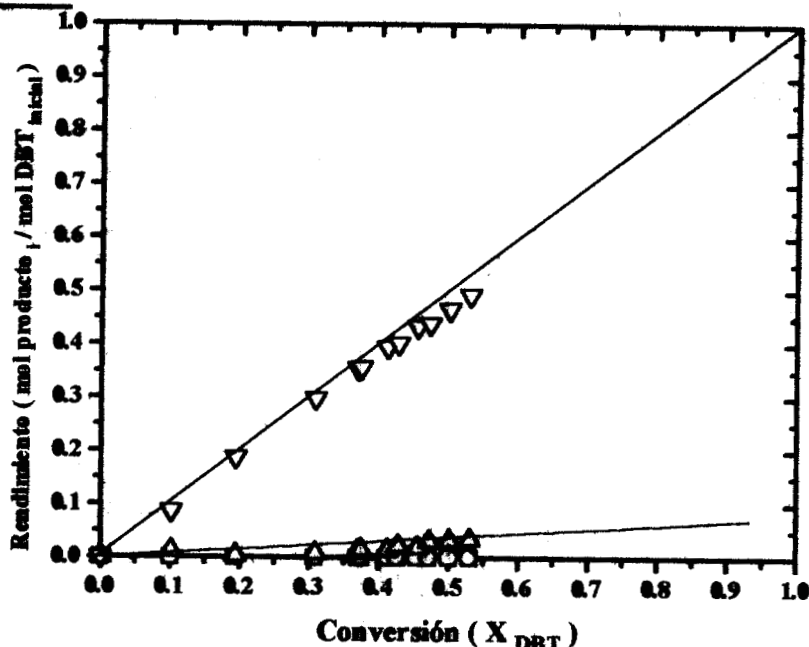


Figura 24.- Comportamiento de la distribución de productos como función de la conversión de DBT para AP Zr sulfurado. BCH ($\square$), CHF ($\circ$), bifenil (Δ), rompimiento (∇).

c) Efectos de la carga de metal sobre AP Zr

Las figuras 25 a y b muestran los rendimientos de la HDS como función de la conversión de DBT para los catalizadores con 2.8 y 1.4 átomos de MoSx / AP Zr, en donde, se aprecia una diferencia en la distribución de productos. Por un lado, el catalizador 2.8 MoSx / AP Zr presenta como productos rompimiento (mayoritariamente) y bifenil. En cambio, el catalizador 1.4 MoSx / AP Zr produce hidrocarburos ligeros y además bifenil. En ambos catalizadores no se encontraron productos de hidrogenación (CHF y BCH). Lo que sugiere un efecto de la carga de molibdeno en la distribución de los productos.

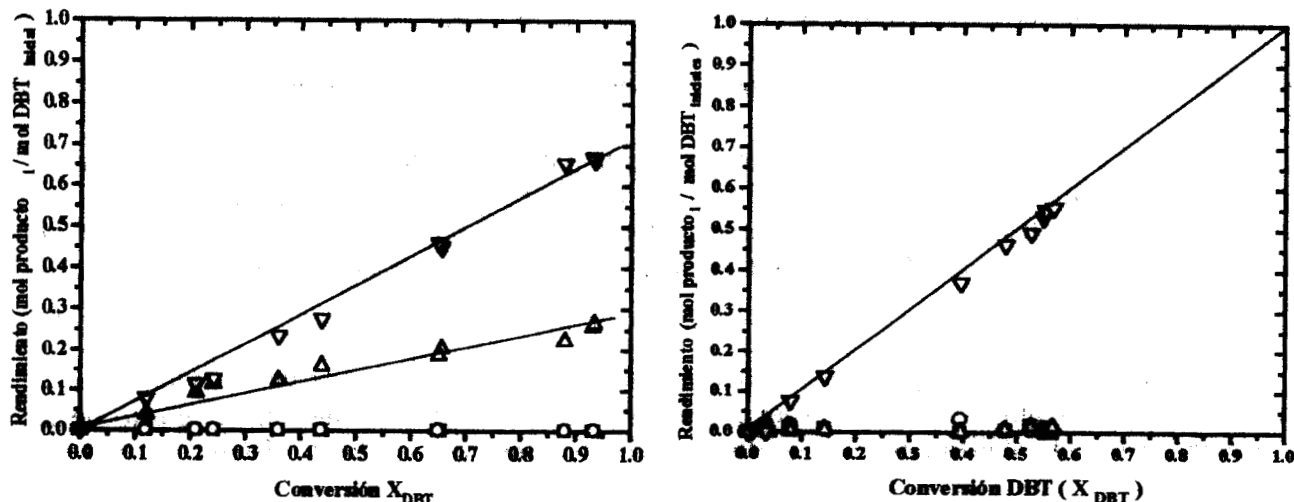


Figura 25.- Evolución del rendimiento en función de la conversión de DBT para a) 2.8 MoSx / AP Zr y b) 1.4 MoSx / AP Zr. BCH ($\square$), CHF ($\circ$), bifenil (Δ), rompimiento (∇).

La distribución de productos presentada por los catalizadores MoOx soportados en AP Zr es diferente de catalizadores similares soportados en γ -alúmina. Primeramente, mientras el catalizador 2.8 MoSx / AP Zr presenta como rendimiento mayoritario a los hidrocarburos ligeros, el catalizador 2.8 MoSx / γ -alúmina presenta como principal rendimiento al bifeníl. Además, esta diferencia aumenta a cargas de 1.4 átomos de metal, en donde el soportado en AP Zr presenta a los hidrocarburos ligeros como principal producto. Este comportamiento sugiere un efecto de la arcilla en la selectividad del sistema de sulfuro de molibdeno. Las conversiones en función del tiempo se muestran en el apéndice 3.

d) Efecto del níquel

El comportamiento del catalizador NiMoSx / AP Zr fue evaluado en la HDS de DBT, considerando una relación atómica Ni/(Ni+Mo) = 0.3, manteniendo las cargas totales de 2.8 y 1.4 átomos de metal (Mo+Ni) / nm² de soporte. De esta forma, las figuras 26 a y b muestran el desarrollo de los rendimientos con relación a la conversión de DBT para los catalizadores 2.8 NiMoSx y 1.4 NiMoSx soportados en AP Zr, respectivamente. En ambas figuras se aprecia una producción de bifeníl. Así, para el catalizador 2.8 NiMoSx se presenta un máximo a $X_{DBT} = 0.6$, mientras para el catalizador 1.4 NiMoSx no se logró definir. En el apéndice 3 se presentan las curvas respectivas de conversión de DBT en función del tiempo.

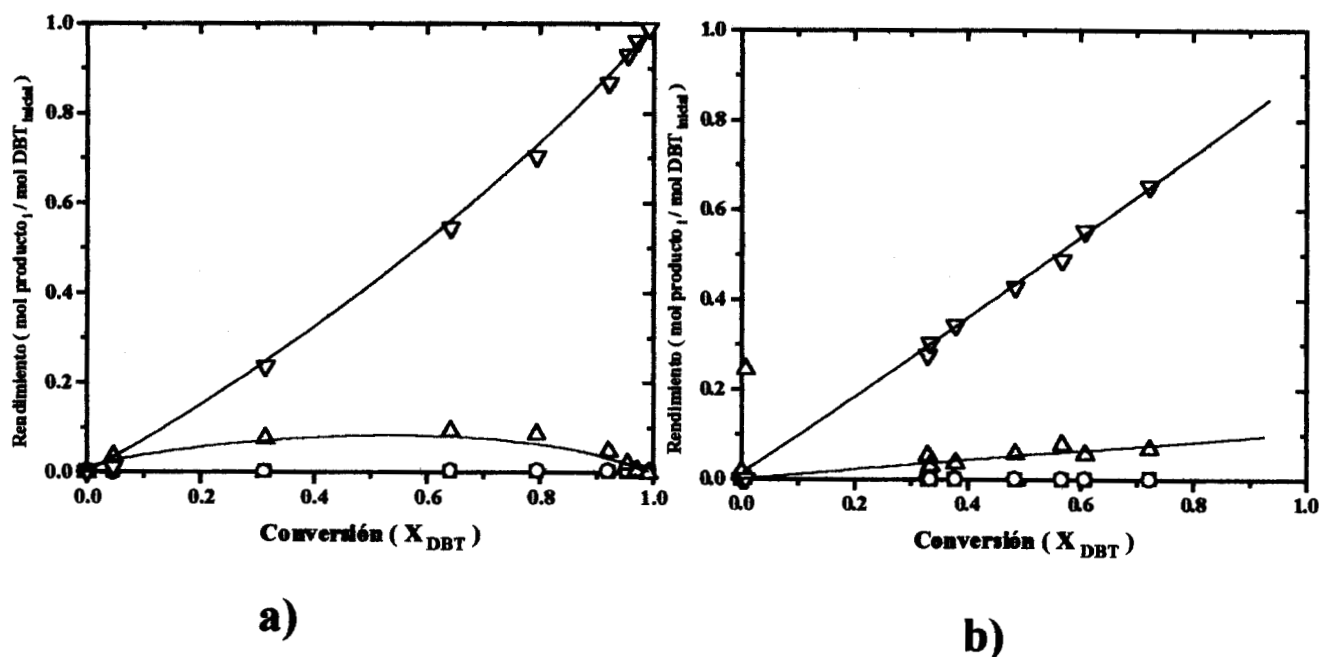


Figura 26.- Comportamiento de la hidrodesulfuración en función de la conversión de DBT para los catalizadores a) 2.8 átomos de NiMoSx / AP Zr y b) 1.4 átomos de NiMoSx / AP Zr. BCHP (□), CHF (○), bifényl (Δ), rompimiento (▽).

Por otro lado, a cargas de 2.8 átomos de metal se presenta una ligera disminución en el rendimiento de bifényl para el catalizador NiMoSx / AP Zr. Además, el catalizador 1.4 NiMoSx /

AP Zr presenta diferencias en la ausencia de bifenil con respecto del catalizador 1.4 MoSx/ AP Zr.

Finalmente, se destaca la influencia de la AP Zr en el sistema NiMoSx, ya que ésta induce diferencias en la distribución de productos, pues el rendimiento hacia compuestos de rompimiento es sensiblemente superior en el catalizador 2.8 átomos de NiMoSx / AP Zr que en el sistema NiMoSx / γ -alúmina.

e) Determinación de los productos de rompimiento

Para conocer con mayor detalle la composición de los productos de rompimiento, se analizó una muestra después de 540 min de reacción por espectrometría de masas. La tabla 12 presenta los compuestos detectados según la biblioteca de compuestos del equipo HP 5890 Series II PLUS GC/Mass. En esta tabla, la primera columna corresponde a la hidrodesulfuración de DBT con un catalizador 2.8 MoSx / AP Zr y en la segunda columna presenta el análisis de productos de un experimento en presencia únicamente del n-hexadecano y el mismo catalizador. En ambas columnas se encuentran compuestos de 6 a 16 átomos de carbono. En la columna del experimento de n-hexadecano, se identificaron en mayor proporción el n-heptano, 2-metil-heptano, 3-metil-octano y decano entre otros, aunque representan menos del 2 % mol, por lo que el rompimiento del n-hexadecano es mínimo. En cuanto a la primera columna, se identificaron compuestos diferentes a los encontrados para el solvente (columna 2) entre los cuales se encuentran bifenilo, BHC, CHF, además del ciclopentil-metil-ciclohexano, ciclohexano, 1,3 dimetil.ciclohexano, etc. Estos productos provendrían de la transformación del DBT.

Los hidrocarburos alquilados, parafinas y cíclicos encontrados, son típicos de reacciones de hidro-rompimiento e hidroalquilación, originados generalmente por mecanismos del tipo ión carbonio^[4]. Esta distribución de productos es similar a la reportada por Wada y col.^[45] en el hidrotratamiento de DBT con catalizador NiSx / Y-zeolita. Además, estos autores reportan gases C₃ y C₄ como producto de esta reacción. Por tanto, no se descarta que la transformación de DBT los produzca.

Compuesto	DBT + n-Hexadecano % área	n- Hexadecano % área
Ciclohexano	0.097	-----
Heptano	0.600	0.710
2 metil pentano	0.093	0.065
2-metil heptano	-----	0.206
1,3 dimetil ciclohexano	0.360	-----
Octano	0.078	0.059
2,5 dimetil heptano	0.093	0.069
2 metil octano	0.206	-----
3 metil octano	0.101	0.156
Nonano	0.069	0.042
2,4 dimetil hexano	-----	0.033
2,5 dimetiloctano	-----	0.028
2,6 dimetil octano	0.109	0.000
Decano	-----	0.079
2 metil nonano	0.161	-----
3 metil nonano	0.070	0.034
Decano	0.058	0.027
3,8 dimetil undecano	0.050	-----
5 etil, 2metil octano	0.022	-----
4,5 dimetil nonano	0.036	0.052
2 metil decano	0.142	0.093
3 metil decano	0.052	-----
Undecano	0.055	0.028
3 metil dodecano	0.000	0.043
Dodecano	0.029	0.061
3,8 dimetil octano	0.061	-----
2 metil undecano	0.087	-----
3,8 dimetil decano	0.050	0.020
Dodecano	0.071	0.033
Bifenil	0.018	-----
Ciclopentil metil ciclohexano	0.025	-----
Biciclohexil	0.029	-----
Ciclohexil benceno	0.086	-----
n-hexadecano	97.090	98.161

Tabla 12.- Resultados del análisis de espectroscopía de masas, de los productos de reacción: columna a) HDS de DBT; columna b) n-hexadecano, ambas en presencia de catalizador 2.8 MoSx / AP Zr.

f) Constantes de tasa de reacción

A partir de la evolución de la conversión de DBT como función del tiempo, se determinó la constante de la velocidad de reacción suponiendo una transformación de primer orden, con respecto del DBT obteniendo un coeficiente de correlación aceptable (entre 0.98 y 1.0), en acuerdo a lo descrito en la sección VI.5, los resultados se presentan en la tabla 13. En el apéndice

2 se discuten los efectos de la transferencia de masa, además de los efectos de la temperatura y presión sobre la constante de desaparición de DBT.

Catalizador	$k \times 10^{-46} \text{ L / s g catalizador}$
AP Zr sulfurada	30.9
1.4 MoSx / γ -alúmina	1.16
1.4 MoSx / AP Zr	22.1
2.8 MoSx / γ -alúmina	1.9
2.8 MoSx / AP Zr	6.2
2.8 NiMoSx / γ -alúmina (industrial)	45.0
1.4 NiMoSx / AP Zr	22.6
2.8 NiMoSx / AP Zr	65.0

Tabla 13.- Constantes de reacción para una cinética de primer orden para la desaparición de DBT.

En primer lugar, se observa que las constantes de los sistemas soportados en $\gamma \text{ Al}_2\text{O}_3$ presentan el orden decreciente 2.8 NiMo > 2.8 MoSx > 1.4 MoSx, como ya se ha reportado ampliamente en la literatura.

Por otro lado, resalta que la AP Zr sulfurada es activa en la desaparición de DBT, enseguida, la adición de 1.4 átomos de Mo / nm^2 a la AP Zr ocasiona que la constante disminuya 30 %. Así también, el cargar con 2.8 átomos MoSx / nm^2 lleva a una caída de 16 veces en la constante de desaparición de DBT.

Ahora, con lo que respecta a los catalizadores NiMoSx se observa primeramente que el catalizador 1.4 NiMoSx / AP Zr es 26 % menos activo que la AP Zr sulfurada. Sin embargo, la actividad aumenta 2.1 veces respecto a la AP Zr al aumentar la carga a 2.8 átomos de NiMoSx / AP Zr.

Por otra parte, se aprecia una similitud entre las actividades de los catalizadores 1.4 NiMoSx y MoSx soportados en AP Zr. Por lo que la presencia del níquel no se manifiesta a esta carga. También, se encontró que la constante del catalizador 2.8 NiMoSx / AP Zr es 3.6 veces mayor que la del catalizador 2.8 MoSx / AP Zr, lo que sugiere un efecto promotor del níquel a una carga de 2.8 átomos de metal. Además, el catalizador 2.8 NiMoSx / AP Zr sobresale de entre los catalizadores estudiados, debido a que posee la mayor constante de reacción, siendo 30 % más activo que el catalizador 2.8 NiMoSx / γ alúmina.

En lo que concierne a la comparación con los sistemas soportados en $\gamma \text{ Al}_2\text{O}_3$, en primer lugar el catalizador con carga de 1.4 MoSx / APZr se presenta 19 veces más activo que el soportado en $\gamma \text{ Al}_2\text{O}_3$. Asimismo, la constante del catalizador 2.8 MoSx / AP Zr es 3.2 veces mayor que su similar soportado en $\gamma \text{ Al}_2\text{O}_3$.

VII.7.1.1.- *Discusión de resultados de la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.*

Uno de los propósitos de este trabajo fue el análisis del efecto de la carga y del níquel en la AP Zr en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno. Por lo que primeramente se encontró que la AP Zr sulfurada es activa en hidrotratamiento de DBT (30 % menos activa que el catalizador industrial), para la que se obtuvo una distribución de productos dominada por el rendimiento de hidrocarburos ligeros.

En lo que concierne al efecto de la carga del sistema MoSx / AP Zr, se encontró un efecto diferente a sistemas similares soportados en γ -alúmina, ya que la constante de desaparición de DBT disminuye al cargar con 1.4 y 2.8 átomos de molibdeno. No obstante, se encontró que los catalizadores a cargas de 1.4 y 2.8 MoSx soportados en AP Zr presentaron constantes de reacción mayores que catalizadores similares soportados en γ Al₂O₃. Sin embargo, los catalizadores soportados en AP Zr convirtieron el DBT a hidrocarburos ligeros. De esta manera, se observó que los catalizadores 1.4 MoSx / AP Zr tienen el mismo comportamiento en la distribución de productos que la AP Zr sulfurada. Pero, al aumentar la carga a 2.8 MoSx, se hizo evidente la hidrodesulfuración con la producción de bifenil. Es probable, que el molibdeno se deposite sobre la AP Zr formando una capa, que impida el acceso a los sitios activos (principal responsable del rompimiento), como se ilustra en la figura 27.

Adicionalmente, esta fase metálica exhibiría sitios activos donde se podría llevar la hidrodesulfuración (hidrogenólisis C-S) y/o la hidrogenación de moléculas aromáticas. Lo anterior lo sugiere, la modificación en la distribución de productos al adicionar molibdeno, donde se constata una producción de bifenil y en algunos casos ciclohexilbenceno. Lo anterior sugiere que la AP Zr transforma al DBT en hidrocarburos ligeros mientras que el sulfuro de molibdeno conduce el DBT a bifenil, como se ha reportado en sistemas soportados en γ -Al₂O₃^[33,34].

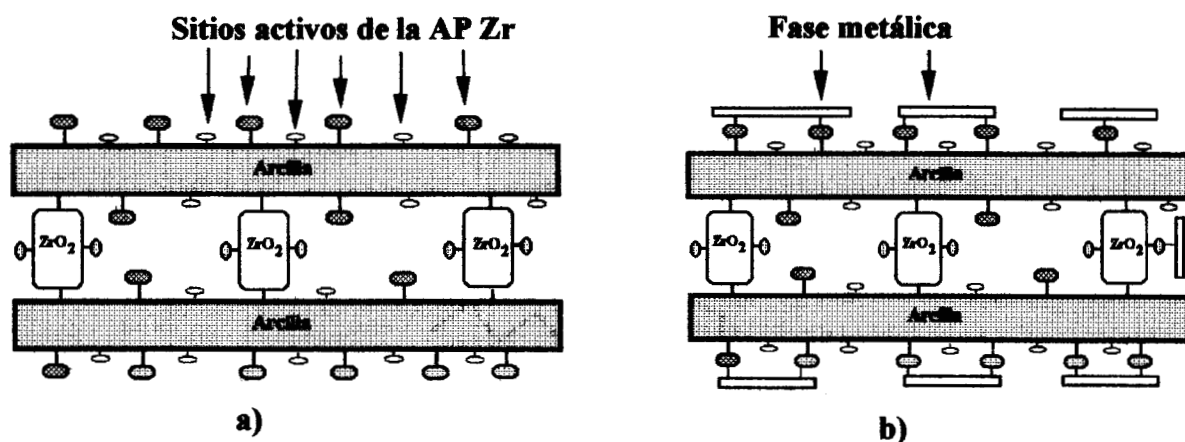


Figura 27.- Esquema de los supuestos sitios activos. a) para la montmorillonita pilareada con ZR azufrada, b) para la AP Zr impregnada con metal.

Ahora, en lo que respecta a los catalizadores NiMoSx / AP Zr, se encontró un efecto de sinergia gracias a la adición del níquel en los sistemas 1.4 y 2.8 MoSx / AP Zr, en donde, el catalizador 2.8 NiMoSx / AP Zr resultó ser el más activo de toda la serie. En cuanto a la

distribución de productos, el catalizador 2.8 NiMoSx / γ Al₂O₃ hidrodesulfuro principalmente, en cambio el catalizador NiMoSx / AP Zr transformo el DBT a productos de rompimiento. En este sentido, se encontró que el catalizador 2.8 NiMoSx / AP Zr presenta menor cantidad de bifenil que el catalizador 2.8 MoSx/AP Zr, lo que es atribuible al níquel. Por otro lado, no se encontraron diferencias significativas en la distribución de productos entre los catalizadores 1.4 MoSx y NiMoSx soportados en AP Zr.

En síntesis, los catalizadores soportados en AP Zr fueron más activos en la transformación de DBT que los catalizadores soportados en γ -alúmina. Los resultados de espectroscopia de masas, las constantes de reacción, y así también el mecanismo de hidro-rompimiento, sugieren a la acidez de los sistemas soportados en AP Zr serían los responsables de esta diferencia de actividad y de mecanismo de transformación. Dado que a menor carga de metal (mayor superficie expuesta de arcilla) existe mayor cantidad de productos de rompimiento, como se muestra en la figura 27.

En cuanto al mecanismo de la HDS de DBT en sistemas soportados en AP Zr se sugiere que ocurra, considerando lo propuesto por Hualla^[35] y la termodinámica del sistema (sección IV.5.1 tabla 7). Primeramente la hidrogenólisis del enlace C-S, para dar bifenil, este al quedar en la vecindad del catalizador se hidrogena para formar CHF, posteriormente BCH y finalmente se hidro-rompe para producir los hidrocarburos ligeros, como se muestra en la figura 28.

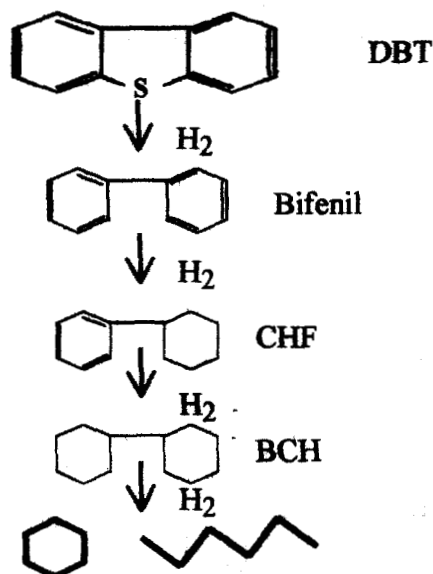


Figura 28.- Esquema transformación de DBT para catalizadores soportados en AP Zr.

En consecuencia, a fin de obtener información sobre este mecanismo se sugiere la reacción de hidrogenación de bifenil. En los sistemas MoSx y NiMoSx / AP Zr. Además, podría informar de las virtudes de los catalizadores soportados en AP Zr en la hidrogenación de aromáticos ligeros.

VII.7.2.- Hidrogenación de Bifenil.

a) Catalizador comercial

Como en el caso de la HDS de DBT, se inició la evaluación de la hidrogenación de bifenil con el catalizador industrial NiMoSx / γ -alúmina. De esta manera, la figura 29 presenta el comportamiento de los rendimientos como función de la conversión de bifenil. En esta, se observa una hidrogenación de bifenil para producir mayoritariamente CHF, que consecutivamente se transforma en pequeñas cantidades de BCH. No se encontró otro producto de la reacción. Estos resultados están en acuerdo con lo reportado por Stanislaus y col.^[46]

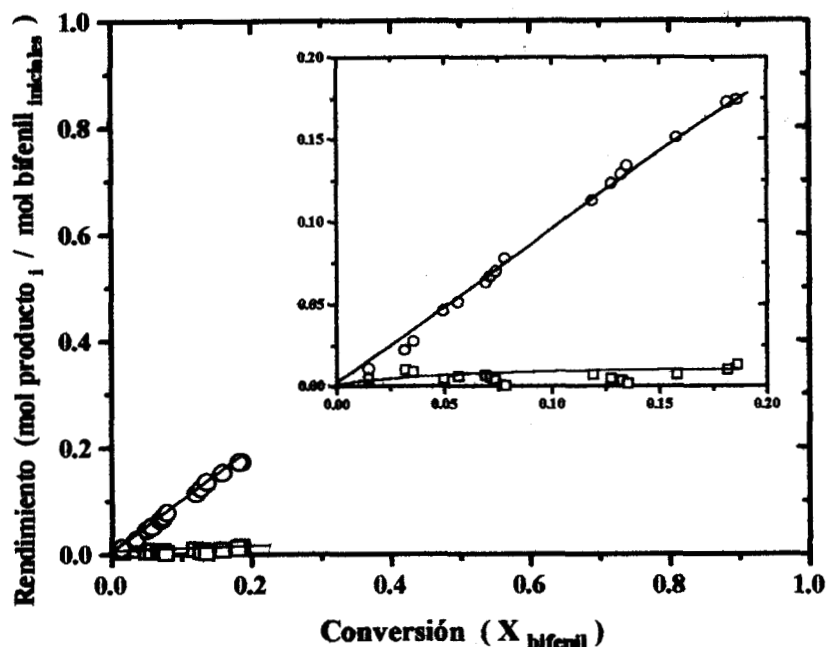


Figura 29.- Comportamiento de la transformación de bifenil en función de la conversión con catalizador 2.8 átomos de NiMoSx / γ -alúmina. BCH ($\square$), CHF ($\circ$).

b) Catalizadores preparados soportados en AP Zr

La figura 30 presenta el comportamiento de la hidrogenación de bifenil en presencia de catalizador 2.8 átomos de NiMoSx / AP Zr. En cuanto a la evolución de productos de reacción, se aprecia como principal rendimiento a los hidrocarburos ligeros, seguidos de CHF y una ligera transformación a BCH. Adicionalmente, se aprecia que el rendimiento a CHF tiene un máximo 0.6 de conversión. Por lo que, se sugiere que este catalizador posee propiedades de hidro-rompimiento y de hidrogenación.

Por otra parte, las figuras 29 y 30 muestran una diferencia en su distribución de productos. Es decir, mientras que para el catalizador industrial se aprecia una hidrogenación (CHF como producto), para el catalizador 2.8 NiMoSx / AP Zr se aprecia un hidro-rompimiento (hidrocarburos ligeros) como el rendimiento principal, a rangos de conversión similares.

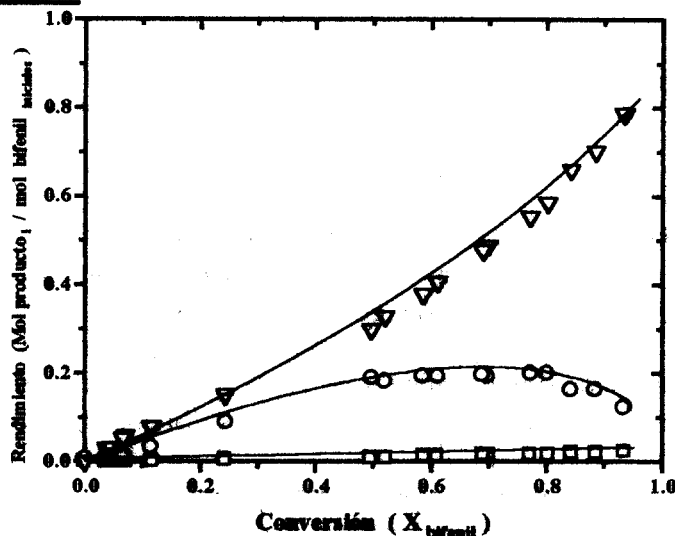


Figura 30.- Comportamiento de la transformación de bifetil en función de la conversión para el catalizador 2,8 átomos de NiMoSx / AP Zr. BCH ($\square$), CHF ($\circ$), hidrocarburos ligeros (∇).

La figura 31 presenta los rendimientos de la transformación de bifetil como función de la conversión para el catalizador 2.8 MoSx / AP Zr, en donde, se observa que el catalizador promueve esencialmente la formación de hidrocarburos ligeros, con una mínima cantidad de CHF. Este comportamiento es diferente al obtenido para el catalizador 2.8 NiMoSx / AP Zr. Así, la presencia de níquel disminuye la producción de hidrocarburos ligeros, tal como sucedió en la HDS de DBT.

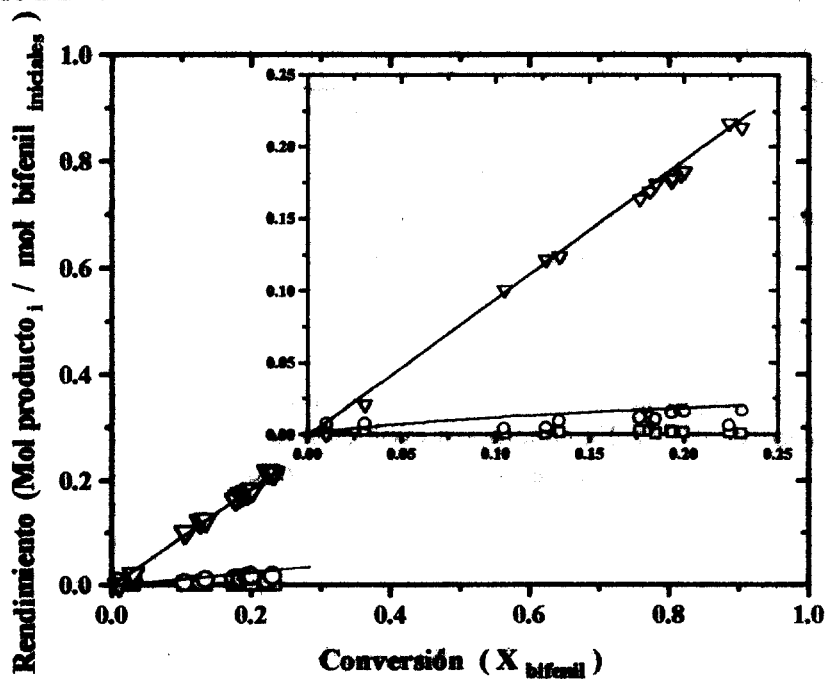


Figura 31.- Comportamiento de la transformación en función de la conversión de bifetil para el catalizador 2.8 átomos de MoSx / AP Zr. BCH ($\square$), CHF ($\circ$), rompimiento (∇).

c) Constantes de la velocidad de reacción

A partir de la conversión de bifenil en función del tiempo (mostrados en el apéndice 4), y una cinética propuesta de primer orden, se obtuvieron los valores de la constante de reacción para cada catalizador, como se presenta en la tabla 14. De esta tabla, se resalta que el catalizador 2.8 NiMoSx / AP Zr posee la mayor constante de reacción, 6.5 veces mayor que la del catalizador 2.8 MoSx / AP Zr. Esto sugiere un efecto de sinergia, es decir, el catalizador a la misma carga de 2.8 átomos de metal / AP Zr, es más activo por la presencia del níquel.

Por otro parte, se observa una diferencia de 23 veces entre las constantes de los catalizadores 2.8 NiMoSx / AP Zr y 2.8 NiMoSx / γ -alúmina. Por tal razón, se sugiere que los catalizadores soportados en AP Zr son más activos en la hidrogenación de bifenil que catalizadores similares soportados en γ -Al₂O₃, aunque con una gran producción de hidrocarburos ligeros.

Catalizador	k X10 ⁶ (L/ s g catalizador)
NiMo Industrial con CS ₂	1.80
2.8 átomos MoSx / AP Zr	6.4
2.8 átomos NiMoSx / AP Zr	42.0

Tabla 14.- Constantes de pseudo-primer orden para la hidrogenación de bifenil.

VII.7.2.1.- Discusión de los resultados de la hidrogenación de bifenil.

Con sustento en los resultados de la transformación de bifenil de la sección anterior, se sugiere que los catalizadores soportados sobre montmorillonita pilareada con circonio promueven principalmente la formación de hidrocarburos ligeros. Específicamente, el catalizador 2.8 MoSx / AP Zr, con el cual, no se encontraron productos de hidrogenación. Lo que no sucede con el catalizador 2.8 átomos de NiMoSx / AP Zr, que presenta en su distribución de productos al CHF, derivado de la hidrogenación de bifenil. Esto es atribuible al efecto de hidro-rompimiento de la AP Zr.

Adicionalmente, se encontró que los catalizadores 2.8 NiMoSx y MoSx soportados en AP Zr, son más activos que el catalizador industrial. En el sistema 2.8 NiMoSx/AP Zr se observó un efecto de sinergia asociado a la presencia del níquel. Ahora bien, se sugiere que el bifenil se hidrogena y se hidro-rompe para formar hidrocarburos ligeros, lo que sugiere que la HDS de DBT comienza con una hidrogenólisis del enlace C-S para producir bifenil. Consecutivamente, el bifenil al encontrarse en la vecindad de los sitios de hidrogenación y de hidro-rompimiento se transforma en CHF, BCH y en productos de rompimiento.

La actividad y la distribución de productos de la transformación de bifenil y DBT para los catalizadores soportados en AP Zr, probablemente se deban a la acidez del soporte. Por tal razón, es necesario analizar la acidez de los catalizadores. En las secciones posteriores estudiaremos el comportamiento de estos catalizadores en reacciones modelo para detectar acidez.

VII.7.3.- Evaluación cinética con 2-propanol.

La deshidratación/deshidrogenación (D/D) de 2-propanol se considera como una medida de la acidez total presente en el catalizador^[23]. Las zeolitas son materiales ácidos, generalmente caracterizados ampliamente por diferentes métodos. Además, se ha encontrado que el NiMoSx soportado en estas^[30], conduce a actividades en HDS de DBT superiores que los NiMoSx / γ -Al₂O₃, en especial la USY zeolita^[48,49]. Por consiguiente, se empleó una zeolita USY (Ultra estable) como referencia en la reacción de 2-propanol. La figura 32a muestra la evolución de los rendimientos y de la conversión (representada como $1-X_{2\text{-propanol}}$) como función de la temperatura para esta zeolita ($A_{\text{BET}} = 533 \text{ m}^2/\text{g}$). En la distribución de productos se presenta un rendimiento de propileno predominante durante el desarrollo de la reacción, aunque no se observan productos de deshidrogenación (acetona), se observan trazas de DIPE, el cual también es un producto de la deshidratación. Por otro lado, resultados similares en los rendimientos de productos fueron encontrados cuando la reacción se cataliza con AP Zr (figura 32b). Lo que sugiere la presencia de sitios ácidos en este soporte.

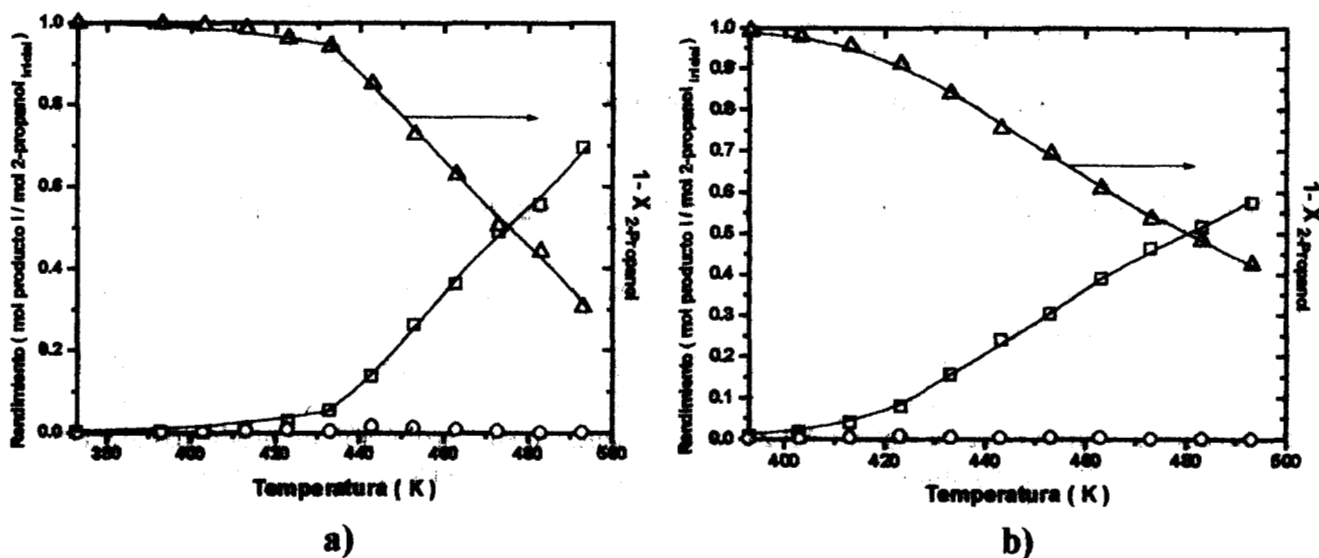


Figura 32.- Deshidrogenación/deshidratación de 2-Propanol catalizada con a) zeolita US-Y y b) con AP Zr. Propileno ($\square$), di-isopropil éter(DIPE) ($\circ$), 2-propanol (Δ).

La figura 33 a y b presenta el comportamiento de la D/D de 2-propanol en función de la temperatura con un catalizador 2.8 átomos de MoOx / AP Zr y con un catalizador 2.8 átomos de NiMoOx / AP Zr, respectivamente. Las figuras presentan similitud en la distribución de productos, de tal suerte, que el rendimiento principal es hacia propileno. En general, no se observa diferencia significativa de la distribución de productos con la temperatura entre los catalizadores 2.8 NiMoOx / AP Zr, 2.8 MoOx / AP Zr y la USY Zeolita.

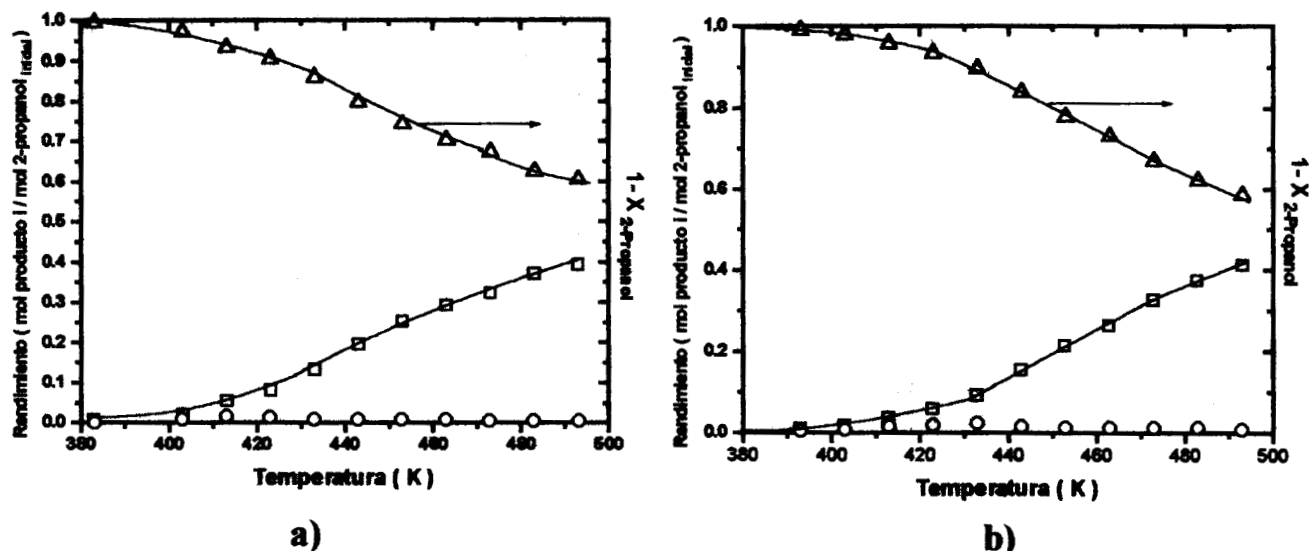


Figura 33.- D/D de 2-Propanol con catalizador a) MoOx / AP Zr y b) NiMoOx / AP Zr. Propileno (□), di-isopropil éter(DIPE) (○), 2-propanol (Δ).

La figura 34 a y b muestran la evolución de la reacción de 2-propanol con la temperatura para el catalizador 2.8 MoSx / AP Zr y el catalizador 2.8 NiMoSx/AP Zr, respectivamente. En donde, se observa un comportamiento en la distribución de productos análogo al observado con catalizadores similares, pero en fase óxido. Lo que sugiere que la sulfuración no cambia la tendencia de los rendimientos, manteniendo así un carácter ácido.

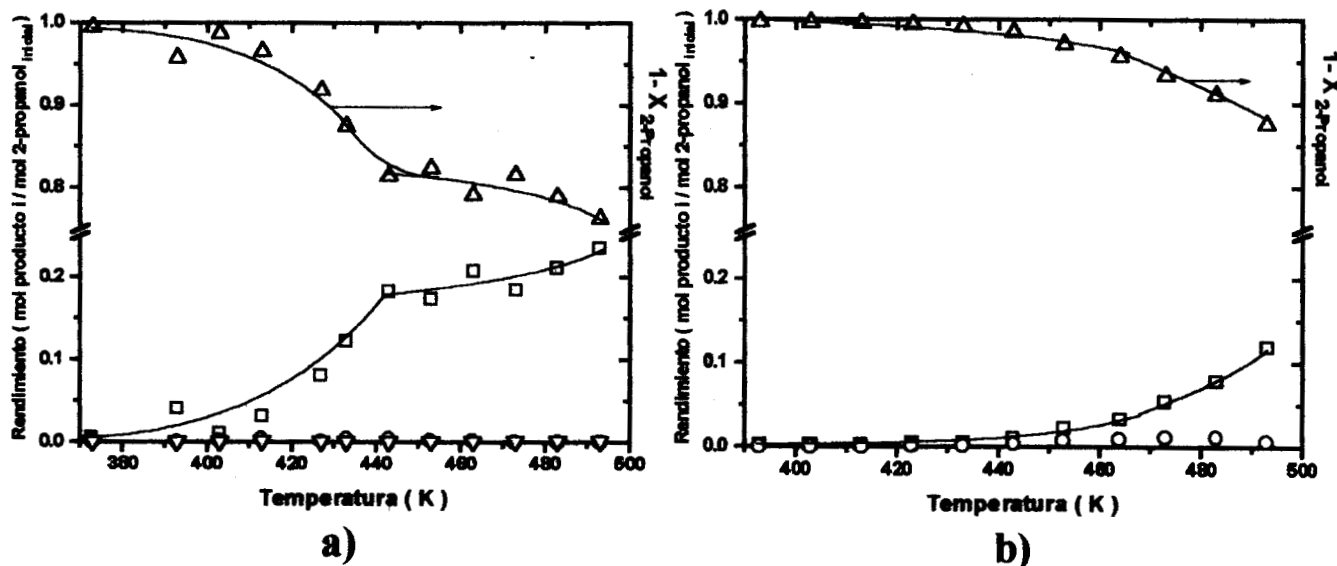


Figura 34.- D/D de 2-Propanol con catalizador a) MoSx / AP Zr y b) NiMoSx / AP Zr. Propileno (□), di-isopropil éter(DIPE) (○), 2-propanol (Δ).

A partir de los datos de la conversión de 2-propanol, se calcularon las constantes de velocidad de orden cero a 493 K. En el apéndice 6 se muestran las figuras de conversión versus temperatura correspondiente a cada catalizador. Los resultados se muestran en la tabla 15, en

donde, no se aprecia una diferencia notable entre las constantes de la USY zeolita y de la AP Zr. Enseguida, la constante de la AP Zr aumenta 18 % debido a la carga de MoOx a carga de 2.8 átomos de metal / nm² de soporte. Así también, la carga de 2.8 átomos de NiMoOx eleva la constante de la AP Zr 35 %. Por lo tanto, la fase metálica favorece la deshidratación del 2-propanol y, por tanto, acidez catalítica.

Por otro lado, los catalizadores 2.8 NiMoOx / AP Zr y MoOx / AP Zr disminuyen entre 4.5-4.8 veces su constante de reacción con la sulfuración, aunque ya se mencionó esta comparación no se valió.

Catalizador	Global E-07
USY Zeolita	6.3
AP Zr	5.9
2.8 átomos MoOx / AP Zr	7.2
2.8 átomos NiMoOx / AP Zr	9.2
2.8 átomos NiMoSx/AP Zr	1.9
2.8 átomos MoSx/AP Zr	1.6

Tabla 15.- Constantes cinéticas de orden cero de la deshidratación/deshidrogenación de 2-propanol (mol / s m² catalizador), 493 K.

La Ea de se calculó por medio de la ecuación de Arrhenius, los resultados se muestran en la tabla 16. En donde, se observa que las Ea se encuentran entre el rango de 30 - 18 Kcal / mol, estos resultados sugieren que la reacción se encuentra en régimen diferencial^[47].

Catalizador	Ea (Kcal/mol)
USY Zeolita	30.8
AP Zr	25.3
2.8 MoOx/AP Zr	24.3
2.8 NiMoOx/AP Zr	19.1
2.8 MoSx/AP Zr	17.6
2.8 NiMoSx/AP Zr	18.5

Tabla 16.- Energía de activación para la velocidad de desaparición de 2-propanol con los distintos catalizadores, se estandariza con respecto a la Ea de la zeolita.

VII.7.3.1.- Discusión de los resultados de la deshidratación/deshidrogenación de 2-propanol.

De acuerdo a los resultados de la D/D de 2-propanol, la AP Zr posee actividad catalítica similar a la zeolita USY y, por tanto, una acidez total equivalente. Narayanan^[25] sugiere la acidez derivada de los grupos OH en la superficie de la alúmina son los responsables de la D/D del 2-propanol, lo que sugiere la presencia de grupos OH en la arcilla pilareada.

Posteriormente, la impregnación con el MoOx y NiMoOx ocasionan un aumento en la constante de reacción, lo que sugiere la presencia de óxidos metálicos aumentan la acidez de la AP Zr.

Por otro lado, se encontró que la sulfuración disminuye la actividad de los catalizadores. Seguramente, se debe a que la reacción produce agua, y con esto, una desactivación del catalizador. Así también, la poca disposición de hidroxilos en la superficie^[25], los cuales probablemente son ocupados por azufre. Por lo tanto, la D/D de 2-propanol no es una reacción adecuada para la detección de acidez catalítica en catalizadores sulfurados.

En la literatura, Raimondo y col^[27] reportan que las AP Al favorecen la producción de acetona (deshidrogenación) a bajas temperaturas (623 K<) y la deshidratación a altas temperatura (673 K>), atribuyéndolo a la acidez del tipo Lewis. Esto está de acuerdo en lo encontrado para la AP Zr y catalizadores óxidos soportados en AP Zr. Adicionalmente se ha reportado que las AP Zr presentan acidez de tipo Lewis, determinada por adsorción de piridina^[21]. Por otro lado, en nuestro caso, la reacción de deshidratación/deshidrogenación de 2-propanol se realiza indistintamente en sitios Brönsted y Lewis por lo que se tiene una medida de la acidez total en la AP Zr. No obstante, los catalizadores oxidados al sulfurados, sufren un cambio en la acidez. En consecuencia, resulta necesario estimar el tipo de acidez de los catalizadores sulfuros. Por lo tanto, en la sección siguiente estudiaremos una reacción modelo que permita detectar específicamente sitios Brönsted.

VII.7.4.- Desproporción de isopropilbenceno.

La hidrodesulfuración de dibenzotiofeno y la hidrogenación de bifenil, sugieren la presencia de sitios Brønsted en los catalizadores sulfurados soportados en AP Zr, estos sitios promueven el mecanismo vía formación de carbocatión. En este camino, la reacción de 2-propanol mostró que los catalizadores óxidos poseen acidez, pero la sulfuración ocasiona un comportamiento distinto. Aquí, la desalquilación de cumeno se propone como una prueba estándar para examinar los catalizadores sulfuros. Adicionalmente, esta prueba suele ser específica para detectar acidez brønsted.

La figura 35 presenta la evolución de los productos y la conversión de la desalquilación de cumeno como función del tiempo para el catalizador 2.8 átomos de MoSx / AP Zr. En esta figura, se aprecia que no existe una caída importante en la conversión (representada como $1-X_{\text{DBT}}$), la que se estabiliza alrededor de 0.035. Lo que sugiere que el catalizador no sufre una desactivación importante. En lo que respecta a la evolución de productos, se aprecia que la desalquilación de cumeno produce benceno y propano, en ausencia de deshidrogenación de cumeno. El benceno y el propano guardan la misma proporción en el transcurso de la reacción.

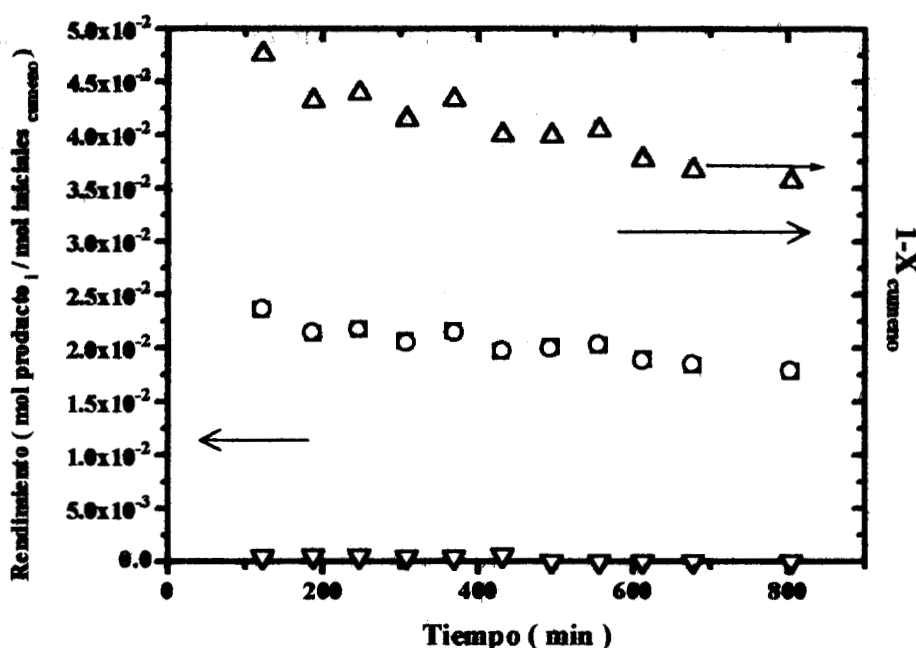


Figura 35.- Comportamiento de la desalquilación de cumeno en presencia de catalizador 2.8 átomos de MoSx / AP Zr. Cumeno (Δ), propano ($\square$), benceno ($\circ$), α -metil estireno (∇).

Por otro lado, la figura 36 presenta la evolución de la distribución de productos y la conversión en función del tiempo para el catalizador 2.8 NiMoSx / AP Zr. Ahí, la conversión de cumeno se mantiene alrededor de 0.023, después de 600 min de reacción. Por su parte, los rendimientos de propano y benceno se mantienen alrededor de 0.011. Además, no se presenta desactivación apreciable.

La comparación entre las figuras 38 y 39, permite decir que existe una similitud entre los productos de reacción y, por esa razón, la misma selectividad. Por lo que, el níquel no tiene un efecto sobre la selectividad, como ocurre en la reacción de HDS de DBT y hidrogenación de bifenil.

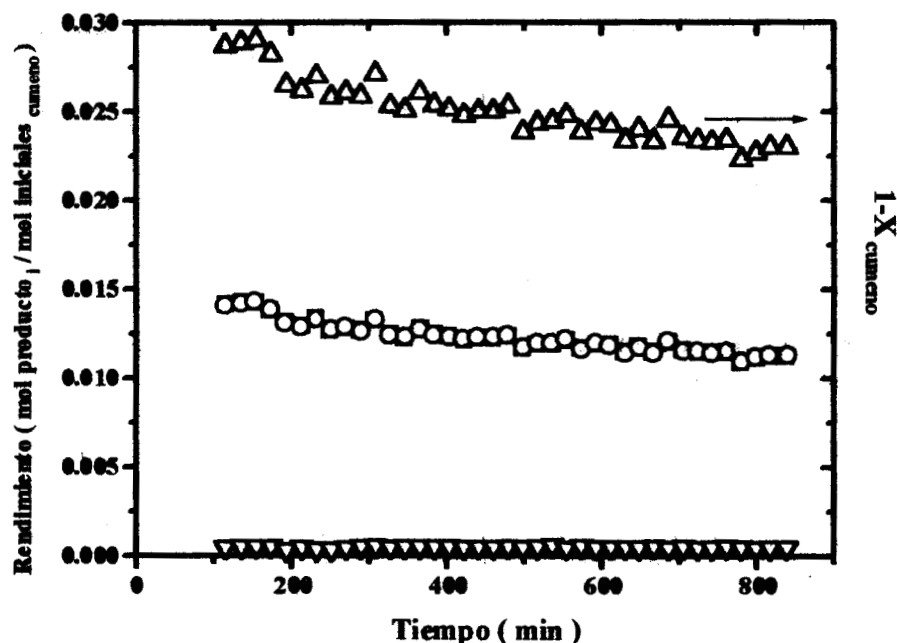


Figura 36.- Comportamiento de la desalquilación de cumeno en función del tiempo para el catalizador 2.8 átomos de NiMoSx / Ap Zr. Cumeno, (Δ), propano (□), benceno (○), α-metil estireno (∇).

La velocidad de reacción y la distribución de productos, se estimaron a distintas temperaturas. De tal forma, se encontró que la velocidad de desalquilación aumenta con la temperatura, respecto al catalizador 2.8 MoSx / AP Zr, como se aprecia en la tabla 17. Como es de esperar, el aumento de la temperatura favorece rompimiento del cumeno. Por otro lado, la deshidrogenación se presenta con cantidades mínimas α-metil estireno. No obstante, la cantidad no es representativa.

Temperatura (K) / rendimiento	573	598	623	648	673	673
						Con H ₂ S/H ₂
Cumeno	0.035	0.051	0.056	0.071	0.12	0.14
Propano	0.018	0.025	0.019	0.035	0.044	0.068
Benceno	0.018	0.026	0.036	0.035	0.058	0.068
α- metil estireno	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.003
-r _{cumeno} (mol / s m ²) X10 ⁻¹⁰	4.76	6.92	9.56	11.91	16.14	18.79

Tabla 17.- Resultados de la reacción de alquilación de cumeno en presencia de 2.8 átomos de MoSx / AP Zr, como función de la temperatura.

Después de estabilizar el catalizador a 673 K, se cambió el gas portador de H_2 por una corriente de H_2/H_2S al 10% en volumen, manteniendo el mismo caudal. A fin de estudiar el comportamiento del catalizador en presencia de una fuente de azufre. De tal manera, se encontró que la velocidad de desalquilación aumenta 16 %.

Temperatura(K) /rendimiento	573	598	623	648	673	673 con H_2S/H_2
Cumeno	0.023	0.036	0.050	0.064	0.087	0.092
Propano	0.011	0.017	0.024	0.031	0.042	0.045
Benceno	0.011	0.017	0.024	0.031	0.042	0.045
α metil estireno	0.000	0.000	0.001	0.002	0.004	0.002
$-r_{\text{Cumeno}} (\text{mol} / \text{s m}^2) \times 10^{-10}$	7.3	11.4	16.3	21.1	29.6	31.1

Tabla 18.- Comportamiento de la reacción de cumeno en presencia de 2.8 átomos de NiMoSx / AP Zr, como función de la temperatura

Por su parte, los resultados de la desalquilación de cumeno para el catalizador NiMoSx / AP Zr se presentan en la tabla 18. En donde, se observa una ligera cantidad α -metil estireno a 673 K. Además, la introducción de ácido sulfhídrico en la corriente aumenta la velocidad de reacción solo un 5 %. Lo que sugiere que los sitios sulfuro no se desactivan en el transcurso de la reacción.

En general, la velocidad de desaparición de cumeno aumenta 33 %, ($r_{\text{NiMoSx/AP Zr}} / r_{\text{MoSx/AP Zr}} = 1.33$), cuando se cambia el catalizador 2.8 MoSx / AP Zr por el 2.8 NiMoSx / AP Zr, tal como se presentó en la HDS de DBT y en hidrogenación de bifenil.

Por otro lado, se realizó la desalquilación de cumeno para el catalizador 2.8 átomos de NiMoSx / γ -alúmina. Los resultados se presentan en la tabla 19, donde se observa que este catalizador no produce desalquilación a temperaturas menores de 673 K. Además, se presenta un aumento en la velocidad de reacción en presencia de H_2S , lo que sugiere la presencia de sitios de desalquilación en este catalizador a 673 K. Adicionalmente, se utilizó el catalizador 2.8 MoSx / γ -alúmina en esta reacción, pero no se encontró actividad significativa, por lo que no se muestra.

Temperatura(K) / rendimiento	573	598	623	648	673	673 con H_2S/H_2
Propano	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0009	0.0014
Benceno	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0009	0.0014
α metil estireno	0.00	0.00	0.00	0.00	----	----
Cumeno	0.00	0.00	0.00	0.00	0.0018	0.0029
$-r_{\text{Cumeno}} (\text{mol} / \text{s m}^2) \times 10^{-14}$	----	----	----	----	5.4	7.1

Tabla 19.- Comportamiento de la reacción de cumeno en presencia de 2.8 átomos de NiMoSx / γ -alúmina, como función de temperatura.

La energía de activación se estimó a partir de las velocidades de reacción para una cinética de primer orden. De esta manera, en la tabla 20 se observa que la E_a del catalizador NiMoSx/AP Zr es mayor que la del catalizador 2.8 MoSx/ AP Zr. Estos valores se encuentran en el rango en donde los problemas difusionales no son significativos^[49].

Catalizador	Energía de activación Kcal/mol K
2.8 átomos de MoSx / AP Zr	20.25
2.8 átomos de NiMoSx / AP Zr	22.05

Tabla 20.- Energías de activación de los catalizadores soportados en AP Zr.

VII.7.4.1- Discusión de los resultados de la desproporción de isopropilbenceno.

Uno de los objetivos finales de este trabajo fue estudiar la acidez catalítica de los sistemas Mo y NiMo soportados en AP Zr, por lo que primeramente se encontró que los catalizadores MoSx y NiMoSx soportados en AP Zr producen desalquilación. Lo anterior sugiere que estos poseen acidez del tipo Brönsted. Esta acidez ocasiona, en este caso, el rompimiento de enlaces C-C, en particular enlaces carbono-fenil^[23].

Además, se encontró actividad superior del catalizador 2.8 NiMoSx/AP Zr respecto del 2.8 MoSx / AP Zr, lo que sugiere un efecto de sinergia como en las transformaciones de DBT, bifenil y 2-propanol.

En cuanto al catalizador industrial, se encontró una ligera desalquilación de cumeno, la cual, se debería a una cierta acidez Brönsted. En este sentido Topsøe^[33] reporta que los catalizadores NiMoSx y MoSx / γ -alúmina poseen principalmente acidez Lewis, pero evidencia la presencia de sitios brönsted. Estos serían los responsables de esta ligera desalquilación. La diferencia entre actividades de los catalizadores soportados en AP Zr y los soportados en γ -Al₂O₃, sugieren que la desalquilación se debe principalmente a la acidez de la AP Zr.

En la D/D de 2-propanol sugiere un carácter ácido total en los catalizadores óxidos soportados en AP Zr. Por otro lado, la desalquilación de cumeno sugiere una acidez Brönsted por parte de los catalizadores sulfuros en AP Zr. Este carácter es el supuesto responsable de los hidrocarburos ligeros obtenidos en la HDS de DBT y en la hidrogenación de bifenil.

VIII.- Conclusiones

El objetivo de este trabajo es concerniente al estudio del comportamiento de catalizadores soportados en montmorillonita pilareada con circonio en la hidrodesulfuración. Para este propósito se sintetizó una montmorillonita pilareada con circonio. La fisisorción de nitrógeno y el análisis térmico mostraron que la AP Zr posee estabilidad térmica y propiedades texturales en el rango de operación y regeneración de los catalizadores de HDS de DBT. Así también, los difractogramas de rayos X y las curvas de adsorción-desorción de nitrógeno de las AP Zr, muestran que la AP Zr presenta una estructura cristalina, la cual se favorece por el proceso de secado con centrifugación. Además, se sugiere que el pilar esta formado de dióxido de circonio con una estructura probablemente monoclinica. No obstante, haría falta realizar estudios más detallados (p. e. micro difracción de electrones) para corroborar la estructura del pilar. Posteriormente, se sintetizaron catalizadores soportados en AP Zr y se sulfuraron, de estos se encontró que poseen áreas superficiales y propiedades texturales propias para el uso en reacciones del hidrodesulfuración de DBT.

Con lo que concierne a la hidrodesulfuración de DBT, primeramente se encontró que la AP Zr sulfurada es activa en la hidrodesulfuración de DBT, con una producción mayoritaria de hidrocarburos ligeros. Además, se encontró a los sistemas MoSx portados en AP Zr con mayor actividad que los catalizadores similares soportados en γ -alúmina a cargas similares. No obstante, debido al aumento de la carga de MoSx en AP Zr el hidro-rompimiento disminuye produciendo pequeñas cantidades de bifenil. En caso contrario, los sistemas MoSx soportados en γ -alúmina producen principalmente bifenil. Por lo que, se sugiere un efecto directo de la AP Zr en la actividad y selectividad de los catalizadores.

Ahora, con lo que se refiere al sistema NiMoSx, se encontró primeramente un efecto de sinergia por parte del níquel, es decir, se observó un aumento en la actividad de los catalizadores MoSx / AP Zr debido a la presencia del níquel. Así también, se encontró que los catalizadores NiMoSx soportados en AP Zr son más activos que sistemas similares soportados en γ -Al₂O₃. Además, se observó que el sistema NiMoSx / AP Zr promueve el hidro-rompimiento, a diferencia de los MoSx / AP Zr, en donde existe mayor rendimiento de bifenil. En caso opuesto, en el sistema NiMoSx / γ -Al₂O₃ se favorece la producción de bifenil, sin transformación subsecuente en otros productos.

En lo que concierne a la hidrogenación de bifenil, se encontró mejor actividad por parte de los catalizadores soportados en AP Zr que sus similares soportados en γ -Al₂O₃. Aquí también se observa un fenómeno de sinergia por parte del níquel. Además, se observó que los soportados en AP Zr producen principalmente hidrocarburos ligeros (un comportamiento similar al observado en la transformación de DBT). Por lo tanto, se sugirió un mecanismo transformación del DBT para los catalizadores soportados en AP Zr. En este mecanismo, ocurre primeramente una hidrogenólisis del enlace C-S para producir bifenil, que consecutivamente se hidrogena y se hidro-rompe.

Adicionalmente, los productos de la transformación de DBT y de bifenil, evidencian la presencia de sitios ácidos en los catalizadores soportados en AP Zr. Así, en lo que le concierne a la D/D de 2-propanol, se encontró una actividad similar entre la AP Zr y la USY zeolita, y por lo tanto acidez. En esta reacción, se encontró que los catalizadores MoOx / AP Zr aumentan la constante de reacción de la AP Zr. Así también, se encontró que la adición de níquel aumenta la constante de reacción de los catalizadores MoOx/ AP Zr. Por lo que, la AP Zr posee una acidez total, esta aumenta con la adición de los óxidos de Mo y NiMo. Por último, se encontró que la actividad en los catalizadores sulfuros soportados en AP Zr era menor que los catalizadores óxidos, debido principalmente a que los catalizadores sulfuros no pueden operar en presencia de H₂O.

La desproporción de cumeno se encontró capaz de medir acidez Brönsted en catalizadores sulfuros. De esta manera, se encontró que el catalizador 2.8 NiMoSx / γ -alúmina posee una ligera actividad(673K) en la desalquilación de cumeno, la cual se debe en parte a una cierta acidez Brönsted. Por otro lado, se encontró que el catalizador 2.8 NiMoSx / AP Zr posee una mayor actividad en la desalquilación de cumeno. Además, se encontró que el catalizador NiMoSx/AP Zr era más activo en la que el sistema MoSx/AP Zr en la desalquilación de cumeno, por lo que el sistema NiMoSx/AP Zr posee mayor acidez Brönsted que el sistema MoSx. Esta reacción sugiere que la diferencia de actividad entre los sistemas soportados en AP Zr y γ -Al₂O₃, se debe a la acidez Brönsted originada por la AP Zr. Además, esta desalquilación, sugiere que la acidez Brönsted como la responsable de los hidrocarburos ligeros en la transformación de DBT, debido al rompimiento del enlace C-fenil.

En general, se encontró un soporte propio para los catalizadores de hidrotratamiento. Así también, un catalizador con propiedades de hidrodesulfuración, hidrogenación y de hidro-rompimiento, para cargas de destilados intermedios.

IX.- Nomenclatura

HDS	hidrodesulfuración
HID	hidrogenación
DRX	difracción de rayos X
ZrO ₂	circonia
AP	arcilla pilareada
DIPE	di-iso-propil éter
DBT	dibenzotiofeno
BCH	biciclohexil
CHF	ciclohexilfenil

X.- BIBLIOGRAFIA

- [1] Norma publicada, Diario Oficial de la Federación, 2 diciembre 1994.
- [2] C. E. Ramos-Galvan, G. S. Robles, A. Castillo M. y J. M. Dominguez, Appl. Catal. A: General 150 (1997) 37.
- [3] B. C. Gates, J. R. Katzer y G. C. A. Schuit, Chemistry of Catalytic Processes, Mc. Graw Hill, 1979.
- [4] C. N. Satterfield, Heterogeneous Catalysis In Industrial Practice, McGraw Hill, 2ª Ed. New York, 1991.
- [5] G. f. Froment, G. Depauw y V. Vanrysselbergue, Ind. Chem. Res. 33 (1994) 2975.
- [6] B. Delmon, Actas XIII Simp. Ib. Catálisis, Segovia (España) (1992).
- [7] F. Luck, Bull. Soc. Chim. Belg. 100 (11-12) European Sec. (1991).
- [8] F. Figueras, Catal. Rev. Sci. Eng., 30 (3) (1988) 457.
- [9] M. F. R. Brussin D. Catal. Rev. Sci. Eng. 37 (1) (1995) 1.
- [10] M. F. R. Brussin y M. T. Micarelli. XI Simp. Ib. Catálisis, Guanajuato (México) (1988) 775.
- [11] J. T. Klopogge y W. J. Welters, Appl. Catal. A: General. 97 (1993) 77.
- [12] M. F. Wilson y J. P. Charland, Simp. On Advances in Hydrotreating Catal. Washington D.C. (E.U.), (1994) 21.
- [13] J. G. Pacheco, J. A. De Los Reyes, S. A. Gomez y G. A. Fuentes, Avances en Ingeniería Química, 5 (2) (1995) 128.

- [14] J. A. Colín, Tesis maestría, Hidrotratamiento de compuestos aromáticos con catalizadores Ni-Mo-S soportados en arcillas pilareadas con cationes de Al y Zr, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, D.F. (México), 1997.
- [15] A. Guevara, J. A. Colín, y J. A. De Los Reyes, Simp. Estudiantes de posgrado Fernando Romo, Puebla (México), 1997
- [16] I. Shifter y J. M. Dominguez, Las Arcillas El Barro Noble, Fondo de cultura económica, Serie la ciencia desde México, 109 (México), 1992.
- [17] G. Gritzner y C. Puchner, J. Euro. Ceramic Soc. 13 (1994) 387.
- [18] D. Hamon, Tesis doctoral, Preparación por el método de sales fundidas de soportes a base circonia, Universidad Claude Bernard Lyon, Lyon, (Francia), 1991.
- [19] K. R. Saiprasad, H. Ramakrishna y G. M. Dhar, J. Catal. 133 (1992) 146.
- [20] K. Ohtsuka, Y. Hayashi y M. Suda, J. Chem. Mater. 12 (5) (1993) 1823.
- [21] E. M. Farfan-Torres, E. Sham y P. Grange, Catal. Today 15 (1992) 515.
- [22] R. Burch y C. I. Warburton, J. Catal. 97 (1986) 503.
- [23] K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono y H. Hattori, Stud. Surf. Sci. Catal. 51 (1989) 1.
- [24] H. Auer y Hofmann, Appl. Catal. A: General, 97 (1993) 23.
- [25] C. R. Narayanan, S. Srinivasan, A. K. Datye, R. Gorte y Biaglow, J. Catal. 138 (1992) 659.
- [26] M. A. Aramendía, V. Borau, C. Jimenez, J. M. Marinas, A. Porras y F. J. Urbano, J. Catal. 161 (1996) 829.
- [27] M. Raimondo, A. Stefanis, G. Perez y A. G. Tomlinson, Appl. Catal. A: General, 171 (1998) 85.
- [28] E. M. Farfan-Torres, E. Sham y P. Grange, Catal. Today, 15 (1992) 515.
- [29] G. Muralidhar, F. E. Massoth y J. Shabtai, J. Catal. 85 (1984) 44.
- [30] R. Swarnakar, K. B. Brandtand y R. A. Kidd, Appl. Catal. A: General, 142 (1996) 61.
- [31] F. E. Massoth, J. Catal. 36 (1975) 164.
- [32] P. Ratnasamy, A. V. Ramaswamy y S. Sivasanker, J. Catal. 61 (1980) 519.
- [33] N. Y. Topsøe, H. Topsøe y F. E. Massoth, J. Catal. 119 (1989) 252.

- [34] M. J. Girgis y B. C. Gates, *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (1991) 2021.
- [35] M. Hualla, N. K. Nag, A. V. Sapre, D. H. Broderick y B. C. Gates, *AIChE J.* 24 (6) (1978) 1015.
- [36] S. H. Pine, J. B. Hendrickson, D. J. Cram y G. S. Hammon, *Química Orgánica*, 4ª Ed. McGrawHill (México), 1998.
- [37] S. J. Gregg y K. S. Sing. "Adsorption, Surface Area and Porosity", Academic Press. 2ª Ed. London (England), 1969.
- [38] P. W. Atkins "Fisicoquímica", Addison-Wesley Iberoamerica, 3ª Ed. México, 1986.
- [39] Eaton, A. Clesceri. L. y A. Greenberg, *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 17th APHA AWWA & WPPCF, Washington, (1994) 33.
- [40] L. André, *Exploitation Des Isothermes D'adsorption et de Désorption D'azote pour L'étude de la texture des solides poreux*.
- [41] J. H. De Boer, *La estructura y propiedades de materiales porosos*, Butterworths, London, (1958)
- [42] J. P. Chen, M. C. Hausladen y R. T. Yang, *J. Catal.* 151 (1995) 135.
- [43] M. Sychev, V. H. J. San de Beer, A. Kodentsov, E. M. van Oers y R. A. van Santen, *J. Catal.* 168 (1997) 245.
- [44] M. Jouanne, E. P. Haro, J. F. Morhange, M. A. Kanehisa, G. A. Fuentes, E. Torres y E. H. Tellez, (1999) En impresión.
- [45] T. Wada, K. Kaneda, S. Murata y M. Nomura, *Catal. Today*, 31 (1996) 113.
- [46] A. Stanislaus y B. H. Cooper, *Catal. Rev. Sci. Eng.* (1994) 75.
- [47] J. J. Carberry. *Chemical and Catalytic Reaction Engineering*, MacGraw-Hill, USA, 1976.
- [48] T. Tatsumi, M. Taniguchi, S. yasuda, Y. Ishii, T. Murata y M. Hidai, *Appl. Catal. A: General*, 139 (1996) L5.
- [49] J. M. Smith, *Ingeniería de la Cinética Química*, CECSA, México, 1986.
- [50] R. C. Reid, J. M. Prauznitz y B. E. Poling, *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill, 4ª Ed. New York (E.U.), 1988.
- [51] V. L. Meille, E. Schulz, M. Lemaire, M. Vrinat. *Appl. Catal. A: General* 131 (1995) 143

Apéndice

1.- Preparación de la solución pilareante.

La relación para el intercambio(CEC) de Zr a arcilla es 2 mequivalentes de Zr por gramo de arcilla^[12].

CEC, fija la concentración máxima de cationes que se pueden introducir por intercambio iónico. Para 10 g de montmorillonita.

Masa molecular de Zr = 91.22 g/mol; valencia = 4; 1 equivalente = $91.22 / 4 = 22.805$ g de Zr₄.

2 mequivalentes = 0.4561 g de Zr₄

g de Zr = 4×0.4561 g = 1.8244 g de Zr.

ZrO₂Cl·H₂O (141261-S1 STREM CHEMICALS) contienen 26.6 % de Zr

g de ZrO₂Cl·H₂O (141261-S1 STREM CHEMICALS) = $1.8244\text{g} / 0.266 = 6.858$ g.

Volumen de solución: $(6.858\text{g} / 178.13\text{g/mol}) / 0.1 \text{ mol/L} = 0.388$ L

2.- Discusión del efecto de la transferencia de masa, la presión y la temperatura en la velocidad de desaparición de DBT; en el reactor Batch.

Los procesos de transferencia interna y externa de masa involucrados en la reacción podrían afectar la constante de reacción, por lo que analizaremos la transferencia de masa mediante modelos matemáticos sencillos.

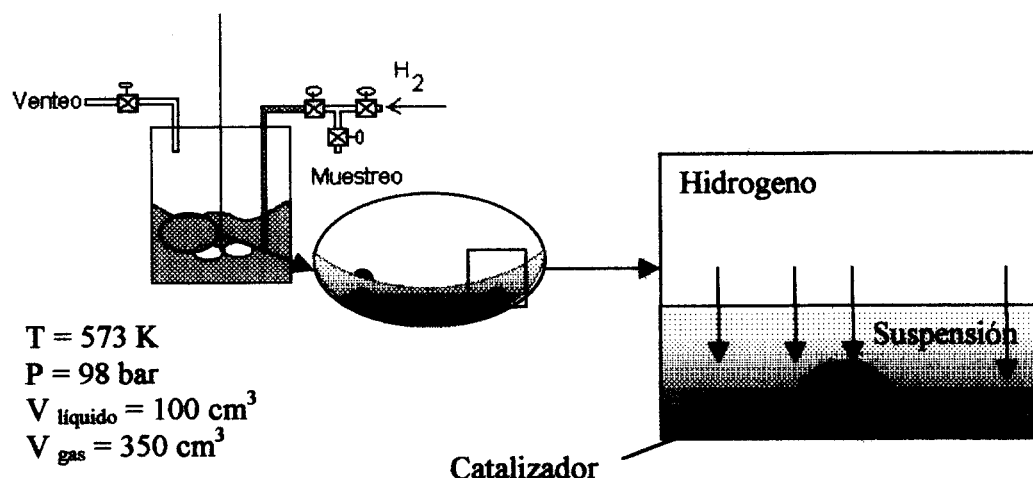


Figura 37.- Sistema del reactor batch por lotes, en este se considera una suspensión y partículas catalíticas esféricas.

La reacción se realiza en una suspensión, en la cual la temperatura es isotérmica (573 K) y la presión se mantiene a 95.14 atm. El sistema, como se muestra en la figura 10, presenta dos fases, gas y suspensión. Los procesos globales que gobiernan las velocidades de transferencia de masa del sistema se describen como^[49]:

Velocidad de transferencia desde el seno del gas a la interfase de la burbuja

$$r_v = k_g a_g (C_g - C_{ig}) \quad (17)$$

Velocidad de transferencia de la interfase de la burbuja al líquido global(suspensión)

$$r_v = k_L a_g (C_{ig} - C_L) \quad (18)$$

Transferencia del líquido global a la superficie catalítica

$$r_v = k_c a_g (C_L - C_{sg}) \quad (19)$$

Reacción en la superficie, suponemos una de primer orden

$$r_v = k_a C_s \quad (20)$$

de donde a_g es el área interfacial burbuja-líquido por unidad de volumen de líquido libre de burbujas. k_g , k_L y k_c son los coeficientes de transferencia de gas, líquido y superficie catalítica respectivamente.

La ley de Henry gobierna las concentraciones a la interfase.

$$C_{ig} = H C_{iL} \quad (21)$$

combinando 5, 6,7,8 y 9 llegamos a:

$$r_v = k_o a_g C_g \quad (22)$$

donde k_o se define como:

$$\frac{1}{k_o} = \frac{a_c}{a_g k_g} + \frac{a_c}{a_g} \frac{H}{k_L} + H \left(\frac{1}{k_c} + \frac{1}{k} \right) \quad (23)$$

En el sistema tenemos hidrogeno puro, por lo que, se considera a la resistencia del gas global a la interfase burbuja-líquido nula, por lo que 11 se simplifica a:

$$\frac{1}{k_o H} = \frac{a_c}{a_g k_g} + \frac{1}{k_c} + \frac{1}{k} \quad (24)$$

Los coeficientes de transferencia se estiman^[49], como:

$$k_L = 0.592 D_A^{1/2} (\sigma / \nu)^{1/4} \quad (25)$$

$$\sigma = \frac{N_p \rho_L N^3 d_i^3 \phi}{W} \quad (26)$$

donde

D_A = Difusividad molecular.

ν = viscosidad cinemática.

ρ_L = Densidad del líquido.

N = 1000 RPM, velocidad de flecha.

W = masa de líquido.

N_p = 2.82, numero de potencia.

d_i = 4 cm, diámetro interno de la flecha.

$$N_p = \frac{P}{\rho_L N^3 d_i^5} \quad (27)$$

P = energía proporcionada por la flecha

El coeficiente k_c se calcula como:

$$\zeta = \left(\frac{v^3}{\sigma} \right)^{1/4} \quad (28)$$

$$Re = \left(\frac{\alpha d_p^4}{v^3} \right)^{1/4}$$

donde

d_p = diámetro de partícula.
y figura 10-10 de smith ^[49].

Las propiedades^[50] fisicoquímicas del sistema a 98 bar y 573 K son:

$$D_{H_2-n-Hexadecano} = 1.9 \text{ E-}09 \text{ cm}^2/\text{s}.$$

$$D_{DBT-n-Hexadecano} = 8.97 \text{ E-}05 \text{ cm}^2/\text{s}.$$

$$\mu_{n-hexadecano} = 0.25 \text{ cpoise}.$$

$$\rho_L = 1.48 \text{ g/cm}^3.$$

$$d_{\text{reactor}} = 5.5 \text{ cm}.$$

$$d_{\text{propela}} = 4 \text{ cm}.$$

$$\rho_{\text{partícula catalítica}} = 4.3 \text{ E-}04 \text{ g/cm}^3.$$

$$a_c = 3132 \text{ cm}^{-1}.$$

$$a_g = 0.24 \text{ cm}^{-1}.$$

$$0.0066 > d_p > .0053 \text{ mm}.$$

Sustituyendo estas propiedades en 13 y 16, tenemos:

$$k_{L H_2} = 0.52 \text{ cm/s}.$$

$$k_{L DBT} = 0.35 \text{ cm/s}.$$

$$k_{CH_2} = 0.1603 \text{ cm/s}.$$

$$k_{CDBT} = 0.097 \text{ cm/s}.$$

$$k = 6 \text{ E-}06 \text{ cm/s constante de pseudo primer orden, para la reacción DBT en NiMo/AP Zr}.$$

Sustituyendo estos valores para cada reactivo en la ecuación 12, tenemos:

Para hidrogeno-n-hexadecano:

$$k_{L H_2} = 13.28 \% \text{ de resistencia total}$$

$$k_{CH_2} = 0.00\% \text{ de resistencia total}$$

$$k_{\text{superficial}} = 86.72 \% \text{ de resistencia total}$$

Estos resultados sugieren a la resistencia externa de H_2 como un efecto no representativo en la constante de reacción.

Para dibenzotiofeno-n-hexadecano.

$k_{LDBT} = 0.22\%$ de la resistencia total

$k_{CDBT} = 0.00\%$ de la resistencia total

$k_{superficie} = 99.78\%$ de la resistencia total

Estos resultados también, sugieren a la transferencia externa de DBT como un efecto no representativo, en consecuencia es de pensarse que los problemas de transferencia externa de masa no representan cambios importantes en la constante de reacción.

Transporte interno

Por la dificultad de la geometría del catalizador, se consideran con una morfología esférica. La ecuación de continuidad^[49] de masa, resulta:

$$\frac{d^2C}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC}{dr} - \frac{k\rho_p C}{D_e} = 0 \quad (29)$$

se observa que esta ecuación solo representa el transporte en la dirección radial, en estado pseudo-estacionario y es valida con las condiciones de frontera siguientes:

$$\frac{dC}{dr} = 0, \quad r = 0$$

$$C = C_s \quad \text{a} \quad r = r_s$$

la solución matemática de esta ecuación, resulta:

$$\frac{C}{C_s} = \frac{r_s}{r} \frac{\sinh(3\phi_s r/r_s)}{\sinh(3\phi_s)}$$

$$\phi_s = \frac{r_s}{r} \sqrt{\frac{k\rho_p}{D_e}} \quad (30)$$

$$\eta = \frac{1}{\phi_s} \left(\frac{1}{\tanh(3\phi_s)} - \frac{1}{3\phi_s} \right)$$

Sustituyendo las propiedades tenemos:

$$\phi_s = 0.0347$$

$$\eta = 0.97.$$

Estos resultados sugieren que la velocidad de reacción controla el proceso global sobre la reacción.

Concluimos que los procesos de transferencia de masa interna y externa, no repercuten a la velocidad de reacción, la cual se calcula a partir de las primeras mediciones de reacción.

Efecto de la presión

Las condiciones de operación que corresponden a las propuestas por Hualla y col^[35], minimizan los problemas de difusión y los problemas de equilibrio termodinámico de las fases. Pero, existen inconvenientes, p. e. no se tiene certeza del comienzo de la reacción, no se cuenta con equipo para mantener esta presión, en el transcurso debido a los muestreos se pierde hasta 6 atm, sin poder recuperarse. Por otro lado, Meille y col^[51] proponen cargar el reactor con 1 g de DBT y 1 g de catalizador en 150 ml de dodecano, llevar a 573 K y posteriormente alimentar el H₂ para mantenerlo a una presión constante de 46 atm y comenzar la agitación (tiempo cero). Las ventajas de trabajar a presiones bajas (46 atm), como eliminar la incertidumbre del tiempo cero, las condiciones de operación son propicias para el equipo disponible, se eliminan los problemas de muestreo, además, estas condiciones de operación son las más parecidas a los procesos industriales.

Por lo que, en este laboratorio se realizó la transformación de DBT según las condiciones de operación de Meille, pero con 0.37 % mol de DBT en n-hexadecano. De tal forma, en la tabla 21 se observa que la constante de desaparición disminuye 1.5 veces (de 4.6 a 2.59 X10⁻⁵ L/ s g). Lo que sugiere la existencia de probables problemas de transferencia de masa. Adicionalmente, no se encontraron cambios significativos en la constante a velocidades de agitación mayores de 500 RPM.

Para tener una idea de la magnitud de la energía de activación (E_a), aunque es inexacto, se realizó la transformación de DBT a 523 K y manteniendo las condiciones de operación. La constante desaparición disminuye de 4.59 X10⁻⁵ a 6.53X10⁻⁶ L/s g catalizador, se observa una disminución de casi 7 veces, como era de esperarse la temperatura tiene más peso en la constante cinética que la presión de H₂. La E_a (Arrhenius), es 24 317.20 J/mol K (2924.85 cal/mol K), lo que sugiere que la reacción controla la constante y no la difusión.

Los efectos de temperatura y presión hacia la constante de desaparición son considerables. Sin embargo, al aumentar la presión los procesos de transferencia disminuyen, pero los problemas operacionales aumentan. Adicionalmente, Huolla^[35] reporta que la constante no presenta cambios significativos con tamaños de partícula de catalizador entre 125 a 250 µm.

Condiciones	k X 10 ⁻⁶ L / s g catalizador
T= 523 K P= 92-95 atm	6.53
T= 573 K P= 46-47 atm	25.9
T= 573 K P= 92-95 atm	45.6

Tabla 21.- Constantes de reacción de desaparición de DBT a distintas condiciones para el catalizador 2.8 NiMoSx / γ-Al₂O₃.

3.- Distribución de tamaño de poro.

La tabla 22 muestra los cálculos de la distribución de tamaño de poro para la AP Zr 5, siguiendo el mismo procedimiento para todas las muestras.

Las ecuaciones son:

$$\Delta V_p = \Delta V_k \left(\frac{r_{pm}}{r_{km}} \right)^2 \text{ es el volumen actual del poro} \quad (31)$$

$$\Delta S_p = 2 \left[\frac{\Delta V_p}{r_{pm}} \right] \text{ es el incremento de área superficial} \quad (32)$$

$\Delta V_f = 0.064 \cdot \Delta t \cdot \Sigma(\Delta S_p)$ es la disminución del espesor de la película durante la desorción;

$$\Delta V_k = \Delta V - \Delta V_f$$

El cálculo de ΔV_f necesita un valor conocido de ΔS_p , por lo que, en la tabla 20 se comienza con cero, el cual correspondería al llenado completo de poros, i.e, $P/P_0=1$.

El volumen de mesoporo se estimó del volumen líquido de los mesoporos, este se obtiene por la suma de la columna ΔV_p para P/P_0 0.95 hasta 0.34, de la tabla 20.

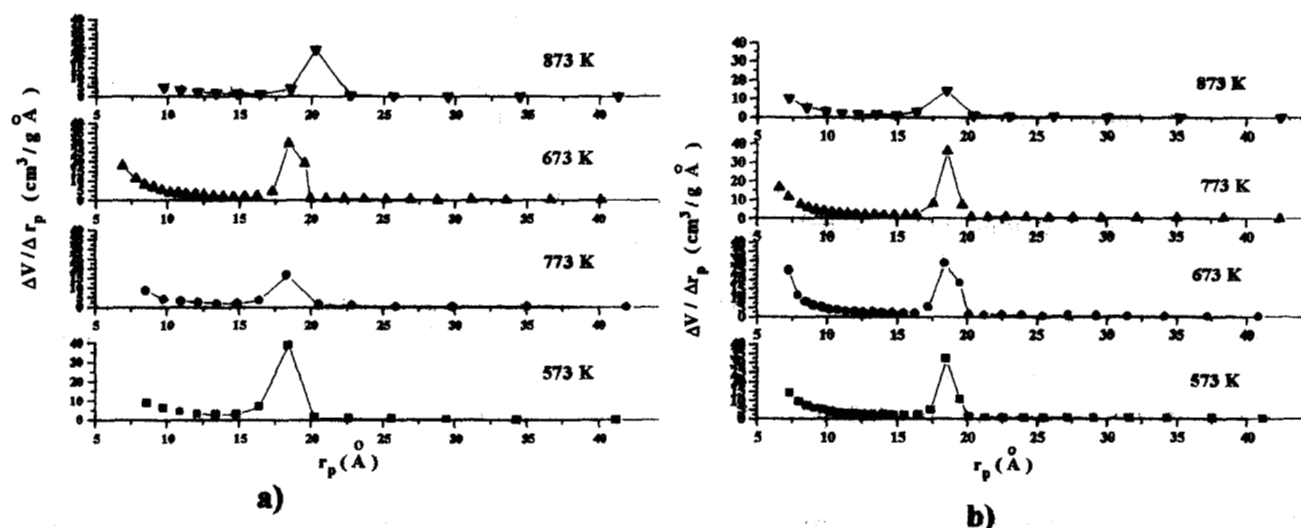
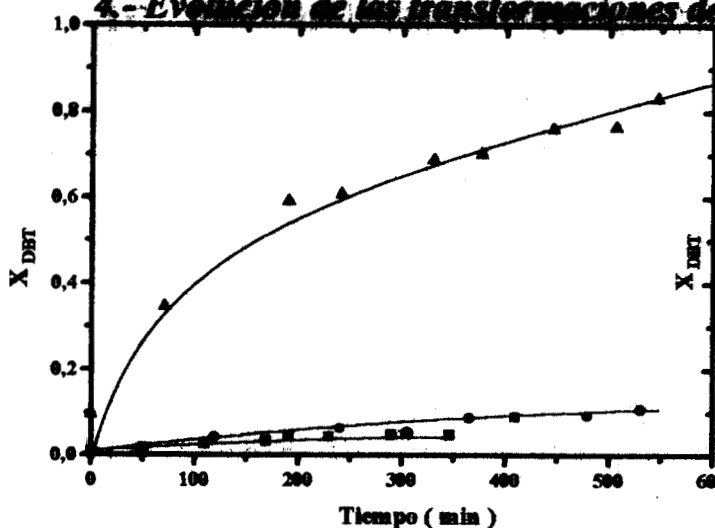


Figura 38.- Distribución de tamaño de mesoporo, a) AP Zr calcinada sin flujo de aire, b) calcinada con flujo de aire.

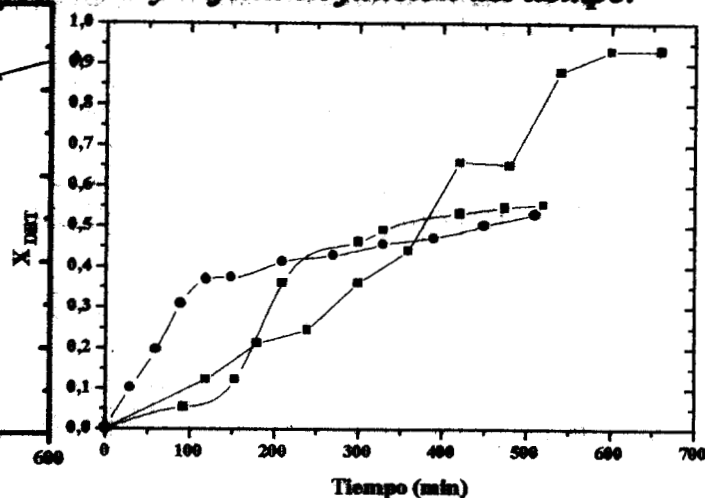
P/Po n	V [*] (cm ³ /g)	r _k (Å)	t (Å)	r _p (Å)	r _{km} (Å)	r _{pm} (Å)	Δt (Å)	ΔV (cm ³ /g)	ΔV _f (cm ³ /g)	ΔV _k (cm ³ /g)	ΔV _p (cm ³ /g)	ΔS _p (m ² /g)	ΣS _p (m ² /g)	Δr _p (Å)	ΔV _p /Δr _p (cm ³ /gÅ)
0.99	173.54	1357.0	31.25	1388.3											
0.95	163.67	175.05	15.79	190.84	766.05	789.57	15.46	9.86	0.00	9.86	10.48	0.10	0.10	1197	0.009
0.89	159.76	82.60	12.29	94.89	128.83	142.87	3.50	3.91	0.02	3.89	4.78	0.07	0.17	95.95	0.050
0.85	157.33	57.82	10.91	68.73	70.21	81.81	1.38	2.43	0.01	2.42	3.28	0.08	0.25	26.16	0.125
0.80	155.03	42.25	9.83	52.08	50.03	60.40	1.08	2.29	0.02	2.28	3.32	0.11	0.36	16.66	0.199
0.75	153.14	32.38	9.00	41.38	37.31	46.73	0.83	1.90	0.02	1.88	2.94	0.13	0.48	10.70	0.275
0.72	152.32	29.02	8.67	37.69	30.70	39.54	0.32	0.82	0.01	0.81	1.35	0.07	0.55	3.69	0.365
0.69	151.49	26.10	8.37	34.47	27.56	36.08	0.30	0.83	0.01	0.82	1.40	0.08	0.63	3.22	0.435
0.67	150.77	23.37	8.07	31.44	24.73	32.95	0.30	0.72	0.01	0.71	1.26	0.08	0.71	3.03	0.415
0.64	150.04	21.59	7.86	29.44	22.48	30.44	0.21	0.72	0.01	0.71	1.31	0.09	0.79	1.99	0.656
0.62	149.35	19.61	7.61	27.22	20.60	28.33	0.25	0.69	0.01	0.68	1.29	0.09	0.88	2.22	0.579
0.59	148.66	18.18	7.42	25.61	18.90	26.41	0.19	0.69	0.01	0.68	1.33	0.10	0.98	1.61	0.824
0.57	148.02	16.70	7.21	23.91	17.44	24.76	0.21	0.64	0.01	0.62	1.26	0.10	1.08	1.69	0.743
0.54	147.38	15.52	7.04	22.56	16.11	23.23	0.17	0.64	0.01	0.63	1.31	0.11	1.20	1.35	0.967
0.49	146.05	13.44	6.71	20.15	14.48	21.35	0.33	1.33	0.03	1.30	2.83	0.27	1.46	2.41	1.178
0.45	126.53	11.97	6.46	18.43	12.71	19.29	0.25	19.52	0.02	19.49	44.93	4.66	6.12	1.72	26.084
0.42	123.97	11.03	6.28	17.32	11.50	17.87	0.17	2.56	0.07	2.49	6.02	0.67	6.79	1.11	5.416
0.39	121.41	10.18	6.12	16.30	10.61	16.81	0.17	2.56	0.07	2.49	6.24	0.74	7.54	1.02	6.112
0.34	119.55	8.93	5.86	14.79	9.56	15.54	0.26	1.86	0.13	1.74	4.60	0.59	8.13	1.51	3.053
0.29	117.72	7.77	5.59	13.35	8.35	14.07	0.27	1.83	0.14	1.69	4.81	0.68	8.81	1.43	3.354
0.24	115.97	6.74	5.33	12.07	7.25	12.71	0.26	1.75	0.15	1.60	4.93	0.78	9.59	1.29	3.835
0.19	114.06	5.81	5.07	10.89	6.28	11.48	0.26	1.91	0.16	1.75	5.86	1.02	10.61	1.18	4.956
0.14	111.84	4.92	4.80	9.72	5.37	10.30	0.27	2.22	0.19	2.03	7.49	1.45	12.06	1.17	6.405
0.10	108.90	4.10	4.52	8.61	4.51	9.17	0.28	2.95	0.22	2.73	11.27	2.46	14.52	1.11	10.192
0.04	102.36	3.06	4.10	7.15	3.58	7.88	0.42	6.53							

Tabla 22.- Hoja de calculo para la distribución de tamaño de poro de la AP Zr; de los datos de desorción. (*), condiciones estandar de presión y temperatura.

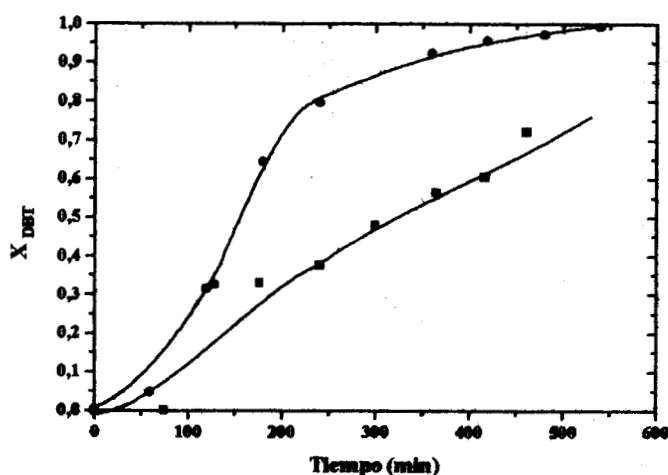
4.- Evolución de las transformaciones de DBT y Bifenil en función del tiempo.



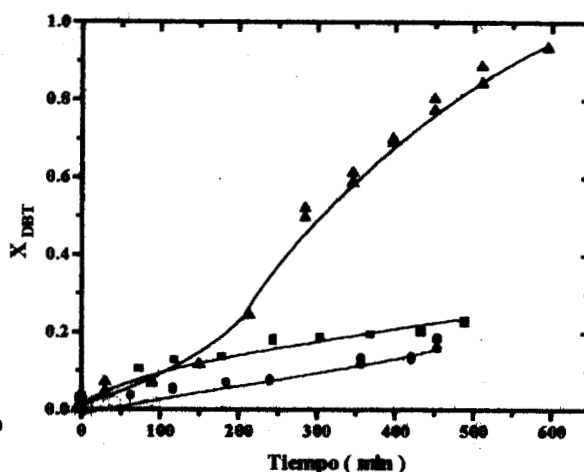
Evolución de la transformación de DBT en función del tiempo para los sistemas a) 1.4 MoSx (■), b) 2.8 MoSx (●), c) 2.8 NiMoSx (▲), soportados en γ Al₂O₃



Evolución de la transformación de DBT en función del tiempo para los sistemas a) 1.4 MoSx (■) y b) 2.8 MoSx (●) soportados en AP Zr, c) AP Zr sulfurada (▲).



Evolución de la transformación de DBT en función del tiempo para los sistemas a) 1.4 NiMoSx (■), b) 2.8 NiMoSx (●), soportados en AP Zr.



Evolución de la transformación de bifenil en función del tiempo para los sistemas a) 1.4 NiMoSx/ AP Zr (■), b) 2.8 NiMoSx/ AP Zr (●), c) 2.8 NiMoSx/ γ Al₂O₃ (▲).

5.- Comportamiento de la transformación de DBT y/o bifenil para el catalizador CoMoSx/ γ Al₂O₃.

Tiempo (min)	CHF	Bifenil	DBT
0	0.000	0.317	0.317
60	0.117	0.356	0.074
90	0.085	0.470	0.323
129	0.111	0.590	0.580
120	0.137	0.685	0.750
182	0.164	0.767	0.819
213	0.218	0.903	0.949
243	0.200	0.903	0.890
301	0.222	0.784	0.970
361	0.261	0.866	0.968
421	0.246	0.708	0.988

Tabla 23.- Comportamiento de la transformación de DBT para el catalizador 2.8 CoMoSx/ γ -alúmina; masa de catalizador 0.2904 g; masa de DBT 0.2386g.

Tiempo (min)	R _{BCH}	CHF	Bifenil
0	0.000	0.017	0.017
32	0.003	0.048	0.051
58	0.001	0.058	0.059
90	0.004	0.075	0.079
116	0.005	0.086	0.091
176	0.007	0.132	0.138
214	0.022	0.154	0.176
244	0.006	0.175	0.180
274	0.008	0.191	0.199
302	0.000	0.193	0.193
367	0.000	0.194	0.194
427	0.000	0.246	0.246

Tabla 24.- Comportamiento de la transformación de Bifenil para el catalizador 2.8 CoMoSx / γ -alúmina; masa catalizador 0.2735 g; masa de bifenil 0.2345 g.

Tiempo (min)	CHF	CHF	Bifenil	DBT
0	0.043	0.081	0.555	0.000
30	0.042	0.072	0.581	0.039
65	0.043	0.084	0.646	0.296
105	0.042	0.104	0.661	0.397
136	0.043	0.124	0.695	0.568
166	0.038	0.119	0.753	0.687
199	0.048	0.133	0.724	0.739
225	0.041	0.145	0.757	0.813
285	0.044	0.163	0.750	0.855
352	0.048	0.177	0.721	0.852
409	0.042	0.220	0.696	0.867
498	0.044	0.259	0.654	0.867

Tabla 25.- Comportamiento de la transformación de DBT más Bifenil para el catalizador 2.8 CoMoSx / γ -alúmina; masa catalizador 0.2650 g; masa de bifenil 0.2323 g; masa de DBT 0.2340 g.

Reactivo	k primer orden X10 ⁻⁶ (L/s g catalizador)
DBT	70.6
Bifenil	4.45
DBT/Bifenil	51.4 / 2.3

Tabla 26.- Constantes de velocidad de desaparición de primer orden, para el catalizador CoMoSx / γ Al₂O₃.

Este catalizador fue proporcionado por el Instituto Mexicano del Petróleo.
IMP-DSD-14.
Refinería de Tula Hdgo. México.
Unidad de destilados intermedios.

6.- Figuras para el calculo de la Ea de las reacciones de 2-propanol.

