



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

**ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS
EXTRACTIVAS**

**HIDRODENITROGENACIÓN DE CARBAZOL EN PRESENCIA DE
CATALIZADORES NiO/AL₂O₃-TiO₂ PREPARADOS POR EL
MÉTODO SOL-GEL.**

TESIS QUE PRESENTAN

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE INGENIERO QUÍMICO
PETROLERO**

FONSECA PALLARES JOSÉ SAMUEL

PÉREZ MARTÍNEZ DAVID

ASESOR

DR. JOSÉ FELIPE SÁNCHEZ MINERO

MAYO, 2014.





SECRETARÍA
DE
EDUCACIÓN PÚBLICA

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO



T-046-14

México, D. F., 22 de abril del 2014.

A los C. Pasantes:

DAVID PÉREZ MARTÍNEZ
JOSÉ SAMUEL FONSECA PALLARES


Boleta:	Carrera:	Generación:
2008321154	IQP	2008-2012
2009320197	IQP	2009-2013

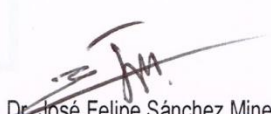
Mediante el presente se hace de su conocimiento que este Departamento acepta que el C. **Dr. José Felipe Sánchez Minero**, sea orientador en el tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción **Tesis Colectiva**, con el título y contenido siguiente:


"Hidrogenación de carbazol en presencia de catalizadores NiMo/Al₂O₃-TiO₂ preparados por el método sol-gel".


Resumen.
Introducción.
I.- Antecedentes.
II.- Metodología.
III.- Análisis de resultados.
Conclusiones
Referencias bibliográficas.
Anexos.

Se concede un plazo máximo de un año, a partir de esta fecha, para presentarlo a revisión por el Jurado asignado.


M. en C. Julio Sandoval Fernández
Presidente de la Academia de
Conocimientos Científicos.


Dr. José Felipe Sánchez Minero
Director de Tesis
Ced. Prof. 4134796


Lic. Guillermo Alberto de la Torre Arteaga
Jefe del Departamento de Evaluación y
Seguimiento Académico

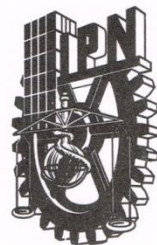

Dr. Ricardo Gerardo Sánchez Alvarado
Subdirector Académico Interino



SECRETARIA
DE
EDUCACION PUBLICA

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS
DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO



T-046-14

México, D. F., 30 de abril del 2014.

A los C. Pasantes:

DAVID PÉREZ MARTÍNEZ
JOSÉ SAMUEL FONSECA PALLARES
PRESENTE

Boleta:

2008321154
2009320197

Carrera:

IQP
IQP

Generación:

2008-2012
2009-2013

Los suscritos tenemos el agrado de informar a usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente denominado:

**“Hidrogenación de carbazol en presencia de catalizadores
NiMo/Al₂O₃-TiO₂ preparados por el método sol-gel”**

encontramos que el citado Trabajo de **Tesis Colectiva**, reúne los requisitos para autorizar el Examen Profesional y **PROCEDER A SU IMPRESIÓN** según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron.

Atentamente

JURADO

M. en C. Miguel Hesiquio Garduño
Presidente

Dra. Guadalupe Silva Oliver
Secretaria

Dra. Miriam Noemí Moreno Montiel
1er. Vocal

Dr. José Felipe Sánchez Minero
2º Vocal

Dr. Gustavo Jesús Marroquín Sánchez
3er. Vocal

c.c.p.- Expediente
GATA/rcr

Agradecimientos

A mis padres que han hecho todo en la vida para que yo pueda lograr mis sueños, por motivarme y darme la mano en momentos difíciles, a ustedes por siempre mi eterna gratitud.

A mis maestros que en este andar por la vida, influyeron con sus lecciones y experiencias.

Y a mi familia y amigos...

Por que compartir esta vida con mejores personas ser á imposible.

Cada obra emerge técnicamente de la misma manera que lo hizo el Cosmos, atraviesa un camino de catástrofes semejante al bramido caótico de una orquesta...

La creación de una obra es el Universo.

Wassily Kandinsky

José Samuel Fonseca Pallares

AGRADECIMIENTOS.

A MIS PADRES, a quienes me han heredado el tesoro mas valioso que puede heredarse a un hijo; amor. A quienes escatimar esfuerzo alguno, han sacrificado gran parte de su vida para formarme y educarme. A quienes la ilusión de s vida ha sido convertirme en persona de provecho. A quienes nunca podre pagar todos sus desvelos ni aun con las riquezas mas grandes del mundo. Por esto y más..... GRACIAS.

Al Instituto Politécnico Nacional por haber sido la Institución que me brindo las bases para desempeñarme como Ingeniero Químico.

A la Unidad de Caracterización y evaluación de Hidrocarburos (UCyEH), perteneciente al Departamento de Ingeniería Química Petrolera de la ESIQIE, IPN.

Al Dr. José Felipe Sánchez Minero por darme la oportunidad de participar con el en este proyecto poder realizar este trabajo.

A mi amigo Samuel, por haber trabajado conmigo en la elaboración de este trabajo.

A mis amigos Víctor, Miguel Ángel y Mari por haber esta conmigo en buenos y malos momentos durante la carrera.

A mis tías Lulú y Chayo por brindarme su apoyo durante toda mi estancia en la licenciatura "muchas gracias tías".

A mi familia, mi abuelita Celia, mis tíos Freddy, Larry, Luis, Héctor, S. Luis, Federico por los ánimos que me dieron un su momento para poder concluir mis estudios

A mi hermanos Gerardo y Vanessa por su apoyo incondicional.

A dios por iluminar mi camino y darme la fuerza necesaria para poder realizar este sueño.

Resumen	1
Introducción	2
I. Antecedentes	
1.1 Petróleo.....	4
1.1.1 Definición.....	4
1.1.2 Composición del crudo.....	5
1.2 Catalizadores.....	7
1.2.1 Definición.....	7
1.2.2 Métodos de Preparación.....	10
1.2.3 Técnicas de Caracterización.....	13
1.3 Hidrotratamiento.....	16
1.3.1 Definición.....	16
1.3.2 Descripción del Proceso.....	16
1.3.3 Reacciones de Hidrotratamiento	18
1.4 Hidrodesnitrogenación.....	21
1.4.1 Compuestos de Nitrógeno.....	21
1.4.2 Carbazol.....	22

ÍNDICE

II. Metodología.

2.1 Preparación de Materiales.....	25
2.1.1 Soportes.....	28
2.1.2 Catalizadores.....	31
2.2 Caracterización de Materiales.....	32
2.2.1 Fisisorción de N ₂	32
2.3 Actividad Catalítica.....	33
2.3.1 Activación del Catalizador.....	33
2.3.2 Evaluación del Catalizador.....	34

III. Análisis de Resultados.

3.1 Caracterización de Materiales.....	36
3.1.1 Área Superficial de BET.....	36
3.1.2 Isotermas de Adsorción-Desorción.....	37
3.1.3 Distribución de Poros.....	38
3.2 Evaluación de Catalizadores.....	39
3.2.1 Conversión.....	39
Conclusiones.....	45
Referencias Bibliográficas.....	46
Anexos.....	48

ÍNDICE DE FIGURAS

I. Antecedentes

Figura 1.1. Compuestos de azufre contenidos en el petróleo crudo.....	6
Figura 1.2. Compuestos de oxígeno contenidos en el petróleo crudo.....	6
Figura 1.3. Compuestos de nitrógeno contenidos en el petróleo crudo.....	7
Figura 1.4. Tipos de isothermas de adsorción.....	14
Figura 1.5. Tipos de histéresis clasificados por la IUPAC.....	15
Figura 1.6. Diagrama de flujo simple del proceso de hidrotratamiento.....	17
Figura 1.7. Ejemplo de una reacción de hidrodesulfuración (HDS).....	19
Figura 1.8. Ejemplo de una reacción de hidrogenación (HDN).....	19
Figura 1.9. Ejemplo de una reacción de hidrodesoxigenación (HDO).....	20
Figura 1.10. Ejemplo de una reacción de hidrodemetalización (HDM).....	20
Figura 1.11. Compuestos nitrogenados presentes en los hidrocarburos.....	22
Figura 1.12 Mecanismo de reacción del carbazol.....	24

II. Metodología.

Figura 2.1. Sistema para síntesis de soportes vía sol-gel.....	25
Figura 2.2. Evidencia de construcción del sistema de síntesis de soportes vía sol-gel.....	26
Figura. 2.3. Etapa de preparación y añejamiento del gel.....	30
Figura. 2.4. Etapa de secado del gel.....	30
Figura. 2.5. Programa de Calcinación.....	31
Figura 2.6. Diagrama de flujo para la preparación de catalizadores (NiMo).....	32
Figura 2.7. Diagrama de flujo simple de la planta de activación de catalizador y evidencia de su construcción.....	34
Figura 2.8. Reactor intermitente utilizado en la evaluación de catalizadores.....	35
Figura 2.9. Espectrofotómetro UV-Visible Genesys 10S de ThermoScientifics.....	35

III. Análisis de Resultados.

Figura 3.1. Área BET Soportes.....	36
Figura 3.2. Isotermas de Adsorción-Desorción.....	37
Figura 3.3. Distribución de poros.....	38
Figura 3.4. Espectro UV-Vis. de las muestras al tiempo de reacción de 240 minutos.....	40
Figura 3.5. Gráfica de calibración.....	41
Figura 3.6. Conversión de carbazol en función del tiempo obtenida empleando catalizadores de NiMo soportados sobre Al ₂ O ₃ -TiO ₂	44

ÍNDICE DE TABLAS

I. Antecedentes

Tabla 1.1. Clasificación de los crudos de acuerdo a su densidad.....	4
Tabla 1.2. Clasificación de crudos Mexicanos.....	5
Tabla 1.3. Condiciones típicas de operación en el hidrotreatmento catalítico.....	18
Tabla 1.4. Propiedades del Carbazol.....	23

II. Metodología.

Tabla 2.1. Relaciones utilizadas en la preparación de soportes.....	29
Tabla 2.2. Cantidades de precursores utilizados en la preparación de soportes.....	29

III. Análisis de Resultados.

Tabla 3.1. Soluciones de calibración.....	40
Tabla 3.2. Conversiones de Carbazol obtenidas con diferentes catalizadores.....	43

RESUMEN

En la actualidad la industria de refinación del petróleo crudo se ve envuelta en un periodo significativo de transición y con algunos cambios importantes. Así las refinerías se ven en la necesidad de optimizar el proceso para el tratamiento de aceites crudos de mayor peso molecular, así como una alta concentración de heteroátomos (azufre, nitrógeno, oxígeno, metales, entre otros). Para mejorar estos aceites pesados es necesario diseñar procesos como el hidrotratamiento, el cual se basa en la reacción de los hidrocarburos con el hidrogeno en presencia de un catalizador, a una cierta presión y temperatura. De esta manera, se hidrogenan aquellos hidrocarburos insaturados, los cuales pueden ser cíclicos o alicíclicos. Además, se reduce la concentración de contaminantes debido a que el catalizador favorece las reacciones de hidrosulfuración (HDS) e hidrogenación (HDN).

En particular, los compuestos nitrogenados presentes en fracciones del petróleo pueden clasificarse en básicos y no básicos. Un ejemplo de compuesto no básico es el carbazol, el cual se encuentra en una alta concentración en los destilados intermedios de los aceites crudos que se procesan en nuestro país. Por tal motivo, su estudio es un tema de gran interés para la industria petrolera. En este sentido, la utilización de catalizadores con alta actividad para el hidrotratamiento puede favorecer la conversión de carbazol. Estudios recientes revelan que la utilización de soportes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ preparados por el método de sol-gel pueden mejorar las reacciones de HDS, siendo necesario su estudio sobre las reacciones de HDN. Por tal motivo, en este trabajo se analizó la HDN de carbazol en presencia de catalizadores NiMo soportados sobre $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (0, 15 y 30% peso de TiO_2) preparados por el método sol-gel.

Los resultados muestran que el catalizador NiMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ con 15% de TiO_2 alcanza una mayor actividad para la transformación de carbazol, incluso esta actividad es alrededor de 4 veces superior a la que exhiben los otros catalizadores. Lo anterior debido a que este catalizador presenta un mayor diámetro de poro, volumen de poro y por ende, mayor área superficial.

INTRODUCCIÓN

Uno de los procesos más importantes en el sistema de refinación de hidrocarburos es el hidrotratamiento, el cual permite mejorar la calidad de las fracciones del petróleo mediante la eliminación de compuestos contaminantes (azufre, nitrógeno, oxígeno, entre otros), utilizando hidrógeno como medio de reacción, así como la presencia de un catalizador, y una cierta temperatura y presión.

En particular, la fracción de destilados intermedios está constituida por hidrocarburos con un intervalo de ebullición de 200 a 350 °C, los cuales contienen compuestos de azufre y nitrógeno altamente refractarios (baja reactividad). Uno de estos compuestos es el carbazol, el cual presenta una naturaleza no básica y se adsorbe fuertemente sobre la superficie catalítica, impidiendo la adsorción de otros compuestos, envenenando así los sitios activos.^[2]

A partir de lo anterior, se requiere del diseño de nuevos catalizadores, los cuales deben presentar una actividad alta y selectividad hacia las reacciones de Hidrodesulfuración (HDS) e Hidrodesnitrógenación (HDN), así como a las reacciones de hidrogenación (HYD) de olefinas y aromáticos.

En la literatura se muestran diversos métodos de preparación de catalizadores para el hidrotratamiento de hidrocarburos. Los cambios más sustanciales se enfocan a la modificación o reemplazo del soporte catalítico. Uno de estos métodos es el proceso sol-gel, el cual está basado en la reacción de alcóxidos metálicos en presencia de una solución hidrolizante. Recientemente, algunos investigadores han reportado que los soportes Al₂O₃-TiO₂ preparados por este método presentan una actividad alta para reacciones de hidrogenación.

Por lo tanto, en este trabajo se propone el análisis de actividad que presentan los catalizadores NiMo soportados sobre Al₂O₃-TiO₂ con diferente concentración de TiO₂ (0, 15 y 30% en peso de TiO₂, preparados mediante el método sol-gel), para la reacción de HDN de Carbazol a 300 °C y 56 kg/cm² de H₂.

INTRODUCCIÓN

Para lograr lo anterior, se establecen los siguientes objetivos particulares:

- Preparar y caracterizar los soportes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ con diferente concentración de TiO_2 (0, 15 y 30% peso), utilizando el método sol-gel.
- Preparar los catalizadores NiMo soportados sobre $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ con diferente concentración de TiO_2 (0, 15 y 30% peso).
- Evaluar la actividad de los catalizadores NiMo soportados sobre $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ en la reacción de HDN de Carbazol a $300\text{ }^\circ\text{C}$ y 56 kg/cm^2 de H_2 , utilizando un reactor intermitente.

I. ANTECEDENTES.

1.1 Petróleo.

1.1.1 Defini n.

El petróleo es un líquido aceitoso, inflamable, con amplia variación en su viscosidad y olor fuerte característico, su color varía de amarillo a castaño rojizo oscuro o negro, pero normalmente exhibe una coloración verdosa.

El petróleo se encuentra por todo el mundo, desde los desiertos hasta las regiones árticas y las plataformas continentales. Asume los tres estados físicos de la materia: sólido, líquido y gaseoso, según su composición, la temperatura y presión a la que se encuentra. El petróleo crudo producido se considera extra-pesado o súper-ligero según los siguientes criterios mostrados en la Tabla 1.1.^[1]

Tabla 1.1. Clasificación de los crudos de acuerdo a su densidad.^[1]

Aceite crudo	Densidad (g/cm 3)	Densidad (%API)
Extra-pesado	> 1.0	< 10.0
Pesado	1.01 – 0.92	10.1 – 22.3
Mediano	0.91 – 0.87	22.4 – 31.1
Ligero	0.86 – 0.83	31.2 – 39
Superligero	< 0.83	> 39

CAPITULO I

En el mercado mexicano de exportación se preparan variedades de petróleo crudo con las siguientes cualidades típicas mostradas en la Tabla 1.2:

Tabla 1.2. Clasificación de crudos Mexicanos.^[1]

Tipo de aceite	Clasificación	Densidad (°API)
Ku-Maloob-Zaap	Extra-pesado	10-13
Maya	Pesado	22
Istmo	Ligero	32
Olmeca	Superligero	39

Los distintos tipos de petróleo son mezclas no uniformes y altamente complejas de hidrocarburos parafínicos, nafténicos y aromáticos. Estos términos se utilizan para nombrar los tipos predominantes de constituyentes químicos encontrados en el petróleo crudo de diversas localidades.^[2]

1.1.2 Composición del crudo

Al analizarse el petróleo de manera general puede decirse que está conformado por los siguientes elementos químicos: Carbono de 76 a 86% e Hidrógeno de 10 a 14%. Además contiene impurezas mezcladas como oxígeno, azufre (Figura 1.1 y 1.2).^[3] El nitrógeno en el petróleo está clasificado como básico y no básico. Los compuestos básicos son principalmente homólogos de la piridina. Los compuestos de nitrógeno no básicos son comúnmente del tipo pirroles, indoles y carbazoles (Tabla 1.3).^[4] También se han encontrado huellas de compuestos de hierro, níquel, vanadio y otros metales. Las cadenas lineales de carbono asociadas a hidrógeno, constituyen las parafinas; cuando las cadenas son ramificadas se tienen las isoparafinas; al presentarse dobles uniones entre los átomos de carbono se forman las olefinas; las moléculas en las que se forman ciclos de carbono son los naftenos y cuando estos ciclos presentan dobles uniones alternas (anillo bencénico) se tiene la familia de los aromáticos. Al aumentar el peso molecular de los hidrocarburos las estructuras se hacen más complejas y difíciles de identificar químicamente.^[2]

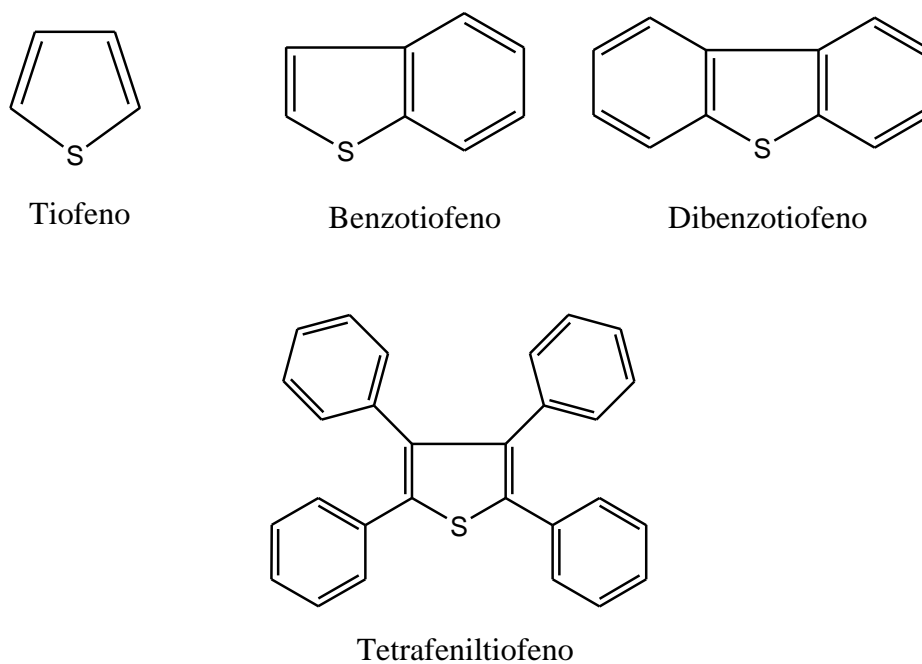


Figura 1.1. Compuestos de azufre contenidos en el petróleo crudo.

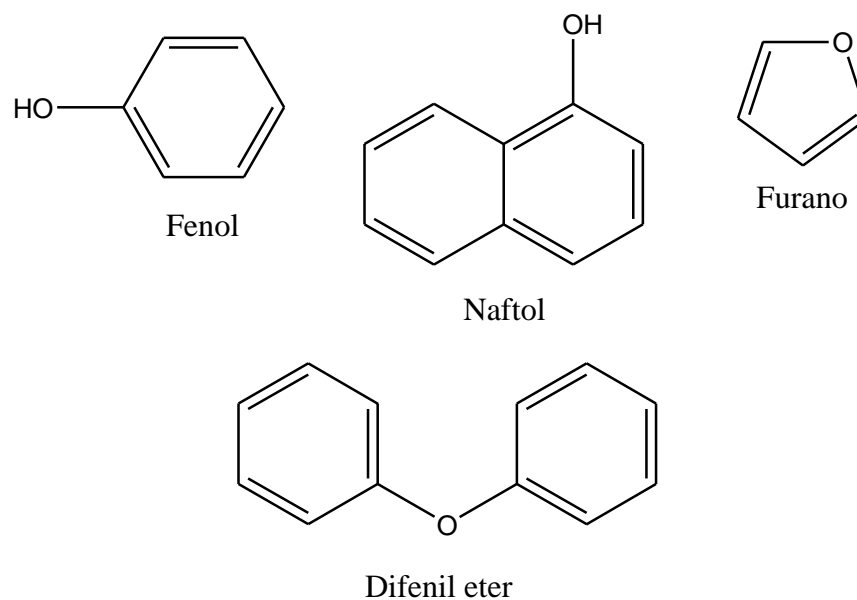


Figura 1.2. Compuestos de oxígeno contenidos en el petróleo crudo.

CAPITULO I

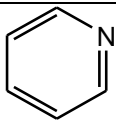
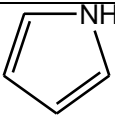
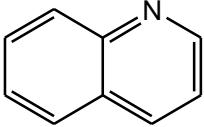
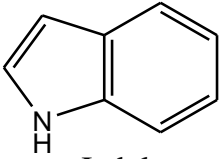
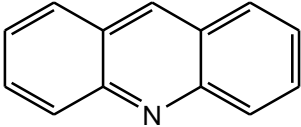
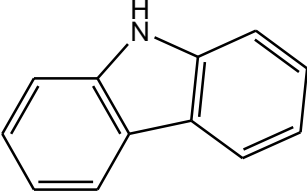
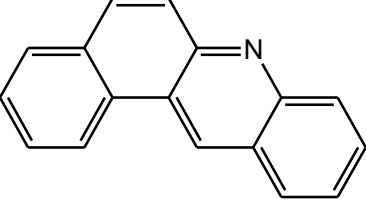
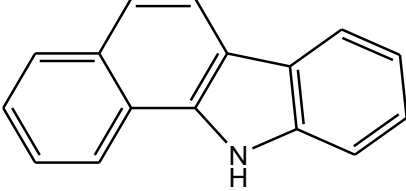
Básicos	No básicos
 Piridina	 Pírol
 Quinolína	 Indol
 Acridina	 Carbazol
 Benzacridina	 Benzocarbazol

Figura 1.3. Compuestos de nitrógeno contenidos en el petróleo crudo.

1.2 Catalizadores

1.2.1 Definición

El catalizador es una sustancia que toma parte en una reacción química aumentando la velocidad de reacción, sin modificar su energía de Gibbs.^[5] Así la presencia de un catalizador facilita un camino de reacción alternativo, el cual requiere de una menor energía de activación.

CAPITULO I

Los catalizadores presentan ciertas propiedades fundamentales, las cuales permiten definir su actividad. Un catalizador debe tener resistencia mecánica, área superficial, distribución de poros, densidad, entre otras. Además, desde el punto de vista de la reacción, los catalizadores deben presentar cierta actividad, selectividad y estabilidad.

Actividad. Se define como la capacidad que tiene un catalizador para aumentar la velocidad de una reacción. Un catalizador activo tiene la capacidad de generar en un tiempo razonable, una cantidad comercialmente importante de productos por unidad de peso de catalizador.

Selectividad. Es la propiedad que tiene un catalizador para favorecer un alto rendimiento hacia un determinado compuesto entre un conjunto de varios productos de una reacción. Algunos reactivos, especialmente los de naturaleza orgánica, dan origen a reacciones paralelas o sucesivas que permiten obtener una mezcla de productos cuya separación no siempre es fácil o económica. Un catalizador de selectividad alta da un buen rendimiento hacia productos de interés y reduce la formación de especies secundarias.

Estabilidad. Es la propiedad que tiene un catalizador para mantener su actividad y selectividad durante un tiempo prolongado de aplicación. En general, el catalizador pierde su eficacia con el tiempo debido a cambios físicos o químicos ocurridos durante la reacción. La estabilidad puede expresarse también como el tiempo de vida útil del catalizador. Un buen catalizador debe mantenerse inalterable por un largo tiempo de funcionamiento (meses o años, según el tipo de reacción). En términos más específicos, la pérdida de estabilidad se atribuye a las siguientes causas:

CAPITULO I

- **Envejecimiento.** Es originado por la disminución de la porosidad y área específica a causa de la recristalización o fusión (sinterizado). Esto ocurre debido al uso de temperaturas altas de reacción.
- **Ensuciamiento.** Se debe al depósito de sustancias ajenas a la reacción, las cuales bloquean los centros activos. El caso más frecuente y conocido es la contaminación por depósitos carbonosos en las reacciones de craqueo y reformación. El catalizador puede recuperarse mediante una limpieza, por ejemplo, la reacción de oxidación para separar el coque del catalizador.
- **Envenenamiento.** Se debe a la fuerte adsorción que presentan algunos componentes sobre la superficie catalítica. Es del orden energético de una quimisorción. Así el sitio queda neutralizado con un compuesto adsorbido. Los casos típicos de envenenamiento son los de adsorción de compuestos de azufre (H_2S), de nitrógeno (aminas) y otros, como monóxido de carbono, agua, etc.

En cuanto a la composición de los catalizadores, se puede establecer que estos deben de contar con un soporte o matriz, una fase activa (en donde se lleva a cabo la reacción) y un promotor catalítico (para favorecer cierta reacción).

Soporte. Es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa. Este componente es la base del catalizador y le confiere su área superficial y distribución de poros. Los soportes pueden ser amorfos o cristalinos. Los constituidos a base de alúmina son ampliamente utilizados en la síntesis de catalizadores. De acuerdo a su tamaño de poro, los soportes pueden ser microporosos (diámetro de poro menor a 20 Å), mesoporosos (diámetro de poro entre 20 y 500 Å) y macroporosos (diámetro de poro mayor a 500 Å).^[6]

Fase activa. Es la fase que contiene los sitios activos para la adsorción de los reactantes. Por lo tanto, debe presentar una cierta afinidad por los reactivos, lo cual se ve traducido en una actividad catalítica alta. Debido a que es difícil conocer la naturaleza exacta de los sitios activos de un catalizador, normalmente se utilizan modelos matemáticos para relacionar la composición y morfología de la fase activa con la actividad y selectividad del catalizador.^[7]

Promotor. Es una sustancia que se agrega al catalizador en pequeñas cantidades para lograr que éste tenga una mejor actividad, selectividad, estabilidad o dispersión. El promotor no tiene actividad por sí mismo, pero adicionado a una fase activa permite que ésta aumente su eficiencia.

1.2.2 Métodos de Preparación

Existen varios métodos para sintetizar catalizadores a base de óxidos mixtos. A continuación se describen algunos de estos métodos:

Impregnación. Consiste en recubrir las partículas de un óxido o hidróxido, el cual presenta cierta área superficial. Para ello, se utiliza una solución precursora que contiene alcoóxidos o sales inorgánicas de uno o más compuestos metálicos. Posteriormente, se seca y calcina para obtener los óxidos correspondientes.

La textura final del soporte está directamente relacionada con las partículas iniciales del óxido o hidróxido impregnado.^[8] El grado de recubrimiento e interacción de los óxidos se determina mediante parámetros como potencial hidrógeno (pH), la concentración y naturaleza de la solución precursora. Sin embargo, una de las desventajas que presenta esta técnica se manifiesta cuando se desea una alta concentración de metal, ya que aún cuando se realizan impregnaciones múltiples a concentraciones altas de sal, el metal no se deposita totalmente sobre el soporte debido al equilibrio termodinámico.

CAPITULO I

Coprecipitación. Este método originalmente recibe el nombre de precipitación, pues en un inicio fue utilizado para preparar soportes puros, sin embargo, debido a que involucra más de un metal, se empezó a denominar como coprecipitación. Una solución acuosa de sales metálicas se pone en contacto con un álcali acuoso, (hidróxido de amonio o carbonato de amonio), lo cual provoca una precipitación de un hidróxido o carbonato metálico insoluble.

Los compuestos precursores se eligen generalmente por su disponibilidad y alta solubilidad en agua, pero en algunos casos es necesario tomar en cuenta que los elementos presentes en el compuesto no sean nocivos para el funcionamiento final del catalizador.^[9]

Los principales parámetros a tomar en cuenta para este método son el pH, el agente precipitante, la naturaleza de la solución y la temperatura de síntesis. La concentración de cada metal en el soporte final se determina directamente del contenido en la solución precursora, con lo que se supone que las velocidades de precipitación de las sales son las mismas o muy similares.^[9]

Sol-Gel. Es importante y pertinente definir las palabras más utilizadas durante este estudio como lo son sol y gel. Sol se define a una dispersión de partículas coloidales en un líquido. Los coloides están constituidos por partículas sódidas con diámetros comprendidos entre 1 y 100 nm.^[10] Y un gel es una red rígida interconectada con poros de dimensiones submicrométricas y cadenas poliméricas cuya longitud promedio es mayor que una micra.

Este proceso consiste en hidrolizar una mezcla de alcóxidos metálicos mediante la adición de agua o una solución de agua y alcohol, para formar una solución (sol), la cual está compuesta por partículas altamente reactivas (M-OH). Posteriormente, se efectúa una condensación de estas especies a través de diversas reacciones competitivas, lo que da lugar a la formación de un gel. Este gel es una mezcla de hidróxidos que al ser calcinados forman óxidos mixtos deseados.

CAPITULO I

Normalmente, las reacciones de condensación y/o hidrólisis pueden ser catalizadas mediante la adición de un ácido o una base a la mezcla de alcóxidos. Los parámetros que determinan la estructura final de este material son la relación molar agua/alcóxidos, catalizador empleado, solvente, pH, temperatura de síntesis y agentes complejantes empleados. La mezcla de alcóxidos metálicos determina la composición final del soporte. Se ha propuesto que este método es el que proporciona la mayor homogeneidad en cuanto a la dispersión de óxidos mixtos.^[11]

De manera general las etapas comprendidas durante la síntesis sol-gel incluyen al mezclado de los precursores, la formación del gel, su maduración o añejamiento, el secado del gel, su deshidratación o estabilización química y la densificación del mismo^[8], a continuación se explicara brevemente cada una de estas etapas:

- Mezclado de los Precursores. Esta etapa comprende desde la disolución de los alcóxidos en el disolvente elegido hasta la obtención de un sol compuesto de partículas coloidales.
- Formación del Gel. Tras un lapso de tiempo las partículas coloidales presentes en el sol se adhieren entre si hasta conformar una estructura tridimensional. El sol se convierte en un gel en el momento en el que puede soportar elásticamente un esfuerzo aplicado.
- Maduración. Este periodo puede extenderse por horas o días, obedeciendo las características particulares de la síntesis. En la maduración, están presentes las reacciones de policondensación además de los fenómenos de solubilización y reprecipitación de la red polimérica, provocando como efecto una disminución en la porosidad de la estructura por obstrucción de los poros más pequeños y como consecuencia una disminución en el área superficial del gel.

CAPITULO I

- Secado del Gel. Esta etapa se identifica por la eliminación del disolvente atrapado dentro de la red tridimensional que conforma al gel. En situaciones particulares en donde el disolvente contenido es eliminado mediante secado a condiciones supercríticas el producto obtenido es un aerogel de muy baja densidad. Por otro lado, cuando el disolvente es evaporado por calentamiento a condiciones atmosféricas el material obtenido se denomina xerogel.
- Estabilización del Gel. Un gel seco aún contiene un alto contenido de grupos hidroxilos. Y un tratamiento a alta temperatura (773-1073 K) provocará la desorción de tales especies y disminuirá la actividad del gel a la rehidratación, generando de esta forma un “gel estabilizado”.
- Densificación del Gel. La densificación se refiere al tratamiento a muy alta temperatura a la que es sometido el gel, la finalidad de esto es reducir el número de poros existentes y su interconectividad. Generalmente, para poder efectuar un proceso de densificación es necesario llevar a cabo tratamientos a temperaturas en un intervalo de 1523-1773 K.

1.2.3 Técnicas de Caracterización

Para la caracterización de materiales catalíticos se utilizan varias técnicas. A continuación se presenta una breve descripción de los métodos más utilizados para determinar las propiedades de los soportes y catalizadores.

Fisisorción de N₂. Las propiedades texturales de los soportes y catalizadores pueden ser obtenidas mediante el método de fisisorción de nitrógeno (N₂). Así se cuantifica el valor del área superficial de BET, la distribución de poros y la isoterma de adsorción-desorción del material catalítico. El método consiste en concentrar un gas (adsorbato) sobre la superficie de un sólido (adsorbente) por acción de las fuerzas de Van der Waals. Este tipo de fuerza es conocida como débil, por lo que se denomina fisisorción.

CAPITULO I

La prueba se realiza a la temperatura de ebullición del N_2 (77 K), lo cual proporciona datos de volumen de nitrógeno adsorbido (V_{ad}) en función de su presión relativa (P/P_0). A partir de estos datos se puede establecer la isoterma de adsorción-desorción. Estas isotermas proporcionan información sobre la forma y tamaño de los poros. En 1943, Brunauer presentó 5 tipos de isotermas, las cuales se muestran en la Figura 1.4.^[12]

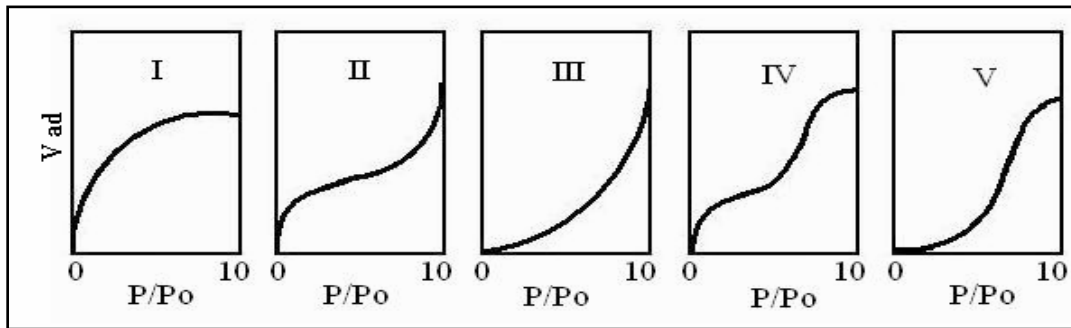


Figura 1.4. Tipos de isotermas de adsorción.^[12]

El término “ V_{ad} ” representa el volumen de gas adsorbido sobre la superficie cuando se ha alcanzado la presión “ P ” de equilibrio de adsorción. Por otro lado, la presión “ P_0 ” es la presión de equilibrio de vapor con su líquido a temperatura de adsorción.

La isoterma tipo I se caracteriza por la adsorción que se produce a bajos valores de presión relativa y es característica de sólidos microporosos. La isoterma tipo II es característica de sólidos macroporosos o no porosos, tales como negro de carbón y representa la formación de capas múltiples de adsorción. Por su parte, la isoterma tipo III se presenta cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja, este tipo de isoterma se ha observado cuando se adsorbe agua sobre negro de carbón grafitizado. La isoterma tipo IV es característica de sólidos mesoporosos. Esta presenta un incremento de la cantidad adsorbida a una presión relativa intermedia y el fenómeno ocurre mediante un mecanismo de llenado de mesoporos debido a la condensación capilar del adsorbato.

Finalmente, la isoterma tipo V, al igual que la isoterma tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero es diferente a la anterior debido a que en su tramo final no presenta un comportamiento asintótico. La desorción del adsorbato se realiza después de la saturación, de forma contraria a la adsorción y usualmente tiene lugar a una presión más baja que la de condensación capilar, ocasionando lo que se conoce como histéresis. Este fenómeno se debe a la forma irregular de la mayoría de los poros presentes en los sólidos. Los cuatro tipos de histéresis clasificados por la IUPAC se presentan en la Figura 1.5.

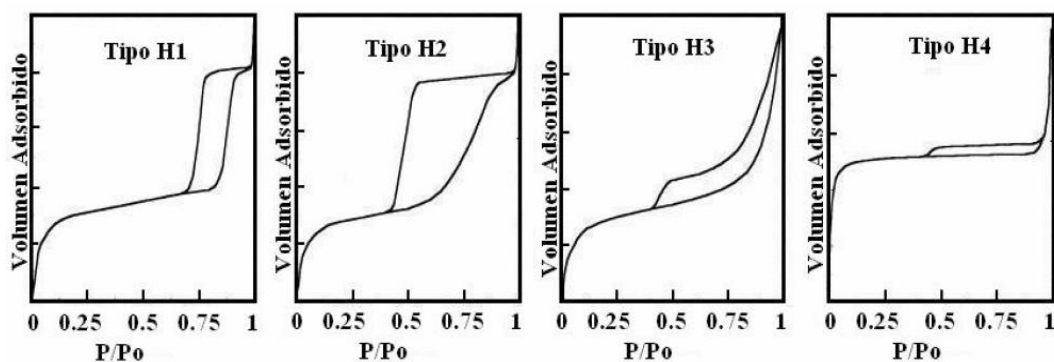


Figura 1.5. Tipos de histéresis clasificados por la IUPAC. ^[12]

Las histéresis de tipo H1 y H2 son características de los sólidos que tienen partículas cruzadas por canales cilíndricos cercanos o por agregados y aglomerados de partículas esféricas. En ambos casos, los poros pueden tener tamaño y forma uniforme (tipo H1), o bien, el tamaño o la forma pueden ser no uniformes (tipo H2). Por lo general, la existencia de histéresis se atribuye a una diferencia entre el tamaño de la boca y el cuerpo del poro o a un comportamiento diferente entre la adsorción y la desorción de los poros cercanos. La mayoría de los soportes y catalizadores presentan histéresis de tipo H1 y H2. Las histéresis de tipo H3 y H4 son características de sólidos constituidos por agregados o aglomerados de partículas que forman “rendijas”, las cuales pueden ser de forma o tamaño uniforme (H3) o no uniforme (H4). ^[13]

1.3 Hidrotratamiento

1.3.1 Definición

La refinación de petróleo requiere de ciertos procesos que permitan la conversión de fracciones pesadas hacia fracciones ligeras, así como la eliminación de compuestos contaminantes (azufre, nitrógeno, metales, entre otros). Uno de los procesos más estudiados e implementados en el centro de refinación es el hidrotratamiento, el cual requiere de la presencia de hidrógeno y un catalizador, además de una temperatura y presión de reacción.

El hidrotratamiento se puede clasificar en térmico y catalítico.^[14] El primero está influenciado por la temperatura de reacción y normalmente provoca la conversión de fracciones pesadas hacia fracciones ligeras, en algunos casos puede ser un problema debido a la alta formación de coque. Por el contrario, el hidrotratamiento catalítico tiene como principal función el reducir los compuestos contaminantes, así como la hidrogenación de hidrocarburos aromáticos y olefinicos.^[14]

1.3.2 Descripción del Proceso

Las reacciones de tratamiento con hidrógeno se caracterizan esencialmente por la ruptura de enlaces C-S, C-N y C-O, conduciendo a la formación de hidrocarburos saturados y eliminando contaminantes de azufre, nitrógeno y oxígeno en forma de H_2S , NH_3 y H_2O , respectivamente.

En la Figura 1.6 se presenta un diagrama de flujo simple del proceso de hidrotratamiento utilizado en un sistema de refinación actual. Los hidrocarburos se mezclan con el hidrógeno antes de calentarse a la temperatura de entrada al reactor. La mayoría de las reacciones de tratamiento con hidrógeno se llevan a cabo por debajo de los $427\text{ }^\circ\text{C}$ para minimizar el craqueo.^[15] La mezcla hidrocarburo-gas se calienta de 260 a $427\text{ }^\circ\text{C}$ para entrar por la parte superior del reactor de lecho fijo.

CAPITULO I

El hidrógeno, en presencia del catalizador de óxido metálico reacciona con los hidrocarburos para eliminar el azufre y nitrógeno como sulfuro de hidrógeno (H_2S) y amoníaco (NH_3), respectivamente. Además, se presentan reacciones de saturación de compuestos aromáticos y olefinicos. El efluente del reactor se enfría antes de entrar al separador para obtener hidrógeno y producto desulfurado. Como catalizador se utiliza normalmente un óxido de cobalto y molibdeno, el cual se soporta sobre la alúmina.

Se ha encontrado que este catalizador es altamente selectivo, fácil de regenerar y resistente al envenenamiento. Si la cantidad de nitrógeno a eliminar es alta, los catalizadores formados por compuestos de níquel-cobalto-molibdeno o de níquel-molibdeno soportados sobre alúmina pueden ser más útiles.^[16]

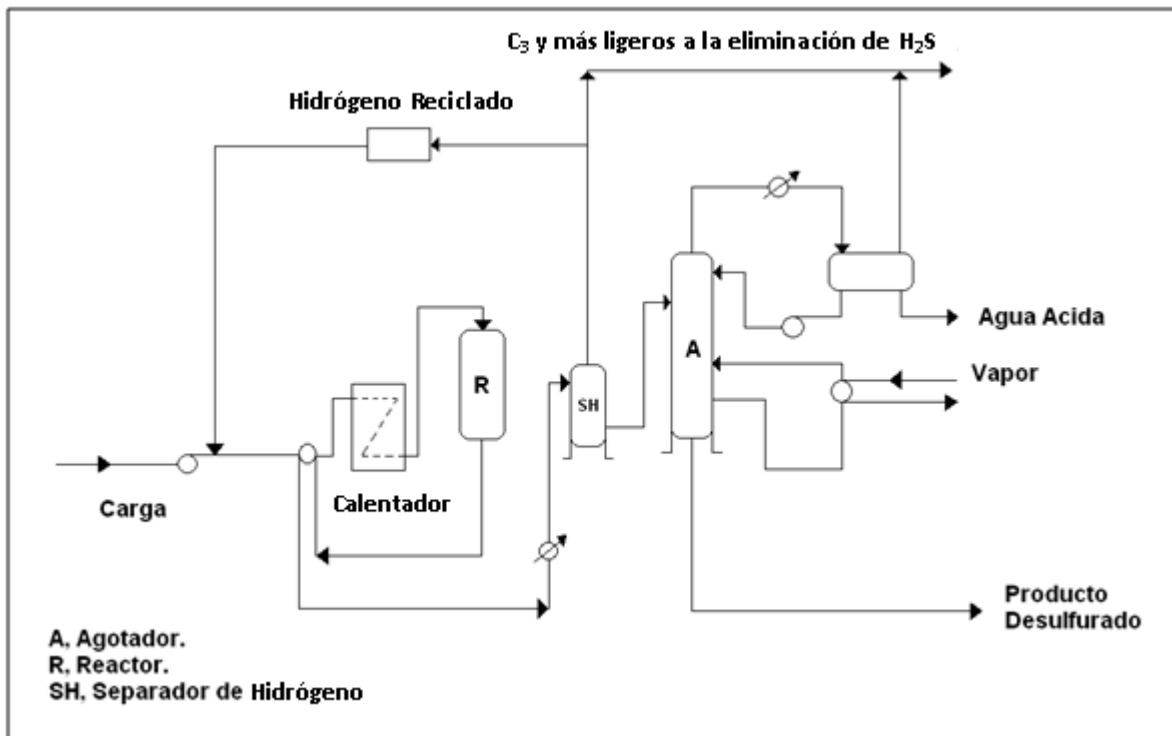


Figura 1.6. Diagrama de flujo simple del proceso de hidrotratamiento.^[14]

El hidrocarburo desulfurado y desnitrógeno entra a la torre de agotamiento para separar el gas remanente. El gas se trata para eliminar el H₂S y el NH₃, y recuperar el hidrógeno, el cual se recircula nuevamente al proceso. En la Tabla 1.3 se presentan las condiciones representativas de operación de una unidad de hidrotreatmento en función del tipo de carga.

Tabla 1.3. Condiciones típicas de operación en el hidrotreatmento catalítico.^[17]

Condiciones de operación	Nafta primaria	Destilados intermedios	Residuos
Presión (kg/cm ²)	28-35	54-70	55-190
Temperatura (°C)	280-320	340-380	380-425
LHSV (h ⁻¹)	6-10	1.5-305	0.2- 1.0
Relación H ₂ /HC (ft ³ /bbl)	300-600	1800-2000	2000-10000
Vida del catalizador (años)	10	6-10	½-1

1.2.3 Reacciones de Hidrotreatmento

Hidrodeshulfuración (HDS). La reacción de hidrodeshulfuración (HDS) es de tipo exotérmica y se lleva a cabo a diferentes condiciones de operación a escala industrial, lo cual depende de la carga que se procesa. En la Figura 1.7 se muestra una reacción típica de HDS.^[18]

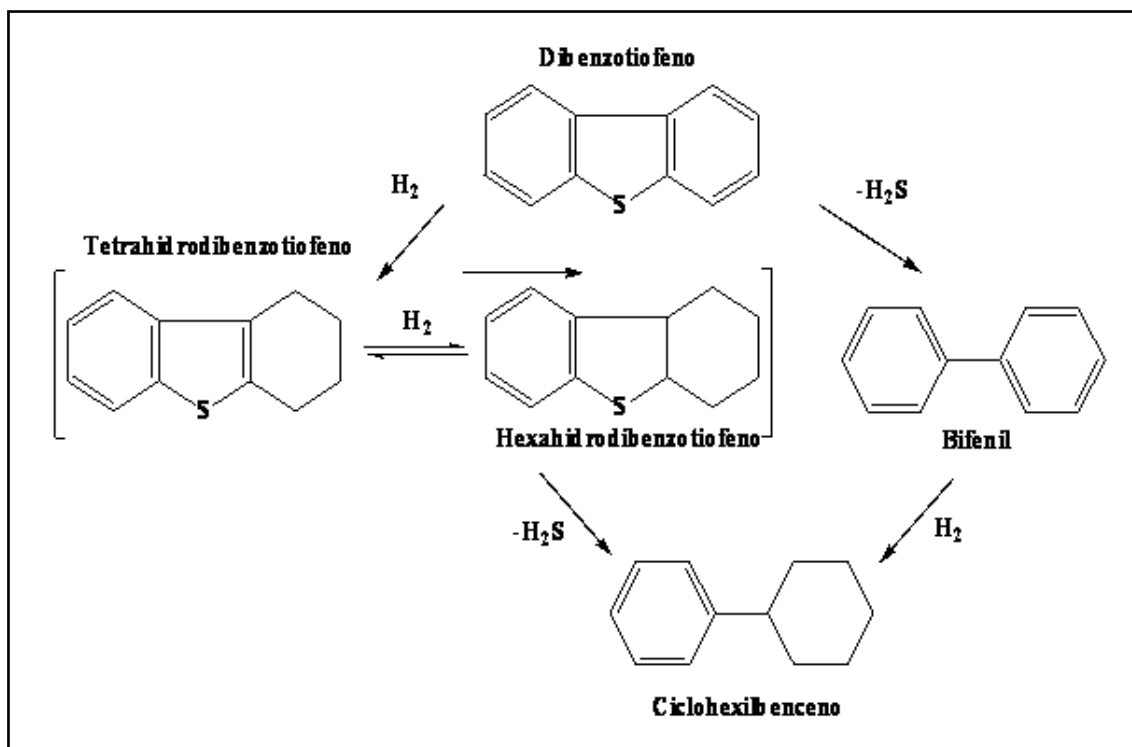


Figura 1.7. Ejemplo de una reacción de hidrodesulfuración (HDS).^[18]

Hidrodesnitrogenación (HDN). La eliminación de nitrógeno reduce la emisión de NO_x al medio ambiente. La hidrodesnitrogenación (HDN) se encarga de romper enlaces C-N de moléculas heterocíclicas o aromáticas, y su mecanismo depende del tipo de moléculas y catalizador. La Figura 1.8 muestra un ejemplo de una reacción de HDN.^[19]

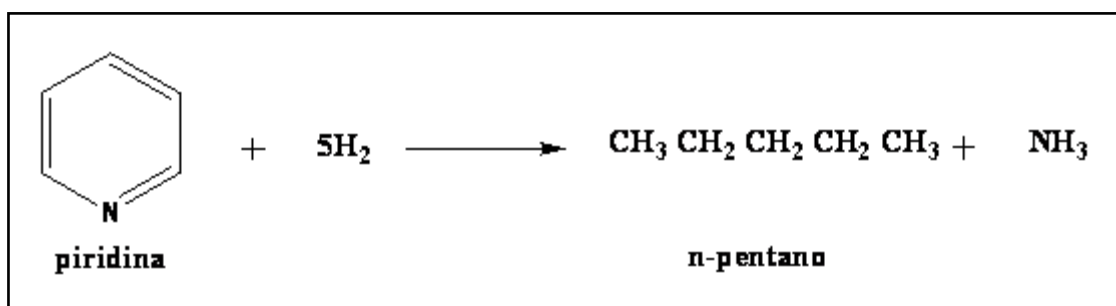


Figura 1.8. Ejemplo de una reacción de hidrogenitrogenación (HDN).^[19]

Hidrodesoxigenación (HDO). Los hetero átomos de oxígeno se encuentran presentes en el crudo a bajas concentraciones comparado con la cantidad de azufre y nitrógeno. Sin embargo, este elemento favorece la presencia de fenoles, furanos y ácidos carboxílicos, los cuales se ha encontrado que afectan fuertemente la calidad del petróleo y sus derivados. La Figura 1.9 presenta un ejemplo de la reacción de HDO. ^[18]

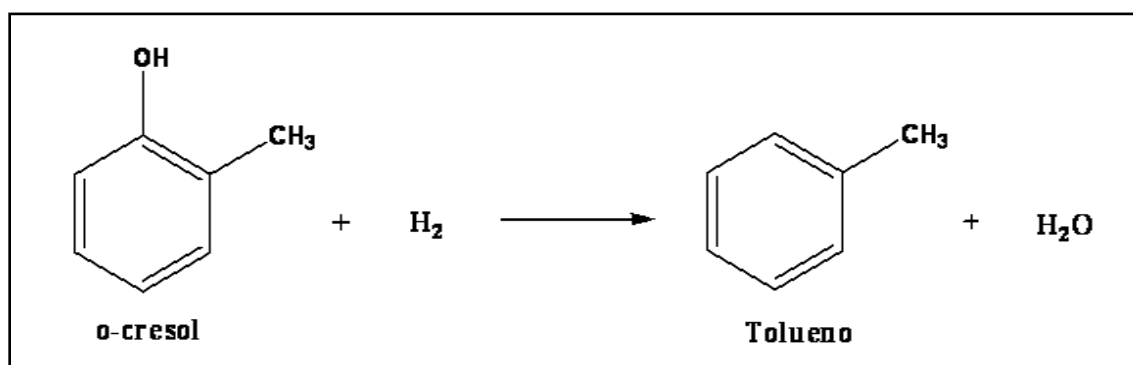


Figura 1.9. Ejemplo de una reacción de hidrodesoxigenación (HDO). ^[18]

Hidrodemetalización (HDM): El petróleo crudo contiene una cierta concentración de metales, principalmente níquel, vanadio y arsénico. ^[20] Estos metales representan un serio problema dentro del sistema de refinación actual debido a que envenenan los sitios activos del catalizador. Los metales se encuentran comúnmente en forma de porfirinas. En la Figura 1.10 se presenta un ejemplo de estos compuestos. ^[20]

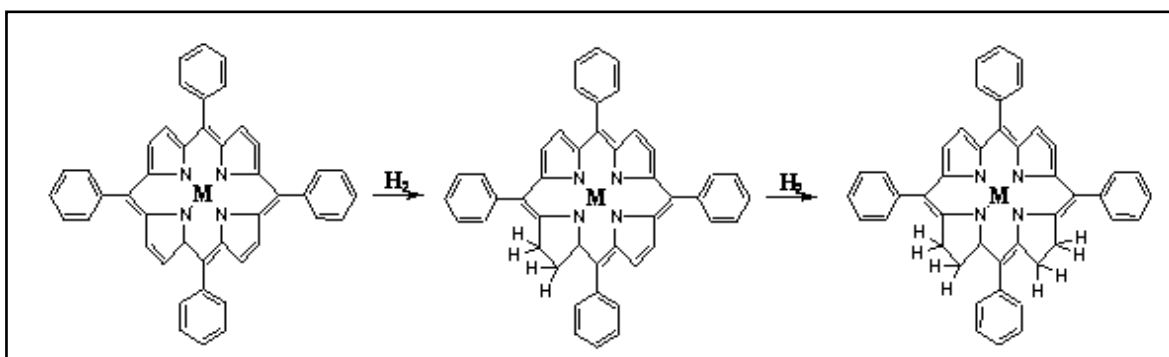


Figura 1.10. Ejemplo de una reacción de hidrodemetalización (HDM). ^[20]

1.4 Hidrodesnitrogenación

La HDN catalítica es un proceso en el cual los compuestos organonitrogenados se eliminan de las corrientes de hidrocarburos para producir aceites lubricantes y combustibles aceptables para el medio ambiente. Este proceso se acopla con el de HDS durante el proceso de hidrotratamiento. ^[21] Aunque se ha reconocido desde hace mucho tiempo que la HDN es más compleja que la HDS, las refinerías le han concedido poca importancia debido a las cantidades comparativamente pequeñas de compuestos nitrogenados presentes en las fuentes convencionales de petróleo y al desconocimiento de los efectos negativos de estos compuestos sobre la estabilidad de los productos. Sin embargo, esta situación ha cambiado recientemente debido a la necesidad de procesar crudos pesados o de baja calidad, los cuales son ricos en compuestos nitrogenados.

1.4.1 Compuestos de Nitrógeno

La importancia de las reacciones de HDN ha aumentado desde que se incrementó el interés por recuperar aceites residuales para convertirlos en combustibles. Los compuestos nitrogenados que se encuentran frecuentemente en las fracciones del petróleo se pueden clasificar de la siguiente manera (Figura 1.11):

- Alifáticos, aromáticos y aminas.
- Compuestos Heterocíclicos básicos del tipo piridina y quinolina.
- Compuestos Heterocíclicos no-básicos del tipo pirrol, indol y carbazol.

Los compuestos que no contienen heterociclos se encuentran sólo en pequeñas cantidades y su reactividad es alta comparada con los compuestos heterocíclicos, de ahí que estos compuestos, frecuentemente con un alto peso molecular e impedimento estérico, sean de mayor interés para la investigación de las reacciones de HDN.

En los compuestos heterocíclicos nitrogenados no-básicos el heteroátomo de nitrógeno tiene un par de electrones no compartido, pero estos electrones se encuentran deslocalizados en torno al heterociclo que conserva su aromaticidad; por lo tanto, este par electrónico no está disponible para ser donado a un ácido. Por el contrario, para los compuestos básicos la donación si es posible. [22] A partir de lo anterior, para los compuestos nitrogenados no básicos es necesario estabilizar los enlaces que presenta el compuesto mediante una hidrogenación, previo a la eliminación del enlace C-N.

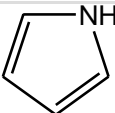
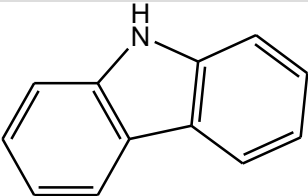
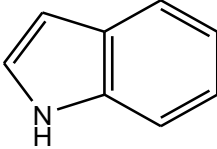
Compuesto	Ejemplo
Aminas	R-NH ₂
Pirrol	
Carbazol	
Indol	

Figura 1.11. Compuestos nitrogenados no básicos presentes en los hidrocarburos. [22]

1.4.2 Carbazol

El carbazol es un compuesto aromático heterocíclico. Su estructura consiste en un anillo de pirrol con dos anillos de benceno fusionados entre sí. Este compuesto se cristaliza con etanol, benceno, tolueno y ácido acético glacial. Exhibe una fuerte fluorescencia y larga fosforescencia por exposición con luz ultravioleta. Es una base muy débil e insoluble en agua. [23] En la Tabla 1.4 se muestran algunas propiedades de este compuesto.

Tabla 1.4. Propiedades del carbazol.^[23]

Estado de agregación	Sólido
Apariencia	Escamas monoclonicas
Densidad aparente	0.001301g/cm ³
Masa Molecular	167.206 g/mol
Punto de fusión	246.3 °C
Punto de ebullición	354.69 °C

El gran interés por procesar cortes pesados de petróleo ha incrementado las publicaciones en materia de HDN. Así Perot^[24] encontró que en el hidrotatamiento de compuestos nitrogenados puede suceder al menos una de las siguientes reacciones y para el caso particular del carbazol, este reacciona mediante las de tipo b y c.

- a) HID de heterociclo que contiene el nitrógeno
- b) Hidrogenación del anillo bencénico
- c) Hidrogenólisis del enlace C-N.

Al contrario de la HDS, la HDN prefiere la vía de mayor consumo de hidrógeno, es decir, la hidrogenación parcial (HGP) puede ser un requisito anterior al rompimiento del enlace C-N. Por lo tanto, los equilibrios de hidrogenación son muy importantes en la HDN. Esto hace pensar que la energía del enlace C-N disminuye al hidrogenar el heterociclo.^[25] Además es de esperar que la energía del enlace C-N es mayor que la de los enlaces carbono-carbono doble y simple que son de 147 y 73 Kcal respectivamente.^[26] Por otro lado, en la literatura se pueden encontrar trabajos relacionados con la forma en que reacciona el carbazol (Figura 1.12).^[27]

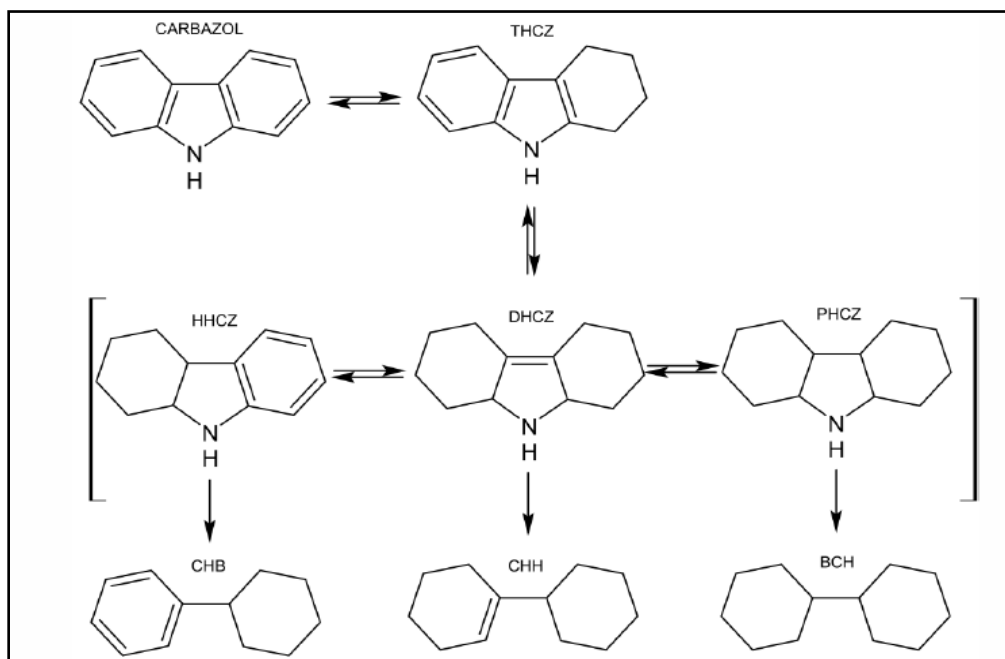


Figura 1.12. Mecanismo de reacción del carbazol. ^[27]

Para el mecanismo de reacción anterior se observa que el carbazol reacciona mediante la vía de la hidrogenación, siendo necesario formar primero un derivado hidrogenado, el cual se conoce como tetrahydrocarbazol (THC), este compuesto presenta una naturaleza básica. Posteriormente, el THC es hidrogenado hasta formar hexahydrocarbazol (HHCZ), decahydrocarbazol (DHCZ) y perhydrocarbazol (PHCZ), los cuales son finalmente denitrogenados para dar lugar a estructuras libres de nitrógeno, como son el ciclohexilbenceno (CHB), ciclohexilciclohexeno (CHH) y dicyclohectano (BCH).

II. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.1 Preparación de Materiales

Para poder realizar la síntesis de los soportes se implemento un sistema adecuado para llevar a cabo parte del método utilizado en este trabajo, ya que dentro de la Unidad de Caracterización y Evaluación de Hidrocarburos (UCyEH) de la ESIQIE, IPN no contaba con el equipo conveniente para seguir la ruta de síntesis del método sol-gel (Figura 2.1 y 2.2).

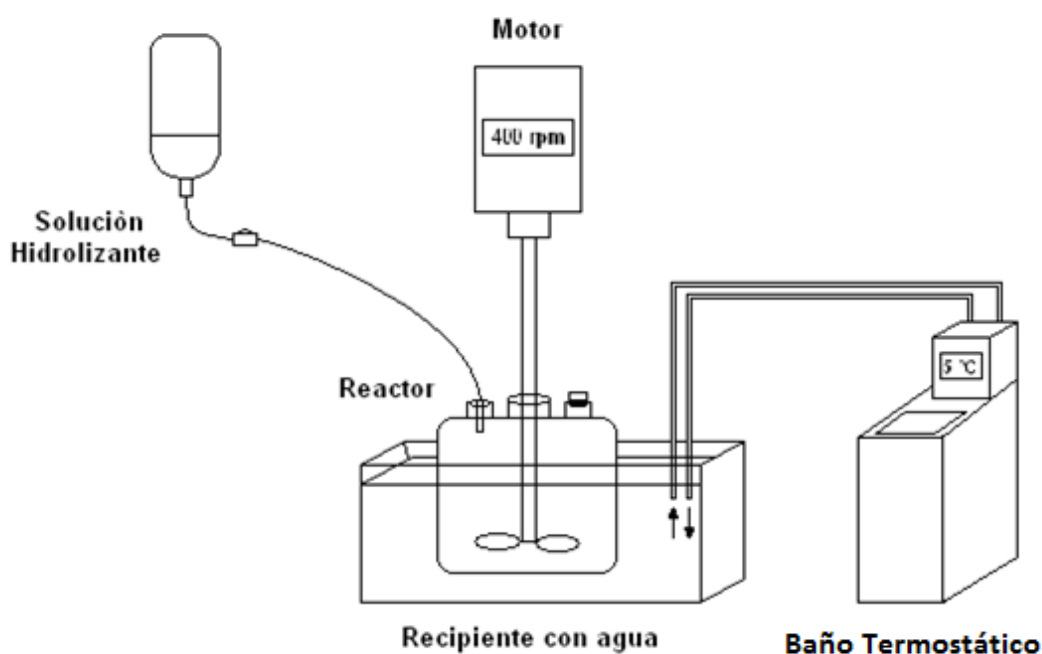


Figura 2.1. Sistema para síntesis de soportes vía sol-gel.



Figura 2.2. Evidencia de construcción del sistema de síntesis de soportes v a sol-gel.

Reactivos

Los reactivos utilizados para la preparación de los soportes y los catalizadores se encuentran descritos en el Anexo A de este trabajo.

Materiales

La lista de materiales utilizados para la síntesis de los soportes y catalizadores se muestra a continuación:

- Vasos de precipitados de 50, 100 y 500 mL
- Jeringas de 5 y 10 mL
- Pipetas graduadas de 1, 5 y 10 mL
- Probeta graduada de 100 mL
- Cajas petri
- Matraz aforado de 10 mL
- Matraz tipo bola de 200 mL
- Cristalizador de 150 x 75
- Reactor de vidrio de 500 mL
- Crisoles
- Mortero ágata
- Espátulas
- Vidrio de reloj
- Recipiente plástico de 13 L
- Viales de plástico para laboratorio
- Cubrebocas desechables
- Guantes desechables

CAPITULO II

Equipos

Para este estudio los equipos utilizados para la preparación de los soportes y los catalizadores son descritos a continuación.

- Estufa de convección forzada, marca Thermo Scientific con intervalo de temperatura de 50 a 250 °C.
- Mufla marca Vulcan modelo 3-550 con amplio rango operativo de temperatura 50 °C a 1110 °C.
- Baño termostático refrigerado marca Thermo Scientific, ARCTIC SERIES con un intervalo de temperatura de operación de -25 a 150 °C.
- Balanza analítica marca Boeco Germany modelo BBI-31 con capacidad de 230 g y una sensibilidad de 0.0001 g.
- Agitador superior Boeco OSD-20 con un intervalo de operación de 60 a 2000 rpm
- Reactor Parr 5500 con una capacidad de 600 mL, una presión máxima de 204 kg/cm² y una temperatura máxima de 350 °C.
- Espectrofotómetro de luz ultra violeta visible marca Thermo Scientific modelo Genesys 10S con un intervalo de operación de longitud de onda de 1900 a 11000 Å.

2.1.1 Soportes

Para este estudio se prepararon tres soportes Al₂O₃-TiO₂ con diferente concentración de TiO₂ (0, 15 y 30% peso de TiO₂). Para ello, se utilizó el método sol-gel. Los reactivos utilizados fueron el iso-propóxido de aluminio (98%, Aldrich), iso-propóxido de titanio (97%, Sigma-Aldrich), ácido nítrico (68.9%, Fermont), iso-propanol (99%, Golden Bell) y agua desionizada. En la Tabla 2.1 se presentan las relaciones utilizadas para la preparación de estos materiales:

CAPITULO II

Tabla 2.1. Relaciones utilizadas en la preparación de soportes.

Soporte	Relación Vol/Vol		Relación Peso/Peso
	Ácido Nítrico/ H ₂ O	iso-propanol/ H ₂ O	iso-propanol/ Alcóxido
Al ₂ O ₃ -TiO ₂	0.053	12.2	12.5

En la Tabla 2.2 se muestran los valores utilizados para la preparación de los soportes Al₂O₃-TiO₂ con diferente concentración de TiO₂. Se omite el soporte que no contiene TiO₂ debido a que la γ -Al₂O₃ (Ketjen CK-300) se utiliza en este estudio solo como una referencia.

Tabla 2.2. Cantidades de precursores utilizados en la preparación de soportes.

	Al ₂ O ₃ -TiO ₂ (15% TiO ₂)	Al ₂ O ₃ -TiO ₂ (30% TiO ₂)
iso-propoxido de aluminio	19 g	14 g
iso-propoxido de titanio	6 g	11 g
iso-propanol	390.6 mL	390.6 mL
ácido nítrico	1.7 mL	1.7 mL
agua desionizada	32 mL	32 mL

La preparación de los soportes Al₂O₃-TiO₂ fue desarrollada utilizando el método de sol-gel previamente descrito en otros trabajos.^[8] A continuación se describe brevemente el método de preparación:

- Se realizó la disolución de los óxidos precursores en el alcohol isopropílico. Esto en un recipiente de cristal, el cual se sumergió en una tina adaptada a un controlador que mantuvo la temperatura a 5 °C durante el periodo de preparación. Se disolvió primeramente el iso-propoxido de aluminio y posteriormente el iso-propoxido de titanio, se controló la agitación a 400 rpm (Figura 2.3).

CAPITULO II

- Se agregó la mezcla de hidrólisis, la cual se preparó en un recipiente de cristal disolviendo el ácido nítrico en agua desionizada. La adición de la mezcla a los alcóxidos se efectuó por goteo lento para evitar la presencia de zonas ricas en mezcla hidrolizante y así prevenir la precipitación de hidróxidos.

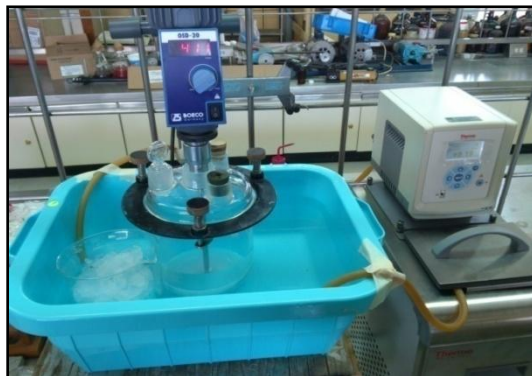


Figura 2.3. Etapa de preparación y a ñejamiento del gel.

- Una vez terminada la adición de la mezcla hidrolizante, se dejó reposar todo el sistema durante 24 horas, manteniendo una agitación de 400 rpm y 5 °C de temperatura, esta etapa corresponde a la maduración del gel.
- Transcurrido el tiempo de a ñejamiento, se llevó a cabo el secado del gel. Se trata de la eliminación controlada del exceso de disolvente. Así el gel fue colocado en un cristizador y se colocó en un baño a 70 °C durante un periodo de 72 horas (Figura 2.4).



Figura 2.4. Etapa de secado del gel.

CAPITULO II

- Finalmente, se llevó a cabo la calcinación del mismo a 550 °C en la mufla durante 5 horas. La rampa de calentamiento utilizada fue de 3 °C/min, mientras que la rampa de enfriamiento fue de 10 °C/min (Figura 2.5).

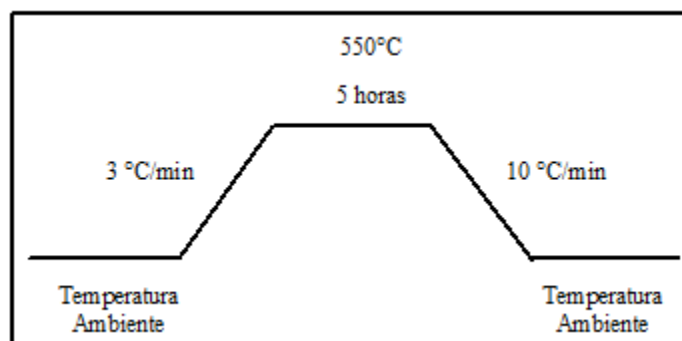


Figura 2.5. Programa de calcinación del gel.

2.1.2 Catalizadores

Los soportes sintetizados fueron impregnados con molibdeno (Mo) y níquel (Ni), obteniendo así el catalizador. Para la impregnación de estos metales se utilizó la técnica de impregnación sucesiva, impregnando primero el Mo (precursor de la fase activa) y después el Ni (promotor de hidrogenación). Se obtuvieron tres catalizadores NiMo/Al₂O₃-TiO₂. A continuación se presenta una breve descripción del proceso de impregnación Figura 2.6:

- El soporte Al₂O₃-TiO₂ fue impregnado con una solución acuosa de heptamolibdato de amonio tetrahidratado [(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O] en las cantidades necesarias para formar una monocapa (~2.8 átomos de Mo por nm²).^[28]
- El material resultante fue secado en la estufa a 100 °C durante 24 horas y calcinado en la mufla a 500 °C durante 3 horas, utilizando una rampa de calentamiento de 4 °C/min.

CAPITULO II

- El catalizador Mo/Al₂O₃-TiO₂ fue impregnado con una solución acuosa de nitrato de níquel hexahidratado [Ni(NO₃)₂·6H₂O] en las cantidades necesarias para obtener una relación atómica Ni/Ni+Mo=0.33.
- El material resultante fue secado en la estufa a 100 °C durante 24 horas y calcinado en la mufla a 500 °C durante 3 horas, utilizando una rampa de calentamiento de 4 °C/min.

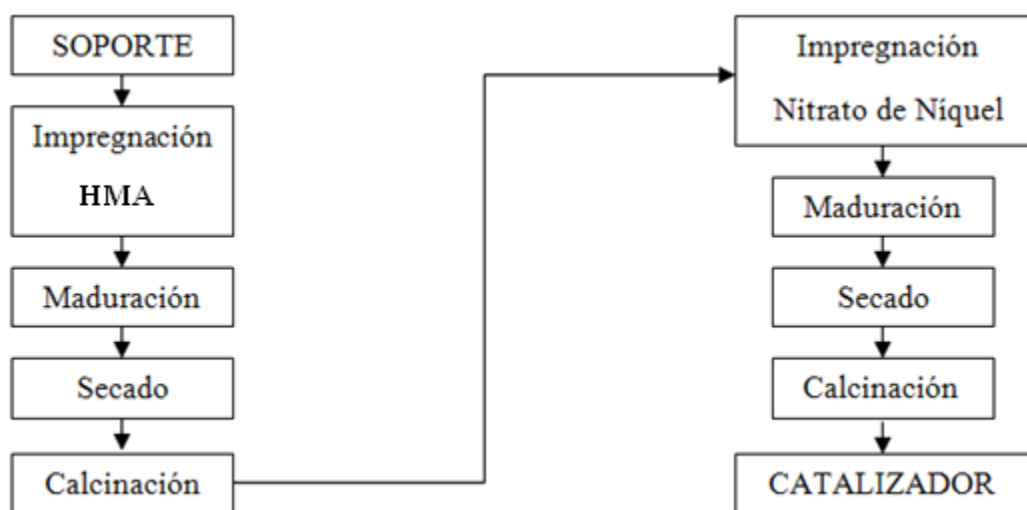


Figura 2.6. Diagrama de flujo para la preparación de catalizadores (NiMo).

2.1 Caracterización de Materiales

2.2.1 Fisisorción de N₂

La obtención de las propiedades texturales (isotermas de adsorción-desorción, volumen de poro, diámetro de poro y área superficial de BET) de los soportes y catalizadores se realizó en un analizador Micromeritics perteneciente a la Unidad de Investigación en Catálisis de la UNAM (UNICAT). Previo al análisis, los materiales fueron pre tratados a vacío a 270 °C durante 3 horas para eliminar la humedad.

2.3 Actividad Catalítica

2.3.1 Activación del Catalizador

Previo a la evaluación de los catalizadores en el reactor intermitente, estos materiales fueron activados mediante una reacción de sulfuración. En la Figura 2.7 se presenta un diagrama de flujo simple de la planta de activación, así como evidencia de que esta fue construida durante este estudio en la Unidad de Caracterización y Evaluación de Hidrocarburos (UCyEH) de la ESIQIE, IPN. A continuación se presenta una breve descripción del procedimiento de activación del catalizador:

- Se pesaron 0.2 g de catalizador y se colocaron en el reactor de vidrio en “U”, el cual cuenta con un plato poroso para depositar el catalizador.
- Se colocó el reactor de vidrio en el sistema de la planta, dentro del horno de calentamiento y con un termopar para indicar y controlar la temperatura. Se aplicó una corriente de N_2 a través del reactor hasta que el horno alcanzó $80\text{ }^\circ\text{C}$, con el objeto de crear una atmósfera inerte.
- Se aplicó una corriente de H_2S/H_2 (15% peso de H_2S) a través del reactor a un flujo constante de $25\text{ cm}^3/\text{min}$ hasta llegar a $400\text{ }^\circ\text{C}$ y después se mantuvo de forma isotérmica durante 4 horas para sulfurar el catalizador.
- Se enfrió el sistema hasta a $80\text{ }^\circ\text{C}$, se cambió la corriente de H_2S/H_2 por la corriente de N_2 hasta alcanzar la temperatura ambiente. Finalmente, el catalizador sulfurado fue colocado en el reactor intermitente para evitar su oxidación.

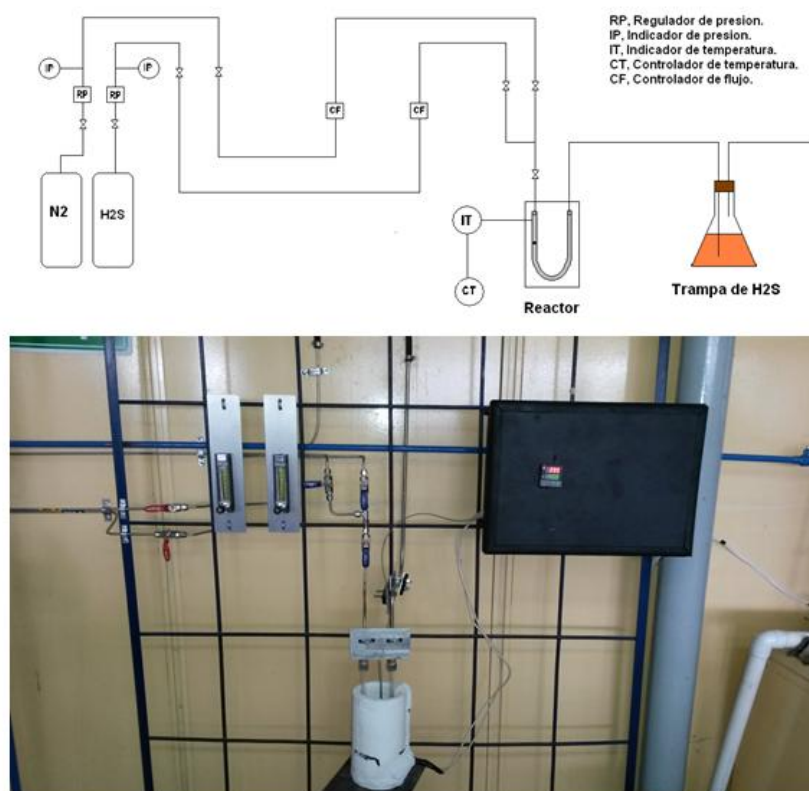


Figura 2.7. Diagrama de flujo simple de la planta de activación de catalizador y evidencia de su construcción.

2.3.2 Evaluación del Catalizador

Los catalizadores preparados en este trabajo fueron evaluados utilizando como reacción modelo la HDN de carbazol. Para ello, se utilizó un reactor intermitente Parr de alta temperatura y presión. Para cada prueba, fueron cargados 80 mL de una mezcla decano/xileno (70/30% peso) con 250 ppm de carbazol, así como 0.2 g de catalizador activado o sulfurado. El reactor se llevó a 300 °C y 56 kg/cm² de presión de H₂ con el fin de lograr las condiciones más cercanas de operación que se llevan a cabo dentro de una planta de hidrotreamiento. Para dar seguimiento a la reacción, se realizaron muestreos a 0, 30, 60, 90, 120, 180 y 240 minutos (Figura 2.8).

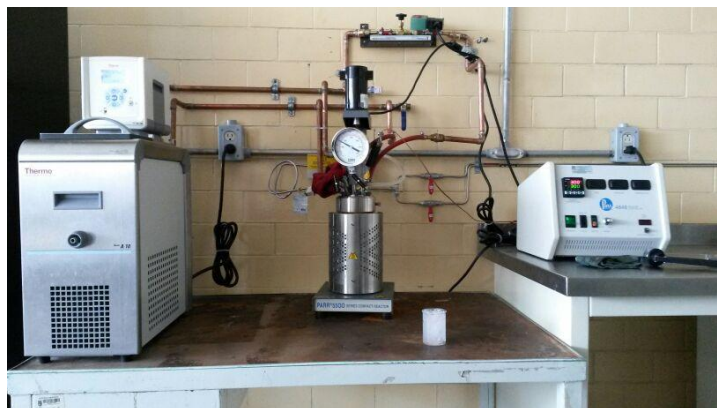


Figura 2.8. Reactor intermitente utilizado en la evaluación de catalizadores.

La conversión de carbazol en función del tiempo de reacción se analizó en un espectrofotómetro de luz ultravioleta visible Genesys 10S de Thermo Scientifics (Figura 2.9). Estudios previos^[29] revelan que la presencia de una banda característica de carbazol en el intervalo de 250 a 320 nanómetros puede ser útil para obtener la conversión de este compuesto nitrogenado. Así se determinó la absorbancia máxima que presenta la banda en el intervalo antes mencionado para cada uno de los muestreos realizados durante la reacción.

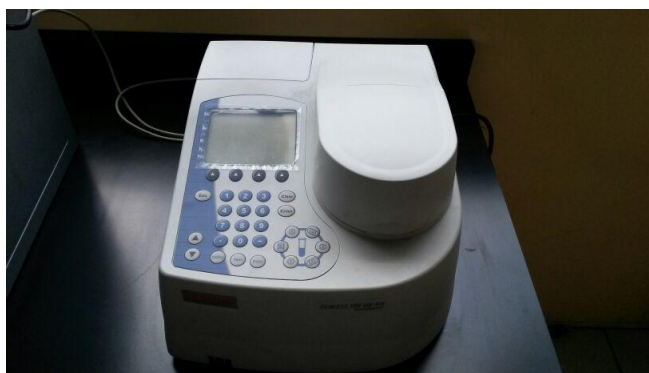


Figura 2.9. Espectrofotómetro UV-Visible Genesys 10S de ThermoScientifics.

III. ANALISIS DE RESULTADOS.

3.1 Caracterización de Materiales

3.1.1 Área Superficial de BET de los soportes

En la Figura 3.1 se presenta el área superficial de los soportes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ con diferente concentración de TiO_2 (0, 15 y 30% peso). Los resultados muestran que el $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ alcanza un valor de $272 \text{ m}^2/\text{g}$, mientras que los soportes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ preparados por sol-gel alcanzan valores de 450 y $362 \text{ m}^2/\text{g}$ cuando se incorpora 15 y 30% peso de TiO_2 , respectivamente.

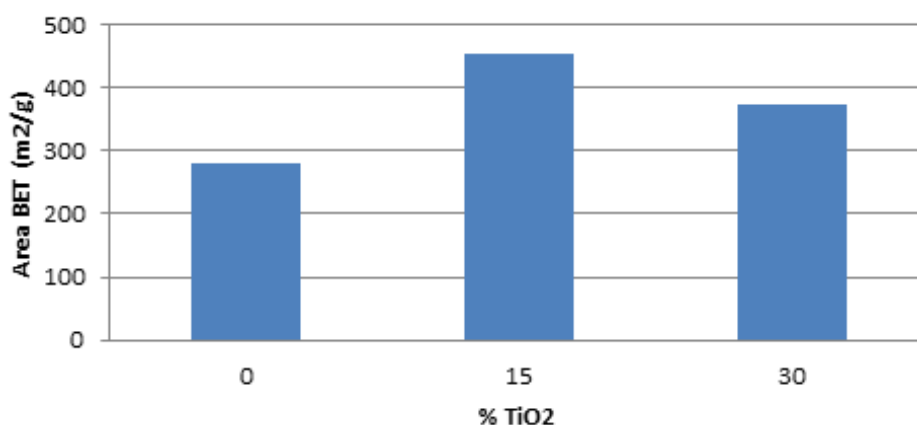


Figura 3.1. Área superficial de BET de soportes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$.

Partiendo de los resultados anteriores, se puede establecer que los soportes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ tienen una concentración óptima de TiO_2 , la cual permite obtener una mayor área superficial, la cual es normalmente vinculada con la actividad catalítica. Así la concentración óptima de soportes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ es del 15% peso de TiO_2 .^[30,31] En base a esto se puede apreciar que el $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ adsorbe mayor cantidad de N_2 siendo este un indicativo de un incremento en la cantidad de espacios vacíos. Sin embargo, al ir agregando TiO_2 estos espacios se ven disminuidos y como consecuencia su área BET.

3.1.2 Isotermas de Adsorción-Desorción

Las isotermas de adsorción-desorción de los soportes Al_2O_3 - TiO_2 se muestran en la Figura 3.2, en donde se observa que corresponden al tipo IV con una histéresis de tipo H1, las cuales son particulares de sólidos mesoporosos.^[13] La isoterma de tipo IV indica una adsorción en multicapas, mientras que el ciclo de histéresis se caracteriza por tener una curva de adsorción y desorción prácticamente vertical y paralela, siendo observable en materiales con una distribución de tamaño de poro muy estrecha y en aglomerados de partículas esferoidales de tamaño uniforme.

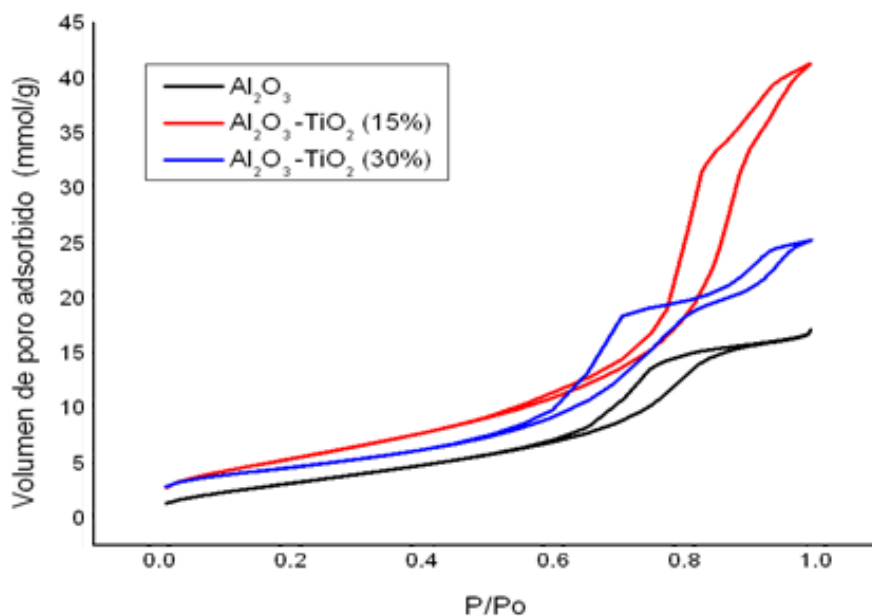


Figura 3.2. Isotermas de adsorción-desorción de soportes Al_2O_3 - TiO_2 .

En particular, los resultados muestran que el soporte con 15% peso de TiO_2 presenta un mayor volumen adsorbido de N_2 , lo cual explica su mayor área superficial. Por otro lado, el soporte con 30% peso de TiO_2 presenta un mayor volumen adsorbido de N_2 que el soporte de γ - Al_2O_3 , alcanzando una mayor área superficial.

Además es apreciable que los materiales de γ - Al_2O_3 y Al_2O_3 - TiO_2 al 30% tienen un volumen de poro similar provocando la pérdida de la difusión en el catalizador, en contraste el material de Al_2O_3 - TiO_2 al 15% presenta, como se mencionó anteriormente un mayor volumen de poro. Los datos reportados concuerdan con la literatura para este tipo de materiales sintetizados por sol-gel en lo que se refiere a las áreas y volúmenes de poro.^[8, 32]

En suma, se puede establecer que el método de sol-gel favorece la formación de soportes con mayor volumen de poro, principalmente cuando se incorpora una concentración de TiO_2 del orden de 15% peso.

3.1.3 Distribución de Poros

En cuanto a la distribución de poros que presentan los soportes, se observa que de acuerdo a la clasificación de poros de la IUPAC,^[33] estos materiales son del tipo mesoporoso, ya que su diámetro promedio se encuentra en el intervalo de 20 a 500 Å (Figura 3.3).

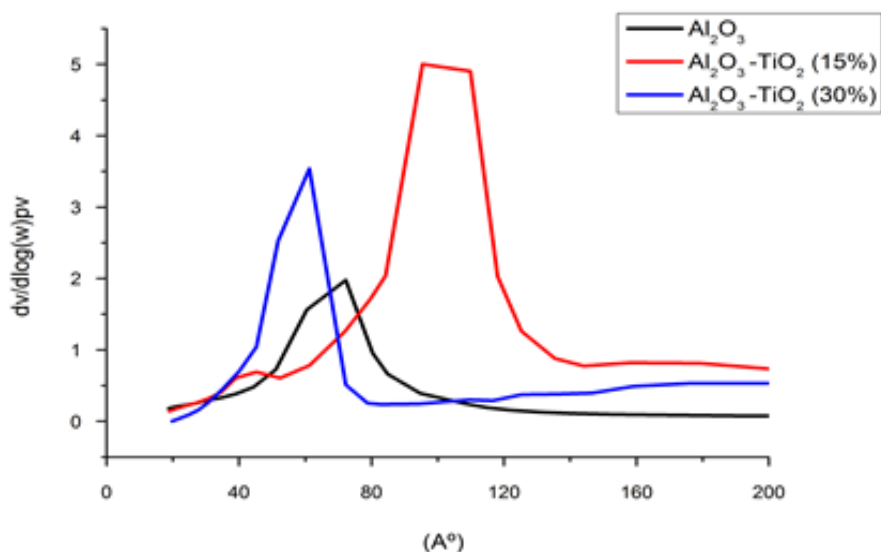


Figura 3.3. Distribución de poro promedio de soportes Al_2O_3 - TiO_2 .

El soporte con 15% peso de TiO₂ presenta una sección más ancha e intensa, lo cual muestra un mayor volumen de poro con respecto a los otros soportes. Este resultado es comparable al observado en el análisis de isothermas, lo cual confirma una mejor distribución de área para este soporte. En cuanto al soporte con 30% peso de TiO₂, aunque este muestra un menor diámetro de poro promedio que la γ -Al₂O₃, la intensidad de su banda es mayor, por lo que su volumen de poro y consecuentemente, su área superficial es superior.

3.2 Evaluación de Catalizadores

3.2.1 Conversión

El análisis de actividad de los catalizadores preparados en este trabajo se centró en el estudio de la HDN de carbazol. Para ello, se utilizó el equipo de espectroscopia de UV-Vis. En particular, la determinación de la intensidad de la banda que aparece en el intervalo de 2500 a 3200 Å, la cual es característica de este compuesto nitrogenado. En la Figura 3.4 se observa un espectro de las muestras analizadas transcurrido el tiempo de reacción de 240 minutos.

Finalmente como resultados en la Tabla 3.2 se presentan los valores de intensidad de la banda de absorción en la región antes mencionada, la concentración y finalmente la conversión de carbazol.

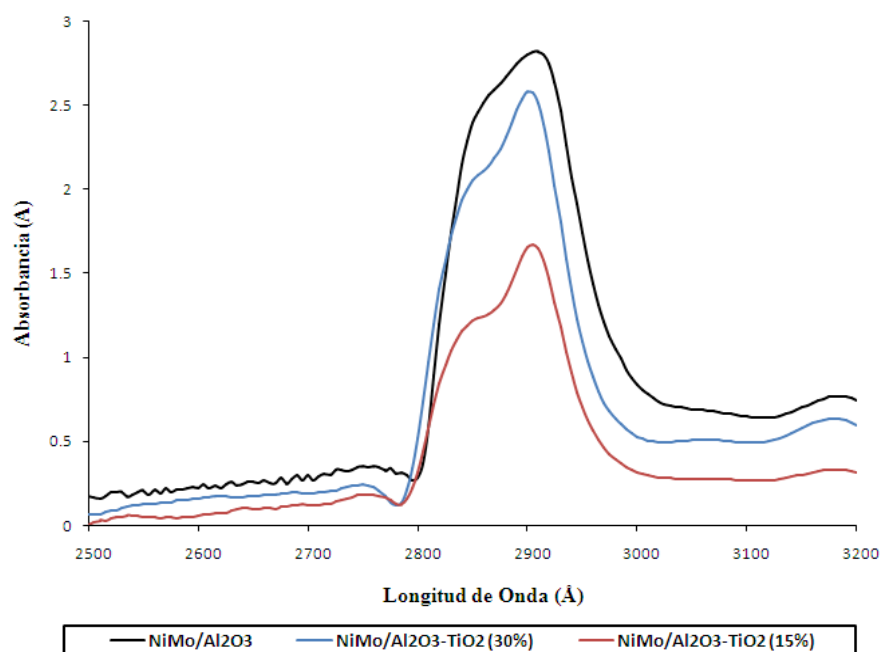


Figura 3.4. Espectro UV-Vis de las muestras al tiempo de reacción de 240 minutos.

Para la determinación de la concentración fueron preparadas diversas soluciones de carbazol en una mezcla decano/xileno con la finalidad de preparar una curva de calibración y poder determinar las concentraciones de las muestras.

En la Tabla 3.2 se describen las soluciones empleadas para el ajuste de la curva de calibración.

Tabla 3.1. Soluciones de calibración.

Muestra	Absorbancia (A)	Concentración (ppm)
a	1.513	50
b	2.333	150
c	2.871	200
d	3.114	250

CAPITULO III

Los cuatro estándares de calibración fueron preparados en el intervalo de 50 a 250 ppm de concentración de carbazol. La curva de calibración es mostrada en la Figura 3.5, en base a ella y partir de la ecuación de la recta obtenida con dicha curva (Ecuación 3.1) se despejo la variable de concentración y posteriormente se calculo con la Ecuación 3.2.

$$\text{Abs} = 0.008 \times \text{C} + 1.114 \quad \text{Ecuación de la Recta (3.1)}$$

$$\text{C} = 125 \times \text{Abs} - 139.325 \quad \text{Ecuación para calcular concentración (3.2)}$$

Donde:

Abs = Absorbancia

C = Concentración

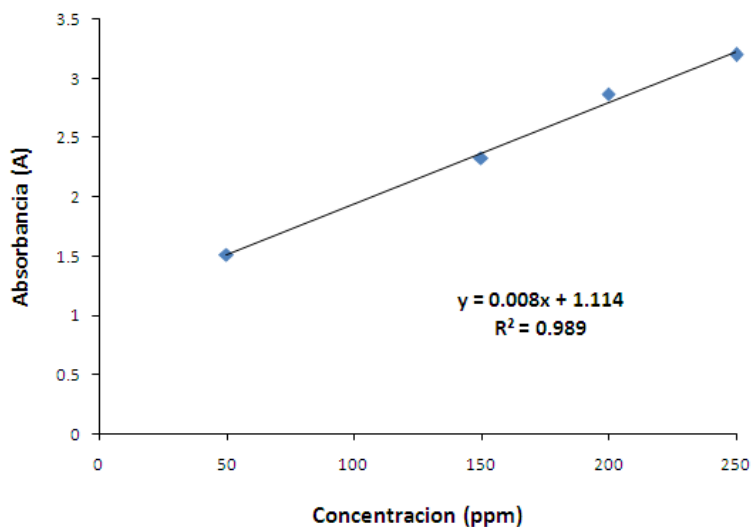


Figura 3.5. Gráfica de calibración.

CAPITULO III

En base a los datos de concentración obtenidos con anterioridad se lleva a cabo la determinación de la conversión y porcentaje de conversión utilizando las Ecuaciones 3.3 y 3.4 respectivamente.

$$\alpha = \frac{\text{Concentraci3n de reactivo que reacciona}}{\text{Concentraci3n de reactivo que se alimenta}} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \quad (\text{Ec. 3.3})$$

Donde:

C_i = Concentraci3n de reactivo alimentada

C_f = Concentraci3n de reactivo despu3s la reacci3n

$$\% \text{ Conversi3n} = \alpha \times 100 \quad (\text{Ec. 3.4})$$

A continuaci3n se realiza una memoria de c3culos para el tiempo de 30 min correspondiente a cada uno de los catalizadores como demostraci3n.

- **Catalizador NiMo/Al₂O₃**

$$\alpha = \frac{250 - 242.05}{250} = 0.0318 \quad \% \text{ Conversion} = 0.0318 \times 100 = 3.18 \%$$

- **Catalizador NiMo/Al₂O₃-TiO₂ (15% peso de TiO₂)**

$$\alpha = \frac{250 - 211.55}{250} = 0.1538 \quad \% \text{ Conversion} = 0.1538 \times 100 = 15.38 \%$$

- **Catalizador NiMo/Al₂O₃-TiO₂ (30% peso de TiO₂)**

$$\alpha = \frac{250 - 223.28}{250} = 0.1068 \quad \% \text{ Conversion} = 0.1068 \times 100 = 10.68 \%$$

CAPITULO III

Tabla 3.2. Conversi3n de carbazol a partir de su banda característica (2500-3200 Å) analizada por UV-Vis.

NiMo/Al₂O₃				
Muestra	Tiempo (min)	Absorbancia (Abs)	Concentraci3n (ppm) (C)	Conversi3n (%)
1	30	3.05	242.05	3.18
2	60	3.01	238.49	4.58
3	90	2.93	227.05	9.15
4	120	2.90	223.43	10.60
5	180	2.87	219.18	12.30
6	240	2.81	211.68	15.30

NiMo/Al₂O₃-TiO₂ (15% peso de TiO₂)				
Muestra	Tiempo (min)	Absorbancia (Abs)	Concentraci3n (ppm) (C)	Conversi3n (%)
1	30	2.81	211.55	15.38
2	60	2.75	203.80	18.46
3	90	2.58	183.18	26.71
4	120	2.31	149.39	40.23
5	180	2.04	115.60	53.75
6	240	1.77	81.80	67.27

NiMo/Al₂O₃-TiO₂ (30% peso de TiO₂)				
Muestra	Tiempo (min)	Absorbancia (Abs)	Concentraci3n (ppm) (C)	Conversi3n (%)
1	30	2.90	223.28	10.68
2	60	2.87	219.18	12.3
3	90	2.79	208.93	16.4
4	120	2.69	196.93	21.21
5	180	2.63	188.93	24.41
6	240	2.52	176.05	29.56

A partir de los datos de la tabla 3.2 en la figura 3.6 se observa la conversi3n de carbazol en funci3n del tiempo de reacci3n cuando se utilizan catalizadores NiMo/Al₂O₃-TiO₂ con diferente concentraci3n de TiO₂ en el soporte.

CAPITULO III

Se observa que el catalizador con 15% peso de TiO_2 , presenta una mayor actividad comparado con los otros soportes, incluso esta actividad es varias veces superior. Así después de 240 min de reacción, el catalizador con 15% peso de TiO_2 alcanza una conversión final de 67.27%, mientras que la actividad de los otros dos catalizadores es del orden del 15%, cuatro veces menor. Esto se debe probablemente a que el catalizador con 15% peso de TiO_2 presenta un mayor número de sitios activos que los otros catalizadores debido a su mayor volumen de poro y consecuentemente, área superficial.

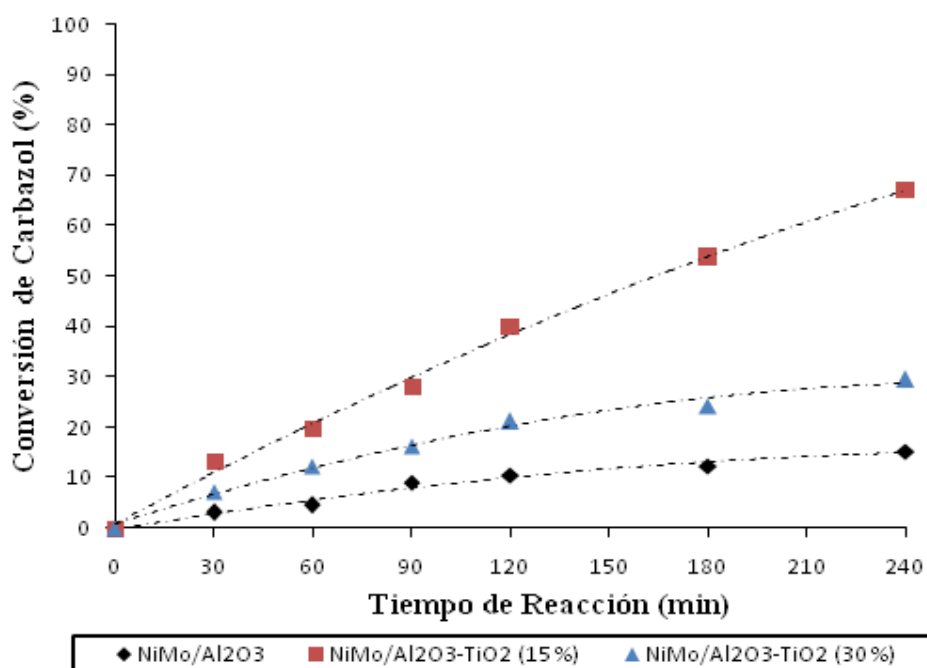


Figura 3.6. Conversión de carbazol en función del tiempo obtenida empleando catalizadores de NiMo soportados sobre $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$.

En contraste, la conversión más baja del carbazol fue observada con el catalizador $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$. Este resultado se debe que la alúmina tiene el área específica más baja y consecuentemente, el menor número de sitios activos para la reacción.

CONCLUSIONES

En este estudio se analizó el efecto de la concentración de TiO_2 en los catalizadores $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ preparados mediante el método sol-gel. A partir de los resultados obtenidos se puede concluir que:

- A partir de las pruebas experimentales realizadas la incorporación de TiO_2 en el orden de 15% peso en el soporte, favorece una mejor distribución de poros (mayor volumen de poro promedio) y por tanto, la obtención de un soporte catalítico con mayor área superficial.
- La técnica de espectroscopia de ultravioleta-visible (UV-Vis) puede ser una herramienta útil para analizar la transformación de compuestos nitrogenados como el carbazol debido a que este compuesto presenta una banda característica en la región de 2500 a 3200 Å, para lo cual se determina la intensidad de la banda de absorción.
- La incorporación de TiO_2 en el orden de 15% peso en el catalizador $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ provoca una mayor actividad para la HDN de carbazol, la cual es cuatro veces superior a la que presentan los otros catalizadores utilizados en este estudio. Esto se debe a que el carbazol requiere del mayor número posible de sitios activos para transformarse y esto lo logra el catalizador con mayor área superficial ($\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ con 15% peso de TiO_2).
- Como contribución a la Unidad de Caracterización y Evaluación de Hidrocarburos (UCyEH) de la ESQIE, IPN, se deja la evidencia de la puesta en marcha de una planta de sulfuración para la activación de catalizadores, así como un protocolo para la síntesis de soportes vía sol-gel.

1. Considine D. M. "Tecnología del Petróleo", Publicaciones Marcombo, S.A., México- Barcelona.
2. Exxon Company. 1987. Encyclopedia for the User of Petroleum Products. Houston, Texas: Exxon Company, USA, Marketing Technical Services.
3. J. G. Speight, The Chemistry and Technology of Petroleum, Third edition, Marcel Dekker, Inc. 1999.
4. J. G. Speight, Handbook of Petroleum Analysis, John Wiley & Sons, Inc. 2001.
5. J.M.Acosta, Diccionario de química y física, Díaz de Santos, Universidad de Barcelona, Barcelona, España, 2005.
6. E. Furimsky, Applied Catalysis A: General 171 (1998) 177.
7. S. Sayan, J. Paul, J. Molec. Catal., 185 (2002) 211.
8. A. Montoya, Propiedades Estructurales, Texturales y Acido-Base de Oxidos Metálicos Mixtos de Al_2O_3 - TiO_2 (Tesis Doctoral, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México (1996).
9. E. Rodenas, T. Yamaguchi, H. Hattori and K. Tanabe, J. Catal., 69,(1981) 434.
10. Pérez G. y Viveros T., *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130, .Procc. 12th Int. Cong. Cat..., (Corma A., Melo F. V., Mendioroz S. y Fierro J. L. G., eds.), Elsevier, Amsterdam (2000) 2501.
11. J.A. Montoya, T. Viveros, D. Chadwick, J.M. Domínguez, J. Navamete, I. Shifter and K. Zheng, "Alumina-Titania Oxides: Synthesis And Characterization".
12. Brunauer, S.; Deming, L.; Deming, W.; Teller, E. J. Am. Chem. Soc. 1940, 62, 1723.
13. G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, Catal. Today, 41 (1998) 207.
14. Ancheyta J., Rana M. S., Catalysis Today 109 (2005) 1.
15. B. C. Gates, J. R. Katzer, G. C. Schuit, Chemistry of catalytic process, Mc Graw Hill Inc., New York, 1979, 392–403.
16. C. S. Hsu, P. R. Robinson, Practical advances in petroleum processing, Volume 2, Springer, 2006.
17. G. Marroquín, Formacion De Sedimentos Durante El Hidrotratamiento Catalítico De Crudos Pesados, Tesis de doctorado, CINVESTAV-IPN, México, D. F., 2007.

BIBLIOGRAFÍA

18. D. McCulloch, Catalytic hydrotreating in Petroleum Refining, Applied Industrial Catalysis I (1983) 69.
19. R.Prins, M.Egorova, A.R. Øthlisberger, Y.Zhao, Catalysis Today 111 (2006) 84.
20. M. S.Rana, J.Ancheyta, S. K.Maity, P.Rayo, Catalysis Today 109 (2005) 61.
21. J.R. Katzer, R. Sivasubramanian, Cut. Rev. Eng. 20 (1979) 155.
22. J. F. Le Page, J.Cosyns, P. Courty, E. Freund, J. P. Franck, Applied Heterogeneous Catalysis, publicaciones del Instituto Frances del Petr óleo.
23. <http://es.wikipedia.org/wiki/Carbazol>
24. G.Perot, Catalysis Today 10(1991) 447.
25. M. J.Girgis, B. C.Gates, Ind. Eng. Chem. Res. 30 (1991) 2021.
26. Streitwieser A., Heathcock C.H. Introduction to organic Chemistry;Macmillan: New York (1976).
27. M.Nagai, Y.Goto, A.Irisawa, Journal of Catalysis 191 (2000) 128.
28. A.G. Alejandre, J. Ramirez, I. Jimenez, M.P. Galaz, P.S. Neri, P.T. Mancera, Cat. Today 17-108 (2005) 879.
29. H.Walba, G. E. K. Branch, J. Am. Chem. Soc., 73, (1951) 3341.
30. Hydrodesulphurization performance of NiW/TiO₂-Al₂O₃ catalyst for ultra clean diesel Aijun Duan, Ruili Li, Guiyuan Jiang, Jinsen Gao , Zhen Zhao , Guofu Wan, Dengqian Zhang, Weiqiang Huang, Keng H. Chung
31. Ultra deep hydrodesulfurization of dibenzothiophene derivatives over NiMo/TiO₂-Al₂O₃ catalysts Y. Saih, M. Nagata, T. Funamoto, Y. Masuyama, K. Segawa
32. J. Escobar, J. A De los Reyes, T. Viveros, Av en Ing. Quim, 6(3) (1996) 257.
33. E. Wachs, L. E. Fitzpatrick, Characterization of catalytic materials, Material characterization series, Butterworth-Heinemann (1992).

ANEXOS

Para la preparación de los materiales catalíticos utilizados en este trabajo se utilizaron los siguientes reactivos.

Reactivo	Nombre	Marca	Etapas de procesamiento
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	Iso-Propanol P.M. = 60.09 g/mol $\rho = 0.7863 \text{ g/mL}$ Pureza = 99%	Golden Bell	Soporte
HNO_3	Ácido Nítrico P.M. = 63.01 g/mol $\rho = 1.4082 \text{ g/mL}$ Pureza = 68.9%	Fermont	Soporte
$\text{C}_9\text{H}_{21}\text{O}_3\text{Al}$	Iso-Propoxido de Aluminio P.M. = 204.24 g/mol $\rho = 1.035 \text{ g/mL}$ Pureza = 98%	Aldrich	Soporte
$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$	Iso-Propoxido de Titanio P.M. = 284.26 g/mol $\rho = 0.97 \text{ g/mL}$ Pureza = 97%	Aldrich	Soporte
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Nitrato de Níquel Hexahidratado P.M. = 290.79 g/mol $\rho = 1.77 \text{ g/mL}$ Pureza = 97 %	Aldrich	Catalizador
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Molibdato de Amonio Tetrahidratado P.M. = 1235.86 g/mol $\rho = 2.498 \text{ g/mL}$ Pureza = 99.98 %	Aldrich	Catalizador
H_2O	Agua Desionizada P.M. = 18.02 g/mol $\rho = 0.997 - 1.002 \text{ g/mL}$ Pureza = 100 %		Catalizador – Soporte