

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ELABORACIÓN DE SOPORTES METÁLICOS ESTRUCTURADOS, EMPLEANDO LÁMINAS DE ACERO INOXIDABLE, ALUMINIO, FECRALLOY[®] Y LATÓN, CON REVESTIMIENTO DE NiMo Y CoMo PARA LA HIDRODESULFURACIÓN DE TIOFENO

Presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela
por la Br. Tovar O., Lesly Y.
para optar por el título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2013

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ELABORACIÓN DE SOPORTES METÁLICOS ESTRUCTURADOS, EMPLEANDO LÁMINAS DE ACERO INOXIDABLE, ALUMINIO, FECRALLOY® Y LATÓN, CON REVESTIMIENTO DE NiMo Y CoMo PARA LA HIDRODESULFURACIÓN DE TIOFENO

TUTOR ACADÉMICO: Prof. Dr. Luis García

TUTOR INDUSTRIAL: Ing. Yraida Díaz

Presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela
por la Br. Tovar O., Lesly Y.
para optar por el título
de Ingeniero Químico

Caracas, 2013

*“Bienaventurado el hombre que halla la sabiduría
y que obtiene la inteligencia” Proverbios 3:13*

Le dedico este Trabajo Especial de Grado a Dios Todopoderoso
mi verdadero mentor, el rey de los cielos y señor de la vida;
a mis padres Marisol Ortega y Luis Tovar por ser en
todo momento el mejor y más sólido apoyo, y finalmente
a mi abuela Isabel Yanes amiga, confidente y guía.

AGRADECIMIENTOS

Primeramente, quiero agradecer a Dios Todopoderoso por ampararme como a la niña de sus ojos, por defenderme de las tinieblas y por mostrarme que cuando las fuerzas de mi cuerpo se terminan debo caminar con las que ÉL ha sembrado en mi corazón.

Seguidamente, quiero ofrecerle el más inmenso de los agradecimientos a quienes, desde que tengo uso de razón, me regalaron muestras de amor, humildad, solidez y apoyo, sin importar las circunstancias; quienes son mi mayor bendición mis padres Marisol Ortega y Luis Tovar.

También, agradezco a la Ilustre Universidad Central de Venezuela por ser la casa que vence la sombra, por permitirme caminar por sus pasillos como bachiller y a través de los años nutrirme de conocimiento hasta convertirme en una profesional.

A mi tutora industrial Ing. Yraida Díaz y a mi tutor académico el Dr. Luis García; quienes con su experiencia supieron guiarme por las redes del conocimiento, dedicándome horas de su tiempo y contribuyendo activamente en mi desarrollo como persona y como profesional.

Al personal de IVIC: Dr. Joaquín Brito, Dra. Raquel del Toro, Pedro Rosales, Franklin y Zuleima por apoyarme en momentos de duda, por ser parte importante del desarrollo experimental de la investigación y por brindarme una mano amiga en momentos de dificultad.

A mis profesores de la Escuela de Ingeniería Química, en especial al Prof. Humberto Kum, al Prof. Francisco Yáñez y a la Prof. Adriana García quienes consecuentemente se mantuvieron al tanto de mi evolución como estudiante y supieron brindarme de forma oportuna consejos que me impulsaron hacia el éxito.

A mi super abu Isabel Yanes, quien como egresada de la UCV y biblioteca andante me condujo hacia esta casa matriz; eres mi mejor amiga, aliada, confidente y guía por eso te amo.

A mi hermana Leiny por ser única y mostrarme que debía samparle para lograrlo, por ser la progenitora de mis princesas Arley y Arleny, quienes día a día me muestran que enseñando también se aprende.

A un ser maravilloso que ha crecido conmigo, que estuvo hombro a hombro, día y noche apoyándome y regalándome lo mejor de sí para desarrollar la tesis; quien compartió conmigo su tiempo, espacio, inteligencia, sabiduría, paciencia, amor, amistad y buenos consejos; Daniel Reverón que Dios te bendiga.

A familia, que está constituida por seres maravillosos, llenos de bondad, paciencia, comprensión y amor; quienes son capaces de ubicarme en distintos escenarios donde puedo aprender de lo bueno y lo malo. Quiero hacer extensivo este agradecimiento a

un nuevo integrante de la familia quien batalló arduamente para ayudarme alcanzar el objetivo, mi primo Geampiero Faria “el experto”.

A mis amigos: Yusmery del Valle, Carlos Sánchez, José Romero, Manuel Antelo, Zadkiela Ríos, Maria Hernández, Johana Blanco, María José, Abby Blanco y Carolina López gracias por generar motivos de risas, llantos y celebración; de todos aprendí un montón.

A todas aquellas personas que de una u otra forma colaboraron desinteresadamente para la culminación de este proyecto, quisiera nombrarlas a todas pero la lista sería interminable, en lugar de ello le pediré a Dios que los bendiga y los proteja, de corazón muchísimas gracias!!!.

Tovar Ortega Lesly Yaini

ELABORACIÓN DE SOPORTES METÁLICOS ESTRUCTURADOS, EMPLEANDO LÁMINAS DE ACERO INOXIDABLE, ALUMINIO, FECRALLOY® Y LATÓN, CON REVESTIMIENTO DE NiMo Y CoMo PARA LA HIDRODESULFURACIÓN DE TIOFENO

Tutor Académico: Dr. Luis García. Tutor Industrial: Ing. Yraida Díaz

Tesis. Caracas, UCV. Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química.
Año 2013, 84 p.

Palabras claves: soportes metálicos, Washcoating, Hidrodesulfuración de tiofeno

Resumen. El presente Trabajo Especial de Grado propone la elaboración de soportes metálicos estructurados, empleando láminas de acero inoxidable, aluminio, FeCrAlloy® y latón, con revestimiento de NiMo y CoMo para la hidrodesulfuración de tiofeno. La investigación inicia con el acondicionamiento de las láminas metálicas, para generar una capa oxídica altamente rugosa que permita el correcto anclaje de los óxidos catalíticos contenidos en una suspensión coloidal llamada el “*slurry*”. Seguidamente, se sintetizó una alúmina amorfa a partir de Isopróxido de aluminio y fructosa, que sirviese como soporte para anclar las sales precursoras de Heptamolibdato de Amonio, Nitrato de Níquel y Nitrato de Cobalto, las cuales una vez impregnadas sobre el soporte fueron calcinadas en flujo de aire dinámico, obteniéndose los catalizadores de NiMo y CoMo. Posteriormente, se elaboraron cinco “*slurries*”: el primero (“*primer*”) compuesto por alúmina sintetizada, ácido nítrico y agua desionizada; el segundo, conformado por NiMo/Al₂O₃, harina de arroz y agua desionizada; el tercero constituido por CoMo/Al₂O₃WO₃/Al₂O₃, harina de arroz y agua desionizada; el cuarto integrado por NiMo/Al₂O₃, alcohol polivinílico y agua desionizada y el quinto compuesto por CoMo/Al₂O₃WO₃/Al₂O₃, alcohol polivinílico y agua desionizada. Los monolitos se recubrieron inicialmente con el “*primer*” y se calcinaron a 500 °C por 3 horas. Luego, fueron recubiertos mediante el método de “*washcoating*” con los “*slurries*” de NiMo y CoMo, para finalmente calcinarlos a 500 °C por 2 horas. Los resultados obtenidos de la caracterización por análisis cuantitativo, MEB, EDX y HDS de tiofeno evidenciaron que las estructuras elaboradas a partir de FeCrAlloy® recubiertas con “*slurries*” de NiMo/ γ -Al₂O₃ con alcohol polivinílico como aglutinante y CoMo/ γ -Al₂O₃ con de harina de arroz como aglutinante; conjuntamente con los monolitos de Latón recubiertos con “*slurries*” de NiMo/ γ -Al₂O₃ y CoMo/ γ -Al₂O₃ con de harina de arroz como aglutinante son las de mayor potencial para ser empleadas eficazmente en el proceso de HDS de tiofeno, gracias a los elevados valores de conversión mostrados; mientras que los monolitos de aluminio recubiertos con “*slurries*” de NiMo/ γ -Al₂O₃ y CoMo/ γ -Al₂O₃ con de harina de arroz como aglutinante presentan las menores conversiones de tiofeno.

TABLA DE CONTENIDO

LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABLAS	x
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I	3
1. FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN	3
1.1 Planteamiento del Problema	3
1.2 Objetivos	4
1.2.1 General	4
1.2.2 Específicos	4
CAPÍTULO II	6
2. MARCO TEÓRICO REFERENCIAL	6
2.1 Antecedentes	6
2.2 Bases Teóricas	9
2.2.1 Fundamentos de la Catálisis	9
2.2.2 Pasos elementales en la reacción catalítica heterogénea	9
2.2.3 Componentes de los catalizadores sólidos	10
2.2.4 Propiedades elementales de los catalizadores sólidos	10
2.2.5 Soportes estructurados	11
2.2.6 Estructuras monolíticas o monolitos	11
2.2.7 Tipos de monolitos	11
2.2.8 Propiedades de los catalizadores monolíticos	12
2.2.9 Diseño de catalizadores monolíticos	13
2.2.10 “Slurry” catalítico	14
2.2.11 Recubrimiento de las estructuras monolíticas	14
2.2.12 Técnicas de caracterización empleadas para las estructuras monolíticas	14
2.2.13 Hidrotratamiento	16
2.2.14 Hidrodesulfuración (HDS)	16
2.2.15 Mecanismo de hidrodesulfuración del tiofeno	17
	18

CAPÍTULO III	18
3. MARCO METODOLÓGICO	18
3.1 Pretratamiento del soporte metálico	18
3.1.1 Anodización de las láminas de aluminio	19
3.1.2 Calcinación de las láminas de acero inoxidable AISI 304	19
3.1.3 Calcinación de las láminas de FeCrAlloy®	20
3.1.4 Calcinación de las láminas de latón	20
3.2 Manufactura del monolito metálico	
3.3 Recubrimiento de la fase activa del catalizador sobre la estructura monolítica	20
3.3.1 Elaboración del “primer”	22
3.3.2 Elaboración del “slurry”	23
3.4 Caracterización de los monolitos recubiertos	
3.5 Evaluación catalítica de los monolitos en la hidrodesulfuración del tiofeno	24
3.6 Plan de trabajo	25
CAPÍTULO IV	26
4. PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	26
4.1. PRETRATAMIENTO DEL SOPORTE METÁLICO	26
4.1.1. Caracterización de las láminas de Aluminio	
4.1.2. Caracterización de las láminas de acero inoxidable, FeCrAlloy® y latón	28
4.2. PREPARACIÓN DE “SLURRIES” PARA EL PROCESO DE “WASHCOATING”	29
4.2.1. Preparación del “slurry” catalítico	
a. Tamaño de partícula de los materiales utilizados para la elaboración del “slurry”	29
b. Selección del agente aglutinante	35
c. Propiedades físicas del “slurry” catalítico	35
4.2.2. Recubrimiento catalítico de las estructuras monolíticas	38
a. Recubrimiento catalítico de los monolitos de Acero Inoxidable	41
b. Recubrimiento catalítico de los monolitos de Aluminio	42

c. Recubrimiento catalítico de los monolitos de FeCrAlloy [®]	44
d. Recubrimiento catalítico de los monolitos de Latón	
4.3. EVALUACIÓN CATALÍTICA EN HIDRODESULFURACIÓN DE TIOFENO	46
4.3.1. Evaluación catalítica para monolitos elaborados con Acero Inoxidable AISI 304	46
4.3.2. Evaluación catalítica para monolitos elaborados con Aluminio	54
4.3.3. Evaluación catalítica para monolitos elaborados con FeCrAlloy [®]	58
4.3.4. Estructuras para monolitos elaborados con Latón	63
CAPÍTULO V: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	63
CONCLUSIONES	63
a) Pretratamiento del soporte metálico	63
b) Recubrimiento catalítico	64
c) Evaluación catalítica en Hidrodesulfuración de Tiofeno (HDS)	65
RECOMENDACIONES	64
a) Tratamiento térmico del Acero Inoxidable AISI 304	65
b) Tratamiento químico del Aluminio	65
c) Tratamiento térmico del FeCrAlloy [®]	65
d) Tratamiento térmico del Latón	65
e) Elaboración del “ <i>slurry</i> ” catalítico	66
f) Recubrimiento catalítico (“ <i>washcoating</i> ”)	66
g) Evaluación catalítica en Hidrodesulfuración de tiofeno	67
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71
APÉNDICES	83
ANEXOS	

LISTA DE TABLAS

Tabla N° 1. Composición de los slurries	21
Tabla N° 2. Plan de trabajo de la investigación	25
Tabla N° 3. Variación en la masa de las láminas de aluminio, luego del proceso de anodizado.	27
Tabla N°4. Variación de los porcentajes máxicos en los componentes de los “ <i>slurries</i> ” catalíticos	36

INTRODUCCIÓN

Actualmente, la industria petrolera continúa con su crecimiento vertiginoso motivado por el incremento de la población mundial, que diariamente demanda en mayor medida los distintos derivados del crudo. Todo esto ha inducido a la producción de grandes volúmenes de petróleo que generan efectos contraproducentes en el ambiente, suelo y acuíferos. Es por ello que la extracción y el procesamiento del crudo se han convertido en un blanco de estudio para la comunidad científica, quien haciendo uso de la catálisis heterogénea ha ido en busca de mejoras tecnológicas y soluciones que ofrezcan rentabilidad en los procesos, sin dejar de actuar de forma amigable con el ambiente. De esta manera, los catalizadores monolíticos metálicos han logrado convertirse en una de las aplicaciones más innovadoras en el área de ingeniería de reactores catalíticos, gracias a que minimizan la caída de presión dentro del lecho catalítico porque el flujo de gases es uniforme a través de sus canales. Adicionalmente, presentan excelente resistencia mecánica, gran durabilidad a altas temperaturas, facilidad de diseño y alta área geométrica superficial que permite incorporar mayor cantidad de catalizador.

En función de lo antes expuesto, el presente Trabajo Especial de Grado propone la elaboración de soportes metálicos estructurados, empleando láminas de acero inoxidable, aluminio, FeCrAlloy[®] y latón, con revestimiento de catalizadores bimetalicos (NiMo y CoMo) para la hidrodesulfuración (HDS) de tiofeno. En aras de generar un avance significativo en la industria petrolera venezolana, específicamente en el proceso de hidrodesulfuración llevado a cabo en las refinerías; con el fin de producir combustibles que actúen de forma benévola con el medio ambiente.

Ahora bien, para alcanzar los objetivos planteados investigación queda enmarcada en cuatro secciones: pretratamiento del soporte metálico, manufactura del monolito metálico, recubrimiento de la fase activa sobre la estructura monolítica y evaluación catalítica en hidrodesulfuración de tiofeno. En cada sección se

desarrolla una determina metodología, con la cual se hace posible el cumplimiento de los objetivos trazados.

En este sentido, el presente Trabajo Especial de Grado consta de un primer capítulo denominado Fundamentos de la Investigación, el cual está constituido por el planteamiento del problema y los objetivos; aquí se delimita en forma clara y precisa el móvil de la investigación. En el segundo capítulo designado como Marco Referencial se realiza una descripción de los antecedentes del estudio y se enmarcan las bases teóricas que sustentan al mismo. Seguidamente, el tercer capítulo titulado Marco Metodológico se explican los procedimientos llevados a cabo para alcanzar los objetivos propuestos.

Posteriormente, el cuarto capítulo correspondiente a la Presentación y Análisis de Resultados donde se describe los resultados obtenidos en función de la metodología implementada, con las discusiones correspondientes a las caracterizaciones de las láminas metálicas pretratadas, la alúmina sintetizada, las caracterizaciones de las estructuras monolíticas recubiertas con la fase activa del catalizador y su posterior evaluación catalítica en HDS. El quinto capítulo contiene las conclusiones y recomendaciones, en él se mencionan los aspectos más resaltantes de la investigación y se establecen las recomendaciones pertinentes para mejorar la problemática expuesta.

Finalmente, se presenta la sección de referencias bibliográficas, apéndice y anexos, en donde se plasman todos los cálculos tipo, tablas y gráficas necesarias para complementar la realización de este Trabajo Especial de Grado.

CAPÍTULO I**1. FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN****1.1 Planteamiento del Problema**

En la actualidad Venezuela cuenta con importantes reservas de petróleo pesado y extra-pesado que componen un 69% de las reservas totales del país, las cuales constituyen el motor económico de la nación (Pietrantonio, 2010). Para aprovechar este potencial, es necesario realizar la extracción y el procesamiento del crudo con la desventaja de generar una serie de contaminantes y problemas operacionales que impactan de forma negativa en el ambiente. Por esa razón, las autoridades medioambientales han venido exigiendo el estricto cumplimiento de las normativas existentes en cuanto a las emisiones tóxicas generadas por este proceso (Bell et al., 1995).

Para lograr alcanzar el cumplimiento de los estándares establecidos a nivel ambiental, diversos investigadores se han dedicado a estudiar los aspectos que influyen en procesos de refinación tales como el hidrotratamiento, a fin de alcanzar un control indirecto de los contaminantes asociados a los combustibles y lubricantes (U.S. Environmental Protection Agency, 2002). Una de las aplicaciones más importantes del hidrotratamiento es la hidrosulfuración (HDS), proceso que permite la extracción del átomo de azufre con el empleo de un catalizador bajo corriente de hidrógeno. Esta reacción a nivel de laboratorio utiliza frecuentemente al tiofeno (C_4H_4S) como molécula modelo, por ser uno de los compuestos sulfurados de más fácil manejo (Ozum y Speight, 2002).

Actualmente, se vienen empleando catalizadores bimetálicos elaborados a base de $NiMo/Al_2O_3$ y $CoMo/Al_2O_3$ en las reacciones de hidrotratamiento a nivel industrial. No obstante, estos sólidos presentan dificultades relacionadas al incumplimiento de las especificaciones exigidas por las agencias internacionales de protección medioambiental debido, entre otras cosas, a su temprana desactivación ocasionada

por la generación de puntos calientes en los lechos catalíticos convencionales (Leonardo et al., 2011).

Más recientemente, se realizaron investigaciones relacionadas a la incorporación de catalizadores monometálicos del tipo M/Al_2O_3 ($M=Mo,W$) sobre monolitos elaborados con láminas metálicas, para evaluar su desempeño en el proceso de HDS. En este estudio, tratamientos térmicos y químicos generaron una capa oxídica altamente rugosa sobre la superficies del soporte para permitir el correcto anclaje del material catalítico. A pesar que los catalizadores monolíticos mostraron mayor actividad que los catalizadores en polvo equivalentes, se hace inminente alargar la vida útil de los sólidos involucrados en el proceso de hidrotratamiento, aumentando su actividad, selectividad, resistencia y estabilidad en el tiempo mediante la inserción de promotores en la estructura catalítica.

En este sentido, el presente Trabajo Especial de Grado propone el empleo de estructuras monolíticas a base de láminas metálicas de acero inoxidable, aluminio, FeCrAlloy[®] y latón con revestimiento de NiMo y CoMo para utilizarse en la hidrodesulfuración de tiofeno, buscando favorecer los fenómenos de transferencia de masa y calor en el sistema, actuando a su vez de forma benévola con el ambiente.

1.2. Objetivos

1.2.1 General

Elaborar soportes metálicos estructurados empleando láminas de acero inoxidable, aluminio, Fecralloy[®] y latón, con revestimiento de NiMo y CoMo para la hidrodesulfuración de tiofeno.

1.2.2 Específicos

- 1.- Acondicionar la superficie de las láminas metálicas de acero inoxidable, Fecralloy[®] y latón mediante calcinación, y las de aluminio por el método de anodizado.
- 2.- Sintetizar alúmina amorfa (Al_2O_3) a partir de isopropóxido de aluminio y fructosa.
- 3.- Caracterizar la alúmina obtenida mediante las técnicas de Difracción de Rayos-X (DRX), Adsorción Física de N_2 (ASE, método BET), Microscopía Electrónica de

Barrido (MEB) y Análisis Químico por Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos-X (EDX).

- 4.- Sintetizar “*primer*” a partir de la alúmina sintetizada, ácido nítrico y agua desionizada.
- 5.- Aplicar el método de “*washcoating*” con el “*primer*” a los monolitos metálicos de acero inoxidable, aluminio, FeCrAlloy[®] y latón.
- 6.- Sintetizar “*slurries*” catalíticos a partir de NiMoO₃/Al₂O₃, CoMoO₃/Al₂O₃, con aglutinante (harina de arroz; alcohol polivinílico) y agua desionizada.
- 7.- Aplicar el método de “*washcoating*” con los “*slurries*” catalíticos sintetizados a los monolitos metálicos de acero inoxidable, aluminio, FeCrAlloy[®] y latón.
- 8.- Caracterizar los monolitos metálicos de acero inoxidable, aluminio, FeCrAlloy[®] y latón recubiertos con catalizadores bimetálicos NiMo o CoMo, utilizando las técnicas de gravimetría, MEB y EDX.
- 9.- Evaluar el comportamiento catalítico de los monolitos metálicos recubiertos, en la reacción de hidrosulfuración de tiofeno.

CAPÍTULO II

2. MARCO TEÓRICO REFERENCIAL

2.1 Antecedentes de la Investigación

Los lechos catalíticos convencionales formados por partículas de catalizador, presentan problemas a la hora de fijar las variables del proceso y el efecto que éstas tendrán sobre parámetros tan importantes como las caídas de presión y las limitaciones difusionales. Las variables que reducen las limitaciones difusionales son: mayor velocidad del fluido (para la difusión externa) y reducción del tamaño de partícula del catalizador (para la difusión interna), éstas producen a su vez un aumento de presión en el lecho. Este compromiso impide que ambas variables puedan ser optimizadas de forma simultánea, debido a que la mejora de una influye negativamente en la otra (Botto e Iglesias, 2004).

Para evitar este problema, cuando la caída de presión es muy alta (porque los flujos a tratar son muy altos) y es necesaria también una alta eficiencia por parte del catalizador, se hace muy pertinente el uso de soportes estructurados o estructuras monolíticas (Botto e Iglesias, 2004). Lo antes expuesto, ha servido como principal móvil para el auge que han tenido los estudios sobre los monolitos metálicos, razón por la cual se citan las siguientes investigaciones, que servirán de sustento al presente Trabajo Especial de Grado.

Tsou J. y colaboradores (2006) realizaron la “Preparación de catalizadores monolíticos para la Hidrodesulfuración” a partir de cordierita, recubriendo las estructuras monolíticas con dos capas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, luego con una de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y después las impregnaron con soluciones a base de NiMo; encontrando que las estructuras monolíticas recubiertas presentaban características muy similares a los catalizadores en polvo usados en la industria.

Jae-Hong-Ryu y colaboradores (2007) desarrollaron el estudio de “Catalizador de Ni revestido sobre un monolito metálico con mayor capacidad de transferencia de calor aplicado a la reformación de vapor” donde el catalizador es mejorado por el uso de monolitos metálicos, incrementando su capacidad de transferencia de calor, eficiencia y mostrando mayor conversión que los catalizadores en polvo. En ésta investigación se obtiene una conversión de metano de 94% a una GHSV (velocidad espacial horaria de gas) de 7300 h^{-1} y una temperatura media en el reactor de 640°C .

Zamarro J. y colaboradores (2008) elaboraron un trabajo titulado: “Crecimiento de ZSM5 sobre un soporte de acero de FeCrAlloy[®]. Características del revestimiento en el comportamiento de NO_x en SCR”. En dicho estudio la superficie de FeCrAlloy[®] permitió la formación de una capa adherente que favoreció el desempeño del catalizador, así como también presentó alta resistencia mecánica y buena conductividad térmica bajo condiciones exigentes; por estas razones se hace hincapié en el hecho de considerar las características de la estructura de revestimiento y la influencia química que tiene el soporte, a fin de obtener un diseño óptimo de catalizadores estructurados.

Leonardo Y. y colaboradores (2010) investigaron acerca de la “Síntesis y caracterización de CoMo y NiMo/celeste ultramarino y su uso en la reacción de Hidrodesulfuración de Tiofeno”. El catalizador NiMo/celeste ultramarino mostró ser más activo en reacción de hidrodesulfuración (HDS), pero tuvo una mayor tendencia a la desactivación que el catalizador CoMo/celeste ultramarino; la causa principal de éste fenómeno fue atribuida a la formación de coque durante la reacción.

Huirache-Acuña R. y colaboradores (2010) trabajaron en la: “Síntesis y caracterización de nanoestructuras de óxidos de CoMoW parcialmente sulfuradas y su aplicación en la HDS de DBT”. Las nano estructuras se sintetizaron a través de un método que consta de dos etapas: hidrotérmico/reducción en fase gas, observándose que al someter la muestra a tratamiento térmico previo a la etapa de reducción-sulfuración, se modifican sus propiedades texturales, estructurales y catalíticas.

Sanz O. y colaboradores (2010) revelaron la importancia y aplicabilidad del latón como material de soporte en los micro-monolitos metálicos, a través de su estudio:

“Combustión del acetato de etilo catalizada por micro monolitos de latón oxidados”; demostrando que la morfología, integridad y homogeneidad de la estructura están altamente influenciadas por la temperatura y el tiempo de tratamiento. La actividad máxima se obtuvo exponiendo el latón a 500°C por 4 h.

Almeida L. y colaboradores (2010) desarrollaron el “Washcoating de monolitos metálicos y micro canales de reactores”, con la finalidad de revisar los parámetros más importantes que controlan el método Washcoating. Se indica que la capa de protección que cubre al sustrato metálico debe ser altamente adherente, rugosa y compatible con el revestimiento catalítico, con viscosidad entre 5-30 mPa.s, un tamaño de partícula alrededor de 1 a 10 micras y un contenido de sólidos tan alto como sea posible para que el catalizador logre anclarse.

Sevilla A. (2011) elabora la: “Preparación y caracterización de láminas metálicas de Acero Inoxidable, Aluminio, FeCrAlloy® y Latón para la fabricación de monolitos metálicos”. Mediante tratamientos químicos y térmicos se generó una capa oxídica que permitió el anclaje del material catalítico al soporte metálico, determinándose las condiciones de temperatura y tiempo de exposición necesarios para su formación en cada material. Se reporta una pérdida de carga < 4% en los monolitos recubiertos y se confirma la formación de una superficie homogéneamente recubierta por el catalizador con un contenido metálico mayor al 7%, en todos los casos. En la evaluación catalítica de HDS en estado estacionario, los monolitos sin recubrir mostraron la presencia de actividad alrededor de 0,3 mmol C₄H₄S conv./g*min a pesar de carecer de una fase activa que los recubra. Por su parte, los monolitos metálicos recubiertos con “*slurries*” de Mo y W presentaron mayor actividad catalítica que aquellos sin recubrir.

2.2 Bases Teóricas

2.2.1 Fundamentos de la Catálisis

La catálisis es el proceso a través del cual se acelera la velocidad de una reacción química por medio de una sustancia conocida como catalizador, el cual forma parte íntima de la misma pero sin llegar a ser parte de los productos. El catalizador conduce a la reacción por un camino en el que requiere una menor energía de activación, tal como se ejemplifica en la figura N°1.

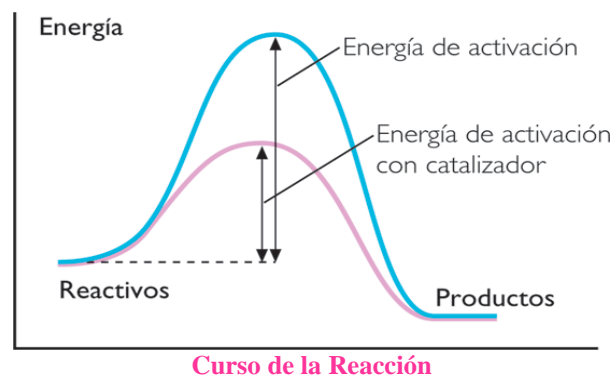


Figura N° 1. Energía de activación en reacciones catalizadas y sin catalizar
Fuente: Fuente: Cybulski A. y Moulin J. (1998)

La catálisis según los estados de agregación en que se encuentren los catalizadores, puede ser dividida en: homogénea y heterogénea; siendo de especial interés en este estudio la de tipo heterogénea, en donde el catalizador y el sustrato se encuentran en diferentes estados físicos de agregación. Así pues, en la catálisis heterogénea el fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido que se ha elegido como catalizador, siendo estas propiedades superficiales un reflejo de la química del sólido. Una reacción catalítica heterogénea consiste en varios pasos de naturaleza física o química donde es preciso que los reactivos sean transportados hasta el sitio catalítico, y posteriormente los productos abandonen dicho sitio (Blanco y Linarte, 1976).

2.2.2 Pasos elementales en la reacción catalítica heterogénea

Cualquier reacción que tome lugar en una superficie comprende siete pasos consecutivos (Figura N° 2):

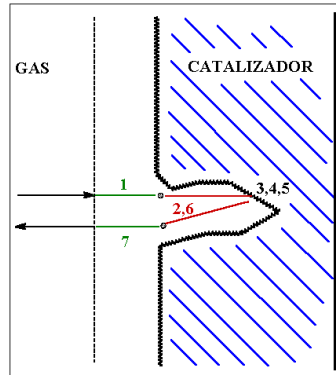


Figura N° 2. Pasos elementales en la reacción catalítica
Fuente: Irandoust S. y Anderson (1998)

2.2.3 Componentes de los catalizadores sólidos

La mayoría de los procesos en catálisis utilizan catalizadores sólidos. Estos sólidos, de composición altamente compleja (en ocasiones llegan a tener 10 o más elementos en su fórmula), pueden ser descritos en forma de tres componentes elementales: *la fase activa*, responsable de la conversión de los reactantes, ésta requiere de un soporte para dispersarla, estabilizarla y proporcionarle buenas propiedades mecánicas; *el soporte*, es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa y el que permite optimizar sus propiedades catalíticas. Los soportes pueden ser amorfos (SiO_2 , carbón, alúmina), o cristalinos (zeolitas). *El promotor*, es la sustancia que se incorpora al soporte en pequeñas proporciones, permitiendo mejorar las características de un catalizador en cualquiera de sus funciones (actividad, selectividad o estabilidad) (Ruiz, 2007).

2.2.4 Propiedades elementales de los catalizadores sólidos

Para que un catalizador sea de interés en un proceso químico debe contar con ciertas características, tales como: buena actividad, selectividad y estabilidad; la primera ayuda a aumentar la velocidad de la reacción, la segunda favorece un mayor rendimiento de determinadas especies entre el conjunto de posibles productos de la

reacción y la tercera ayuda a mantener sus cualidades durante un tiempo de uso suficiente como para aplicarlo industrialmente (Droguett, 1983).

2.2.5 Soportes estructurados

Los soportes estructurados son estructuras rígidas tridimensionales con grandes poros o canales que aseguran el paso de los fluidos con bajas pérdidas de carga y que exponen una gran superficie lateral sobre la que se puede adherir una delgada capa de catalizador. Los soportes estructurados más utilizados son las denominadas estructuras monolíticas o monolitos, formados por canales longitudinales paralelos de pequeña sección separados por finas paredes (Bastidas y Negrón, 2004).

2.2.6 Estructuras monolíticas o Monolitos

Los monolitos son catalizadores soportados con muchos conductos o canales, que permiten minimizar la alta caída de presión característica de los reactores heterogéneos de lecho fijo tradicionales, en los que el catalizador se dispone como un relleno particulado o en pastillas de formas variadas (Irandoost y Anderson, 1998). En este sentido, la alta caída de presión representa un factor desfavorable en los procesos químicos industriales, porque se traduce en sobrecostos y pérdidas de eficiencia, esto hace que actualmente los monolitos ganen espacio en el campo de la catálisis química. Las condiciones de flujo y la transferencia de masa y de calor se mantienen a lo largo de un reactor monolítico debido a la alta reproducibilidad del tamaño y demás características de superficie de los pasajes monolíticos individuales, lo cual reduce las malas distribuciones que se presentan con frecuencia en los lechos catalíticos empacados (Bradley et al., 1998).

2.2.7 Tipos de Monolitos

Los monolitos pueden ser clasificados según el material utilizado para su construcción en: monolitos metálicos y monolitos cerámicos; los monolitos cerámicos se fabrican por extrusión, método en donde se mezclan el material cerámico finamente molido con aglutinantes y plastificantes para luego someter dicha

muestra a procesos de extrusión, secado y calcinación (Schwarzmeier y Strobel, 1987). Su fragilidad y su baja conductividad térmica unida al modelo de flujo en sus canales longitudinales originan una pésima homogeneidad térmica radial (Hickman y Schmidt, 1992). Por su parte los metálicos son estructuras obtenidas por enrollamiento de capas, alternando placas lisas y corrugadas, utilizando como materiales aleaciones ferríticas o aluminios (Ver Figura N° 3).

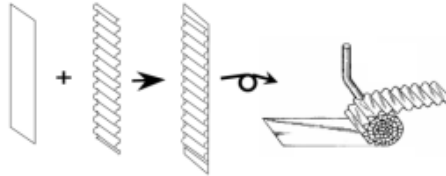


Figura N° 3. Formación de un monolito en forma de espiral
Fuente: Botto Pablo, Iglesias Raul (2004)

Entre las ventajas de las estructuras monolíticas metálicas frente a los monolitos cerámicos están: la posibilidad de reducir el espesor de pared entre celdas, el disminuir la sección transversal de éstas (número de celdas por cm^2) y aumentar en varios órdenes de magnitud la conductividad térmica del material (Bastidas y Negrón, 2004). Asimismo, los monolitos pueden clasificarse según el método de incorporación de la fase activa en: monolíticos “incorporados”, en los que los elementos activos se encuentran dispersos uniformemente sobre el conjunto de la estructura monolítica, la cual suele ser de carácter poroso; y monolíticos “recubiertos”, en los que los elementos activos se encuentran en una capa de material poroso, la cual se ha depositado sobre las paredes de los canales en la estructura monolítica (Ver Figura N°4), (Cybulski y Moulin, 1998).

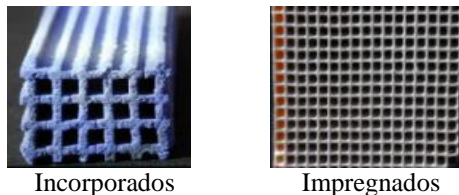


Figura N° 4. Catalizadores incorporados y recubiertos
Fuente: Miró (2010)

2.2.8 Propiedades de los catalizadores monolíticos

Los catalizadores monolíticos presentan las siguientes propiedades (Irandoost y Anderson, 1998):

- ☞ El paso de los gases a través de su estructura interna se produce con una pérdida de carga muy pequeña.
- ☞ Presentan una gran superficie geométrica por unidad de peso o volumen.
- ☞ El flujo de gases es muy uniforme.
- ☞ Reducen las limitaciones causadas por fenómenos de transferencia de masa.
- ☞ Se comportan como sistemas casi adiabáticos.

2.2.9 Diseño de catalizadores monolíticos

Para el diseño de los catalizadores monolíticos se consideran principalmente cuatro factores:

- a) Materiales utilizados en la preparación de monolitos metálicos: actualmente, se han propuesto diversos metales y aleaciones que otorguen estabilidad térmica y óptima adherencia de la capa catalítica. El utilizar una aleación metálica como sustrato para la preparación de los monolitos depende de varias características relacionadas con las condiciones de operación, entre ellas es posible mencionar: la resistencia térmica, mecánica y química, la relación de adherencia de la capa catalítica del monolito y la capacidad para enrollar las láminas (Ávila, 2001).
- b) Distribución de las fases activas: El material catalítico que se emplea como revestimiento de un soporte estructurado suele estar conformado por soluciones coloidales (“slurries”) de óxidos catalíticos (catalizador másico o soportado), aglutinantes y agua destilada (Ávila, 2001).
- c) Geometría y dimensiones de la sección transversal de las celdas: La sección transversal de estos canales puede tener forma circular, hexagonal, rectangular, triangular o sinusoidal, siendo la forma sinusoidal la más común en los monolitos metálicos. Recientemente se han comercializado catalizadores basados sobre monolitos metálicos, preparados a partir de placas corrugadas sobre el que se deposita el recubrimiento y fase activa (Ver Figura N°5), (Ávila, 2001).

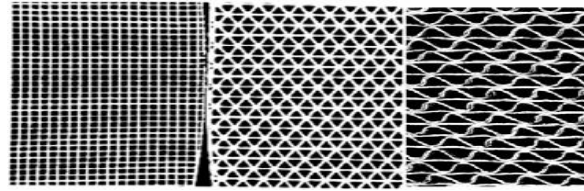


Figura N° 5. Monolitos con celdas cuadradas, triangulares y sinusoidales
Fuente: Cybulski A. y Moulin J. (1998)

d) Geometría y dimensiones externas: La forma externa es preferiblemente redonda u ovalada cuando se utilizan individualmente. Las dimensiones externas del monolito suelen estar comprendidas entre 10-50 cm de longitud y 3-30 cm de diámetro (Cybulski y Moulin, 1994).

2.2.10 “Slurry” Catalítico

La palabra “slurry” viene del idioma inglés, se puede definir como cualquier mezcla de fluidos compuesta por un sólido pulverizado y un líquido (Diccionario Oxford de Inglés, 1995). En la presente investigación se utilizarán compuestos de éste tipo para recubrir las estructuras monolíticas, es por ello que se deben controlar sus propiedades fisicoquímicas para obtener un recubrimiento óptimo y consecuentemente un buen desempeño del catalizador.

2.2.11 Recubrimiento de las estructuras monolíticas

Un soporte estructurado se puede recubrir mediante diversos métodos, entre los que predomina el “washcoating”, el cual consiste en introducir y retirar a una velocidad constante el monolito en una solución coloidal de la sal precursora (“slurry”) para luego escurrir el exceso y proseguir con los procesos de secado y calcinación. A fin de lograr un óptimo recubrimiento es necesario poner atención a ciertas variables: velocidad de inmersión y retiro de la estructura, eliminación del exceso del material catalítico en suspensión, temperatura de secado y temperatura de calcinación (Gonzales, 2005).

2.2.12 Técnicas de caracterización empleadas para las estructuras monolíticas

Existen diversas técnicas fisicoquímicas a través de las cuales es posible conocer e identificar las características fundamentales de los catalizadores, con la finalidad de comprender su comportamiento y reactividad en función de las propiedades adquiridas durante su síntesis (Granadillo, 2006). Entre las caracterizaciones empleadas en el presente estudio, se encuentran:

- ☞ **Gravimetría o Análisis Cuantitativo por Pesadas:** es un método analítico cuantitativo, que determina la cantidad de una sustancia midiendo la masa de la misma con una balanza analítica.
- ☞ **Difracción de Rayos X (DRX):** en este análisis se identifican las fases cristalinas generadas durante la síntesis de los catalizadores. Cuando se hace incidir un haz de rayos X sobre una muestra, la resultante de las ondas difractadas por un conjunto de planos (h, k, l) a un ángulo θ_{hkl} , es una combinación de ondas por la dispersión de diversos átomos con diferentes grados de interferencia constructiva y destructiva en esa dirección. El método se aplicará tanto a los catalizadores elaborados como a los monolitos recubiertos.
- ☞ **Adsorción Física de Nitrógeno (ASE, método BET):** esta técnica permite conocer la superficie de un sólido basándose en la adsorción de un gas inerte, generalmente N₂ a baja temperatura (-196 °C), requerido para formar una capa con un espesor mono molecular sobre la superficie de una muestra a una temperatura criogénica. El área de la muestra se calcula luego utilizando el área conocida a ser ocupada por cada molécula de N₂ en esas condiciones. Este método se utilizará para determinar el área superficial específica, el volumen total de poros (V_p) y el diámetro de poro promedio perteneciente tanto a la alúmina, como a los catalizadores sintetizados, e igualmente se le aplicará a los monolitos recubiertos.
- ☞ **Test de Adherencia:** es un ensayo especialmente creado para comprobar la adherencia de la fase activa del catalizador al soporte metálico; busca comprobar la firmeza de la unión establecida entre la fase activa y la lámina metálica.

- ∞ **Microscopía Electrónica de Barrido (MEB):** esta técnica se realiza con el uso de un microscopio electrónico de barrido el cual utiliza un haz de luz y de electrones, donde estos van a chocar con la superficie y así producir imágenes de alta resolución (entre 4 y 20 nm), que representarán las características de la topografía superficial de la muestra; la misma puede ser examinada a una magnificación de hasta 200.000 veces o más.
- ∞ **Análisis Químico de Energías Dispersivas de Rayos X:** es una técnica de muestreo versátil, rápida y no destructiva, en algunos casos en los que la penetración de los rayos X no fuera suficiente se requerirían cortes o pulidos, dependiendo también de la uniformidad de la muestra. Esta técnica permite identificar y cuantificar un gran número de elementos químicos (no compuestos químicos) presentes en la composición del material estudiado y logra alcanzar unos límites de detección altos.

2.2.13 Hidrotratamiento

Es un proceso al que se someten las fracciones de petróleo en las refinerías; consiste en utilizar una corriente caliente rica en hidrógeno que permita la ruptura de las pesadas moléculas de petróleo a fin de lograr combustibles más livianos, mejorándoles el octanaje e incrementándoles su valor comercial (Salazar y Vásquez, 2005). Así pues, dentro de las reacciones de hidrotratamiento se encuentra la hidrosulfuración, en la cual está enfocada esta investigación.

2.2.14 Hidrosulfuración (HDS)

Es un proceso en el cual la fracción hidrocarburada que contiene azufre es mezclada con hidrógeno y pasada por un catalizador, bajo adecuadas condiciones de presión y temperatura. El objetivo es romper los enlaces de carbono-azufre presentes en el material a tratar, y saturar con hidrógeno las valencias libres resultantes o los dobles enlaces olefínicos formados en tal paso de desdoblamiento. En este proceso, se busca convertir tanto como sea posible el contenido de compuestos orgánicos de azufre, en hidrocarburos y en H_2S (Hidrosulfuración de combustibles procedentes de

petróleo). Asimismo, es importante resaltar que el azufre contenido en los crudos no se encuentra en su forma elemental sino combinado con moléculas de hidrocarburos, formando diversos tipos de compuestos órgano sulfurados (Cied, 1997), cuya facilidad para remover en los cortes de crudo disminuye en el siguiente orden: sulfuro > disulfuro > tiofeno > benzotiofeno > dibenzotiofenos. En ésta investigación se estudiará al tiofeno, el cual es una molécula heterocíclica aromática, con olor similar al del benceno, insoluble en agua pero soluble en solventes orgánicos cuyo átomo de azufre presenta hibridación sp^2 (Melanio, 2004).

2.2.15 Mecanismo de Hidrodesulfuración del tiofeno

La hidrodesulfuración del tiofeno se realiza con frecuencia a escala de laboratorio por ser una molécula de fácil manejo. Las reacciones deseadas en éste proceso son la hidrogenólisis del enlace C-S y su conversión a H_2S e hidrocarburos (Handwerk y Gary, 2001). En la figura N°6 se muestra su mecanismo de reacción.

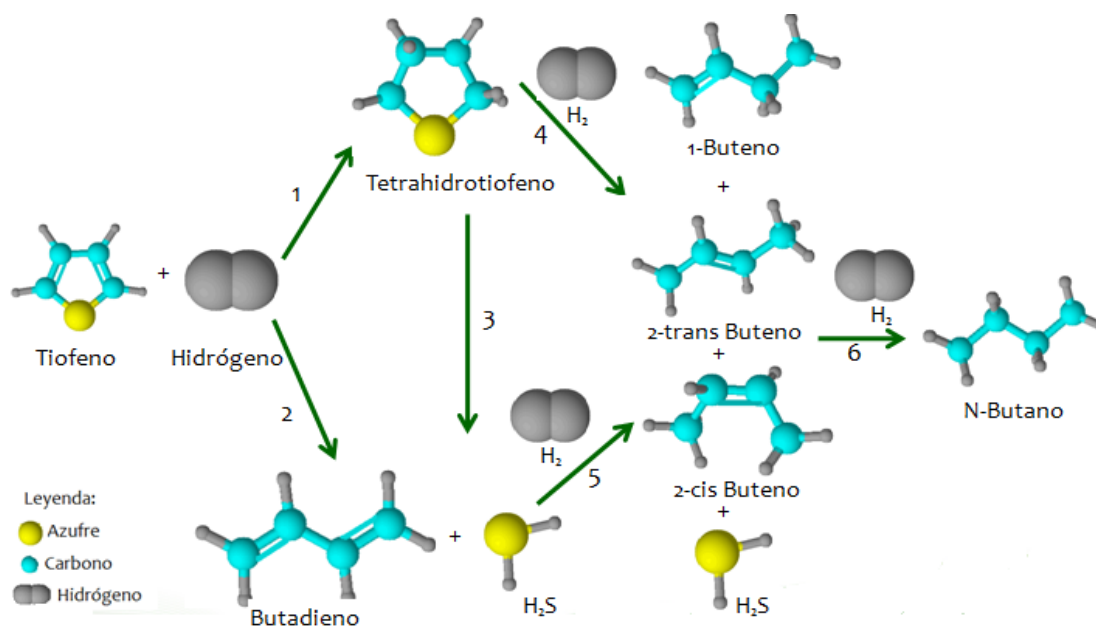


Figura N° 6. Mecanismo de reacción del tiofeno
Fuente: Sevilla (2011)

CAPÍTULO III**3. MARCO METODOLÓGICO****3.1 Pretratamiento del soporte metálico**

Antes de proceder a la elaboración de los monolitos metálicos estructurados es necesario realizar un acondicionamiento a las láminas en estudio, para lograr la deposición uniforme de la fase activa sobre la superficie del soporte; dicho acondicionamiento va a depender de diversos factores como: la naturaleza del material, resistencia mecánica, resistencia térmica, entre otros. En función de lo antes expuesto, se presentan a continuación los distintos tratamientos aplicados a las láminas metálicas que se utilizarán en la investigación.

3.1.1 Anodización de las láminas de Aluminio

Con la finalidad de generar una interfase rugosa adecuada para el posterior anclaje del “slurry” catalítico, las láminas de aluminio serán sometidas a un proceso de anodización, cuya metodología es similar a la empleada a nivel industrial pero llevada a escala de laboratorio. Así pues, antes de comenzar es necesario lavar las láminas de 0,30 mm de espesor para retirarles los desechos orgánicos adheridos a su superficie; las mismas son sumergidas en una solución de hidróxido de sodio (NaOH) al 5% v/v, con una temperatura de 50 °C por un tiempo de 5 min.

Seguidamente, se introducen en agua destilada a temperatura ambiente durante 1 min, luego se pasan por un baño de ácido clorhídrico (HCl) al 50% v/v, con una temperatura de 25 °C durante 5 seg y finalmente se vuelven a sumergir en agua destilada a temperatura ambiente durante 1 min, para luego ser secadas en la estufa y dar paso al anodizado.

Asimismo, es necesario el montaje de una celda electroquímica, para la cual se empleará un recipiente de plástico que contenga una solución electrolítica (ácido sulfúrico de concentración 2,6 M) en donde estarán sumergidas las láminas mientras se les pasa un flujo de corriente de 2 amperios y 13 voltios durante 60 min, suministrado por una fuente de poder marca DC Regulated Power Slupply modelo

GP3005-3. Como se muestra en la figura N° 2, el ánodo será la lámina en estudio y el cátodo estará representado por piezas de aluminio colocadas en los laterales del recipiente, las cuales serán sujetadas por listones de madera y de plexiglás.

Es importante mencionar que, previo al anodizado se debe medir la continuidad en las láminas laterales, el alambre y los tornillos, para garantizar que la corriente circule por todo el sistema. Las láminas en estudio serán pesadas luego del lavado y del anodizado para verificar si hay pérdida o ganancia de masa.



Figura N° 7 Sistema de anodizado
Fuente: La autora.

3.1.2 Calcinación de las Láminas de Acero Inoxidable AISI 304

Con el objetivo de generar cristales que le otorguen rugosidad a la superficie de las láminas de acero inoxidable AISI 304, las mismas son sometidas a un proceso de limpieza, en el que se usará una solución jabonosa y un algodón impregnado de acetona, para luego calcinar las muestras de 0,15 mm de espesor en una mufla marca Felisa modelo FE-360, utilizando aire sintético a un flujo de 100 mL/min como atmósfera oxidante, con una temperatura de 850 °C durante 3h.

3.1.3 Calcinación de las láminas de FeCrAlloy®

Para generar una capa altamente rugosa y homogénea compuesta de “whiskers” de Al_2O_3 tipo gamma en la superficie del material, es imperativo calcinar las muestras de 0,05 mm de espesor en la mufla, con una temperatura de 965 °C por 22h bajo una atmósfera oxidante de aire sintético a razón de 100mL/min.

3.1.4 Calcinación de las Láminas de Latón

Buscando propiciar el crecimiento de una capa oxídica altamente rugosa sobre la superficie del latón, se someten las muestras de 0,15mm de espesor a un proceso de calcinación en la mufla, utilizando aire sintético a un flujo de 100 mL/min como atmósfera oxidante, con una temperatura de 570°C durante 18h.

3.2 Manufactura del monolito metálico

De acuerdo a lo establecido en la literatura, la forma más frecuente de elaborar estas estructuras es plegando conjuntamente placas lisas y corrugadas, a fin de lograr arreglos de tipo espiral. Ahora bien, para corrugar las láminas pretratadas se utilizará una máquina compuesta por dos rodillos con dientes de forma sinusoidal que permiten su prensado y corrugado.

Así pues, luego se plegaran conjuntamente una lámina lisa de 23cm de largo por 2,5 de ancho que irá por dentro y otra corrugada de 29cm de largo por 2,5 de ancho que irá por fuera, utilizando para ello un eje diseñado para lograr un espacio uniforme entre los canales del monolito. Para mantener la estructura cilíndrica, todos los monolitos serán sujetos con un alambre de resistencia, marca KANTHAL[®] de 0,40 P/M.

3.3 Recubrimiento de la fase activa del catalizador sobre la estructura monolítica

El recubrimiento de las estructuras monolíticas se hace colocando en contacto el soporte metálico (monolitos de aluminio, acero inoxidable, FeCrAlloy[®] y latón) con una solución que contiene al catalizador bimetálico cuya concentración, viscosidad y tamaño de partícula se adecuará para lograr la deposición de la cantidad asociada al 10% p/p del precursor metálico en la superficie; por ello se prepararan tres soluciones coloidales las cuales se muestran en la Tabla N°1.

Tabla N° 1. Componentes de los “slurries” sintetizados

Slurry	Compuestos constituyentes
Slurry N° 1 (“primer”)	Al ₂ O ₃ , ácido nítrico y agua desionizada
Slurry N° 2	NiMoO ₃ /Al ₂ O ₃ , harina de arroz (“binder”) y agua desionizada
Slurry N° 3	CoMoO ₃ /Al ₂ O ₃ , harina de arroz (“binder”) y agua desionizada
Slurry N° 4	NiMoO ₃ /Al ₂ O ₃ , alcohol polivinílico (“binder”) y agua desionizada
Slurry N° 5	CoMoO ₃ /Al ₂ O ₃ , alcohol polivinílico (“binder”) y agua desionizada

3.3.1 Elaboración del “primer”

Con la finalidad de lograr una interfase que permita generar la cohesión tanto por afinidad química como por anclaje físico, entre el material catalítico y la superficie de las láminas metálicas se elaborará el “primer”. Para ello, se propone inicialmente la síntesis de una alúmina nanométrica, mesoporosa y con elevada área superficial reportada en la tesis doctoral de Sifontes (2009). Se elaborará una suspensión mezclando la fuente de aluminio (Isopropóxido de aluminio), carbohidrato (fructuosa marca “Now”) y agua desionizada a temperatura ambiente. La relación Al³⁺: carbohidrato: agua será de 1:1:75.

La suspensión se agitará continuamente durante 45 min, ajustándole el pH gota a gota con una solución de ácido nítrico diluido al 10% v/v hasta alcanzar un pH de 5. Posteriormente, la muestra será envejecida durante 5 horas para luego calentarla en una estufa primero a 80 °C durante 18 horas y luego a 115°C por 2 horas, a fin de remover el agua y demás compuestos volátiles contenidos en la muestra. Finalmente, el material seco será calcinado con la ayuda de una mufla a una temperatura de 650°C durante 2 horas, empleando una velocidad de calentamiento de 3 °C/min y un flujo de 10 mL de aire/min por g de muestra. El esquema de calcinación se muestra en la figura N°8.

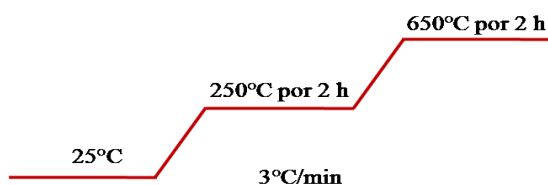


Figura N°8 Ruta de calcinación para la alúmina sintetizada

Fuente: Sifontes. (2009).

Al finalizar la preparación de la alúmina, se procederá a preparar una suspensión coloidal (“primer”) conformada por la alúmina sintetizada previamente (4% v/v), ácido nítrico (16% v/v) y agua desionizada (balance). La solución se mantendrá en agitación vigorosa durante 8 horas a una temperatura de 80 °C. Luego, se le medirá la viscosidad, la cual deberá encontrarse entre 5 y 15 cP, rango en donde el coloide es apto para el recubrimiento de las estructuras monolíticas.

El proceso de “washcoating” de los soportes con el “primer” se realizará utilizando una perfusora, equipo que permitirá controlar la velocidad de inmersión y retiro de los monolitos a una velocidad de 1,5 cm/min. Luego se eliminará el exceso de “primer” en las estructuras por gravedad y se secarán en una estufa a una temperatura de 80 °C por 1 hora. Seguidamente, las estructuras monolíticas se calcinarán en una mufla a 500 °C por 3 horas con una rampa de calentamiento de 3 °C/min, para finalmente ser pesadas.

3.3.2. Elaboración del “Slurry”

Finalizada la preparación del “primer” se procede a la preparación de los catalizadores bimetalicos de NiMo y CoMo partiendo de tres sales distintas: heptamolibdato de amonio, nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$; 99%; Riedel de Haên) y nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$; 96%; Riedel de Haên), como es reportado en los Apéndices N°1 y 2. Cada una de las soluciones fue mezclada por separado con la alúmina sintetizada, a fin de obtener catalizadores del tipo NiMo/ Al_2O_3 y CoMo/ Al_2O_3 y permitir soportar el 10% en peso de los metales (NiMo o CoMo) en la estructura monolítica. Así pues, las soluciones se colocaron en un rotavapor marca Heidolph, modelo Laborota 4001 a 60°C y 60 rpm por un tiempo de 1 hora, para luego calcinarlas con aire sintético bajo un flujo de 100mL/min a 500°C por 4 horas. Una vez obtenido el óxido catalítico, se mezclará con el aglutinante (“binder”) y el agua desionizada, ajustándole el pH para que se encuentre entre 3 y 4. Es importante mencionar que, tanto el óxido catalítico como el “binder” serán molidos y tamizados hasta obtener un tamaño de partícula de 15 μm , garantizando así una dispersión

estable y homogénea del material catalítico para fines del recubrimiento. Asimismo, se les medirá la viscosidad a todos los “slurries”, asegurando que se encuentre 5 y 15 cP para tener una correcta deposición de la fase activa sobre los monolitos.

El proceso de “washcoating” consistirá en sumergir la estructura monolítica en los “slurries” a una velocidad de inmersión de 1,5 cm/min, dejando el monolito sumergido durante 15 segundos, haciendo uso para ello de una perfusora. Seguidamente, se eliminará el exceso de catalizador, se secarán los soportes durante 1 hora a temperatura de 80°C. Este proceso se repite hasta completar la carga de 10% p/p de catalizador. Luego, las estructuras monolíticas se calcinarán en una mufla a 500 °C por 2 horas con una rampa de calentamiento de 3 °C/min y por último se pesarán.

3.4 Caracterización de los monolitos recubiertos

La literatura reporta que la caracterización de un material catalítico debe ofrecer información acerca de su composición, estructura química, textura y propiedades mecánicas; razón por la cual a los monolitos se les practicarán las siguientes pruebas:

- ☞ **Gravimetría:** es un método analítico cuantitativo mediante el cual se determina la masa de las muestras a medida que se desarrolla el proceso experimental, para ello se usará una balanza analítica.
- ☞ **Difracción de Rayos X (DRX):** el método se empleará para determinar las fases correspondientes a los óxidos generados; el mismo se aplicará en un difractor de rayos X Siemens modelo D5005. La difracción se realizará utilizando como fuente de radiación Cu K α (40mA, 30kV) en un rango de barrido de entre 10-90°, con una velocidad de barrido de 0,05° por segundo. Esta técnica se le aplicará tanto a los catalizadores elaborados como a los monolitos recubiertos.
- ☞ **Adsorción Física de Nitrógeno (ASE, método BET):** este método se utilizará para determinar el área superficial específica BET, el volumen total de poros (V_p) y el diámetro de poro promedio pertenecientes a los materiales estudiados en la investigación. Así pues, el mismo se aplicará en un

analizador de área superficial marca Micromeritics, modelo ASAP 2010. Las muestras serán desgasificadas a 100°C hasta alcanzar las condiciones de equilibrio de vacío. Esta técnica se le aplicará tanto a la alúmina y catalizadores sintetizados como a los monolitos recubiertos.

- ☞ **Test de Adherencia:** este es un ensayo especialmente creado para comprobar la adherencia de la fase activa del catalizador al soporte metálico, se evaluará mediante la pérdida de peso que tendrá la muestra luego de ser sometida a ultrasonido en un equipo marca Cole Parmer, 47 KHz 130W, durante 30 min a temperatura ambiente.
- ☞ **Microscopia Electrónica de Barrido (MEB):** en búsqueda de obtener información acerca de la morfología perteneciente a las estructuras generadas en la superficie de las láminas, es pertinente examinar los monolitos a través de un microscopio marca Jeol modelo JSM-6390.
- ☞ **Análisis Químico de Energías Dispersivas de Rayos X:** con el objetivo de conocer la composición química y distribución de los elementos presentes en la muestra, se empleará un equipo marca Oxford Instrument acoplado al microscopio electrónico de barrido.

3.5 Evaluación Catalítica de los monolitos en la Hidrodesulfuración del tiofeno

Una vez finalizada la elaboración y recubrimiento de los soportes metálicos estructurados, se procederá a evaluarlos en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno a presión atmosférica, mediante el siguiente procedimiento experimental:

1. Se colocará un lecho catalítico conformado por un monolito metálico en un reactor de lecho fijo y flujo continuo, diseñado exclusivamente para dicha estructura, sometiéndolo entonces a una presulfuración con una mezcla de CS_2/H_2 , bajo flujo de 100 mL/min y temperatura de 350 °C durante 2 horas para activar el lecho en cuestión.

2. Posterior a la presulfuración *in situ* se calentará el reactor hasta una temperatura de 400 °C. Se conectará entonces, una corriente de $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}/\text{H}_2$ proveniente de un burbujeador, dispositivo en donde se mezclará la molécula sonda

(tiofeno) con una corriente rica en hidrógeno, para propiciar la alimentación a la reacción de hidrodesulfuración.

3. Finalmente, se tomarán muestras, en forma periódica, de los gases efluentes del sistema catalítico de HDS, para ser analizados en un cromatógrafo de gases marca Varian 3700 con detector FID, dotado de una columna empacada Poropack 80/100 de 0,91 m de largo, buscando determinar la conversión del tiofeno en otros productos y poder estimar la actividad del catalizador durante el desarrollo de la reacción de hidrodesulfuración.

3.6 Plan de Trabajo

A continuación se presenta el plan de trabajo que seguido a lo largo de la investigación.

Tabla N° 2. Plan de trabajo de la investigación

Fuente: La Autora

Meses	Actividades	Metas
1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12	Revisión bibliográfica	Indagar todo lo concerniente a la investigación y tópicos alusivos que ayuden a una mejor comprensión del tema
2	Redacción del Tomo I	Plasmar en forma escrita lo concerniente a los capítulos I, II y III del Trabajo Especial de Grado para que sea sometido a revisión
2, 3,4,5	Pretratamiento de las láminas	Anodizar las láminas de aluminio Calcinar las láminas de acero inoxidable AISI 304, FeCrAlloy® y Latón
3,4,5,6	Manufactura de los monolitos	Realizar la elaboración de las estructuras monolíticas plegando conjuntamente placas lisas y corrugadas
7,8,9	Recubrimiento de los monolitos	Síntesis de catalizadores Síntesis del “primer” Síntesis de los “slurries” Colocar en contacto el soporte metálico con una solución que contiene catalizador bimetálico
10,11	Evaluación catalítica de los monolitos	Evaluar los monolitos recubiertos en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno a presión atmosférica
11,12	Redacción del Tomo II	Desarrollar el análisis de los resultados obtenidos, emitir conclusiones y recomendaciones para completar los capítulos I y V del Trabajo Especial de Grado.

CAPÍTULO IV

4. PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

El presente capítulo revela los resultados obtenidos luego de aplicar el procedimiento experimental que condujo al alcance de los objetivos planteados. En función de ello, la sección queda estructurada de la siguiente manera: pretratamiento de la superficie metálica, preparación de los monolitos metálicos recubiertos de suspensión catalítica y evaluación de los mismos en la reacción de hidrosulfuración de tiofeno.

4.1. PRETRATAMIENTO DEL SOPORTE METÁLICO

Las aleaciones utilizadas en elaboración de los soportes metálicos estructurados deben tener propiedades adecuadas para una óptima construcción mecánica, resistencia al uso y especialmente permitir la formación de una interfase compatible con el recubrimiento catalítico y el procedimiento de deposición. Por ello se debe generar una capa superficial en la aleación que permita: una buena adherencia del catalizador con el sustrato metálico, que posea la naturaleza química adecuada para ofrecer compatibilidad entre las especies involucradas y que además tenga una morfología que asegure el anclaje mecánico. Lo anterior se logra con el uso de métodos térmicos o electroquímicos según la naturaleza del material. En función de lo antes expuesto, se presentan a continuación los análisis relacionados al pretratamiento de los materiales utilizados en la manufactura de los soportes estructurados.

4.1.1. Caracterización de las láminas de aluminio

A fin de constatar la formación de la capa oxídica en las láminas de aluminio luego del proceso de anodizado, desarrollado durante 60 minutos a una temperatura de 25°C, se decidió aplicar un análisis gravimétrico para vislumbrar la variación de masa

en las 16 muestras estudiadas. Los resultados se presentan en la tabla N° 3 y cuyos respectivos cálculos se encuentran en la sección de apéndices (ver Apéndice N°1).

Tabla N° 3. Variación en la masa de las láminas de aluminio, luego del proceso de anodizado (t = 60min y T= 25°C)

Muestra	Masa inicial (mi±0,0001)g	Masa después del lavado (ml±0,0001)g	Masa final (mf±0,0001)g	Masa Incrementa (mt±0,0002)g	% Masa Incrementa
1	7,8471	6,2249	6,2344	0,0095	0,15
2	7,9149	6,5820	6,5883	0,0063	0,10
3	7,7628	6,1086	6,1163	0,0077	0,13
4	7,6824	5,9850	5,9931	0,0081	0,14
5	7,7176	5,836	5,9823	0,1463	2,51
6	7,9611	6,2374	6,2399	0,0025	0,04
8	7,9794	6,2595	6,3562	0,0967	1,54
9	7,9852	6,5904	6,5997	0,0093	0,14
10	7,9719	6,2595	6,3425	0,0830	1,33
11	8,0695	6,5832	6,5939	0,0107	0,16
12	8,0086	6,4114	6,4171	0,0057	0,09
13	8,1128	6,7202	6,7259	0,0057	0,08
14	8,1658	6,769	6,7800	0,011	0,16
15	8,1596	6,3028	6,4587	0,1559	2,47
16	8,1710	6,8024	6,9456	0,1432	2,12

En la tabla anterior se puede observar como las láminas inicialmente pierden peso al ser lavadas, debido a que se les retira la grasa y otros compuestos orgánicos que se encuentran en su superficie. Posteriormente, se da un aumento progresivo en la masa de las mismas, debido a que el proceso de oxidación anódica genera un incremento en el grosor de la muestra. El aluminio cuando se halla en el medio ambiente y por ende está contacto con aire, desarrolla en forma natural una delgada capa de óxido compuesta principalmente por alúmina (Al_2O_3) que le ofrece protección ante del proceso de corrosión. En el momento que se suscita el anodizado, la cubierta antes mencionada aumenta su grosor transformándose en dos capas, la primera se encuentra inmediatamente después del metal, está compuesta en su mayoría por Al_2O_3 y es llamada “capa barrera”; mientras que la segunda es una capa porosa que está por encima de la anterior y cuya composición se basa en una mezcla de bohemita (γ - $AlOOH$) y una alúmina cristalina (Al_2O_3) según el estudio de D. Hönicke (1982).

Así pues, la transformación de la capa oxídica natural del aluminio en una capa de protección artificial puede ser descrita de la siguiente manera: inicialmente se tiene el crecimiento de una capa de óxido que va desde el exterior al interior de la lámina, como consecuencia de un fenómeno electroquímico puro y de donde se deriva una velocidad de oxidación, dicha capa tendrá en el centro alúmina amorfa poco resistente a los ácidos mientras que en la periferia tendrá alúmina cristalina muy resistente a los ácidos. Luego de los primeros segundos de electrólisis, en el centro de la lámina comienza a darse la disolución del óxido formado iniciando la aparición de poros, dicho proceso se da a una respectiva velocidad llamada velocidad de disolución, esto se debe básicamente a la distribución del campo eléctrico del óxido de barrera. Según el estudio de D. Hönicke (1982).

4.1.2. Caracterización de las láminas de acero inoxidable, FeCrAlloy® y latón

Las láminas de acero inoxidable, FeCrAlloy® y latón fueron sometidas a procesos de calcinación en presencia de oxígeno con condiciones de temperatura y tiempos de exposición distintos para cada material, con base en lo establecido por Sevilla (2011), quien se encargó de constatar la ganancia de masa que obtenían las láminas al estar expuestas a tales condiciones de operación.

En función de lo a antes expuesto, la calcinación busca propiciar la migración de ciertos óxidos hacia la superficie del metal para otorgarle rugosidad; esto se fundamenta en que las vibraciones térmicas suscitadas en sólidos son las responsables del movimiento de los átomos a través de las redes cristalinas, siempre y cuando exista la energía de activación necesaria para ello; razón por la cual en el momento en que aumenta la temperatura y el tiempo de tratamiento térmico de un metal se producirán más vacantes y habrá más energía térmica disponible, haciendo que el grado de difusión sea mayor y se produzca una ganancia significativa en peso.

Así pues en el caso del acero inoxidable, cuando hay una excesiva difusión del Cr y del Fe hacia la superficie metálica se genera un agotamiento en la matriz del material

austenítico. De igual forma, en el caso del FeCrAlloy[®] L.R.Chapman (1982) establece que tratamientos entre 850 °C y 950 °C generan una capa de óxido de aluminio altamente rugosa pero Sevilla A. (2011) muestra que por encima de los 950°C se genera una mayor migración del aluminio hacia la superficie, situación que no es del todo favorable debido a que la excesiva difusión del aluminio trae como consecuencia el agotamiento en la matriz de la aleación ferrítica, lo que a su vez se traduce en el descascarillado de la capa de óxido, ocasionando que las estructuras formadas en la superficie no presenten una alta resistencia mecánica, haciéndose cada vez más frágiles. De igual forma ocurre con el latón cuando es sometido a tratamientos térmicos prolongados y por encima de los 550°C se produce el agotamiento del zinc en el seno del material metálico.

4.2. PREPARACIÓN DE “SLURRIES” PARA EL PROCESO DE “WASHCOATING”

La mayor dificultad al momento de elaborar catalizadores soportados sobre estructuras monolíticas, se encuentra en la interfase soporte metálico-catalizador. En función de esto se tiene que, la preparación del “*slurry*” catalítico es considerada una etapa crucial, en la que hay que cuidar las propiedades físico-químicas del compuesto porque de estas dependerá la calidad del recubrimiento obtenido y el desempeño final del catalizador. En este sentido, el siguiente apartado describe el estudio realizado a los parámetros más importantes de estas sustancias coloidales.

4.2.1. Preparación del “*slurry*” catalítico

Con la finalidad de lograr un “*slurry*” catalítico con propiedades estables que le brinde un óptimo recubrimiento al soporte metálico y por ende un buen desempeño al catalizador, se estudiaron algunos parámetros determinantes en la preparación de tan importante solución. Las variables mencionadas fueron las siguientes:

a. Tamaño de partícula de los materiales utilizados para la elaboración del “slurry”

La disminución del tamaño de partícula se constituye como una de las estrategias para reducir la velocidad de sedimentación en sustancias coloidales, esto hace que los compuestos adquieran estabilidad y aumenten el porcentaje de adherencia en las estructuras monolíticas recubiertas, según Montes M. (2012).

En aras de otorgarle estabilidad y homogeneidad al material catalítico para fines de recubrimiento, todos los componentes en estado sólido que conformen el “*slurry*” deben presentar un tamaño de partícula dentro del rango de 5-15 μm , según L.C. Almeida y col. (2010). Es importante señalar que, cuando se trabaja con partículas cuyo diámetro es menor a 5 μm el compuesto puede presentar gelificación y cuando se opera por encima de las 15 μm , las partículas tienden a sedimentar, ambas condiciones resultan desfavorables para la elaboración de “*slurries*” catalíticos.

Ahora bien, los óxidos catalíticos que se utilizaron tenían como soporte una base de alúmina (Al_2O_3), este compuesto a nivel comercial se presenta, generalmente, en forma de “pellets” con ciertos aglomerantes que dificultan el proceso de molienda, razón por la cual se decide sintetizar alúmina a partir de Isopropóxido de aluminio y fructosa (Sifontes 2009), lo que facilitó la reducción del tamaño de partícula del grano por debajo de las 15 μm . (Ver Figura N° 9)



Figura N° 9. Alúmina sintetizada a partir de Isopropóxido de aluminio y fructosa

Dentro de este orden de ideas, es pertinente realizar una caracterización de la alúmina sintetizada, por lo que se empleó la técnica de Difracción de Rayos X, cuyos resultados se muestran a continuación:

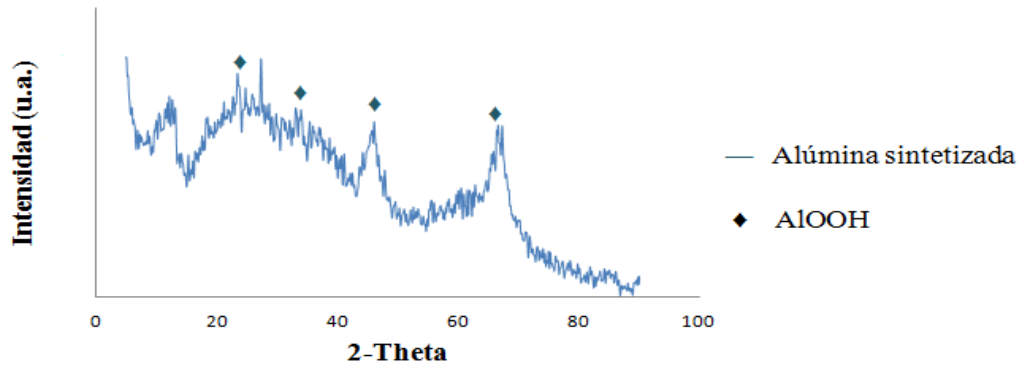
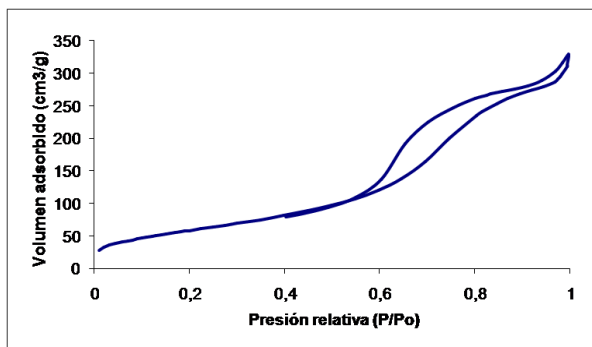


Figura N° 10. Patrón de Difracción de alúmina sintetizada.

En la figura N°10 es posible constatar la formación de alúmina del tipo Al-OOH, según los picos $2\theta=27.3^\circ$; 29.9° ; 34.05° ; 35.3° ; 46° y 66.4° (tarjeta JCPDS 72-0359). El difractograma exhibe señales ruidosas, por lo que se deduce la presencia de un sólido amorfo. Lo anterior resulta favorable para el recubrimiento de las estructuras monolíticas, gracias a la alta compatibilidad existente entre este tipo de alúmina y la capa oxídica generada durante el pretratamiento de las láminas metálicas, principalmente en el Aluminio y en el FeCrAlloy[®], incrementando así el grado de adherencia, según Sevilla (2011).

Adicionalmente, a este material se le realizó un análisis por adsorción física de nitrógeno para determinar su área superficial, diámetro y volumen poro, los cuales se encuentran plasmados en la figura N°11.

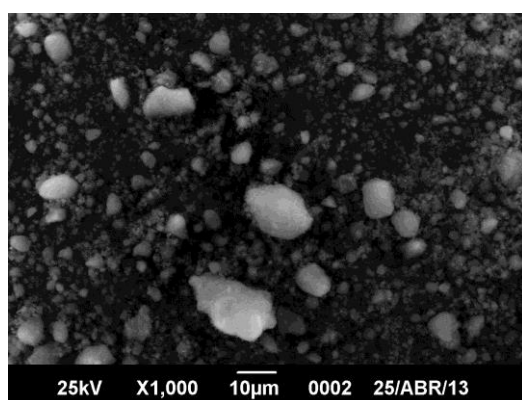


Área Superficial (BET) (m ² /g)	218.90
Diámetro del Poro (Å)	65.57
Volumen del Poro (cm ³ /g)	0.48

Figura N° 11. Propiedades texturales de la alúmina sintetizada

Con base en la imagen anterior se puede establecer que la alúmina sintetizada es un sólido mesoporoso, ya que posee un diámetro de poro ubicado entre 20-500Å y un área superficial igual a 218,90 m²/g, los cuales son valores óptimos para el propósito del compuesto que es el de servir de soporte. Igualmente, es importante mencionar que el comportamiento de la isoterma de ASE de N₂ resultó similar a la isoterma tipo IV de la clasificación de Brunauer, Deming, Deming y Teller, que muestra histéresis durante la etapa de desorción.

Para completar una caracterización básica de la alúmina preparada, se realizó la Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) junto con un Análisis Químico de Energías Dispersivas de Rayos X (EDX) para conocer la morfología de la alúmina sintetizada y verificar los elementos constituyentes de la muestra (Ver figura N°12). La misma resultó ser de tamaño nanométrico, condición que facilita tanto su pulverización como su dispersión sobre la superficie metálica, convirtiéndola así en el compuesto indicado para el anclaje de la sal precursora y la elaboración de “*slurries*” con gran estabilidad. Adicionalmente, en los resultados de los elementos obtenidos con el análisis de EDX, se confirma la presencia de oxígeno y aluminio en la estructura, los cuales son los componentes básicos de la alúmina (Al₂O₃).

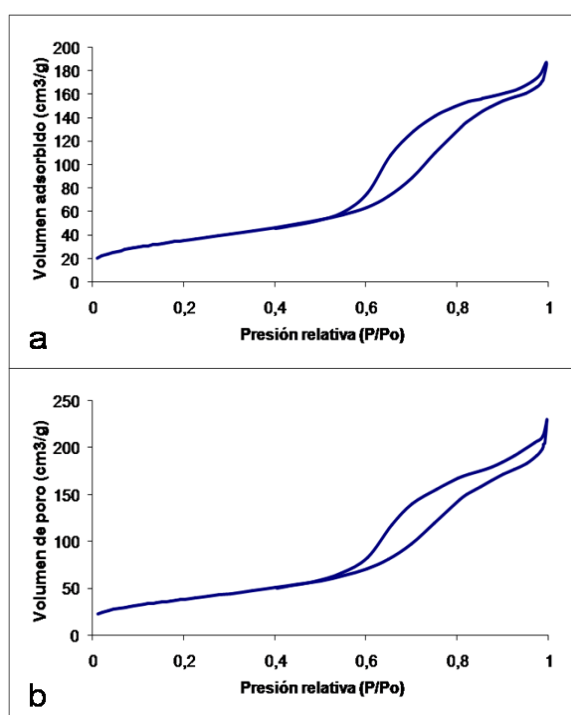


Elemento	% Peso	% Atómico
O	69,64	79,46
Al	36,6	20,54
Total	100%	

Figura N° 12. MEB de la alúmina sintetizada

Por otra parte, también se hizo el estudio de los óxidos catalíticos de NiMo y CoMo que estarían soportados sobre la alúmina. Para ello se realizó un análisis de adsorción

física de nitrógeno para determinar el área superficial de la muestra. Los resultados de dicha caracterización se encuentran en las figuras N° 13(a) y 13(b) para los catalizadores NiMo/ γ -Al₂O₃ y NiMo/ γ -Al₂O₃, respectivamente.



Área Superficial (BET) (m ² /g)	129,34
Diámetro del Poro (Å)	76,55
Volumen del Poro (cm ³ /g)	0,29

Área Superficial (BET) (m ² /g)	139,49
Diámetro del Poro (Å)	84,72
Volumen del Poro (cm ³ /g)	0,36

Figura N° 13. Propiedades texturales de los óxidos catalíticos (a) NiMo/ γ -Al₂O₃ y (b) CoMo/ γ -Al₂O₃

En la figura N°13 se puede ver reflejado que, para ambos óxidos catalíticos la isoterma de ASE de N₂ presenta un comportamiento equivalente a la isoterma tipo IV de la clasificación de Brunauer, Deming, Deming y Teller, la cual muestra histéresis durante la etapa de desorción. De igual forma, es posible asegurar que los compuesto en estudio son sólidos mesoporosos, ya que su diámetro de poro se ubica entre 20-500Å. Además los catalizadores de NiMo/ γ -Al₂O₃ y CoMo/ γ -Al₂O₃ poseen valores

de área superficial iguales a 129,34 m²/g y 139,49 m²/g respectivamente, los cuales se consideran óptimos para el uso que se les dará a los compuestos.

Igualmente, los catalizadores en polvo de NiMo/ γ -Al₂O₃ y CoMo/ γ -Al₂O₃ fueron analizados por la técnica de Difracción de Rayos X (DRX), con la intención de identificar las fases cristalinas formadas en los compuestos. (Ver Figura N°14).

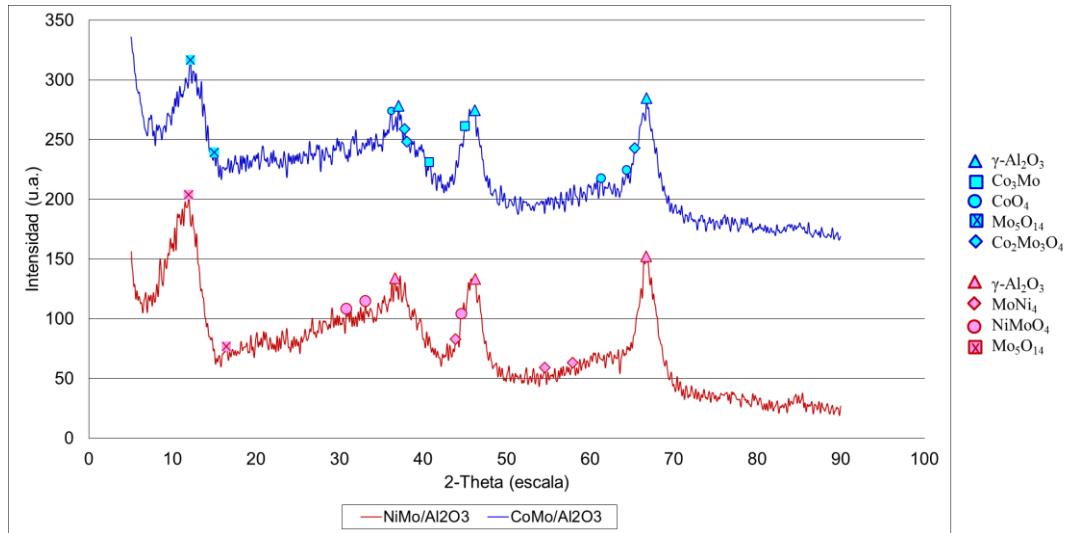


Figura N° 14. Patrón de Difracción de los óxidos catalíticos NiMo/ γ -Al₂O₃ y CoMo / γ -Al₂O₃

En los resultados de ambos catalizadores (NiMo/ γ -Al₂O₃ y CoMo/ γ -Al₂O₃) solo fue posible confirmar la presencia de alúmina del tipo γ -Al₂O₃ y bohemita, según los picos $2\theta=66,734^\circ$; $45,993^\circ$; $37,087^\circ$ tarjeta JCPDS 29-0063, debido a que la gran cantidad de señales ruidosas del difractograma no permita dar por sentado la presencia de alguna otra fase.

Adicionalmente, la base irregular de ambos difractogramas anuncia la presencia de sólidos amorfos, lo que resulta favorable para la incorporación de los mismos en las superficies metálicas modificadas de las láminas empleadas en los soportes estructurados. Adicionalmente, estos óxidos catalíticos de NiMo/ γ -Al₂O₃ y CoMo/ γ -Al₂O₃ fueron empleados en la elaboración de las suspensiones coloidales constituidas por una disolución acuosa acidificada la cual se mezcló con un agente aglutinante o “*binder*”.

b. Selección del agente aglutinante

El empleo de aglutinantes en la preparación de suspensiones catalíticas contribuye a aumentar la viscosidad, logrando que se reduzca la velocidad de sedimentación y, por ende, el compuesto sea más estable, según Montes M. (2012). La intención de utilizar éste último compuesto fue estabilizar las partículas del material catalítico en el “*slurry*” durante el proceso de “*washcoating*” y mejorar el grado de adherencia entre la estructura metálica y la suspensión coloidal.

Comúnmente se utilizan como “*binders*” el Nyacol[®] y el alcohol polivinílico ya que, a través de varios estudios se ha logrado constatar su gran compatibilidad con las estructuras metálicas de Aluminio y FeCrAlloy[®] (Montes 2012). Estas sustancias son productos de importación y conseguirlas en Venezuela resulta un tanto complejo, especialmente el Nyacol[®] comercializado sólo en E.E.U.U

En vista de la problemática antes expuesta, se propuso el empleo de dos aglutinantes: harina de arroz y alcohol polivinílico, el primero es un carbohidrato que cuando se calcina a altas temperaturas produce una capa altamente adherente, favoreciendo así el proceso de recubrimiento, además es un producto económico y de fácil adquisición; mientras que, el segundo se seleccionó gracias al buen comportamiento develado en estudios previos (Sanz 2010 y Montes 2012) y porque al ser más costoso que el anterior, permite establecer una matriz de comparación.

c. Propiedades físicas del “*slurry*” catalítico

Con una revisión minuciosa en diversas publicaciones científicas fue posible corroborar que los “*slurries*” catalíticos se comportan como fluidos no-Newtonianos, es decir, siguen un comportamiento que se adapta al modelo de plástico de Bingham, donde la viscosidad varía en función del esfuerzo de corte aplicado para inducir su fluencia (González, 2005). Así pues, siguiendo el fiel objetivo de generar sustancias coloidales (“*slurries*”) estables y con todos sus parámetros dentro de especificación,

se realizó un barrido en cuanto a la proporción de los componentes de mezcla (óxido catalítico, “*binder*” y agua desionizada), (ver tabla N° 4).

Tabla N°4. Variación de los porcentajes máxicos en los componentes de los “*slurries*” catalíticos

Muestra	Composición máxica para cada compuesto (%p/p)	Viscosidad final (cP)
Slurry N°1 (NiMo)	18% p/p de NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ , 8% p/p de harina de arroz, balance con agua desionizada	3,18
Slurry N°2 (CoMo)	18% p/p de CoMo / γ -Al ₂ O ₃ , 8% p/p de harina de arroz, balance con agua desionizada	2,97
Slurry N°3 (NiMo)	18% p/p de NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ , 10% p/p de harina de arroz, balance con agua desionizada	3,54
Slurry N°4 (CoMo)	18% p/p de CoMo/ γ -Al ₂ O ₃ , 10% p/p de harina de arroz, balance con agua desionizada	3,28
Slurry N°6 (NiMo)	18% p/p de NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ , 12% p/p de harina de arroz, balance con agua desionizada	4,77
Slurry N°4 (CoMo)	18% p/p de CoMo/Al ₂ O ₃ , 12% p/p de harina de arroz, balance con agua desionizada	4,08
Slurry N° 7 (NiMo)	18% p/p de NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ , 16% p/p de harina de arroz, balance con agua desionizada	9,03
Slurry N°8 (CoMo)	18% p/p de CoMo/ γ -Al ₂ O ₃ , 16% p/p de harina de arroz, balance con agua desionizada	8,85
Slurry N°9 (NiMo)	18% p/p de NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ , 1% p/p de alcohol polivinílico, balance con agua desionizada	4,08
Slurry N°10 (CoMo)	18% p/p de CoMo / γ -Al ₂ O ₃ , 1% p/p de alcohol polivinílico, balance con agua desionizada	5,40
Slurry N°11 (NiMo)	18% p/p de NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ , 1,5% p/p de alcohol polivinílico, balance con agua desionizada	5,95
Slurry N°12 (CoMo)	18% p/p de CoMo/ γ -Al ₂ O ₃ , 1,5% p/p de alcohol polivinílico, balance con agua desionizada	8,07
Slurry N°13 (NiMo)	18% p/p de NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ , 2% p/p de alcohol polivinílico, balance con agua desionizada	9,48
Slurry N°14 (CoMo)	18% p/p de CoMo/ γ -Al ₂ O ₃ , 2% p/p de alcohol polivinílico, balance con agua desionizada	12,05

En la tabla mostrada anteriormente es posible apreciar que sólo 7 de los 14 “*slurries*” preparados se encuentran dentro el rango de viscosidad establecido por la bibliografía, que va desde 5 cP hasta 15 cP. Se decidió trabajar con los “*slurries*” N°8, 9, 12 y 13 a fin de mantener una proporción similar entre los valores de viscosidad perteneciente a cada tipo de catalizador y, en aras de no operar con valores muy cercanos a los límites superior e inferior del rango. Asimismo, se considera que dichas sustancias coloidales ofrecen un mayor grado de estabilidad que se corrobora con el hecho de no estratificar (separación de la fase sólida y de la líquida) en un tiempo aproximado de 2 horas; esta condición ayuda a garantizar la homogeneidad en

el momento de realizar el recubrimiento de las estructuras monolíticas. Igualmente, es importante mencionar que las composiciones de los “*slurries*” fueron basadas en los estudios de Sevilla y col. (2011) para el caso de la harina de arroz y en el de Montes M. (2012) para el caso del alcohol polivinílico.

Dentro de este orden de ideas, también se debe considerar la naturaleza de estos fluidos, los cuales se caracterizan por ser no-Newtonianos, esto implica que el estudio de su viscosidad deba efectuarse en un reómetro o viscosímetro de Brookfield; tal y como se hizo en el Laboratorio de Yacimientos de la Escuela de Petróleo de la Universidad Central de Venezuela, usando específicamente un viscosímetro de Brookfield, modelo DV-II, en el que se realizaron mediciones consecutivas de viscosidad variando la velocidad de corte, dichos resultados se encuentran plasmados en la Figura N°15.

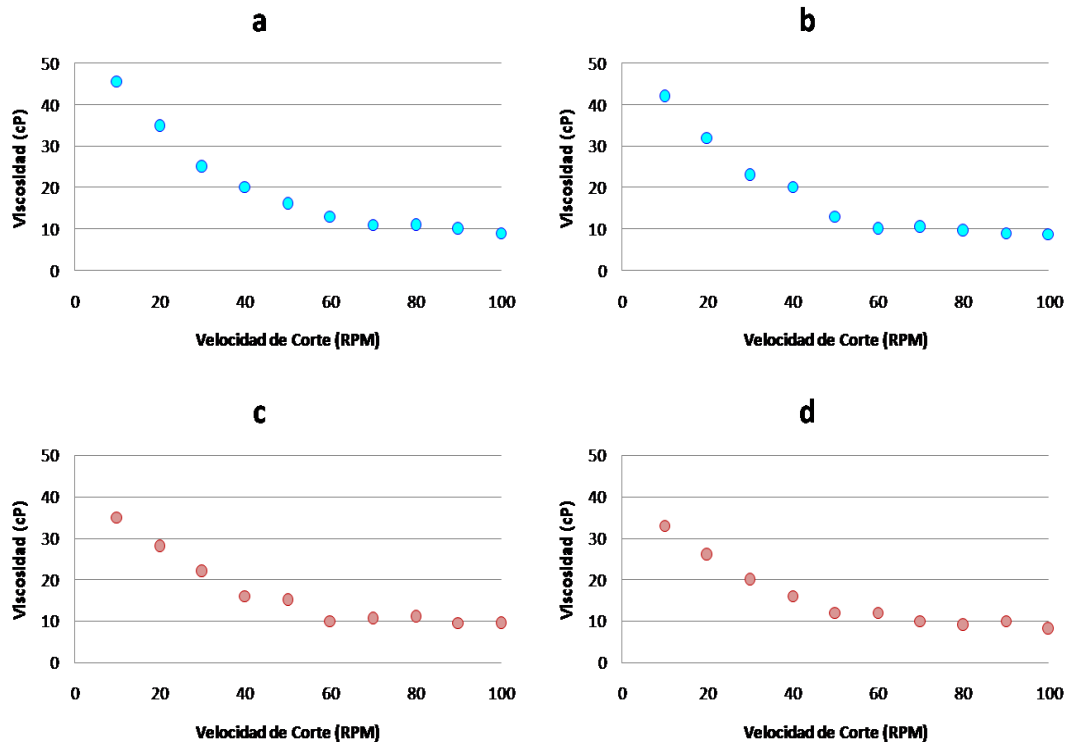


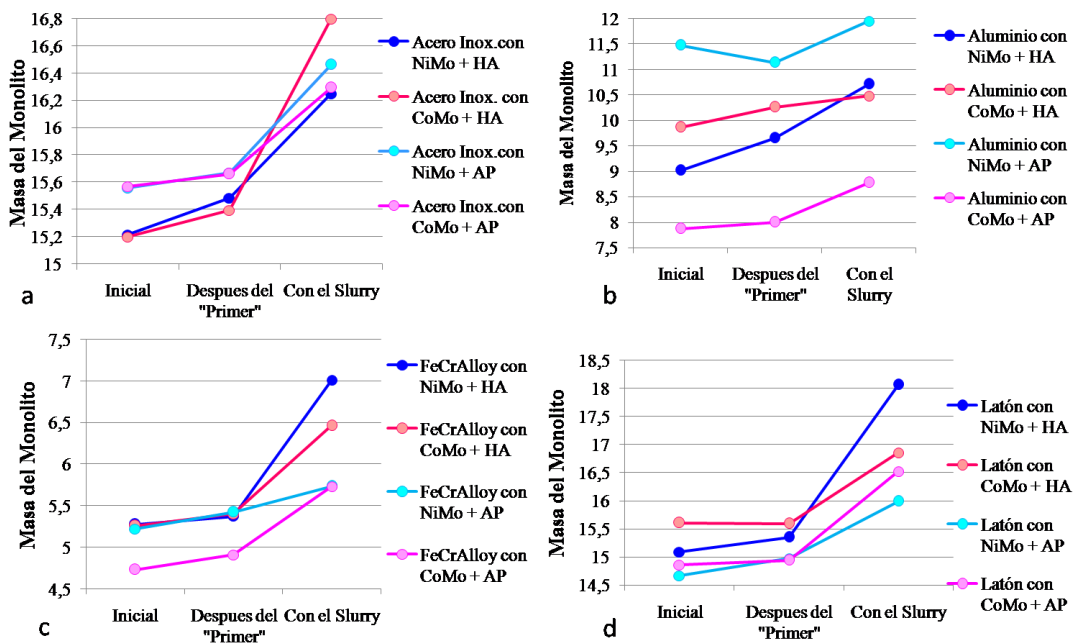
Figura N° 15. (a) Viscosidad del “*slurry*” de NiMo/ γ -Al₂O₃ con harina de arroz, en función de la tasa de corte. (b) Viscosidad del “*slurry*” de CoMo/ γ -Al₂O₃ con harina de arroz, en función de la tasa de corte. (c) Viscosidad del “*slurry*” de NiMo/ γ -Al₂O₃ con alcohol polivinílico, en función de la tasa de

corte. (d) Viscosidad del “slurry” de CoMo/ γ -Al₂O₃ con alcohol polivinílico, en función de la tasa de corte

Con atención en la Figura N°15 se puede establecer que a bajas velocidades de corte la viscosidad de las suspensiones coloidales aumenta, pero a medida de que se incrementa la velocidad de corte, las viscosidades de los “slurries” disminuyen hasta convertirse en constantes y es a partir de esos valores de velocidad de corte en donde es seguro utilizar estas soluciones para el recubrimiento catalítico.

4.2.2. Recubrimiento catalítico de las estructuras monolíticas

Al aplicar el método de “washcoating” a las estructuras monolíticas, estas deben experimentar un aumento de masa que debe alcanzar el 10% en peso del monolito metálico. Ahora bien, para poder distinguir la variación de masa en las muestras estudiadas, se decidió aplicar un análisis gravimétrico. Los resultados se presentan en la figura N°16.



*HA: harina de arroz. AP: alcohol polivinílico

*Las líneas plasmadas en cada gráfico representan la media de las muestras estudiadas.

Figura N° 16. Variación en la masa de las estructuras monolíticas recubiertas con “slurries” y soportadas en: (a) Acero inoxidable AISI 304 (b) Aluminio (c) FeCrAlloy®. (d) Latón.

La figura anterior permite constatar que los monolitos a medida que se recubren tanto con “*primer*” como con “*slurry*” van aumentando su masa, esto se da gracias a la cohesión existente entre el material utilizado para recubrir y la lámina metálica que ha sido previamente acondicionada. Así pues, el pretratamiento de las láminas conlleva a la formación de óxidos en la superficie del metal que contribuye fuertemente con el anclaje y la deposición de los óxidos catalíticos en la estructura.

Dentro de este orden de ideas, es importante mencionar que aun cuando el “*primer*” y los “*slurries*” poseen elementos constituyentes de naturaleza similar (sólidos con tamaños de partículas que están entre 5-15 μm , viscosidad de la solución ubicada entre 5-15cP y pH entre 3-4), los “*slurries*” logran un incremento mayor de la masa en la muestra que el generado por el “*primer*”, lo cual tiene sentido cuando se consideran la cantidad de metales (Ni, Co, Mo) que están conformando la suspensiones catalíticas. Igualmente, se debe determinar que la tendencia es creciente en los cuatro tipos de metales (acero inoxidable, aluminio, FeCrAlloy[®] y latón) y con los cuatro “*slurries*” utilizados para recubrir. Sin embargo, es posible apreciar como el catalizador de NiMo/ γ -Al₂O₃ con harina de arroz produce los mayores incrementos en la masa de las muestras, lo que pudiese ser indicativo de una mayor afinidad química y cohesión entre el catalizador y el soporte metálico.

a. Recubrimiento catalítico de los monolitos de Acero Inoxidable

Para estudiar la topografía superficial y determinar los elementos químicos de las estructuras monolíticas elaboradas con Acero Inoxidable, se utilizó la microscopía electrónica de barrido (MEB) y el análisis por EDX. Los resultados de ambos estudios se presentan a continuación en la figura N°17.

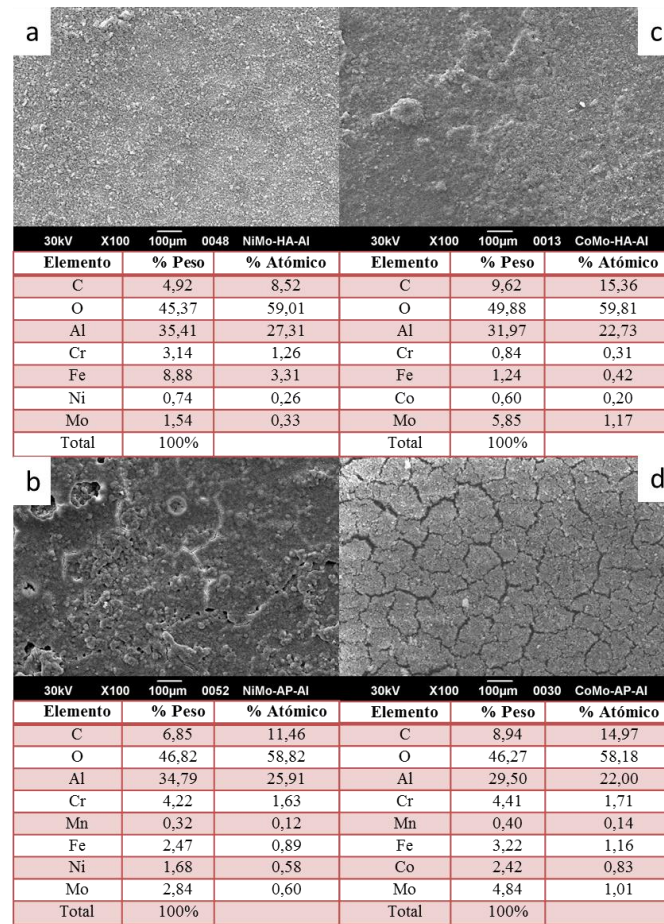


Figura N°17. MEB y EDX de los monolitos de Acero Inoxidable AISI 304 recubiertos con “*slurries*” de: (a) NiMo/ γ -Al₂O₃ con harina de arroz. (b) NiMo/ γ -Al₂O₃ con alcohol polivinílico. (c) CoMo/ γ -Al₂O₃ con harina de arroz (d) CoMo/ γ -Al₂O₃ con alcohol polivinílico.

La figura N°17 muestra las micrografías y EDX de los monolitos de Acero Inoxidable AISI 304 recubiertos con “*slurries*” de: (a) NiMo/ γ -Al₂O₃ con harina de arroz, b) NiMo/ γ -Al₂O₃ y alcohol polivinílico. (c) CoMo/ γ -Al₂O₃ y harina de arroz (d) CoMo/ γ -Al₂O₃ y alcohol polivinílico. En el caso (a) es posible apreciar una superficie homogéneamente cubierta con el catalizador, evidenciándose con los porcentajes reflejados en el análisis de EDX, donde se detecta la presencia de Ni y Mo en la estructura, además de otros elementos como O y Al que guardan relación con el soporte del catalizador (γ -Al₂O₃), y C, Cr e Fe que están asociados a la matriz del metal. Por su parte, en los casos (b) y (c) se muestra una superficie cubierta con el catalizador de forma no homogénea, con presencia de pequeños conglomerados que

pudiesen atribuirse a una mala dispersión de partículas en el “*slurry*” y a una incompatibilidad química entre el catalizador y el aglutinante. Sin embargo, los porcentajes del EDX revelan la presencia de Ni y Mo para el caso (b), y de Co y Mo para el caso (c), así como otros elementos que hacen alusión a la composición elemental de la matriz empleada (C, Cr, Mn y Fe) y a la base del catalizador (Al y O). De igual forma, se observan en el EDX del caso (d) pequeñas trazas de C, Cr, Mn y Fe que se deben al crecimiento de cristales durante el acondicionamiento de la lámina metálica, los mismos están cubiertos con una capa homogénea de catalizador que se puede apreciar gracias a la micrografía. Adicionalmente, los porcentajes en peso mostrados en el análisis de EDX permiten corroborar que el recubrimiento es de CoMo soportado en alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

b. Recubrimiento catalítico de los monolitos de Aluminio

De igual forma, se verificó la topografía generada luego de recubrir las estructuras monolíticas de Aluminio, en función de esto se procedió a realizar microscopías MEB y análisis por EDX; los resultados obtenidos son plasmados en la figura que se encuentra a continuación.

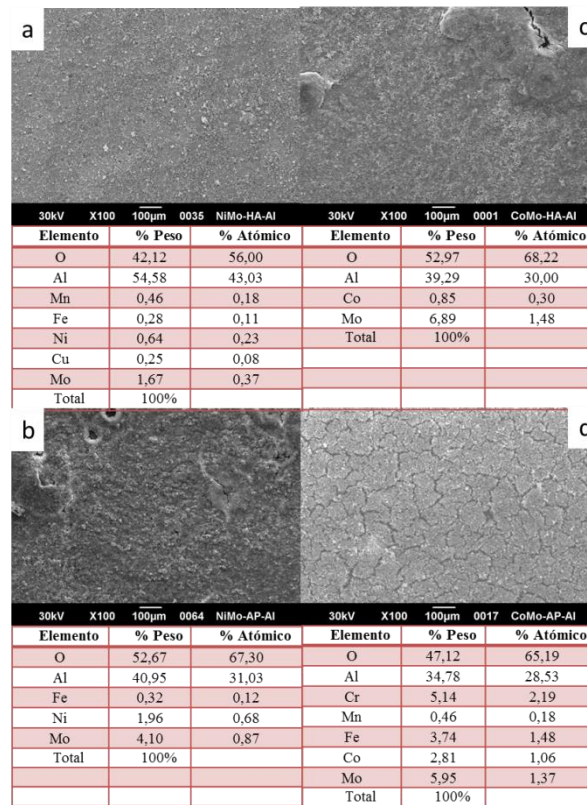


Figura N°18. MEB y EDX de los monolitos de Aluminio recubiertos con “*slurries*” de: (a) NiMo/ γ -Al₂O₃ con harina de arroz. (b) NiMo/ γ -Al₂O₃ con alcohol polivinílico. (c) CoMo/ γ -Al₂O₃ con harina de arroz (d) CoMo/ γ -Al₂O₃ con alcohol polivinílico.

En la imagen anterior se pueden observar las micrografías y EDX de los monolitos de Aluminio recubiertos con “*slurries*” de: (a) NiMo/ γ -Al₂O₃ con harina de arroz, b) NiMo/ γ -Al₂O₃ y alcohol polivinílico. (c) CoMo/ γ -Al₂O₃ y harina de arroz (d) CoMo/ γ -Al₂O₃ y alcohol polivinílico; observándose en (a) un recubrimiento homogéneo con la capa de catalizador, que se sustenta en los resultados del análisis de EDX donde se presenta Ni y Mo en la estructura junto a otros elementos como: O y Al pertenecientes al soporte (γ -Al₂O₃) y Mn, Fe y Cu asociados a la matriz del metal. Por su parte, en (b) se exhibe un recubrimiento no homogéneo con aglomeraciones de catalizador, atribuidas principalmente a una mala dispersión de partículas en el “*slurry*” y a una incompatibilidad química entre catalizador-aglutinante. Los porcentajes asociados al EDX de este caso reflejan la existencia de Ni, Mo, Al y O pertenecientes al catalizador soportado y Fe proveniente de la composición química del metal en estudio.

Adicionalmente, en la Figura N°18 (c) se puede apreciar una superficie homogéneamente recubierta con el catalizador de $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, hecho que se evidencia en los resultados arrojados por el análisis de EDX, donde se detecta la presencia de Co, Mo, Al y O en la estructura. En este caso es importante señalar que, el EDX no revela trazas de la composición elemental del metal, por lo que se puede decir que el recubrimiento es óptimo aún en presencia pequeñas acumulaciones del “*slurry*”. De igual manera, en el caso (d) también es posible constatar un recubrimiento homogéneo por parte del “*slurry*”, donde se ve favorecido el anclaje de esta sustancia coloidal a la base del metal. El análisis de EDX revela la existencia de Co y Mo, así como de otros elementos relacionados con el soporte del catalizador (Al y O) y con la matriz del metal (Cr, Mn e Fe).

c. Recubrimiento catalítico de los monolitos de FeCrAlloy®

Con la finalidad de observar la estructura generada posterior al recubrimiento catalítico de los monolitos de FeCrAlloy®, se procedió a realizar microscopías MEB y análisis por EDX, los cuales se presentan a continuación.

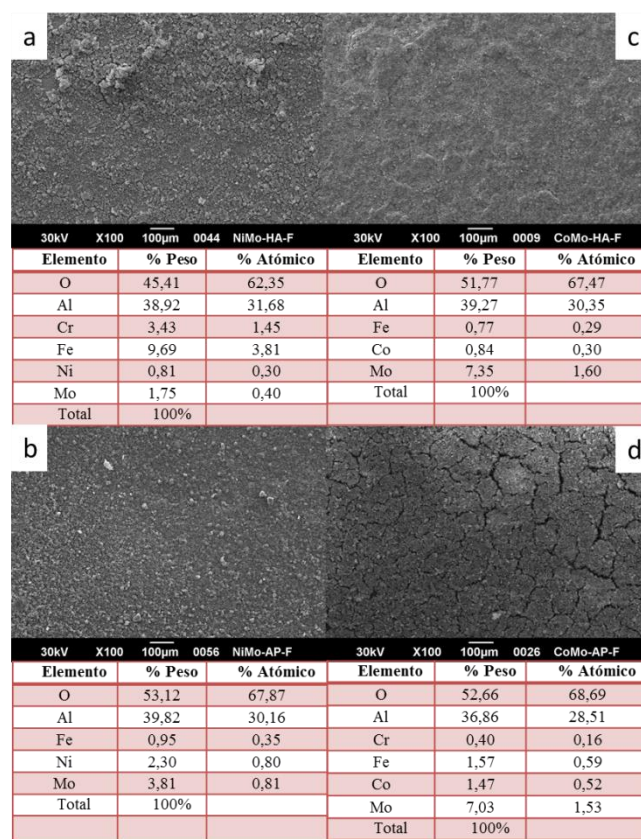


Figura N°19. MEB y EDX de los monolitos de FeCrAlloy® recubiertos con “slurries” de: (a) NiMo/γ-Al₂O₃ con harina de arroz. (b) NiMo/γ-Al₂O₃ con alcohol polivinílico. (c) CoMo/γ-Al₂O₃ con harina de arroz (d) CoMo/γ-Al₂O₃ con alcohol polivinílico.

En la imagen anterior se observan las micrografías y EDX de los monolitos de FeCrAlloy®, recubiertos con “slurries” de: (a) NiMo/γ-Al₂O₃ con harina de arroz, b) NiMo/γ-Al₂O₃ y alcohol polivinílico. (c) CoMo/γ-Al₂O₃ y harina de arroz (d) CoMo/γ-Al₂O₃ y alcohol polivinílico. Para el caso (a) es posible vislumbrar una superficie cubierta con el catalizador de forma no homogénea, con presencia de algunos conglomerados que pudiesen atribuirse a una mala dispersión de partículas en el “slurry” y a una incompatibilidad química entre el catalizador y el aglutinante. Los porcentajes del EDX revelan la existencia en la estructura de Ni, Mo, Al y O, conjuntamente con otros elementos que hacen alusión a la composición elemental del metal (Fe y Cr). Por su parte, para el caso (b) se puede apreciar una superficie homogéneamente recubierta con el catalizador de NiMo/γ-Al₂O₃ y cuyos resultados del análisis de EDX, muestran la presencia de Ni y Mo asociados al catalizador; Al y

O que constituyen el soporte y, Cr e Fe relacionados con la composición del metal en estudio.

Dentro de este orden de ideas, es importante resaltar que el tratamiento térmico de las láminas de FeCrAlloy[®] permite la formación de “*whiskers*” de α -alúmina en la superficie metálica, los cuales en la Figura N° 19 (c) y (d) se encuentran recubiertos de forma homogénea con el catalizador de CoMo/ γ -Al₂O₃, siendo evidenciado por los porcentajes del EDX, que muestran existencia de Co, Mo, Al y O en la estructura, además de otros elementos como Cr y Fe que están asociados a la matriz del metal.

d. Recubrimiento catalítico de los monolitos de Latón

A fin de detallar la estructura generada durante el recubrimiento catalítico de los monolitos de Latón, se procedió a realizar microscopías MEB y análisis por EDX, los cuales se presentan a continuación.

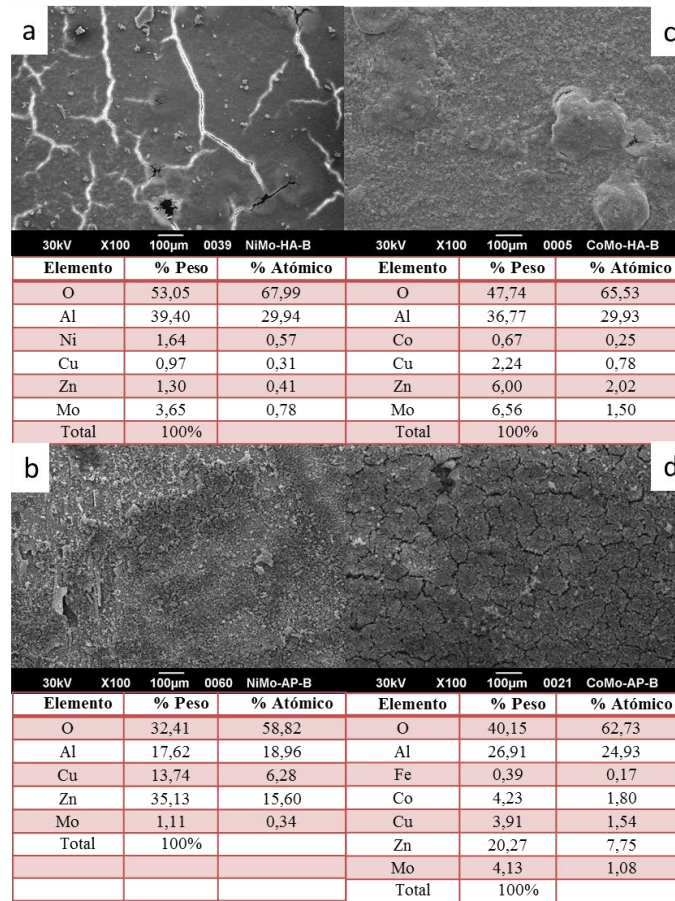


Figura N°20. MEB y EDX de los monolitos de Latón recubiertos con “*slurries*” de: (a) NiMo/γ-Al₂O₃ con harina de arroz. (b) NiMo/γ-Al₂O₃ con alcohol polivinílico. (c) CoMo/γ-Al₂O₃ con harina de arroz (d) CoMo/γ-Al₂O₃ con alcohol polivinílico.

La figura N°20 muestra las micrografías y EDX de los monolitos de Latón recubiertos con “*slurries*” de: (a) NiMo/γ-Al₂O₃ con harina de arroz, b) NiMo/γ-Al₂O₃ y alcohol polivinílico. (c) CoMo/γ-Al₂O₃ y harina de arroz (d) CoMo/γ-Al₂O₃ y alcohol polivinílico. Para el análisis de estos estudios se debe considerar que, cuando el latón es pretratado se promueve la proliferación de “*whiskers*” tipo flor de óxido de zinc en la superficie del material, lo que va a favorecer el anclaje del “*slurry*” catalítico. En el caso (a) se aprecia que los “*whiskers*” de óxido de zinc se encuentran totalmente recubiertos con el catalizador de NiMo/γ-Al₂O₃, hecho sustentado en el análisis de EDX, que muestra la presencia de Ni y Mo en la estructura, así como O y Al asociados al soporte del catalizador y, Cu y Z que son los principales

constituyentes de la base metálica. También se observan ciertas fracturas en el recubrimiento, que están asociadas a la manipulación de las muestras durante el estudio, pero que siguen dejando al descubierto la homogeneidad del mismo.

Paralelamente se tiene el caso (b) que muestra una superficie cubierta con el catalizador pero de forma no homogénea, con presencia de pequeños cúmulos de masa que pudieran atribuirse a una mala dispersión de partículas en el “*slurry*”. Adicionalmente hay parte del material que se encuentra desprendido, esto se debe a un anclaje incorrecto o con debilidad, ocasionado por interacciones químicas deficientes entre la suspensión coloidal y la base metálica. Sin embargo, los resultados del EDX confirman la presencia del catalizador, del soporte y de la matriz del metal.

El caso (c) resultó bastante similar al anterior, porque el recubrimiento tampoco fue homogéneo y presentó aglomeraciones, debido posiblemente a una incompatibilidad química entre catalizador-aglutinante. El EDX de este caso mostró evidencia de Co y Mo, así como otros elementos que hacen alusión a la composición elemental del metal (Cu y Zn) y al soporte empleado en el catalizador (Al y O).

De igual manera, en (d) se puede observar un recubrimiento homogéneo por parte del “*slurry*” de CoMo/ γ -Al₂O₃ sobre los “*whiskers*” de óxido de zinc generados durante el tratamiento térmico, tal como se evidencia en el análisis de EDX, mediante los porcentajes de Co, Mo, Al y O. Asimismo se halla la presencia de Cu y Zn en la muestra, lo que está directamente relacionado con la estructura metálica.

4.3. EVALUACIÓN CATALÍTICA DE LOS MONOLITOS EN LA REACCIÓN DE HIDRODESULFURACIÓN DE TIOFENO

El presente trabajo especial de grado estuvo focalizado en evaluar el desempeño de las estructuras monolíticas recubiertas en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno. Así pues, la evaluación estuvo constituida inicialmente por un pretratamiento con disulfuro de carbono (CS₂) e hidrógeno (H₂) durante un tiempo de dos (2) horas a

una temperatura de 350 °C a fin de activar el catalizador, para posteriormente evaluar *in situ* las estructuras en HDS de tiofeno a 400 °C. La conversión de tiofeno se midió para todos los catalizadores durante un tiempo de 120 minutos de reacción.

4.3.1. Evaluación catalítica de los monolitos elaborados con Acero Inoxidable AISI 304

La figura N°21 exhibe la conversión de tiofeno en función del tiempo de reacción para los monolitos de acero inoxidable a diversas condiciones, haciendo especial enfoque en aquellos recubiertos con “*slurries*” de NiMo/ γ -Al₂O₃ y CoMo/ γ -Al₂O₃ con harina de arroz como aglutinante. Se observa entonces que el monolito recubierto sólo con “*primer*” inicia con casi un 86% de conversión y tiene comportamiento relativamente estable, pero presenta una desactivación temprana. Es importante mencionar que, la estructura en estudio no cuenta con el recubrimiento de un “*slurry*” catalítico compuesto por NiMo o CoMo, los cuales representan la fase activa del catalizador; en función de ello su actividad es atribuida a la capa oxídica generada sobre la superficie del metal durante el proceso de pretratamiento, la misma se encuentra conformada por óxidos de tipo M₂O₃, donde M puede ser Cr ó Fe, elementos que al convertirse en sulfuros presentan cierta actividad catalítica, de acuerdo a la curva reportada por Pecoraro y Chianelli (ver Apéndice N°5).

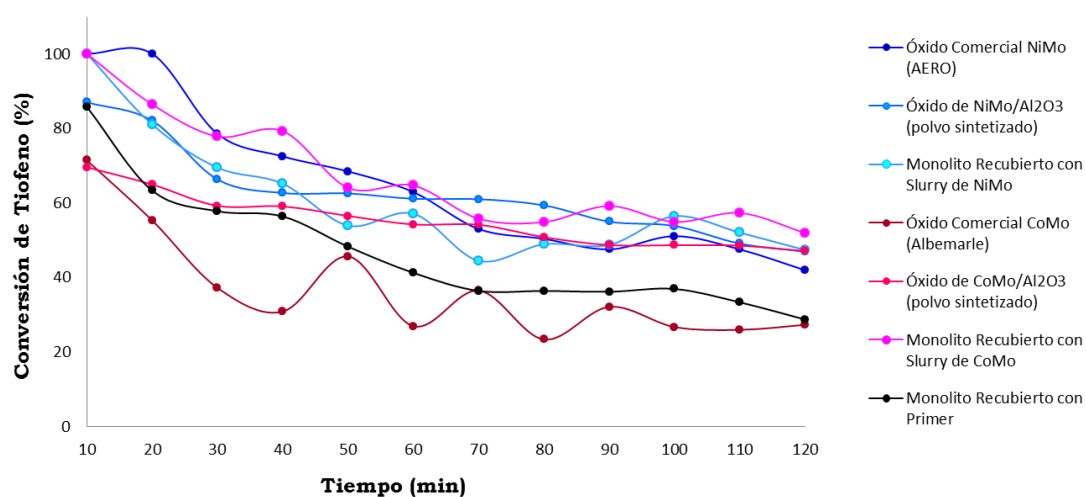


Figura N°21. Conversión del tiofeno en función del tiempo de reacción, para los monolitos de Acero

Inoxidable AISI 304 recubiertos con “*slurries*” de NiMo/ γ -Al₂O₃ y CoMo/ γ -Al₂O₃ con adición de harina de arroz

De forma similar, en la figura tratada se puede observar que catalizador correspondiente al óxido de NiMo/ γ -Al₂O₃ sintetizado es activo pero presenta una rápida desactivación, con una conversión inicial de 87% y llegando a estabilizarse por encima del minuto 40 en una conversión cercana a 63%. Cabe resaltar que este óxido a partir del minuto 70 de reacción, muestra una mayor conversión que su homólogo comercial (Óxido de NiMo AERO). Ahora bien, cuando se combina la estructura monolítica recubierta con “*primer*” junto con el aporte ofrecido por el óxido catalítico de NiMo/ γ -Al₂O₃ sintetizado en el monolito recubierto con “*slurry*” de NiMo/ γ -Al₂O₃, resulta en un material de alta conversión de tiofeno con comportamiento un tanto fluctuante, éste presenta una conversión inicial igual a 100% y, a pesar de tener una conversión menor al polvo sintetizado en el intervalo de tiempo ubicado entre el minuto 50 y el minuto 80, logra estabilizarse en el minuto 100 con una conversión de 53% aproximadamente que está por encima la conversión tanto del óxido comercial como del polvo sintetizado.

Paralelamente, se tiene que el catalizador de CoMo/ γ -Al₂O₃ sintetizado es activo y tiene un comportamiento bastante estable en el tiempo pero también presenta una rápida desactivación, inicia entonces con una conversión de casi 70% y se estabiliza a partir del minuto 30 con una conversión de 59%. En este punto es necesario mencionar que el polvo sintetizado exhibe una mayor conversión que su equivalente comercial, el catalizador Albemarle. De igual modo, cuando se conjugan los aportes de la estructura monolítica recubierta con “*primer*” junto con el aporte ofrecido por óxido de CoMo/ γ -Al₂O₃ sintetizado, se crea un monolito de alta conversión de tiofeno y relativamente estable en el tiempo (Monolito recubierto con “*slurry*” de CoMo/ γ -Al₂O₃), el cual presenta una conversión inicial de tiofeno igual a 100%, estabilizándose a partir del minuto 70 con una conversión de 56% aproximadamente. Asimismo, la desactivación de este monolito resulta más lenta en comparación a los tres catalizadores analizados anteriormente.

Es importante acotar que el catalizador monolítico recubierto con “*slurry*” de CoMo/ γ -Al₂O₃ resultó ser más eficiente en comparación con la estructura monolítica recubierta con “*slurry*” de NiMo/ γ -Al₂O₃, en conformidad con lo reportado por la curva de Pecoraro y Chianelli, donde el cobalto muestra mayor actividad que el níquel.

En la figura N°22 se muestra la conversión de tiofeno en función del tiempo de reacción para los monolitos de acero inoxidable recubiertos con “*slurries*” en los que se utilizó el alcohol polivinílico como aglutinante.

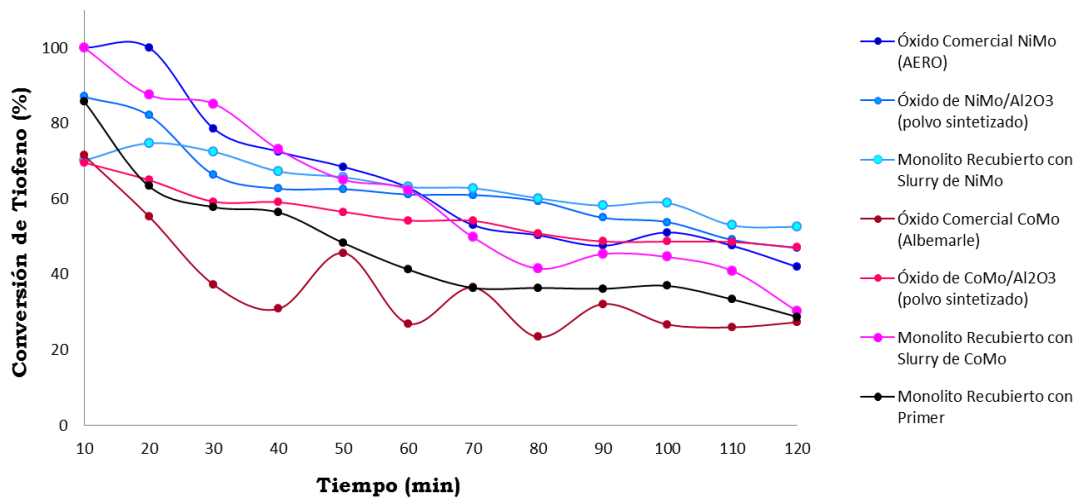


Figura N°22. Conversión del tiofeno en función del tiempo de reacción, para los monolitos de Acero Inoxidable AISI 304 recubiertos con “*slurries*” de NiMo/ γ - Al₂O₃ y CoMo/ γ -Al₂O₃ con adición de alcohol polivinílico

Se observa en la figura anterior que el monolito recubierto con “*slurry*” de NiMo/ γ -Al₂O₃ es activo y tiene un comportamiento estable en el tiempo, inicia con una conversión de 70% y se estabiliza en el minuto 40 con una conversión cercana al 67%; mostrando así una actividad mucho mayor que la exhibida por la estructura monolítica recubierta sólo con “*primer*” y la del óxido catalítico de NiMo/ γ -Al₂O₃ sintetizado.

Por su parte, el monolito recubierto con “*slurry*” de CoMo/ γ -Al₂O₃ se inicia con una conversión del 100% y se va desactivando en forma progresiva, logrando estabilizarse a partir del minuto 90. Se puede decir que éste resulta muy activo

durante los primeros minutos de reacción, pero cerca del minuto 70 se desactiva en forma abrupta. Así pues, dicha estructura hasta el minuto 60 de reacción, presenta porcentajes de conversión que están por encima de los mostrados por el catalizador en polvo sintetizado ($\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) y el monolito recubierto sólo con “*primer*”.

Igualmente, de la figura N° 22 se obtiene que el monolito recubierto con “*slurry*” de $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es mucho más activo que el recubierto con “*slurry*” de $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, pero esto se mantiene sólo hasta el minuto 60, porque a partir de allí el monolito recubierto con “*slurry*” de $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ exhibe además de mayor actividad, una mayor estabilidad, esta modificación en el comportamiento de los catalizadores pudiese deberse a un reacomodo en la especie de Mo durante el proceso de reacción (Zanella 2002), que estén favoreciendo la actividad en el catalizador de $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Así como también puede que el monolito de $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ este presentando una saturación de los sitios activos producto de un área superficial baja (Goncalvez 2007).

Dentro de este orden de ideas, es pertinente realizar una comparación entre las estructuras monolíticas de acero inoxidable recubiertas con los distintos “*slurries*”, por lo cual en la figura N° 23(a) y 23(b) se muestran los resultados concernientes a este tópico.

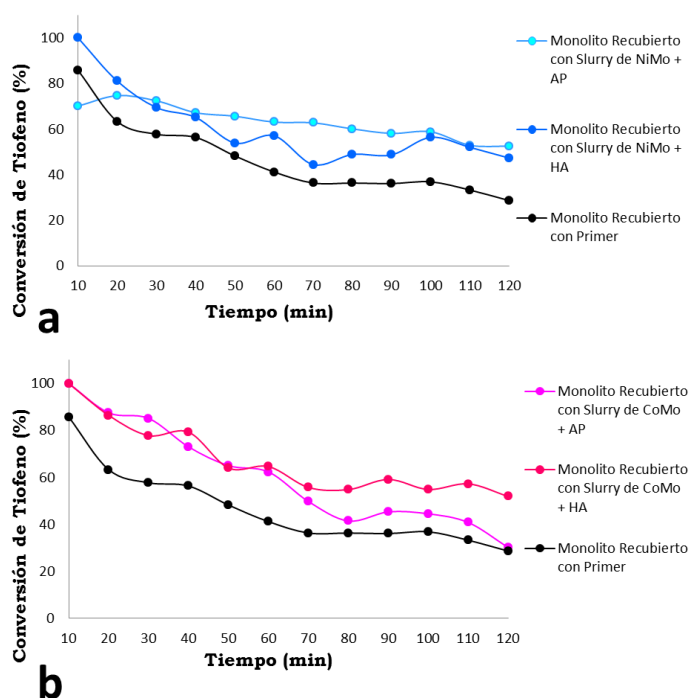


Figura N°23. Conversión del tolueno en función del tiempo de reacción, para los monolitos de Acero Inoxidable AISI 304 recubiertos con “*slurries*” de (a) NiMo/ γ - Al₂O₃ con adición de harina y NiMo/ γ - Al₂O₃ alcohol polivinílico. (b) CoMo/ γ -Al₂O₃ con adición de harina y CoMo/ γ -Al₂O₃ con adición de alcohol polivinílico

En este sentido, en la figura N° 23 (a) se pudo distinguir como el monolito recubierto con “*slurry*” de NiMo/ γ -Al₂O₃ con alcohol polivinílico presenta mayor actividad que la estructura recubierta por un “*slurry*” de NiMo/ γ -Al₂O₃ con harina de arroz, relación que se mantiene en la mayor parte del tiempo de reacción. En contraste se tiene el caso (b), donde la estructura monolítica recubierta con el “*slurry*” de CoMo/ γ -Al₂O₃ con harina de arroz resultó mucho más eficiente que aquella recubierta con *slurry*” de CoMo/ γ -Al₂O₃ con alcohol polivinílico.

4.3.2. Evaluación catalítica para monolitos elaborados con Aluminio

En la figura N°24 se presenta la conversión de tolueno en función del tiempo de reacción para los monolitos de aluminio sometidos a diversas condiciones, con énfasis en aquellos recubiertos con “*slurries*” de NiMo/ γ -Al₂O₃ y CoMo/ γ -Al₂O₃ con adición de harina de arroz. En primer lugar, se observa que el monolito recubierto

sólo con “*primer*” exhibe una actividad considerablemente alta, iniciando con un 100% de conversión y estabilizándose a partir del minuto 60 con un 61% de conversión. En este punto, es importante mencionar que la lámina de aluminio con que fueron elaborados los monolitos no contiene sólo aluminio elemental (Al), en lugar de ello la matriz está compuestas por diversos elementos como Mn, Fe, Si, Cu, Mg, Zn y Ti (Ver Apéndice N° 8), los cuales al momento de realizar el anodizado migran a la superficie de la lámina formando una capa oxídica, a la cual pudiese atribuirse la actividad de la estructura en estudio, aun cuando los óxidos asociados a estos metales se encuentran en pequeñas proporciones, ya que el componente principal de dicha capa es una alúmina amorfa llamada bohemita (AlOOH) según Díaz (2013). De igual forma se debe considerar el hecho que los óxidos antes mencionados pudieron haber sido modificados por el tratamiento de presulfuración y/o la reacción de HDS, así como también es posible que hayan quedado restos de S en la estructura de la lámina luego del anodizado y ambas condiciones esten favoreciendo la actividad del monolito.

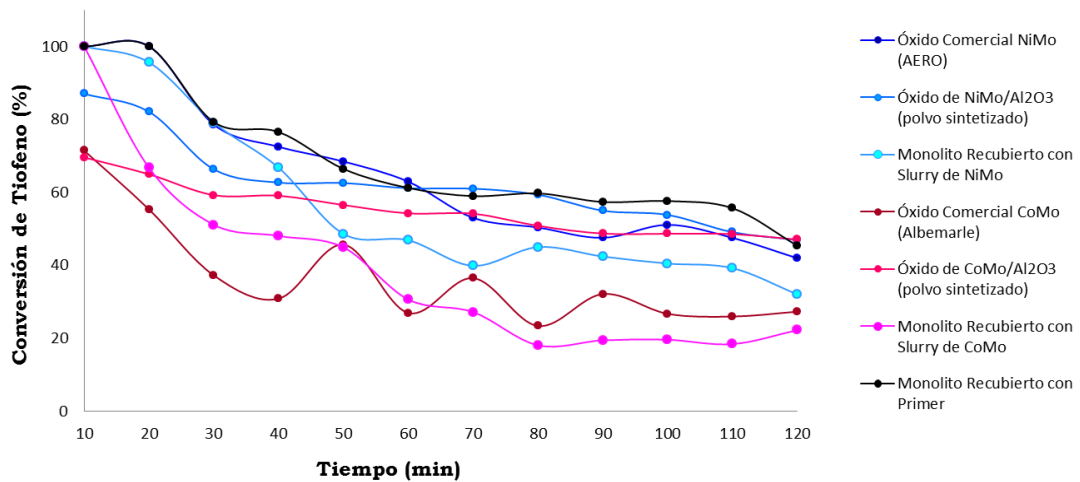


Figura N°24. Conversión del tiofeno en función del tiempo de reacción, para los monolitos de Aluminio con “*slurries*” de NiMo/ γ - Al₂O₃ y CoMo/ γ -Al₂O₃ con adición de harina de arroz.

El monolito recubierto con “*slurry*” de NiMo/ γ -Al₂O₃ mostrado en la figura N°24 presentó una conversión inicial de tiofeno igual a 100%, sin embargo, no tiene una larga vida útil ya que su desactivación es rápida y para el momento en que logra

estabilizarse en el minuto 80, ya su conversión ha decaído hasta un 44%. Luego del minuto 40 este monolito tiene un descenso tan abrupto en sus porcentajes de conversión, que su actividad se ubica debajo de la ofrecida por: el catalizador comercial AERO, el de polvo sintetizado de NiMo/ γ -Al₂O₃ y el monolito recubierto con “primer”. Una situación muy similar ocurre con el monolito recubierto con “slurry” de CoMo/ γ -Al₂O₃ el cual en primera instancia revela una conversión del 100% pero luego sufre una desactivación temprana y acelerada, a tal punto que su conversión para el minuto 50 se ubica por debajo del 45%.

De lo anterior, es posible manifestar que aun cuando el monolito recubierto con “slurry” de NiMo/ γ -Al₂O₃ es más activo que el que está recubierto con “slurry” de CoMo/ γ -Al₂O₃, ambos resultan poco aptos para ser empleado en reacciones de hidrodesulfuración.

En este mismo sentido, la figura N°25 muestra la conversión de tiofeno en función del tiempo de reacción para los monolitos de aluminio recubiertos con “slurries” en los que se hizo uso del alcohol polivinílico como aglutinante.

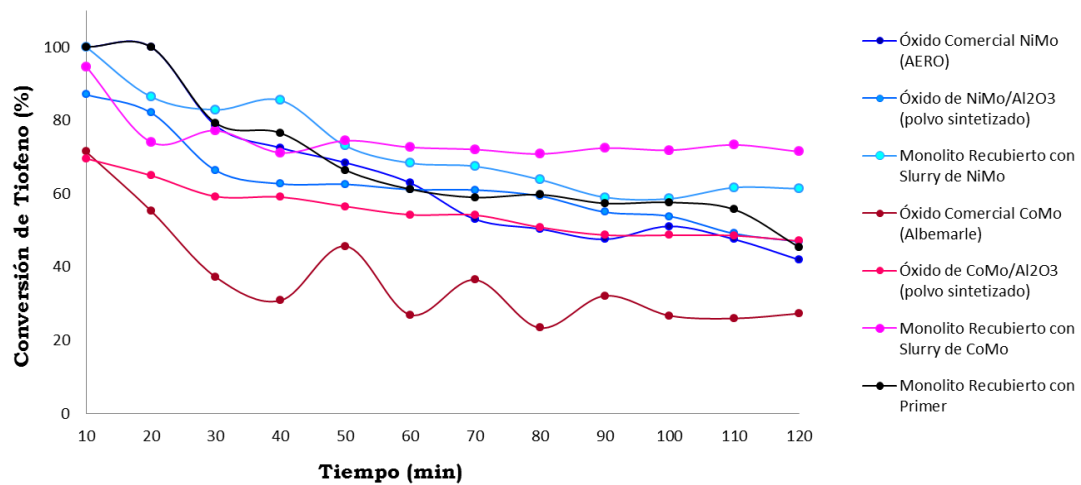


Figura N°25. Conversión del tiofeno en función del tiempo de reacción, para los monolitos de Aluminio recubiertos con “slurries” de NiMo/ γ - Al₂O₃ y CoMo/ γ -Al₂O₃ con adición de alcohol polivinílico

En este caso, la figura N°25 señala que la estructura monolítica recubierta con “slurry” NiMo/ γ -Al₂O₃ inicia con una conversión de 100% y se va desactivando de

forma paulatina, logrando estabilizarse a partir del minuto 50. Sin embargo, luego del minuto 30 la estructura en estudio presenta porcentajes de conversión que están por encima de los mostrados por el polvo sintetizado ($\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), el monolito recubierto con “*primer*” e incluso el catalizador usado a nivel comercial (AERO).

Paralelamente, el monolito recubierto con “*slurry*” de $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ resultó bastante activo, con una conversión de inicial de casi 95% y una estabilización lograda en el minuto 50 con un 73% de conversión; mostrando a partir de este instante una activada por encima de la estructura monolítica recubierta sólo con “*primer*”, el óxido catalítico de $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sintetizado y su homólogo comercial el catalizador ALBEMARLE. Asimismo, de la figura N° 25 se obtiene que el monolito recubierto con “*slurry*” de $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es más activo que el recubierto con “*slurry*” de $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ durante los primeros minutos de reacción, porque a partir del minuto 50 la estabilidad y los niveles de conversión mostrados por el monolito recubierto con “*slurry*” de $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sobrepasan los presentados por la estructura monolítica recubierta con “*slurry*” de $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, comportamiento que puede explicarse mediante la curva de Pecoraro y Chianelli, en la cual el Co exhibe mayor actividad que el Ni.

Dentro de este orden de ideas, es oportuno establecer una comparación entre las estructuras monolíticas de aluminio recubiertas con los distintos “*slurries*” elaborados durante el desarrollo experimental del presente trabajo (ver figura N° 26). Obteniéndose que, el monolito recubierto con “*slurry*” de $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con alcohol polivinílico exhibe una mayor conversión que la estructura recubierta por un “*slurry*” de $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con harina de arroz, relación que se mantiene en la mayor parte del tiempo de reacción. Igualmente, sucede en el caso (b), donde la estructura monolítica recubierta con el “*slurry*” de $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con alcohol polivinílico resultó mucho más eficiente que aquella recubierta con “*slurry*” de $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con harina de arroz; esto coincide con los resultados de MEB Y EDX en donde se refleja una buena compatibilidad química entre el aglutinante y el catalizador a través de un recubrimiento homogéneo en la estructura tratada con $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}$ y alcohol

polivinílico, en ella también se muestra la presencia de elementos relacionados con la matriz del metal (Cr, Mn e Fe) los cuales pudiesen estar incrementando la actividad.

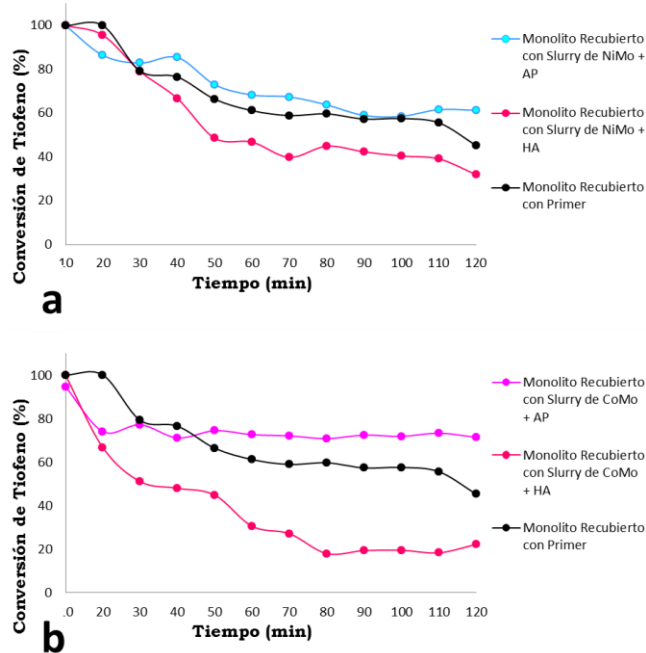


Figura N°26. Conversión del tolueno en función del tiempo de reacción, para los monolitos de Aluminio recubiertos con “*slurries*” de (a) NiMo/γ- Al₂O₃ con adición de harina y NiMo/γ- Al₂O₃ alcohol polivinílico. (b) CoMo/γ-Al₂O₃ con adición con adición de harina y CoMo/γ-Al₂O₃ con adición de alcohol polivinílico.

4.3.3. Evaluación catalítica para monolitos elaborados con FeCrAlloy®

La conversión de tolueno en función del tiempo de reacción para los monolitos de Latón sometidos a diversas condiciones, se muestran en la figura N°27, haciendo enfoque los monolitos recubiertos con “*slurries*” de NiMo/γ-Al₂O₃ y CoMo/γ-Al₂O₃ con harina de arroz como aglutinante.

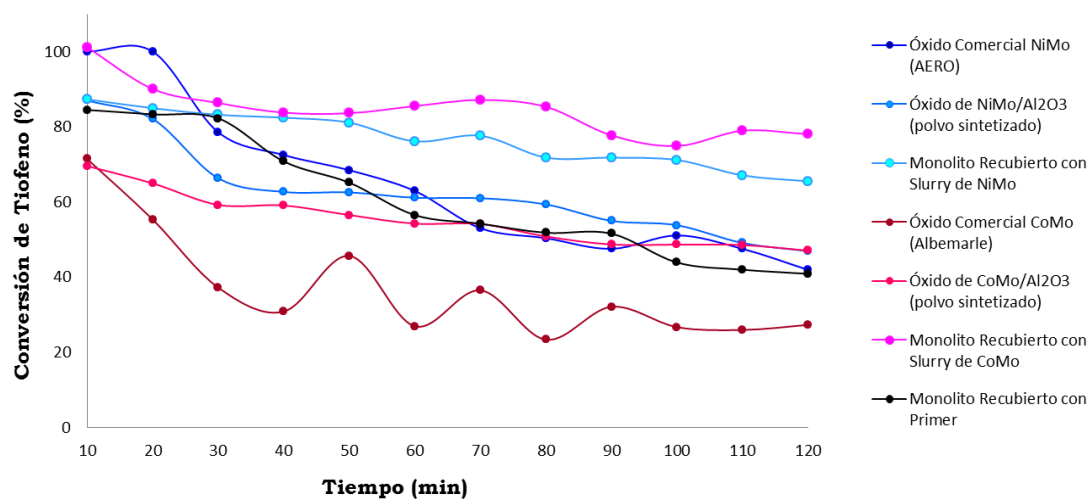


Figura N°27. Conversión del tiofeno en función del tiempo de reacción, para los monolitos de FeCrAlloy[®] recubiertos con “surries” de NiMo/ γ -Al₂O₃ y CoMo/ γ -Al₂O₃ con adición de harina de arroz.

En la figura N°27 se observa que el monolito recubierto sólo con “primer” inicia con un 84% de conversión, pero muestra inestabilidad en el tiempo ya que su conversión disminuye rápidamente durante los primeros minutos de la reacción. Aun cuando el recubrimiento de la estructura no posee la fase activa que ayuda al catalizador a tener una mayor conversión, la actividad del monolito se atribuye a la capa oxídica generada sobre la superficie del metal durante el proceso de pretratamiento (calcinado), la cual según estudios previos está conformada principalmente por α -alúmina; compuesto que puede presentar cierta actividad en HDS; Según Sevilla (2011).

En el monolito de FeCrAlloy[®] recubierto con “slurry” de NiMo/ γ -Al₂O₃, el aporte de la estructura monolítica recubierta sólo con “primer” junto con el aporte ofrecido por el óxido catalítico de NiMo/ γ -Al₂O₃ dan como resultado una estructura recubierta de alta conversión de tiofeno y estable en el tiempo, la cual inicia con 87% de conversión y luego de los 120 minutos de reacción exhibe un 65% de conversión. A partir del minuto 30, la actividad de esta estructura resulta muy superior a la mostrada por: catalizador comercial (AERO), el polvo de NiMo/ γ -Al₂O₃ sintetizado y el monolito recubierto sólo con “primer”.

Por otro lado, se puede observar en la figura N°27 el monolito de FeCrAlloy® recubierto con “*slurry*” de CoMo/ γ -Al₂O₃, presenta una conversión inicial de tiofeno igual a 100% y un comportamiento bastante estable en el tiempo; sus porcentajes de conversión a lo largo de la reacción se mantienen tan elevados que sobrepasan los porcentajes exhibidos por el monolito recubierto sólo con “*primer*”, el polvo de NiMo/ γ -Al₂O₃ sintetizado e incluso catalizador comercial Albemarle; situándose como la estructura más activa de este caso.

Trabajando en función de la misma figura, se puede decir que el monolito recubierto con “*slurry*” de CoMo/ γ -Al₂O₃ es mucho más activo que el monolito recubierto con “*slurry*” de NiMo/ γ -Al₂O₃. Sin embargo, ambas estructuras poseen porcentajes de conversión considerablemente altos, por lo que pueden ser potencialmente empleadas para el proceso de HDS de tiofeno.

La figura N°28 presenta la conversión de tiofeno en función del tiempo de reacción para los monolitos de FeCrAlloy® recubiertos con los “*slurries*” de NiMo/ γ -Al₂O₃ y de CoMo/ γ -Al₂O₃ en los que se adicionó alcohol polivinílico como aglutinante.

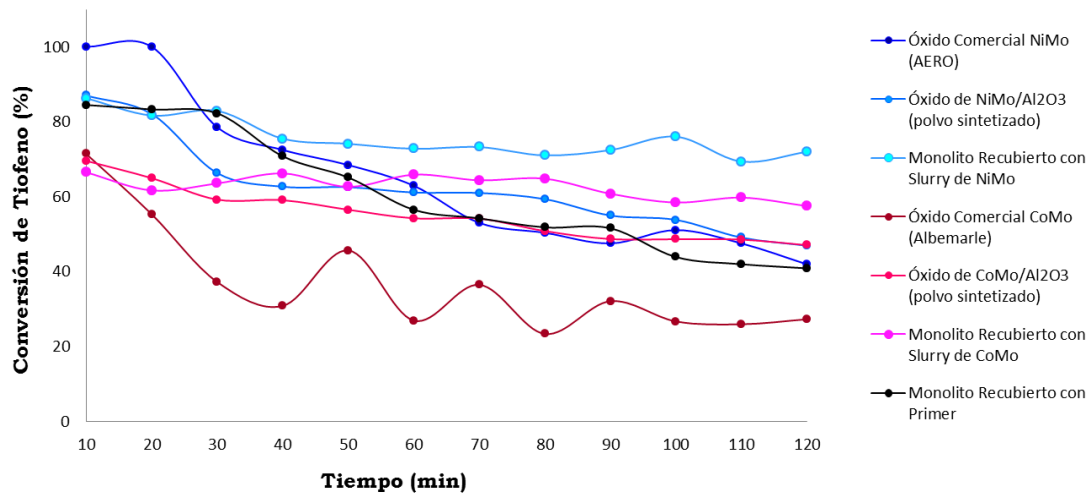


Figura N°28. Conversión del tiofeno en función del tiempo de reacción, para los monolitos de FeCrAlloy® con “*slurries*” de NiMo/ γ - Al₂O₃ y CoMo/ γ -Al₂O₃ con adición de alcohol polivinílico

Así pues, en la figura N°28 se muestra que el monolito recubierto con “*slurry*” de NiMo/ γ -Al₂O₃ resultó ser muy activo, inicia con una conversión de 86% y se mantiene relativamente estable a lo largo del tiempo, terminando con un 72% de

conversión, de esta manera muestra como se conjugan los aportes realizados por la estructura monolítica recubierta con sólo “*primer*” y por el óxido catalítico de NiMo/ γ -Al₂O₃ sintetizado.

Por su parte, el monolito recubierto con “*slurry*” de CoMo/ γ -Al₂O₃ se inicia con una conversión de tiofeno igual a 66%, no presenta modificaciones abruptas durante la reacción y logra estabilizarse a partir del minuto 60 con una conversión del 65%. Cabe acotar que este monolito durante los primeros minutos de reacción se muestra menos activo que el monolito recubierto sólo con “*primer*”, situación que se invierte poco después del minuto 50, cuando el monolito en cuestión comienza a estabilizarse, exhibiendo conversiones por encima del 64%.

Ahora bien, al comparar el monolito recubierto por el “*slurry*” de NiMo/ γ -Al₂O₃ con el recubierto por “*slurry*” de CoMo/ γ -Al₂O₃ se constata que, el primero es mucho más eficiente que el segundo, porque presenta mayores porcentajes de conversión y mayor estabilidad. Probablemente, con el catalizador de NiMo/ γ -Al₂O₃, se esté viendo favorecida la hidrogenación el mecanismo de reacción, gracias a una buena promoción por parte del Ni, lo que se traduce directamente en una buena actividad. También puede ser que el Co en su papel de promotor se esté quedando atrapado en la red de la alúmina y, durante la reacción de HDS este formando óxidos que sean inactivos (Goncalves 2007).

Ahora se procede a comparar los monolitos de FeCrAlloy[®] recubiertos con los distintos “*slurries*” sintetizados (ver figura N° 29).

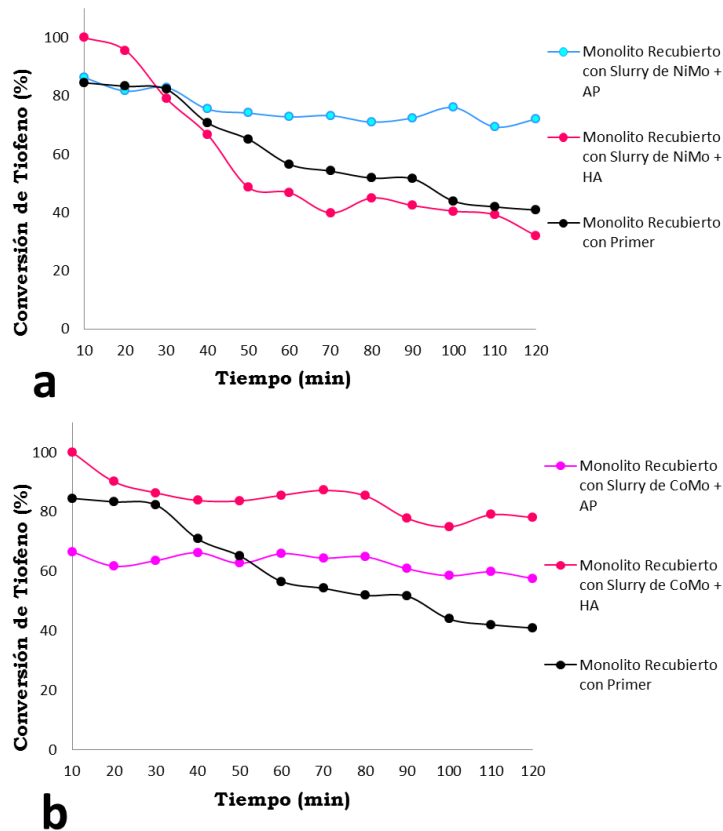


Figura N°29. Conversión del tofeno en función del tiempo de reacción, para los monolitos de FeCrAlloy® recubiertos con “*slurries*” de (a) NiMo/γ- Al₂O₃ con adición de harina de arroz y NiMo/γ- Al₂O₃ alcohol polivinílico. (b) CoMo/γ-Al₂O₃ con adición con adición de harina de arroz y CoMo/γ- Al₂O₃ con adición de alcohol polivinílico.

En este sentido, en la figura N° 29 (a) se observa como el monolito recubierto con “*slurry*” de NiMo/γ-Al₂O₃ con alcohol polivinílico presenta mayores porcentajes de conversión que el monolito recubierto por el “*slurry*” de NiMo/γ-Al₂O₃ con harina de arroz, a partir del minuto 30 de reacción; lo que puede deberse a un mayor contenido de Ni (promotor) en el primer monolito según lo reflejado en el EDX. En contraste se tiene el caso (b), donde la estructura monolítica recubierta con el “*slurry*” de CoMo/γ-Al₂O₃ con harina de arroz resultó mucho más eficiente que aquella recubierta por el “*slurry*” de CoMo/γ-Al₂O₃ con alcohol polivinílico; en base a los estudios de MEB Y EDX esto pudiese atribuirse a un porcentaje en peso de Fe mayor en la primera estructura, elemento que en forma de óxido pudo haber sido modificado

en durante la presulfuración y/o la reacción de HDS, generando un incremento en la actividad.

4.3.4. Evaluación catalítica de las estructuras monolíticas a base de Latón

En la figura N° 30 se muestra la conversión de tiofeno en función del tiempo de reacción para los monolitos de Latón sometidos a diversas condiciones, con énfasis en aquellos recubiertos con “*slurries*” de NiMo/ γ -Al₂O₃ y CoMo/ γ -Al₂O₃ con adición de harina de arroz; observándose que la estructura monolítica recubierta sólo con “*primer*” presenta gran actividad, iniciando con un 100% de conversión, estabilizándose a partir del minuto 70 con un 70% de conversión y finalizando con casi un 60%. La actividad exhibida por este sistema quizás se deba a la capa oxidica generada sobre la superficie del metal durante el proceso de acondicionamiento (calcinado), capa que según la literatura se encuentra conformada principalmente por óxido de zinc tipo wurzita, pero que también pudiese contener óxidos de Fe y Mn (metales constituyentes de la lámina virgen) que incrementan la actividad.

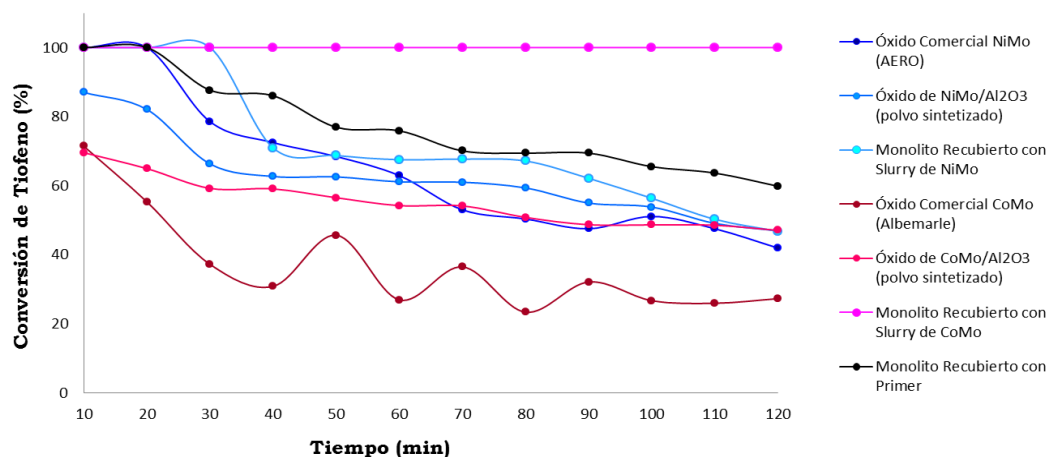


Figura N°30. Conversión del tiofeno en función del tiempo de reacción, para los monolitos de Latón recubiertos con “*slurries*” de NiMo/ γ - Al₂O₃ y CoMo/ γ -Al₂O₃ con adición de harina de arroz

El monolito recubierto con “*slurry*” de NiMo/ γ -Al₂O₃ mostrado en la figura N° 30, se inicia con una conversión del 100% pero en el minuto 40 sufre un pronunciado descenso que lleva su conversión hasta el 71%, a partir de allí consigue estabilizarse, mostrando en los minutos restantes de reacción unos porcentajes de conversión mayores a los ofrecidos por el catalizador comercial AERO.

Por su parte, el monolito recubierto con “*slurry*” de CoMo/ γ -Al₂O₃ presenta alta actividad y gran estabilidad, con una conversión inicial de tiofeno igual a 100% la cual mantiene durante los 120 minutos de reacción, mostrando así cómo se conjugan los aportes realizados por la estructura monolítica recubierta sólo “*primer*” y por óxido catalítico de CoMo/ γ -Al₂O₃ sintetizado. De esta manera es fácil ver como el monolito en cuestión tiene una actividad muy superior a la mostrada por catalizador comercial (AERO).

De lo anterior, es posible aseverar que el monolito recubierto con “*slurry*” de CoMo/ γ -Al₂O₃ es mucho más activo que el que está recubierto con “*slurry*” de NiMo/ γ -Al₂O₃, esto lo convierte en una estructura monolítica con alto potencial para ser empleado en la hidrodesulfuración de tiofeno.

En la figura N°31 se muestra la conversión de tiofeno en función del tiempo de reacción para los monolitos de latón recubiertos con “*slurries*” en los que se utilizó el alcohol polivinílico como aglutinante.

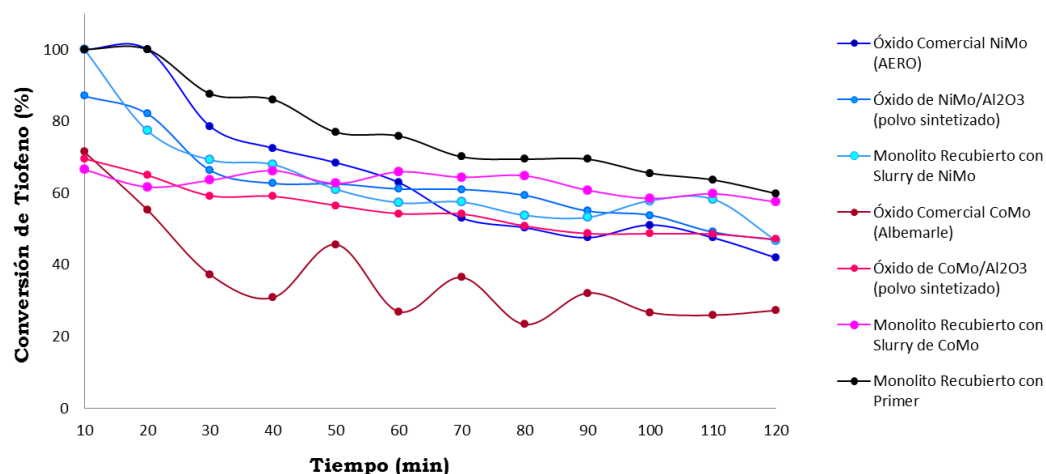


Figura N°31. Conversión del tiofeno en función del tiempo de reacción, para los monolitos de Latón recubiertos con “*slurries*” de NiMo/ γ - Al₂O₃ y CoMo/ γ -Al₂O₃ con adición de alcohol polivinílico

Se observa entonces que el monolito recubierto con “*slurry*” de NiMo/ γ -Al₂O₃ es activo y tiene un comportamiento estable en el tiempo, inicia con una conversión de 100% y se estabiliza en el minuto 60 con una conversión cercana al 57%; a partir de este momento comienza a mostrar una actividad mucho mayor que la exhibida por el

óxido catalítico de AERO. En contraste, se tiene al monolito recubierto con “*slurry*” de CoMo/ γ -Al₂O₃ el cual se inicia con una conversión de 53% pero se va estabilizando a media que transcurre la reacción, hasta lograr estabilizarse en el minuto 60 con una conversión de 44%. Dicha estructura a pesar de su baja actividad logra situarse por encima de catalizador comercial Albemarle.

Igualmente, de la figura N° 31 se obtiene también que el monolito recubierto con “*slurry*” de NiMo/ γ -Al₂O₃ es más activo que el recubierto con “*slurry*” de CoMo/ γ -Al₂O₃, pero esto se mantiene sólo hasta el minuto 40, a partir de allí el monolito recubierto con “*slurry*” de CoMo/ γ -Al₂O₃ exhibe además de mayor actividad, una mayor estabilidad.

Dentro de este orden de ideas, es pertinente realizar una comparación entre las estructuras monolíticas de latón recubiertas con los distintos “*slurries*”, por lo cual en la figura N° 32 se muestran los resultados alusivos a esto.

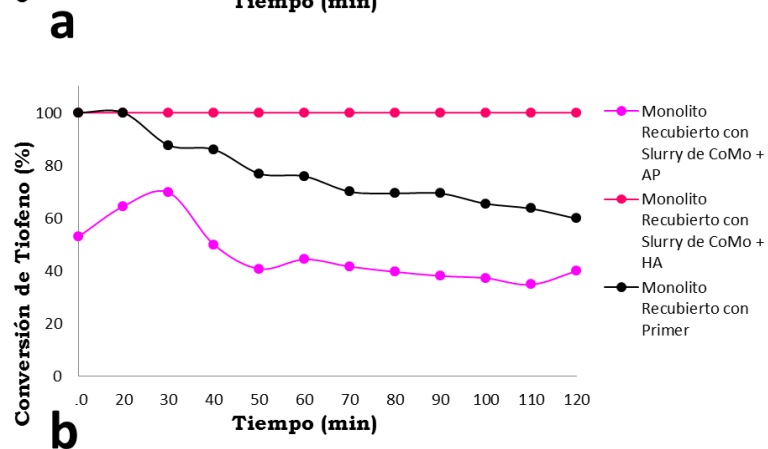
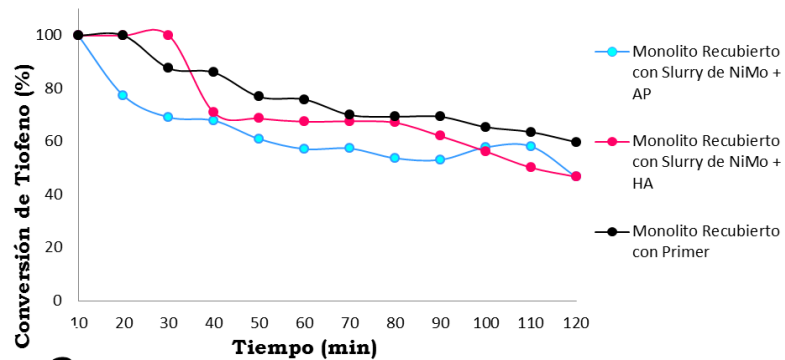


Figura N°32. Conversión del tiofeno en función del tiempo de reacción, para los monolitos de Latón recubiertos con “*slurries*” de (a) NiMo/ γ -Al₂O₃ con adición de harina de arroz y NiMo/ γ -Al₂O₃ alcohol polivinílico. (b) CoMo/ γ -Al₂O₃ con adición con adición de harina de arroz y CoMo/ γ -Al₂O₃ con adición de alcohol polivinílico

De la figura anterior, es posible distinguir como el monolito recubierto con “*slurry*” de NiMo/ γ -Al₂O₃ con harina de arroz muestra una mayor actividad que la estructura recubierta por un “*slurry*” de NiMo/ γ -Al₂O₃ con harina de arroz, relación que se mantiene hasta el minuto 100 de la reacción. Igualmente, en el caso (b) la estructura monolítica recubierta con el “*slurry*” de CoMo/ γ -Al₂O₃ con harina de arroz resultó mucho más eficiente que aquella recubierta con “*slurry*” de CoMo/ γ -Al₂O₃ con alcohol polivinílico. Los casos antes descritos guardan relación con lo mostrado en las microscopías y EDX de las estructuras, en las que los mejores recubrimientos se lograron haciendo uso de los “*slurries*” compuestos por NiMo/ γ -Al₂O₃ y CoMo/ γ -Al₂O₃ con harina de arroz.

Ahora bien, en aras de vislumbrar mejor el desempeño catalítico de los monolitos estudiados a continuación se presenta un gráfico de actividad Vs. material, en el que se consideran los distintos recubrimientos empleados (ver Figura N° 33).

CAPÍTULO V**CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

En el siguiente apartado se presentan las conclusiones y recomendaciones derivadas de los análisis realizados a lo largo del todo el trabajo de investigación.

CONCLUSIONES

a) Pretratamiento del soporte metálico

- ☞ El uso de métodos térmicos o electroquímicos, según la naturaleza del material a tratar, puede generar una capa oxídica superficial en la aleación que permite una buena adherencia del catalizador al sustrato metálico.

b) Recubrimiento catalítico

- ☞ La síntesis de la alúmina a partir de Isopropóxido de Aluminio y fructosa es una buena y económica opción para la elaboración del “*primer*” y de los catalizadores oxídicos empleados el proceso de “*washcoating*”.
- ☞ Difracción de rayos X (DRX) permitió identificar las fases oxídicas generadas durante la síntesis de los catalizadores en polvo.
- ☞ El análisis por microscopía electrónica de barrido (MEB) permitió exhibir la topografía superficial de las muestras y determinar la proporción en que se encontraban los elementos químicos en las estructuras monolíticas elaboradas.
- ☞ Los porcentajes máxicos más adecuados para la elaboración de “*slurries*” altamente estables fueron:
 - 5% p/p de alúmina sintetizada, 16% p/p de ácido nítrico y balance de agua desionizada para el “*primer*”;
 - 18% p/p de NiMo/ γ -Al₂O₃, 2% p/p de alcohol polivinílico, balance con agua desionizada.

8% p/p de NiMo/ γ -Al₂O₃, 16% p/p de harina de arroz, balance con agua desionizada.

18% p/p de CoMo/ γ -Al₂O₃, 16% p/p de harina de arroz, balance con agua desionizada.

18% p/p de NiMo/ γ -Al₂O₃, 2% p/p de alcohol polivinílico, balance con agua desionizada

- ☞ Los “*slurries*” de NiMo son soluciones coloidales más estables que los “*slurries*” de CoMo.
- ☞ Las estructuras monolíticas a base de FeCrAlloy[®] y Latón presentaron un mejor recubrimiento en comparación con los monolitos a base de Acero Inoxidable AISI 304 y Aluminio.

c) Evaluación catalítica en Hidrodesulfuración de Tiofeno (HDS)

- ☞ Las estructuras monolíticas elaboradas a partir de FeCrAlloy[®] que están recubiertas con “*slurries*” de NiMo/ γ -Al₂O₃ con alcohol polivinílico como aglutinante y CoMo/ γ -Al₂O₃ con de harina de arroz como aglutinante; conjuntamente con los monolitos de Latón recubiertos con “*slurries*” de NiMo/ γ -Al₂O₃ y CoMo/ γ -Al₂O₃ con de harina de arroz como aglutinante son las estructuras con mayor potencial para ser empleadas eficazmente en el proceso de HDS de tiofeno, gracias a los elevados valores de conversión mostrados.
- ☞ Las estructuras monolíticas a base de aluminio recubiertas con “*slurries*” de NiMo/ γ -Al₂O₃ y CoMo/ γ -Al₂O₃ con de harina de arroz como aglutinante fueron las que presentaron las menores conversiones de tiofeno.

RECOMENDACIONES

a) Tratamiento térmico del Acero Inoxidable AISI 304

- ☞ Evaluar el efecto del nitrógeno y del aire enriquecido en oxígeno como atmósferas oxidantes, para comparar los resultados con los de aire sintético reportados en el presente trabajo de investigación, a fin de observar cuál medio oxidante es el más efectivo para generar una capa altamente rugosa que permita el anclaje del óxido catalítico.

b) Tratamiento químico del Aluminio

- ☞ Utilizar láminas de espesores menores a 0,30 mm para la elaboración de los monolitos, ya que espesores mayores a esta medida dificultan el proceso de manufactura.
- ☞ Realizar variaciones en el voltaje y en la concentración de la solución electrolítica para determinar en cual caso, la generación de poros en la superficie metálica resulta más óptima.
- ☞ Emplear diferentes medios electrolíticos en el proceso de anodizado, como por ejemplo el ácido fluorhídrico o ácido oxálico, a fin de conocer cuál es el más apto para los intereses de ésta investigación.

c) Tratamiento térmico del FeCrAlloy[®]

- ☞ Evaluar el efecto de la mezcla Aire/Vapor de agua como atmósfera oxidante y comparar su efectividad con los resultados obtenidos el presente trabajo de investigación.

d) Elaboración del “*slurry*” catalítico

- ☞ A fin de lograr el tamaño de grano requerido por la bibliografía (< a 15 μm), se recomienda moler la alúmina y los óxidos catalíticos con un molino de atrición cuyas bolas sean de alúmina o carburo de W del mismo tamaño.

- ☞ Emplear un estabilizante en la elaboración de los “*slurries*” catalíticos para mantener constantes las propiedades reológicas de dichas soluciones, durante un periodo de tiempo mayor.
- ☞ Estudiar el comportamiento de los “*slurries*” catalíticos al emplear diversos aglutinantes (como por ejemplo: extracto de zábila, maicena, fructosa, etc.), prestando especial atención a la capacidad de adherencia de los mismos.

e) Recubrimiento catalítico (“*washcoating*”)

- ☞ Diseñar un dispositivo que permita controlar las velocidades de inmersión y retiro de los monolitos metálicos durante el proceso de recubrimiento catalítico.
- ☞ Emplear la microscopía electrónica de barrido (MEB) con vista lateral a las láminas metálicas, antes y después de ser recubiertas, para corroborar el espesor de la interfase generada.

f) Evaluación catalítica en Hidrodesulfuración de tiofeno

- ☞ Emplear las estructuras monolíticas realizadas en el presente trabajo especial de grado, en la hidrodesulfuración de otras moléculas con mayor complejidad (como por ejemplo: los dibenzotiofenos) y evaluar su desempeño.
- ☞ Diseñar y construir reactores de acero inoxidable que permitan estudiar a altas presiones proceso de HDS para moléculas de mayor complejidad como 4,6-dimetildibenzotiofeno.
- ☞ Emplear microscopía óptica a las estructuras monolíticas antes y después de ser recubiertas, para observar los cambios de coloración en las mismas y complementar la caracterización básica de la topografía superficial.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ☞ Almeida L., Echave F.J., Sanz O., Centeno M.A., Odriozola J.A., Montes M. (2010). Washcoating of metallic monoliths and microchannel reactors. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 175: 25-33.
- ☞ Ávila P. (2001). Utilización de catalizadores monolíticos en procesos de descontaminación ambiental. Ediciones CYTED: 173-178.
- ☞ Bastidas Z. y Negrón E. (2004). Eliminación de compuestos orgánicos volátiles mediante el uso de catalizadores estructurados a base de esponja de alúmina impregnados con paladio y platino. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela (UCV). Caracas-Venezuela.
- ☞ Bell A., Manzer A., Chen N., Weekman, Hegedus L., Y Pereira C. (1995) Protecting the Environment through Catalysis. *Chemical Engineering Progress*, 91 (2): 16-34.
- ☞ Blanco J. y Linarte R. (1976). *Catálisis: fundamentos y aplicaciones industriales*. 1ra Ed. Trillas, México.
- ☞ Botto P. e Iglesias R. (2004). Estudio de la eliminación de compuestos orgánicos volátiles utilizando catalizadores estructurados de aluminio. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela (UCV). Caracas-Venezuela.
- ☞ Bradley J.S., Vollmer O., Rovai R. y Lefebvre F. (1998). Microporous silicon nitride-based solid bases. *Advanced Catalytic Materials*. Ed. P. W. Lednor, D. A. Nagki and L. T Thompson, p. 549.

- ☞ Cied (1997). Catálisis metálica teórica y experimentos. Curso Metropolitano de Postgrado INTEVEP-UCV.
- ☞ Cybulski A. y Moulin J. (1994). Monoliths in heterogeneous catalysis. *Catalysis Reviews Science and Engineering*. 36 : 179-270.
- ☞ Cybulski A. y Moulin J. (1998). *Structured Catalysts and Reactors*. Ed. Marcell and Dekker. p. 23.
- ☞ Díaz Y., Sevilla A., Mónaco A., García L., Brito J. (2011). Incorporación de catalizadores a base de óxidos de Mo y W en monolitos metálicos de acero inoxidable AISI 304, aluminio, FeCrAlloy[®] y latón para ser evaluados en HDS de C₄H₄S. XVIII Congreso Venezolano de Catálisis. Punto Fijo, Estado Falcón-Venezuela.
- ☞ Díaz Y., Sevilla A., Mónaco A., García L., Brito J. (2013). Metallic monoliths of AISI 304 stainless steel, aluminum, FeCrAlloy and brass, coated by Mo and W oxides for thiophene hydrodesulfurization. *Fuel*.
- ☞ Diccionario Oxford de Inglés. (1995). 2^a de Purines.
- ☞ Droguett, S. (1983). Elementos de catálisis heterogénea. Estados Unidos de América. Secretaria General de la Organización de los Estados Unidos Americanos p. 116.
- ☞ Goncalves L., (2007) Síntesis de pigmentos inorgánicos del tipo azul ultramarino utilizando materia prima nacional. Trabajo Especial de Grado. Universidad de Carabobo, Valencia.
- ☞ Gonzales B., Orlando J. (2005). Síntesis y caracterización de catalizadores de oxidación en forma de polvos y estructurados a base de Co-Ni soportados sobre una sílice mesoporosa. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela (UCV). Caracas-Venezuela.

- ☞ Granadillo J. (2006). Evaluación catalítica de fosfuros soportados en carbón activado y sílica para la hidrosulfuración del tiofeno. Tesis de Pregrado. UNEFM-IVIC.
- ☞ Handwerk G., Gary J. (2001). Petroleum Refining. Technology and Economics. Cuarta Edición. New York. Marcel Dekker. p. 455.
- ☞ Hidrosulfuración de combustibles procedentes del petróleo (s.f.). Consultado el 14 de julio de 2012 de: http://www.ugr.es/~iquimica/PROYECTO_FIN_DE_CARRERA/lista_proyectos/p155.htm
- ☞ Hickman, D. y Schmidt, L. (1992). Synthesis gas formation by direct oxidation of methane over Pt monoliths. *Journal of catalysis*, 138: 267-282.
- ☞ Huirache-Acuña R., Sánchez-Bautista M. G., Lemus-Ruiz J., Ornelas C., Paraguay-Delgado F., Rivera-Muñoz, E. M. (2010). Síntesis y caracterización de nanoestructuras de óxidos de CoMoW parcialmente sulfuradas y su aplicación en la HDS de DBT. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 9 (2): 209-218.
- ☞ Irandoust S. y Anderson, A. (1998). *Catalysis Engineering Science*. Eng. 30: 341.
- ☞ Jae-Hong Ryu, Kwan-Young Lee, Howon La, Hak-Joo Kim, Jung-II Yang, Heon Jung. (2007). Ni catalyst wash-coated on metal monolith with enhanced heat-transfer capability for steam reforming. *Journal of Power Sources*, 171: 499-505.
- ☞ Leonardo Y., Álvarez R., Ocanto F., Linares C. (2011). Síntesis y caracterización de CoMo y NiMo/celeste ultramarino y su uso en la reacción de hidrosulfuración de tiofeno. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 31 (2): 161-167.

- ☞ Melanio J., (2004). Heterocíclicos. Consultado el 03 de abril de 2012 de: <http://fgaleon.hispavista.com/melaniocoronado/HETEROCÍCLICOS.pdf>.
- ☞ Miró E., (2010). Catalizadores estructurados para el tratamiento de efluentes gaseosos. Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica. Santiago del Estero 2654 (3000) Santa Fe - Argentina. Instituto de Investigaciones en Catálisis Petroquímica (INCAPE). FIQ-UNL, CONICET.
- ☞ Montes M. (2012) Catalizadores estructurados y microreactores metálicos, técnicas de depósito de catalizadores sobre metales. (UPV-EHU, San Sebastián - España)
- ☞ Ozum B. y Speight J. (2002). Petroleum refining processes. New York: Marcel Dekker, p. 732.
- ☞ Pietrantonio M., (2010). Validación y Actualización del Modelo Geológico de los Yacimientos T- MFA-33 y T- MFA-2 Arena T del Campo Arcuna, Perteneciente al Bloque Ayacucho de la Faja Petrolífera del Orinoco, Distrito San Tomé, Estado Anzoátegui. Trabajo Especial de Grado. Universidad de Oriente. Ciudad Bolívar-Venezuela.
- ☞ Ruiz, F. (2007). Catálisis Industrial. Consultado el 10 de mayo de 2012 de: <http://franciscoruiz.blogia.com/2007/122702-catalisis-industrial.php>
- ☞ Salazar D. y Vásquez R. (2005). Optimización del hidrotratamiento para la carga a desintegración catalítica fluidizada mediante simulación. Revista del Centro de de Investigación de la Universidad La Salle. 6 (23): 5-10.
- ☞ Sanz O., Cruz S., Millán J., Montes M., Odriozola J. (2010). Ethyl acetate combustion catalyzed by oxidized brass micromonoliths. Studies in Surface Science and Catalysis, 175: 661-664.

- ☞ Schwarzmeier, K. y Strobel, K. (1987). Method and device for manufacture of moulded articles provided with conduits and made of a moulding powder, especially of a ceramic moulding material. EP 02,28,538.
- ☞ Sevilla, Adriana. (2011). Preparación y caracterización de láminas metálicas de acero inoxidable, aluminio, FeCrAlloy[®] y latón para la fabricación de catalizadores monolíticos metálicos. Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela (UCV). Caracas-Venezuela.
- ☞ Sifontes P. Ángela B. (2009). Contribución al estudio y diseño de materiales adsorbentes a ser utilizados en la purificación y esterilización de aguas para consumo humano, Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela (UCV). Caracas-Venezuela.
- ☞ Tsou J., Carneiro, Pérez-Cadenas A., Eijsbouts S., Makkee M., Moulijn J. (2006). Preparation of monolithic catalysts for hydrodesulfurization. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 162: 143-150.
- ☞ U.S. Environmental Protection Agency. (2002). Press Release. December 21. Consultado el 16 de julio de 2012 de: <http://www.epa.com>
- ☞ Zamaro J., Ulla M., Miró E. (2008). ZSM5 growth on a FeCrAlloy steel support. Coating characteristics upon the catalytic behavior in the NO_x SCR. *Microporous and Mesoporous Materials*, 115: 113-122.
- ☞ R. Zanella, J. Maturano, R. Cuevas, , J. Ramírez y , L. Cedeño (2002) Caracterización de catalizadores Mo, NiMo y CoMo en su estado sulfurado. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. Vol. 1 (2002) 13-21.

APÉNDICES

APÉNDICE N°1. Cálculo de la ganancia de masa después del proceso de anodizado para las láminas de Aluminio

La variación de la masa en las láminas de aluminio estudiadas se puede estimar a través de la cantidad de óxido de aluminio formado en la superficie del metal, gracias al proceso de intercambio iónico suscitado durante el tratamiento químico. El cálculo se fundamenta entonces en determinar la ganancia de peso en O₂ sobre la muestra metálica, haciendo uso de la siguiente ecuación:

$$\textit{masa de oxígeno} = \textit{masa de lámina anodizada} - \textit{masa de lámina lavada}$$

Sustituyendo valores en la ecuación anterior nos queda:

$$\textit{masa de oxígeno} = (6,3562 - 6,2595) \textit{gr} = 0,0967 \textit{gr}$$

Siendo el error de la balanza igual a $\pm 0,0001$, entonces el resultado final es:

$$\textit{masa de oxígeno} = (0,0967 \pm 0,0001) \textit{gr}$$

A fin de determinar el porcentaje de masa ganado ó perdido durante el tratamiento de las láminas de aluminio, se utiliza la siguiente ecuación:

$$\% \textit{masa ganada ó perdida} = \left(\frac{\textit{masa de oxígeno}}{\textit{masa de lámina lavada}} \right) * 100$$

$$\% \textit{masa ganada ó perdida} = \left(\frac{0,0967}{6,2595} \right) * 100 = 1,5448\%$$

APÉNDICE N°2. Cálculos para la preparación del catalizador oxidico NiMo/ γ -Al₂O₃ partiendo de Heptamolibdato de Amonio ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O) y Nitrato de Níquel (Ni(NO₃)₂; 96%)

Se desea preparar 30 gramos de catalizador cuyo soporte tolere un 10% p/p de los metales. Por lo tanto del 100% p/p, 90% corresponde al soporte y 10% a la fase activa (los metales constituyentes). Entonces, para preparar 30grs el óxido catalítico de NiMo/ γ -Al₂O₃ se utilizan las siguientes ecuaciones.

$$\text{masadelcatalizador} = 30 \text{ grs}$$

$$\text{masadelsoporte(Al}_2\text{O}_3) = \frac{\text{masadecatalizador} * \% \text{ dealúmina}}{100}$$

El porcentaje del soporte es 90%, por lo cual sustituyendo valores nos queda:

$$\text{masadelsoporte(Al}_2\text{O}_3) = 30 \text{ grs} * 0.90 = 27 \text{ grsdesoporte}$$

La cantidad de fase activa(NiMo) necesaria para obtener un catalizador al 10%p/p es igual a:

$$\begin{aligned} \text{masadefase activa} &= \text{masadelcatalizador} - \text{masadelsoporte} \\ &= (30 - 27) \text{ grs} \end{aligned}$$

$$\text{masadefase activa} = 3 \text{ grs}$$

Adicionalmente, se considera que el catalizador de NiMo a nivel comercial posee 3%Ni y 15%Mo,por lo cual la relación estequiométrica utilizada en la síntesis fue de 1:5

$$\text{masadeNi} = \text{masade la fase activa} * \left(\frac{1}{5}\right) = 3 \text{ grs} * \left(\frac{1}{5}\right)$$

$$\text{masa de Ni}=0,6 \text{ grs}$$

$$\text{masadeMo} = \text{masade la fase activa} - \text{masa de Ni} = 3 \text{ grs} - 0,6 \text{ grs}$$

$$\text{masa de Mo}=2,4 \text{ grs}$$

Ahora bien, para impregnar el molibdeno en el soporte se hace mediante el empleo de una sal de molibdeno (en este caso es Heptamolibdato de Amonio (HMA)), cuya relación estequiométrica con el molibdeno es 1mol de HMA: 7 moles de Mo; por ende la cantidad necesaria de HMA es de:

$$masadeHMA = \left(\frac{molesdeHMA * PesomoleculardelHMA}{molesdeMo * PesoatómicodeMo} \right) * masadeMo$$

Sustituyendo valores nos queda:

$$\begin{aligned} masadeHMA &= \left(\frac{1 \text{ moldeHMA} * 1235,58 \frac{grsdeHMA}{moldeHMA}}{7 \text{ molesdeMo} * 95,94 \frac{grsdeMo}{moldeMo}} \right) * 2,4 \text{ grsdeMo} \\ &= 4,4155 \text{ grsdeHMA} \end{aligned}$$

Seguidamente, se tiene que para impregnar el níquel en el soporte se debe emplear el Nitrato de Níquel (NDN) ($Ni(NO_3)_2$) cuya relación estequiométrica con el níquel es 1mol de NDN: 1mol de Ni; por lo que la cantidad necesaria de $Ni(NO_3)_2$ para obtener 10%p/p de NiMo en el catalizador es de:

$$masadeNDN = \left(\frac{molesdeNDN * PesomoleculardelNDN}{molesdeNi * PesoatómicodeNi} \right) * masadeNi$$

Sustituyendo valores nos queda:

$$\begin{aligned} masadeNDN &= \left(\frac{1 \text{ moldeNDN} * 290,69 \frac{grsdeNDN}{moldeNDN}}{1 \text{ molesdeNi} * 58,69 \frac{grsdeNi}{moldeNi}} \right) * 0,6 \text{ grsdeNi} \\ &= 3,02 \text{ grsNDN} \end{aligned}$$

APÉNDICE N°3. Cálculos para la preparación del catalizador oxídico CoMo/ γ - Al_2O_3 partiendo de Heptamolibdato de Amonio $((NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O)$ y nitrato de cobalto $(Co(NO_3)_2)$; 99%; Riedel de Haên)

Se desea preparar 30 gramos de catalizador cuyo soporte tolere un 10% p/p de los metales. Por lo tanto del 100% p/p, 90% corresponde al soporte y 10% a la fase activa (los metales constituyentes). Entonces, para preparar 30grs el óxido catalítico de CoMo/ γ - Al_2O_3 se utilizan las siguientes ecuaciones.

$$masadelcatalizador = 30 \text{ grs}$$

$$masadelsoporte(Al_2O_3) = \frac{masadecatalizador * \% dealúmina}{100}$$

El porcentaje del soporte es 90%, por lo cual sustituyendo valores nos queda:

$$masadelsoporte(Al_2O_3) = 30 \text{ grs} * 0.90 = 27 \text{ grsdesoporte}$$

La cantidad de fase activa(CoMo) necesaria para obtener un catalizador al 10%p/p es igual a:

$$\begin{aligned} masadefase \text{ activa} &= masadelcatalizador - masadelsoporte \\ &= (30 - 27) \text{ grs} \end{aligned}$$

$$masadefase \text{ activa} = 3 \text{ grs}$$

Adicionalmente, se considera que el catalizador de CoMo a nivel comercial posee 3%Co y 15%Mo,por lo cual la relación estequiométrica utilizada en la síntesis fue de 1:5

$$masadeCo = masade \text{ la fase activa} * \left(\frac{1}{5}\right) = 3 \text{ grs} * \left(\frac{1}{5}\right)$$

$$\text{masa de Co} = 0,6 \text{ grs}$$

$$masadeMo = masade\ la\ fase\ activa - masa\ de\ Ni = 3\ grs - 0,6\ grs$$

$$masa\ de\ Mo = 2,4\ grs$$

Ahora bien, para impregnar el molibdeno en el soporte se hace mediante el empleo de una sal de molibdeno (en este caso es Heptamolibdato de Amonio (HMA)), cuya relación estequiométrica con el molibdeno es 1mol de HMA: 7 moles de Mo; por ende la cantidad necesaria de HMA es de:

$$masadeHMA = \left(\frac{molesdeHMA * PesomoleculardelHMA}{molesdeMo * PesoatomicodeMo} \right) * masadeMo$$

Sustituyendo valores nos queda:

$$\begin{aligned} masadeHMA &= \left(\frac{1\ moldeHMA * 1235,58 \frac{grsdeHMA}{moldeHMA}}{7\ molesdeMo * 95,94 \frac{grsdeMo}{moldeMo}} \right) * 2,4\ grsdeMo \\ &= 4,4155\ grsdeHMA \end{aligned}$$

Seguidamente, se tiene que para impregnar el níquel en el soporte se debe emplear el nitrato de cobalto (NDC) ($Co(NO_3)_2$) cuya relación estequiométrica con el Co es 1mol de NDC: 1mol de Co; por lo que la cantidad necesaria de $Co(NO_3)_2$ para obtener 10% p/p de CoMo en el catalizador es de:

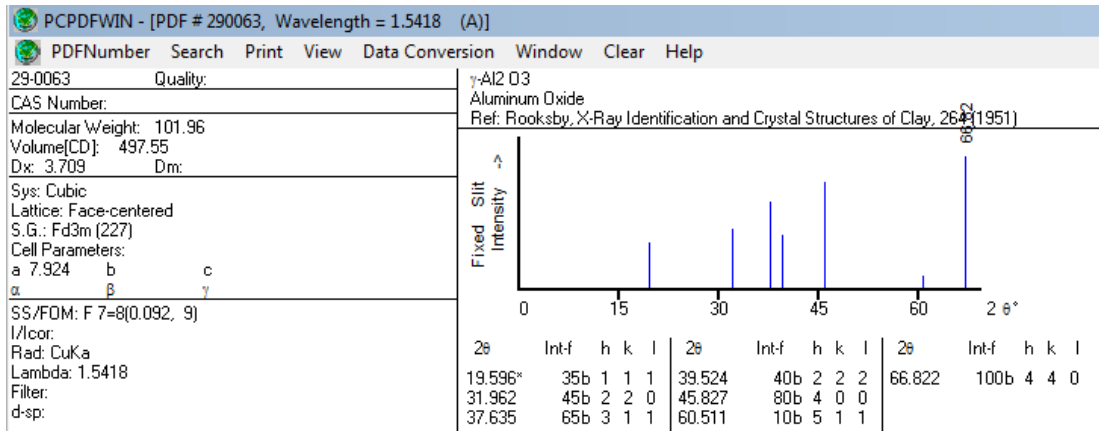
$$masadeNDC = \left(\frac{molesdeNDC * PesomoleculardelNDC}{molesdeCo * PesoatomicodeCo} \right) * masadeCo$$

Sustituyendo valores nos queda:

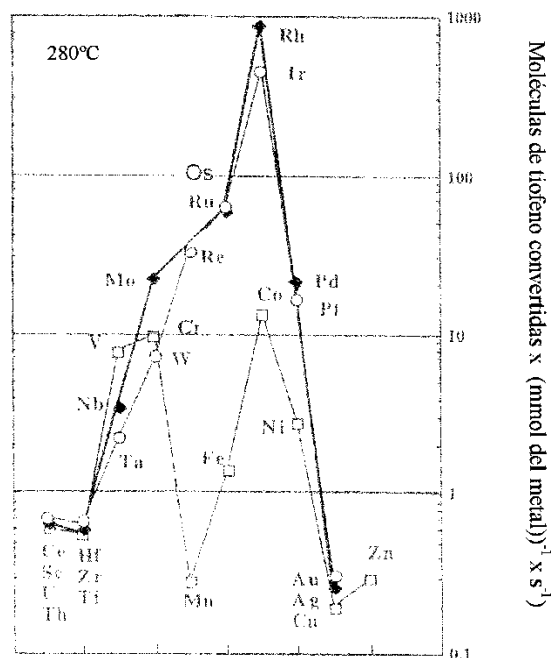
$$\begin{aligned} masadeNDC &= \left(\frac{1\ moldeNDC * 182,93 \frac{grsdeNDC}{moldeNDC}}{1\ molesdeCo * 58,93 \frac{grsdeCo}{moldeCo}} \right) * 0,6\ grsdeMo \\ &= 1,8625\ grsNDN \end{aligned}$$

APÉNDICE N°4. Patrones de difracción para los óxidos catalíticos sintetizados (NiMo/ γ -Al₂O₃; CoMo/ γ -Al₂O₃)

a) Patrón de Difracción de la Alúmina sintetizada (JCPDS 29-0063)



APÉNDICE N°5. Curva Reportada por Pecorano y Chianelli



APÉNDICE N°6. Calibración del Tiofeno en Cromatógrafo de Gases

La calibración se realizó bajo las siguientes condiciones:

Temperatura (K)= 298 K

Constante de los gases= 0,082 atm*L/mol*K

Presión= 1 atm

Se asumió comportamiento de un sistema ideal (gas ideal), por lo cual:

$$\text{moles de tiofeno} = \frac{P * V}{R * T}$$

Se hicieron un total de cinco inyecciones, variando el volumen de tiofeno contenido en la jeringa. Los resultados se presentan en la siguiente tabla:

Tabla N°1. Área reportada por el cromatógrafo por el volumen de reacción

Volumen de inyección (ml)	Área reportada por el cromatógrafo	Moles de tiofeno
1	4,703812122	4,1E-05
2	27,56321526	8,2E-05
3	43,36827087	1,2E-04
4	58,34233475	1,6E-04
5	72,92002869	2,0E-04

Graficando los datos reportados en la tabla anterior se obtiene:

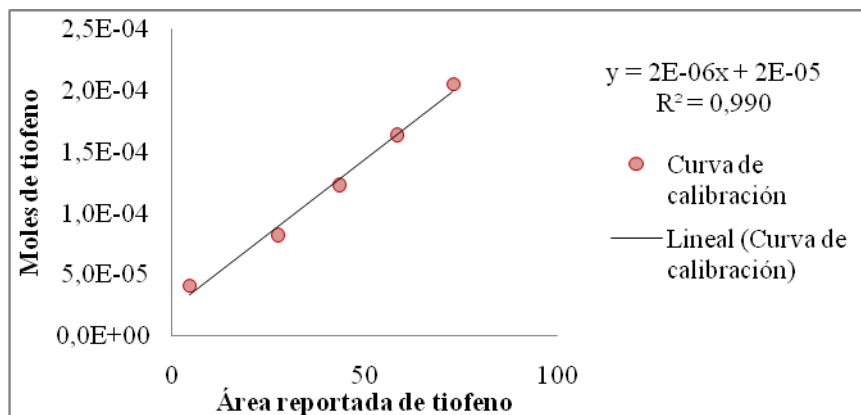


Fig. N°1. Curva de calibración del tiofeno en el cromatógrafo de gases

APÉNDICE N°7. Cálculos de los parámetros para el HDS de tiofeno

A fin de calcular el porcentaje de tiofeno convertido por los catalizadores monolíticos elaborados en el presente trabajo especial de grado, se procedió a utilizar la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Conv. de Tiofeno} = \frac{\text{moles de tiofeno iniciales} - \text{moles de tiofeno finales}}{\text{moles de tiofeno iniciales}} * 100$$

Donde los moles de tiofeno se obtienen del área reportada de la inyección de la entrada del reactor durante el proceso de HDS, usándose la siguiente fórmula:

$$\text{moles iniciales de tiofeno} = m * (\text{area de tiofeno}) + b$$

Donde m y b son constantes obtenidos en la curva de calibración del cromatógrafo.

Para determinar los moles de tiofeno finales se hace el mismo procedimiento anterior, sólo que se utiliza el área reportada de las inyecciones obtenidas de la salida del reactor durante el proceso de HDS.

APÉNDICE N°8. Composición Elemental de las Láminas Metálicas

☞ Acero Inoxidable

Material	Fe	Cr	Ni	Si	Mn	N	C	Cu	Mo	P	S	Co	V	W
Acero Inoxidable	70,48	18,4	8,11	0,44	1,45	0,057	0,064	0,23	0,25	0,03	0,001	0,2	0,13	0,15

☞ FeCrAlloy®

Material	Fe%(w)	Cr%(w)	Al%(w)	Ti%(w)	Zr%(w)	Y%(w)	Hf%(w)
FeCrAlloy®	22,5	20,3	5,4	0,084	0,080	0,045	0,31

☞ Latón

Material	Cu%(w)	Zn%(w)	Sn%(w)	Pb%(w)	Fe%(w)	As%(w)	Si%(w)	Mn%(w)	Al%(w)	Ni%(w)
Latón	71,2	27,35	1,27	0,07	0,03	0,03	0,01	0,01	0,01	0,004

☞ Aluminio

Aleaciones (AA)	Si%(w)	Fe%(w)	Cu%(w)	Mn%(w)	Mg%(w)	Cr%(w)	Zn%(w)	Ti%(w)	Al%(w)
1050	0,25	0,40	0,04	0,05	0,05	-	0,03	0,03	99,50
1060	0,25	0,35	0,05	0,03	0,03	-	0,05	0,03	99,60
1070	0,20	0,40	0,25	0,05	0,03	-	0,04	0,03	99,70

* <http://www.asiamerican.com/es/products/ChapasLaminas-de-Aluminio-2.html>

APÉNDICE N°9. Cálculos de los parámetros para el HDS de tiofeno

$$Actividad = \frac{flujo(mm\text{ol}/min) * conversi\acute{o}n(\%)}{masa\ del\ catalizador(g)}$$

Como a las condiciones a las que se operan, no se alejan de la idealidad, es posible aplicar Ley de Gases Ideales, donde:

$$P.V = n.R.T$$

$$n = \frac{P.V}{R.T}$$

$$P= 1\ atm$$

$$V= 100\text{mL}/\text{min}=0,1\text{L}/\text{min}$$

$$T=100\ ^\circ\text{C} = 273\ \text{K}$$

$$R= 0,082\ \text{atm}\cdot\text{L}/\text{mol}\cdot\text{K}$$

$$n = \frac{1\text{atm} * \frac{0,1\text{L}}{\text{mol}}}{0,082 \frac{\text{atm}\cdot\text{L}}{\text{K}\cdot\text{mol}} * 673\text{K}}$$

$$n = 0,081\text{mol}/\text{min} = 1,81\text{mmol}/\text{min}$$

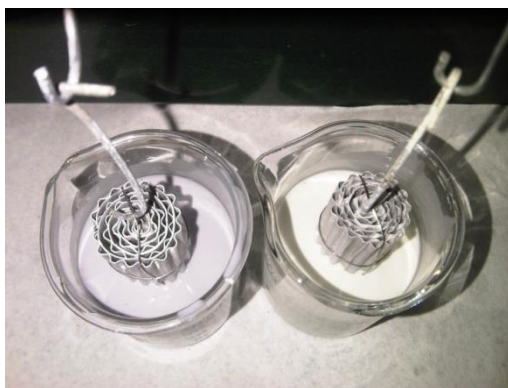
Ahora bien, tomando como ejemplo el monolito de acero inoxidable recubierto con “slurry” de NiMo/ γ -Al₂O₃ con harina de arroz, cuya conversión inicial fue de 70,1% y cuyo peso es de 17,8294 g, la ecuación queda de la siguiente manera.

$$\textit{Actividad} = \frac{1,81\textit{mmol}/\textit{min} * 0,7}{17,8294\textit{ g}}$$

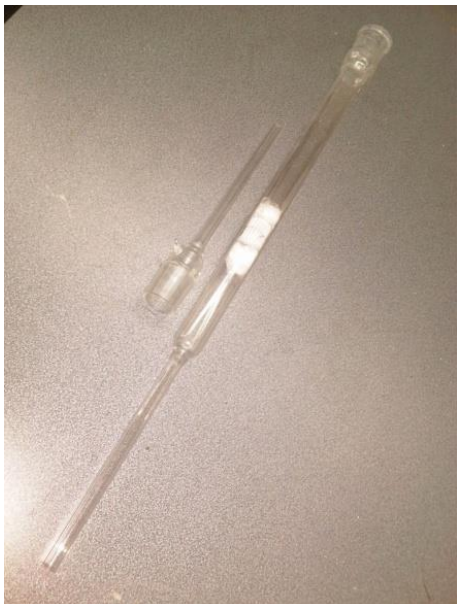
$$\textit{Actividad} = 0,0711 \textit{ (mmolde C4H4S)/(g * min)}$$

De igual manera se operó para cada uno de las estructuras monolíticas con sus respectivos valores.

ANEXOS

Anexo N°1: Rotavapor Heidolph Modelo Laborota 4001.**Anexo N°2: Monolitos de aluminio en proceso de “washcoating” (izquierda) estructuras monolíticas en proceso de secado (derecha)**

Anexo N°3: Reactor y hornos para HDS de los monolitos de Acero Inoxidable AISI 304, Aluminio, FeCrAlloy® y Latón



Anexo N°4: Montaje para HDS

