

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO PRELIMINAR DE LA PREPARACIÓN DE CATALIZADORES ESTRUCTURADOS PARA LA HDS ASISTIDA POR ULTRASONIDO

**Trabajo Especial de Grado presentado a la
Ilustre Universidad Central de Venezuela
por la Br. Tibaire Carreño Bermúdez
para optar al Título de Ingeniero Químico.**

Caracas, Junio de 2004

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

ESTUDIO PRELIMINAR DE LA PREPARACIÓN DE CATALIZADORES ESTRUCTURADOS PARA LA HDS ASISTIDA POR ULTRASONIDO.

Tutores:

Dr. Luis García

Dr. Carlos Scott

**Trabajo Especial de Grado presentado a la
Ilustre Universidad Central de Venezuela
por el Br. Tibaire Carreño Bermúdez
para optar al Título de Ingeniero Químico.**

Caracas, Junio de 2004

DEDICATORIA

A mi hijo Eduardo Luis, cuya corta presencia me llenó de alegría, sabiduría, fuerzas y empeño para continuar mi vida y cumplir con todas mis metas. Durante tu presencia añoré mucho este momento y sentía que no lo iba a poder lograr, ahora que he llegado no te tengo!. Sólo tú Dios, le tienes la explicación a esto, y si esto fue una lección ya la he aprendido. Te doy las gracias por permitirme haber llegado a esta etapa de mi vida, y te pido que me sigas acompañando en las otras metas que ya me he propuesto.

A mis Padres: Aracelis y Eduardo, que siempre han estado conmigo en todo momento, apoyándome y confiando en mí para seguir adelante ante los obstáculos y dificultades.

A mi novio Christian, el cual ha sido mi compañero, mi pareja incondicional, me ha dado mucho amor, apoyo, alegrías y muchas muchas cosas más. Gracias mi amor por seguir a mi lado y disfrutar esto que estoy viviendo tanto como yo!

A mi abuela María y a mi abuela Isabel que en paz descansen.

A mis tíos Elizabeth, Ligia, Miriam, Virginia, Maristela, Angel, José Gregorio, Paco, José Luis y Giomar.

A mis primos Marioly, Isaac, Doris, Gabriel, Mariangel, Angel y Michel, y a María de Jesús que Dios la tenga en su gloria.

A mi ahijada Bárbara y mi ahijado Diego Andrés.

A mis amigos y compañeros de estudio Jenny, Eylon, Kenizay, Rosbell, Rafito y Rafael Estrella.

AGRADECIMIENTOS

Mucho agradezco a todas las personas que me ayudaron de una u otra manera en la realización de este trabajo, en especial:

- ❖ *Al Fondo Nacional de Crédito, Investigación y Tecnología (FONACIT) (Proyecto G-97000658) por financiar la presente investigación.*
- ❖ *Al Vicerrectorado Académico de la Universidad Central de Venezuela por la ayuda económica ofrecida.*
- ❖ *A mis Tutores: Luis García y Carlos Scott.*
- ❖ *A mis Jurados: Samir Marzuka, Josefina Scott y Mireya de Goldswasser.*
- ❖ *Al Profesor Carmelo Bolívar.*
- ❖ *A Marcos.*
- ❖ *Al Señor Armando.*
- ❖ *A Ramses, Angelisabel, Jonathan, Hector, Alfredo, Yelitza, Emir y Mónica.*
- ❖ *A Yumaite.*
- ❖ *Al Profesor Gustavo Díaz y a Freddy.*
- ❖ *A Iraida.*
- ❖ *A Jenny, Eylen y Abby.*
- ❖ *A Rafito, Eimer.*

Carreño B., Tibaire J.
ESTUDIO PRELIMINAR DE LA PREPARACIÓN DE CATALIZADORES
ESTRUCTURADOS PARA LA HDS, ASISTIDA POR ULTRASONIDO.

Tutores Académicos: García, Luis y Scott Carlos. Tesis.
Caracas, UCV. Facultad de Ingeniería.
Escuela de Ingeniería Química. Año 2004, 137p.

Palabras Claves: Catalizadores Estructurados, Pretratamiento, Ultrasonido,
Alúmina, Zeolitas.

Resumen. Las nuevas exigencias ambientales en cuanto a la descarga al ambiente de compuestos contaminantes se refiere, cada vez son más restrictivas. Ello ha llevado al desarrollo de nuevas líneas de investigación tendientes a optimizar los sistemas de producción, con el fin de cumplir con los requerimientos ambientales. Una de estas líneas de investigación se ha enfocado al diseño y desarrollo de nuevos catalizadores, con miras a generar catalizadores mucho más activos, que permitan eliminar los compuestos contaminantes, así como también mejorar las propiedades físicas, mecánicas y químicas de los sistemas de producción.

En el diseño de nuevos catalizadores han surgido los llamados catalizadores estructurados, los cuales han sido una de las innovaciones en el campo de la catálisis y en los procesos de descontaminación ambiental. Su uso se ha incrementado debido a una serie de propiedades que presentan los catalizadores estructurados siendo ventajosos en comparación con los catalizadores de forma convencional.

Un factor importante a considerar en la conformación de los catalizadores estructurados, ha sido la deposición del catalizador sobre la estructura o soporte a utilizar. Este soporte o estructura generalmente requiere de un pretratamiento de su superficie para lograr el enclavamiento efectivo del

catalizador sobre la misma. Hasta ahora se han utilizado tratamientos con ácidos o bases según ha sido la naturaleza del soporte.

En este trabajo se estudió el efecto producido por el Ultrasonido sobre la superficie de estructuras de acero inoxidable y aluminio, con el fin de utilizar la radiación ultrasónica como una técnica de pre-tratamiento para la posterior conformación de catalizadores estructurados.

Se prepararon catalizadores estructurados para ser utilizados en la reacción de HDS de tiofeno. El procedimiento experimental estuvo comprendido por tres etapas: la fase de pretratamiento de las estructuras de acero inoxidable y aluminio; en el que se utilizaron como pretratamientos el ultrasonido y el tratamiento con HCl, la fase de impregnación; en el que se sintetizaron alúmina, zeolita tipo HZSM-5 y zeolita tipo HY para ser utilizados como soporte del catalizador, y el metal de Mo se depositó sobre el soporte por humedad incipiente con una solución de heptamolibdato de amonio. De esta manera quedó constituido finalmente el catalizador estructurado. La fase final estuvo comprendida por el comportamiento catalítico de los catalizadores preparados. Se llevó a cabo la reacción de HDS de tiofeno a 280°C y presión atmosférica. El catalizador fue sulfurado previamente para conformar la fase activa del metal como sulfuro de molibdeno, con una mezcla de H_2/H_2S .

Los resultados muestran que el pretratamiento con ultrasonido genera un efecto erosivo sobre la superficie de las estructuras de acero inoxidable, el cual permite anclar las zeolitas tipo HZSM-5 e HY; de una manera eficiente. Los dos métodos de pretratamiento utilizados (ultrasonido y tratamiento con HCl) reproducen los mismos resultados con respecto a la masa de zeolita soportada sobre las estructuras, y ambos promueven el anclaje del soporte catalítico sobre las estructuras de manera similar, ya que de no realizarse ningún pretratamiento a las estructuras, la masa de zeolita soportada sería despreciable.

El procedimiento de impregnación utilizado para soportar alúmina sobre las estructuras estudiadas no resultó favorable, ya que la mayor parte de la alúmina se desprende durante el proceso de calcinación de la misma. Sobre las estructuras de aluminio no se logró depositar ninguno de los soportes sintetizados, ya que este material se disuelve en los geles de síntesis preparados.

Las conversiones obtenidas en las reacciones de HDS de tiofeno resultaron muy bajas, todas se encuentran por el orden del 1%, hecho que pudo atribuirse al uso de la zeolita como soporte catalítico, el cual no permite anclar de una manera eficiente el metal de Molibdeno sobre la misma.

Sin embargo, pudo evidenciarse que los catalizadores estructurados favorecen la conversión de las especies reactivas, ya que con el catalizador en polvo se obtuvieron conversiones aún más bajas.

Se recomienda utilizar otro soporte de catalizador que permita anclar el Molibdeno sobre el mismo, utilizando el ultrasonido como pretratamiento de las estructuras a utilizar.

Asimismo, se recomienda preparar catalizadores estructurados soportando alúmina sobre estructuras de aluminio por anodización, de esta manera se podría probar los catalizadores estructurados en las reacciones de HDS utilizando un soporte del cual se conoce que ofrece una alta reactividad en este tipo de reacciones.

INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO I : FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN.....	2
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	3
OBJETIVOS.....	5
General.....	5
Específicos.....	5
CAPÍTULO II: FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	6
CATALIZADORES ESTRUCTURADOS.....	7
DEFINICIONES.....	9
Soportes estructurados.....	9
Catalizadores sobre monolitos metálicos.....	11
1. Materiales utilizados en la preparación de monolitos.....	11
2. Distribución de fases activas y deposición del catalizador sobre el sustrato metálico.....	12
Propiedades de los Catalizadores Monolíticos.....	15
APLICACIONES.....	16
ULTRASONIDO.....	23
DEFINICIONES.....	23
Sonido.....	23
Cavitación.....	24
Efectos producidos en el medio líquido expuesto al ultrasonido.....	26
Usos de la energía producida por la “cavitación” en el campo de la Química (sonoquímica).....	27
Reacciones Heterogéneas de una Fase Líquida y una Sólida.....	29
Parámetros que afectan la sonoquímica.....	31

Equipos de ultrasonido.....	33
APLICACIONES.....	35
HIDROTRATAMIENTO CATALÍTICO.....	39
Catalizadores empleados en HDS.....	41
Mecanismos para el proceso de la Hidrodesulfuración del Tiofeno.....	42
Factores que influyen en la actividad de los catalizadores de Hidrotratamiento.....	43
Aspectos a considerar en la conformación de catalizadores más Activos y selectivos.....	47
Aplicación de zeolitas en los procesos de Hidrodesulfuración.....	50
CAPÍTULO III: METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	54
Fase de Pretratamiento de las estructuras.....	58
Pretratamiento con Ultrasonido.....	58
Pretratamiento Convencional con Ácido.....	60
Método de determinación de los estados de corrosión.....	60
Fase de Impregnación.....	60
Impregnación de las estructuras metálicas con el soporte de alúmina.....	61
Impregnación de las estructuras metálicas por el soporte de zeolita.....	63
Impregnación del soporte con la solución de Heptamolibdato de Amonio.....	68
Fase de Reacción.....	69
Equipo Utilizado.....	69
Disposición de los Monolitos en el reactor.....	70
Sulfuración.....	71
Reacción.....	71

Análisis de la Actividad Catalítica de los Monolitos.....	71
CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	74
Fase de Pretratamiento.....	75
Fase de Impregnación.....	77
Fase de Reacción.....	92
CONCLUSIONES.....	99
RECOMENDACIONES.....	101
BIBLIOGRAFÍA.....	102
ANEXOS.....	104

Figura N°1: Catalizador monolítico.....	8
Figura N°2: Caída de presión de catalizadores convencionales y monolíticos.....	9
Figura N°3: Monolito Metálico.....	10
Figura N°4: Monolitos con celdas cuadradas, triangulares y sinusoidales.....	14
Figura N°5: Varios tipos de estructuras para potenciar la turbulencia y el flujo transversal: 5.a. Microestructuras transversales al flujo; 5.b. Estructura tipo SM que se desdobra en múltiples caminos; 5.c. Estructuras LS en la que se interconectan las placas corrugadas.....	16
Figura N°6: 6.a. Vista lateral de recubrimiento de alúmina producido por anodinado de aluminio. 6.b. Vista superior de la superficie de la capa de alúmina anodinada en la que puede verse la gran regularidad de la superficie.....	18
Figura N°7: 7.a. Curvas de ignición de tolueno (225ppm) sobre los monolitos Pt /Al ₂ O ₃ /Al y Pd /Al ₂ O ₃ /Al. 7.b. Curvas de ignición de 225ppm de tolueno, acetona, 2-propanol y metil etil cetona (MEK) sobre el monolito Pt/Al ₂ O ₃ /Al.....	19
Figura N°8: Recubrimiento de la superficie metálica de acero inoxidable por la zeolita tipo ZSM-5.....	21
Figura N°9: Malla de acero inoxidable tratada con HCl 3M por 24h.....	22
Figura N°10: Malla de acero inoxidable tratada con HCl 3M durante 24h e impregnada con la perovskita LaNiO ₃	22

Figura N°11: Desarrollo y colapso de las burbujas de cavitación.....	27
Figura N°12: Colapso de las burbujas (Cavitación) cerca de una superficie sólida.....	30
Figura N°13: Superficie sometida al ultrasonido de alta potencia.....	37
Figura N°14: a)Ultrasonido de alta potencia. b) Caracterización de una superficie sometida al ultrasonido de alta potencia.....	38
Figura N°15: Hidrodesulfuración del Dibenzotiofeno.....	40
Figura N°16: : Mecanismo Propuesto para la Hidrodesulfuración del Tiofeno en un catalizador de Co-Mo/Al ₂ O ₃	46
Figura N°17: Esquema General de la Metodología Experimental.....	57
Figura N° 18: Equipo de Ultrasonido Utilizado.....	59
Figura N°19: Impregnación de las estructuras por el soporte de alúmina.....	62
Figura N°20 : Rampa de Calentamiento del Proceso de Calcinación de la Zeolita ZSM-5.....	65
Figura N°21 : Rampa de Calentamiento del Proceso de Calcinación de la Zeolita Y.....	68
FiguraN°22: Diagrama del equipo de reacción.....	70
Figura N°23: Fotografía del sistema de reacción utilizado.....	72
Figura N°24 : Comparación de la malla de acero inoxidable tratada con ultrasonido y sin tratar. 24.a. Sin tratar. 24.b. Tratada con Ultrasonido.....	75

Figura N°25 : Comparación de la malla de acero inoxidable tratada con HCL y sin tratar. 25.a. Sin tratar. 25.b. Tratada con HCL.....	75
Figura N°26 : Comparación de la placa de aluminio tratada con Ultrasonido y sin tratar. 26.a. Sin tratar. 26.b. Tratada con Ultrasonido.....	76
Figura N°27 : Placas Tratadas con Acido e Impregnadas con zeolita ZSM5.....	85
Figura N°28 : Placas sin Tratar e Impregnadas con zeolita ZSM5.....	86
Figura N°29 : Placas Sonicadas e Impregnadas con zeolita ZSM5.....	86
Figura N°30 : Recubrimiento de la superficie de la malla de acero inoxidable sonicada, por la zeolita tipo ZSM-5. 30. a. Vista General. 30.b. Detalle sobre los hilos de las mallas de acero.....	87
Figura N°31 : Recubrimiento de la superficie de la malla de acero inoxidable sin tratar, por la zeolita tipo ZSM-5. 31.a. Detalle sobre los hilos 31.b. Vista General.....	88
Figura N°32 : Recubrimiento de la superficie de la malla de acero inoxidable tratada con HCL, por la zeolita tipo ZSM-5.....	89
Figura N°33 : Recubrimiento de la superficie de la malla de acero inoxidable sonicada, por la zeolita tipo Y.....	91
Figura N°34 : Vista de las mallas de acero inoxidable luego de la reacción 34 a. Vista 1. 34 b. Vista 2. 34 c. Vista 3.....	96

LISTA DE GRÁFICAS

Gráfica N°1: Masa de Alúmina depositada en las estructuras metálicas.....	77
Gráfica N°2: Masa de Alúmina Soportada después de la Calcinación.....	79
Gráfica N°3 : Masa de Zeolita ZSM-5 Soportada, durante el Procedimiento de Síntesis.....	81
Gráfica N°4 : Masa de Zeolita ZSM-5 Soportada, luego del Intercambio Iónico y posterior calcinación.....	82
Gráfica N°5 : Masa de Zeolita ZSM-5 Soportada sobre placas de acero inoxidable, durante el Procedimiento de Síntesis.....	84
Gráfica N°6 : Masa de Zeolita ZSM-5 Soportada sobre placas de acero inoxidable, luego del Intercambio Iónico y posterior calcinación.....	84
Gráfica N°7 : Masa de zeolita “Y” soportada sobre placas de acero inoxidable, durante el procedimiento de síntesis.....	90
Gráfica N° 8: Zeolita “Y” soportada luego de calcinadas.....	91
Gráfica N°9: Rx de zeolita ZSM-5 Etapa1-Primera Síntesis.....	107
Gráfica N°10: Rx de zeolita ZSM-5 Etapa1-Etapa 2.....	107
Gráfica N°11 : Conversión obtenida con la zeolita ZSM-5.....	118
Gráfica N°12 : Conversión obtenida con la zeolita Y.....	119

Tabla N°1 : Masa de Zeolita ZSM-5 soportada sobre las muestras Tratadas Convencionalmente (g/m ²).....	80
Tabla N°2 : Masa de Zeolita ZSM-5 soportada sobre las muestras Tratadas con Ultrasonido (g/m ²).....	80
Tabla N°3 : Masa de Zeolita ZSM-5 soportada (g/m ²).....	83
Tabla N°4 : Masa de Zeolita Y soportada (g/m ²).....	90
Tabla N°5: Conversiones obtenidas con los catalizadores estructurados con zeolita HZSM-5 soportada.....	92
Tabla N° 6: Conversiones obtenidas con los catalizadores estructurados con zeolita HY soportada.....	94
Tabla N°7: Selectividad hacia los productos de la HDS obtenidas en las reacciones.....	95
Tabla N°8: Porcentaje de la masa de catalizador desprendida de las estructuras, luego de la reacción.....	97

ANEXOS I: Fase de Pretratamiento.....103

Tabla N° 9: Masa de las muestras antes y después del Pretratamiento Convencional

Tabla N°10 : Masa de las muestras antes y después del Pretratamiento con Ultrasonido

ANEXOS II: Impregnación con el Gel de Alúmina.....105

Tabla N°11: Masa de las Muestras Tratadas Convencionalmente e Impregnadas con el gel de Alúmina

Tabla N°12: Masa de las Muestras Tratadas con Ultrasonido e Impregnadas con el gel de Alúmina

ANEXOS III: Impregnación con la zeolita ZSM-5.....106

Tabla N°13: Masa de las Muestras Impregnadas con el gel de Alúmina después de ser calcinadas.

Tabla N°14: Masa de las Muestras de Aluminio Tratadas con Ultrasonido e Impregnadas con la zeolita ZSM-5 (MASA [m+0,0001]g).

Tabla N°15: Masa de las Muestras de Acero Inoxidable Tratadas con Ultrasonido Impregnadas con la zeolita ZSM-5 (MASA [m+0,0001]g)

Tabla N°16: Masa de las Muestras de Aluminio Tratadas con HCL e Impregnadas con la zeolita ZSM-5 (MASA [m+0,0001]g).

Tabla N°17: Masa de las Muestras de Acero Inoxidable Tratadas con HCL e Impregnadas con la zeolita ZSM-5 (MASA [m+0,0001]g)

Tabla N°18: Masa de las Muestras de Acero Inoxidable e Impregnadas con la zeolita ZSM-5 (MASA [m+0,0001]g)

ANEXOS IV: Impregnación con la zeolita Y.....111

Tabla N°19: Masa de las Muestras de Acero Inoxidable e Impregnadas con la zeolita “Y “. Masa [m+0,0001]g)

ANEXOS V: impregnación con la sal de Molibdeno.....112

Tabla N° 20: Masa de las placas sonicadas e impregnadas con la zeolita “Y”, durante el procedimiento de impregnación con la solución de Heptamolibdato de Amonio (Masa (m ± 0,0001) g).

Tabla N°21: Masa de las placas tratadas con HCl e impregnadas con la zeolita “Y”, durante el procedimiento de impregnación con la solución de Heptamolibdato de Amonio (Masa (m ± 0,0001) g).

Tabla N°22: Masa de las placas tratadas con ácido e impregnadas con la zeolita “HZSM-5”, durante el procedimiento de impregnación con la solución de Heptamolibdato de Amonio (Masa (m ± 0,0001) g).

Tabla N°23: Volumen de solución de Heptamolibdato de Amonio agregado a cada placa.

Tabla N°24: Masa de las placas sonicadas e impregnadas con la zeolita “HZSM-5”, durante el procedimiento de impregnación con la solución de Heptamolibdato de Amonio (Masa (m ± 0,0001) g).

ANEXOS VI: Fase de Reacción.....114

Tabla N°25: Reacción 1 (HZSM-5-S_{PC}): Área de los picos reportados en el análisis cromatográfico en la reacción con las placas con zeolita HZSM-5 tratadas con Ultrasonido, picadas en platos circulares.

Tabla N°26: Reacción 2 (HZSM-5-S_P): Área de los picos reportados en el análisis cromatográfico en la reacción con las placas con la zeolita HZSM-5 tratadas con Ultrasonido, tipo picadillo.

Tabla N°27: Reacción 3 (HZSM-5-P): Área de los picos reportados en el análisis cromatográfico en la reacción con la zeolita HZSM-5 en polvo.

Tabla N°28: Reacción 4 (HZSM-5-C_p): Área de los picos reportados en el análisis cromatográfico en la reacción con las placas con la zeolita HZSM-5 tratadas con Ultrasonido, tipo picadillo.

Tabla N°29: Reacción 5(HY-S_p): Área de los picos reportados en el análisis cromatográfico en la reacción con las placas con zeolita “Y” tratadas con Ultrasonido, picadas en forma de picadillo.

TablaN°30: Reacción 6 (HY-C_p): Área de los picos reportados en el análisis cromatográfico en la reacción con las placas con zeolita “Y” tratadas con HCl, picadas en forma de picadillo.

Tabla N°31: Masa de las mallas reportadas antes y después de la reacción

En los últimos años, ha habido un aumento sustancial de la investigación básica en HDT en aspectos como: la textura del catalizador, nuevos soportes, modificadores, nuevas fases activas y la existencia de diferentes sitios activos. A pesar de los grandes avances obtenidos con las modificaciones realizadas a los catalizadores convencionales, estos no son lo suficientemente activos y selectivos para enfrentar las futuras exigencias que se imponen a los combustibles en cuanto a contenido de aromáticos y de azufre se refiere. En orden de reunir requerimientos en el futuro, se necesita una nueva generación de catalizadores los cuales deben presentar una mayor actividad, mayor selectividad hacia los productos deseados y mayor resistencia al envenenamiento, esta última debido al deterioro en la calidad de los crudos que alimentan la industria del petróleo.

Los catalizadores estructurados representan una nueva línea de investigación en el campo de la catálisis, debido a una serie de propiedades que estos presentan, haciéndolos ventajosos en su uso con respecto a los catalizadores convencionales. Para su preparación se requiere de un pretratamiento a la estructura a utilizar, de manera de generar los centros de deposición del catalizador propiamente dicho.

En este trabajo se plantea usar el efecto ultrasónico como medio de pretratamiento de las estructuras, para la posterior conformación de catalizadores estructurados a ser utilizados en reacciones de hidrosulfuración, siendo esto un aporte a la línea de investigación de catalizadores empleados en HDS.

***CAPÍTULO I:
FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN***

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La protección ambiental contra la contaminación por emisiones de SO_x y NO_x establece la necesidad de refinar las fracciones de petróleo antes de su uso en combustibles. Las restricciones a nivel mundial que pretenden proteger el medio ambiente de la contaminación, son cada vez más exigentes en cuanto a las emisiones de azufre a la atmósfera se refiere. Por lo tanto, se deben desarrollar estudios tendientes a obtener catalizadores con los cuales se pueda realizar un Hidro-tratamiento (HDT) profundo de las fracciones del petróleo y de los efluentes que van al ambiente, para así cumplir con las restricciones ambientales sin llegar a cambiar las principales propiedades de los combustibles (número de octano y número de cetano en particular).

Las reacciones de hidrosulfuración son fuertemente exotérmicas, lo que ocasiona incrementos de temperatura en el lecho catalítico. Es bien conocido que las alúminas (soporte del catalizador) son malas conductoras del calor, por lo que no permiten la disipación al calor generado por la exotermicidad de la reacción. Por esta razón se hace necesario el desarrollo de catalizadores estructurados que permitan una alta velocidad de transferencia de calor que minimicen los efectos térmicos asociados a la reacción.

Los monolitos ó estructuras monolíticas constituyen una nueva concepción en el diseño de catalizadores, que ha supuesto una de las innovaciones aparecidas en las últimas décadas en el campo de la catálisis y procesos de descontaminación ambiental. Su uso se ha incrementado debido a una serie de propiedades que presentan los catalizadores monolíticos o estructurados, siendo ventajosos en comparación con los catalizadores de forma convencional, por la posibilidad de tratar grandes caudales de efluentes industriales generando una mínima caída de presión, y teniendo la posibilidad de transferir calor a elevadas velocidades, entre otros. Así, en el

campo de la protección ambiental, los catalizadores estructurados ocupan un lugar destacado en los siguientes procesos:

- Eliminación de contaminantes (HC, CO y NO_x) en gases de escape de automóviles (motores de gasolina). Catalizadores “TWC” (Catalizadores de tres vías).
- Eliminación de óxidos de nitrógeno con amoníaco en grandes calderas e instalaciones industriales. Catalizadores “SCR”.
- Combustión catalítica de hidrocarburos y monóxido de carbono.

La posibilidad de preparar conformados monolíticos ha permitido diseñar los catalizadores con una perspectiva muy amplia, trabajando con materiales tan diferentes como silicatos naturales, alúmina, titanio, sílice, carbón activado e incluso con óxido de cromo procedente de residuos de piel curtida. Todo ello ha llevado a abordar en los últimos años el diseño y fabricación de diferentes tipos de catalizadores monolíticos para su utilización en las diferentes aplicaciones mencionadas. Uno de los factores importantes ha considerar durante el diseño de estas estructuras, ha sido la deposición del catalizador sobre el sustrato metálico, el cual se encuentra directamente relacionado con el pre-tratamiento que se le de al sustrato. Un aporte importante en el desarrollo de la conformación de las fases activas sobre los sustratos metálicos podría atribuírsele al poder del ultrasonido, cuya tecnología contribuiría en el pretratamiento de las superficies metálicas, para la posterior conformación y diseño de las estructuras monolíticas metálicas.

Por las razones antes mencionadas, el objetivo principal de este Trabajo Especial de Grado es el estudio preliminar de la preparación de catalizadores estructurados sobre soportes metálicos asistida por ultrasonido, para ser utilizados en reacciones de Hidrodesulfuración.

OBJETIVOS

General:

Estudio preliminar de la preparación de catalizadores estructurados asistida por ultrasonido, para su aplicación en reacciones de hidrosulfuración.

Específicos:

- Evaluación del efecto erosivo generado por el ultrasonido de alta potencia; en las estructuras metálicas de acero inoxidable y aluminio.
- Evaluación de la deposición de alúmina sobre las estructuras metálicas, previamente sometidas al efecto del ultrasonido de alta potencia.
- Evaluación de la deposición de zeolita sobre las estructuras metálicas, previamente sometidas al efecto del ultrasonido de alta potencia.
- Evaluación de la fijación de las fases activas sobre la estructura.
- Evaluación de los catalizadores estructurados; en las reacciones de hidro-desulfuración de tiofeno, a fin de determinar su operatividad como catalizador.

***CAPÍTULO II:
FUNDAMENTOS TEÓRICOS***

En este capítulo se presenta la revisión bibliográfica que permiten fundamentar el planteamiento de este trabajo especial de grado. En primer lugar se habla de los catalizadores estructurados y algunas aplicaciones importantes que han definido la importancia y uso de este tipo de catalizadores. En segundo lugar se trata el tema del ultrasonido, determinando de esta manera el uso de esta técnica como pretratamiento para la conformación de los catalizadores estructurados, y por último; pero no menos importante, se habla de las reacciones de Hidrodesulfuración :

CATALIZADORES ESTRUCTURADOS

El diseño y desarrollo de catalizadores para llevar a cabo procesos de descontaminación ambiental exige tener en cuenta una serie de factores que les diferencia sensiblemente de los catalizadores utilizados en sistemas de producción. Aunque en ambos casos el sistema catalítico debe poseer una alta actividad, selectividad y vida útil, los catalizadores utilizados en sistemas de depuración deben además, evitar que se alteren, en la medida de lo posible, las condiciones de operación del proceso productivo.

Este principio hace que generalmente los catalizadores de descontaminación operen en condiciones preestablecidas (presión, temperatura, velocidad espacial, entre otros), impuestas por el funcionamiento del sistema productivo. Además, se le suele exigir que la pérdida de carga producida en el conjunto, sea lo menor posible, dado que un posible “taconamiento” de la salida repercutirá sensiblemente en el costo de producción.

Para lograr estos objetivos, se desarrollaron durante los años 60 diferentes tipos de catalizadores que se denominaron de “panal de abejas”

(honeycomb), por su parecido estructural a dichos elementos. Actualmente, a este tipo de catalizadores formados por “estructuras unitarias atravesadas longitudinalmente por canales paralelos” se les da el nombre de “monolitos” (Ver figura N°1)⁽¹⁾.

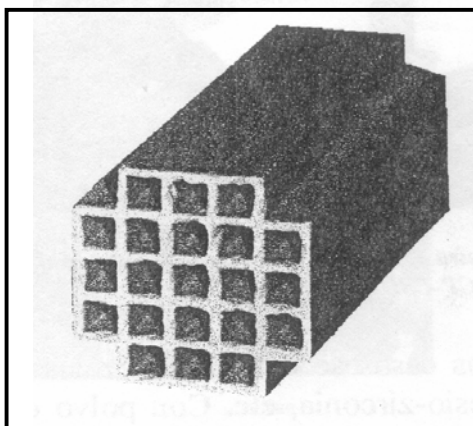


Figura N°1: Catalizador monolítico

Estas nuevas estructuras, presentan bajos valores de pérdida de carga al paso de los gases a tratar, excelentes propiedades mecánicas y reducen las limitaciones generadas por fenómenos de difusión interna. Puede decirse que estas características han generado ventajas en el uso de estos catalizadores en comparación con los catalizadores convencionales.

En la figura N°2 se hace una comparación del valor de pérdida de carga para un catalizador monolítico y un catalizador conformado en esferas de superficie geométrica equivalente.

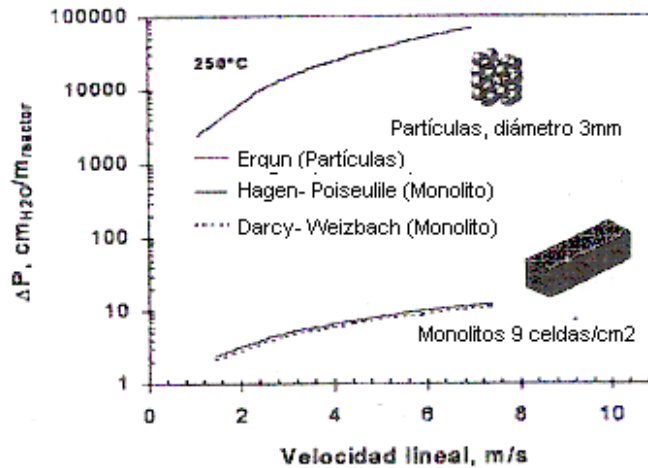


Figura N^o2: Caída de presión de catalizadores convencionales y monolíticos⁽¹⁾

DEFINICIONES

Soportes Estructurados

Los soportes estructurados son estructuras rígidas tridimensionales con grandes poros o canales que aseguran el paso de los fluidos con baja pérdidas de carga y que exponen una gran superficie lateral sobre la que se puede adherir una delgada capa de catalizador. Este catalizador puede ser másico o soportado sobre otro compuesto de propiedades texturales y superficiales adecuadas. El gran tamaño de los poros o canales y el fino espesor de la película catalítica aseguran una mínima pérdida de carga junto con una resistencia difuncional, tanto externa como interna despreciables⁽²⁾.

Los soportes estructurados más utilizados son las denominadas estructuras monolíticas o monolitos formados por canales longitudinales paralelos de pequeña sección separados por finas paredes. Los más populares debido a su amplio uso en el sector del automóvil son los cerámicos (cordierita, principalmente). A pesar de su amplio uso, estos dispositivos tienen limitaciones relacionadas con el espesor mínimo de pared para una correcta extrusión, su fragilidad y la baja conductividad térmica de los materiales cerámicos, que unida al modelo de flujo en canales longitudinales, origina una mala homogeneidad térmica radial⁽²⁾.

Como alternativa para soslayar estas limitaciones, se han propuesto los monolitos metálicos obtenidos por enrollamiento de capas alternadas de placas lisas y rizadas. Los materiales utilizados son aleaciones ferríticas o aluminio.

En la figura N°3 se observa un ejemplo de un monolito metálico.

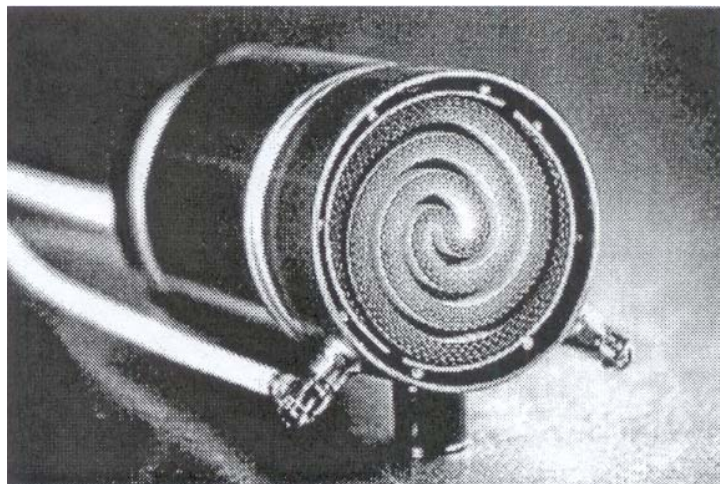


Figura N°3: Monolito Metálico⁽²⁾

Catalizadores Sobre Monolitos Metálicos:

Los dispositivos catalíticos sobre monolitos metálicos están conformados básicamente por dos elementos. En primer lugar se tiene el material estructural o substrato que en este caso estará formado por un metal. De él dependerán aspectos como la forma, resistencia mecánica y térmica. En segundo lugar, se tiene el catalizador propiamente dicho que recubrirá las paredes del monolito y que normalmente está compuesto de una fase activa dispersada sobre un soporte catalítico.

1. Materiales utilizados en la preparación de monolitos:

Para la fabricación de monolitos actualmente se utilizan diversos materiales, que responden a los requerimientos particulares de las diferentes aplicaciones. Los monolitos metálicos están más indicados cuando la resistencia al impacto es importante.

- **Aleaciones Ferríticas⁽²⁾:** Las aleaciones ferríticas se usan en convertidores catalíticos de automóviles debido a las altas temperaturas que deben resistir (cerca de los 1000°C). El problema de la adherencia del soporte catalítico al metal está relacionado con los diferentes coeficientes de dilatación térmica de ambos materiales. El uso de aleaciones que contienen aluminio como la aleación FeCr, al ser tratadas térmicamente producen la migración del aluminio a la superficie donde forma una capa de alúmina fuertemente adherida. Dicha capa actúa como una especie

de imprimación sobre la que se puede pegar la película de soporte catalítico.

- **Aluminio⁽²⁾**: Una alternativa de las aleaciones de FeCr para aplicaciones en las que no son necesarias altas temperaturas, es la utilización de aluminio como sustrato metálico. Su interés se basa en la capacidad que tiene el aluminio de oxidarse superficialmente por anodización, recubriéndose de una capa de alúmina extremadamente adherente.

La forma más frecuente de fabricar los monolitos metálicos es enrollando conjuntamente placas lisas y corrugadas para formar monolitos tipo espiral. Los canales se forman entre las placas lisas y las ondulaciones de la placa corrugada sinusoidalmente.

2. Distribución de fases activas y deposición del catalizador sobre el sustrato metálico:

El catalizador suele estar siempre formado por una especie activa dispersada sobre un soporte catalítico convencional. Las formas de introducir la fase activa sobre el soporte dependen de las limitaciones impuestas por el monolito.

El aspecto más importante en la preparación de catalizadores estructurados no es la introducción de la fase activa, sino la fijación del soporte sobre el metal. En concreto, el punto crítico es la adherencia de la película del soporte catalítico al sustrato metálico. Por tal motivo, la erosión de estas superficies metálicas facilitarían su fijación, y por ende, la constitución del soporte catalítico.

A. Cybulski y J. A. Moulin han clasificado los catalizadores monolíticos en dos grandes grupos⁽¹⁾:

1. Catalizadores 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.

2. Catalizadores 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, bien de tipo cerámico o metálico.

Este último es el más empleado en aplicaciones a fuentes móviles en los que se utilizan monolitos de cordierita o metálicos, que se recubren con un soporte (generalmente alúmina) sobre el cual se dispersan los elementos activos : Pt, Rh o Pd: catalizadores “TWC” ⁽¹⁾.

Según el procedimiento de preparación, pueden distinguirse a su vez dos tipos de catalizadores de tipo “incorporado” ⁽¹⁾:

- **“Másicos”**: En los que las sales precursoras de las fases activas se mezclan con los precursores del soporte en una etapa previa al proceso de compactación, que generalmente se realiza por extrusión.
- **“Impregnados”**: En los que las sales precursoras de la fase activa se depositan por impregnación en la superficie del soporte, el cual ha sido conformado previamente en estructura monolítica y tratado térmicamente.

Otros aspectos importantes que se deben de considerar durante el diseño de los catalizadores estructurados, tiene que ver con la geometría y dimensiones de la sección transversal de las celdas, así como también la geometría y dimensiones externas.

La sección de los canales transversales pueden tener forma circular, hexagonal, rectangular, triangular o sinusoidal, siendo los más comunes los de forma cuadrada en el caso de monolitos cerámicos y sinusoidales en los monolitos metálicos (ver figura N°4).

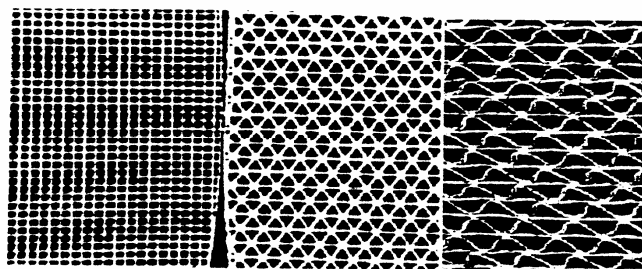


Figura N°4: Monolitos con celdas cuadradas, triangulares y sinusoidales⁽¹⁾

El número de canales (celdas) por unidad de superficie de la sección transversal, generalmente está comprendido entre 1-100 celdas/cm², con espesores de pared que varían entre 0,2-1,4 mm, dependiendo del proceso al que se vallan a aplicar.⁽¹⁾

La forma externa es preferiblemente redonda u ovalada cuando se utilizan individualmente; y cuadrada o hexagonal cuando se empaquetan para formar lechos catalíticos de mayor tamaño para grandes instalaciones. Las

dimensiones externas del monolito suelen estar comprendidas entre 10-150cm de longitud y 3-30 cm de diámetro. Estos monolitos suelen ir agrupados en cestas, las cuales se acoplan hasta completar la sección del reactor catalítico.

Propiedades de los Catalizadores Monolíticos⁽²⁾:

Si se comparan los catalizadores monolíticos en relación con los catalizadores con formas convencionales (cilindros, esferas, anillos, etc), se comprueba que, además de poseer una estructura compacta que facilita su manejo, permite libertad de orientación en el reactor y reduce los problemas de atricción de los catalizadores granulares.

Los catalizadores monolíticos presentan las siguientes propiedades:

- ✓ El paso de los gases a través de los mismos, 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 materia.**
- ✓ Se comportan como sistemas casi **adiabáticos.**

Otro aspecto fundamental del uso de los monolitos es el patrón de flujo que se produce en sus canales. Para mejorar el coeficiente de transferencia a la pared y las conductividades radiales, es deseable aumentar la turbulencia y la interconexión entre los canales. Esto es perfectamente posible en

monolitos metálicos con diferentes soluciones que se muestran en la figura N°5.

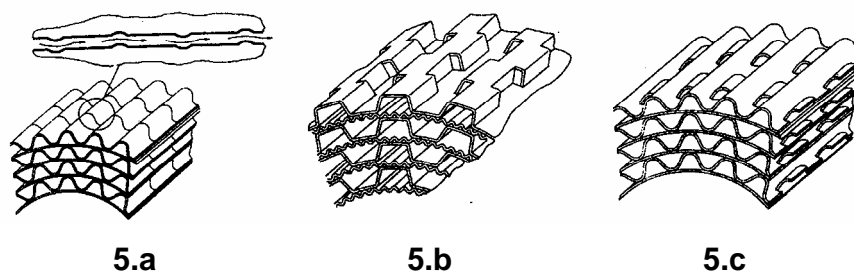


Figura N°5: Varios tipos de estructuras para potenciar la turbulencia y el flujo transversal: 5.a. microestructuras transversales al flujo; 5.b. estructura tipo SM que se desdobra en múltiples caminos; 5.c. estructuras LS en la que se interconectan las placas corrugadas.⁽²⁾

APLICACIONES

Como se nombró anteriormente, los catalizadores estructurados han tenido un amplio uso en la eliminación de contaminantes (HC, CO y NO_x), en la eliminación de óxidos de nitrógeno con amoníaco en grandes calderas e instalaciones industriales, así como también en la combustión catalítica de hidrocarburos y monóxido de carbono.

Además de las aplicaciones expuestas anteriormente, cuya implementación industrial ha sido ampliamente difundida, existen otros procesos en desarrollo, donde los catalizadores monolíticos presentan grandes posibilidades de aplicación, como por ejemplo ⁽¹⁾:

- Eliminación de NO_x en condiciones oxidantes, utilizando un hidrocarburo (esencialmente metano) como reductor.
- Oxidación foto catalítica de Compuestos Orgánicos Volátiles, "VOC".
- Depuración de aguas. Reactores de tres fases.

Un factor importante ha considerar en la conformación de los catalizadores estructurados ha sido la deposición del catalizador sobre la estructura o soporte ha utilizar. Este soporte o estructura generalmente ha requerido de un pre-tratamiento de su superficie para lograr posteriormente el enclavamiento efectivo del catalizador sobre dicha superficie. Hasta ahora se han utilizado tratamientos con ácidos o bases, según ha sido la naturaleza del soporte, en el caso del aluminio se ha empleado la técnica de anodizado, entre otros.

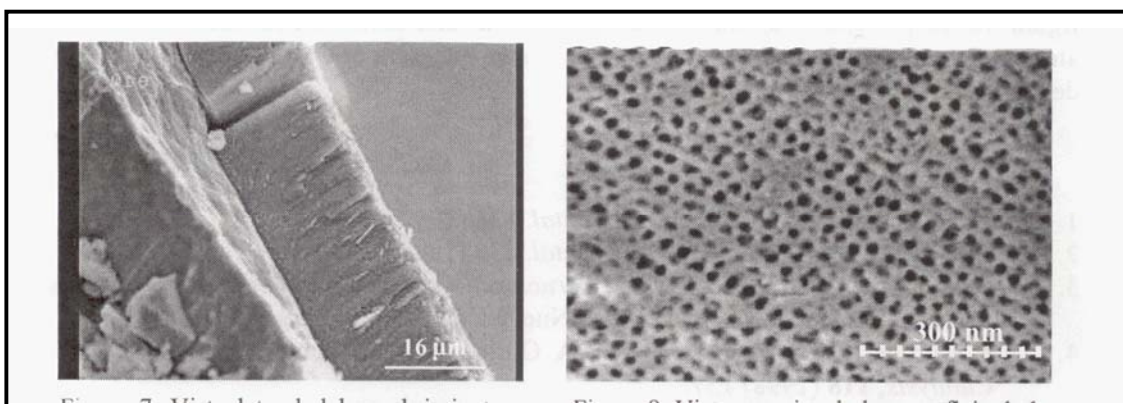
En la eliminación de compuestos orgánicos volátiles se han empleado monolitos de aluminio utilizando un pretratamiento de la superficie por anodización, para la formación de una capa de alúmina sobre la superficie de dicho metal.

La formación de dicha capa por anodizado ha sido ampliamente estudiada como procedimiento de protección de dicho metal para su uso en el sector de la construcción y en el ornamental. Sin embargo, se han realizado recientemente algunos estudios dirigidos a la adaptación del proceso de anodizado para la producción de alúmina adaptada a su uso como soporte catalítico^(3,4) e incluso a la fabricación alúmina / aluminio para la

preparación de monolitos ⁽²⁾. Con ello se logra optimizar la capa de alúmina con porosidad y superficie específica altas.

Como resultado de dichos estudios es posible anodizar planchas de aluminio en condiciones fáciles y reproducibles produciendo capas de alúmina de unos 15 μm de espesor con porosidad muy regular de 20 nm que aportan una superficie específica de unos 3500m² por m² de plancha de aluminio (ver figura N°6)⁽²⁾.

Dichos monolitos pueden fácilmente cargarse con Pt o Pd con lo que se obtienen dispositivos catalíticos extremadamente activos en las reacciones de eliminación de los compuestos orgánicos volátiles en emisiones industriales.



6.a

6.b

Figura N°6: 6.a. Vista lateral de recubrimiento de alúmina producido por anodizado de aluminio. 6.b. Vista superior de la superficie de la capa de alúmina anodizada en la que puede verse la gran regularidad de la superficie⁽²⁾.

En la figura N°7.a se puede observar las curvas de eliminación de tolueno sobre monolitos metálicos cargados con platino y paladio. Se observa que el platino produce un catalizador más activo porque la conversión completa de tolueno se obtiene hacia 210°C, mientras que el monolito con paladio requiere temperaturas de 250°C. Por otro lado, en la figura N°7.b se presentan las curvas de ignición de diferentes COVs sobre el monolito de aluminio anodizado cargado con Pt, observándose que para 350°C se obtiene la eliminación de todos ellos.

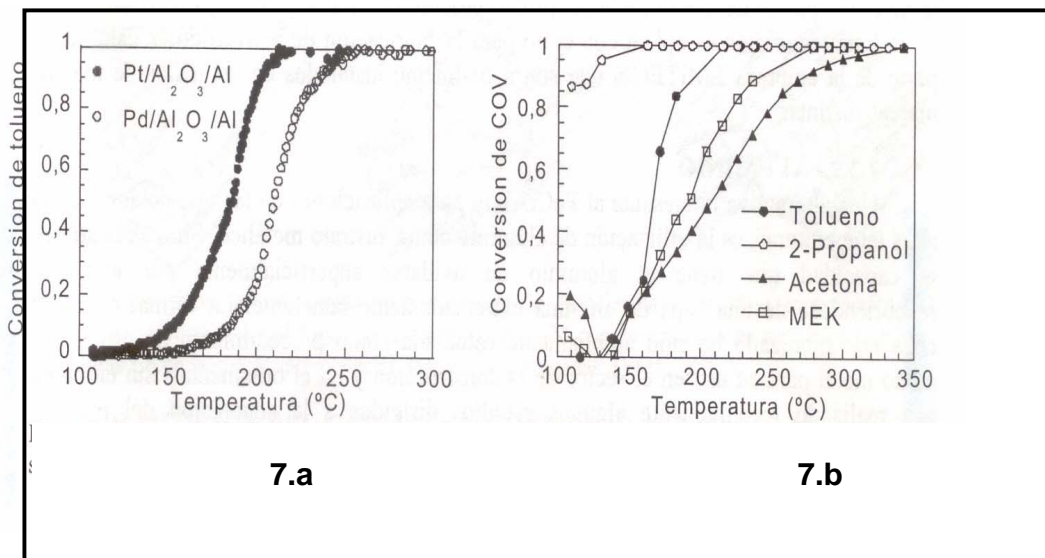


Figura N°7: 7.a. Curvas de ignición de tolueno (225ppm) sobre los monolitos Pt /Al₂O₃ /Al y Pd /Al₂O₃ /Al. 7.b. Curvas de ignición de 225ppm de tolueno, acetona, 2-propanol y metil etil cetona (MEK) sobre el monolito Pt /Al₂O₃ /Al⁽²⁾.

Un estudio realizado por **B Louis, P. Reuse**⁽⁶⁾, se utilizaron mallas de acero inoxidable como soporte estructural de la zeolita tipo HZSM-5, para la

oxidación de benceno con óxido nítrico. En este trabajo se estudió el recubrimiento de la zeolita sobre la estructura de acero inoxidable y el comportamiento de dicho catalizador en la reacción oxidativa anteriormente nombrada.

Las mallas de acero inoxidable se dispusieron en forma de platos superpuestos para conformar la forma externa de la estructura catalítica. Posteriormente, dicha estructura se sometió a un pretratamiento con tolueno por 2 horas y en una solución de ácido clorhídrico al 15% durante 20 minutos. Finalmente, la estructura fue lavada en un baño de agua destilada bajo tratamiento ultrasónico. Este procedimiento fue llevado a cabo con el fin de generar defectos sobre la superficie del metal, los cuales contribuirían con la conformación de centros de cristalización durante la síntesis de la zeolita y su recubrimiento sobre la superficie.

Los resultados muestran que hubo un total recubrimiento de la superficie metálica por la zeolita (ver figura N°8), la estructura catalítica mostró ser activa y selectiva en la formación de fenol vía oxidación parcial del benceno con óxido nítrico. Adicionalmente, al lograr obtener la misma selectividad y conversión en comparación con los catalizadores tradicionales de lecho fijo, estas nuevas estructuras catalíticas presentaron ciertas ventajas como una menor caída de presión a través del lecho catalítico, mayor transferencia de masa y calor, y mayor control y distribución fluido dinámica.

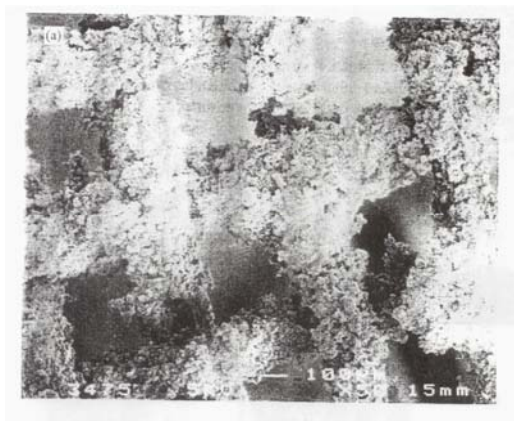


Figura N°8: Recubrimiento de la superficie metálica de acero inoxidable por la zeolita tipo ZSM-5⁽⁶⁾

En un trabajo realizado por **José Daniel Rojas⁽⁷⁾** se estudió la aplicación de los catalizadores estructurados en la reacción de reformación de metano con CO_2 . Se utilizaron mallas de acero inoxidable como estructura, se les realizó un pre-tratamiento para generar un efecto erosivo sobre la superficie con una solución de HCl 3M durante 24 horas, y posteriormente se impregnaron con las Perovskitas LaNiO_3 y $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ru}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$; a través de un proceso de impregnación “washcoating” aplicado al método Sol-Gel de sintetización de perovskita. Luego de este procedimiento se observó un recubrimiento uniforme de las mallas de acero inoxidable con las Perovskitas LaNiO_3 y $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ru}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$. En la figura N°9 se observa la superficie de la malla de acero inoxidable tratada con la solución de HCl y en la figura N°10 se observa dicha estructura recubierta por las perovskitas LaNiO_3 y $\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ru}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$.

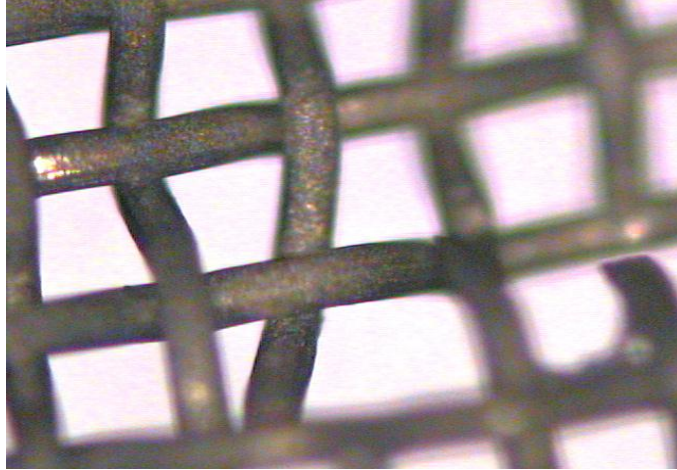


Figura N°9: Malla de acero inoxidable tratada con HCl 3M por 24h.⁽⁷⁾

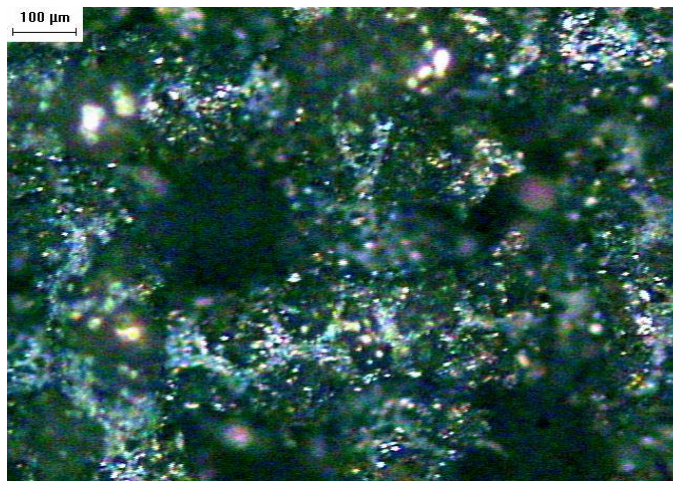


Figura N°10: Malla de acero inoxidable tratada con HCl 3M durante 24h e impregnada con la perovskita LaNiO_3 .⁽⁷⁾

Los resultados de dicho estudio mostraron que los catalizadores estructurados inciden positivamente en el comportamiento de la actividad catalítica de la reacción de reformación de metano con CO₂, separando las funciones físicas de las catalíticas, lo que implica que estas pueden ser optimizadas por separado. El catalizador estructurado soportado con LaNiO₃ reproduce los valores de conversión y selectividad obtenidos por el polvo catalítico de este catalizador.

ULTRASONIDO

DEFINICIONES

Sonido

Los sonidos que percibimos los humanos no son sino ondas particulares que pueden ser captadas por nuestro sistema auditivo. Son ondas de compresión y expansión, que han de propagarse en medios materiales, es decir, a través de sólidos, líquidos o gases, y que han de poseer un rango de frecuencia comprendido entre 20 hertzios y 16 kilohertzios. Un hertzio significa un ciclo de compresión o expansión por cada segundo. Un sonido alcanza la clasificación de ultrasonido si su frecuencia supera los 16 kilohertzios, por lo que resultará, en principio, inaudible aunque su intensidad fuese superior a la de un motor a reacción.

La frecuencia es el número de ondas o ciclos en un segundo. Las bandas de frecuencias que nos permiten situar a los sonidos son⁽⁹⁾:

- **Infrasonidos:** menos de 16 Hz.
- **Audición normal humana:** de 16 Hz a 20 mil Hz.

- **Ultrasonidos:** de 18 kHz a 100 Mhz.
- **Hipersonidos:** más de 100 MHz.

En nuestro mundo, la utilización práctica de los ultrasonidos está bastante generalizada. Ejemplos cotidianos son: soldadores y perforadores ultrasónicos; sonares usados en pesca y navegación; examen de materiales industriales mediante ecopulsos; emulsionado de cosméticos y alimentos; diferentes tipos de ecografías médicas como las usadas en las embarazadas o en exámenes diagnósticos; uso de ultrasonidos para disgregar cálculos renales o biliares; baños de limpieza ultrasónica, como los utilizados en joyería; disruptores celulares en los laboratorios; e incluso pequeños instrumentos domésticos como los ahuyentadores de mosquitos u otros animales; las alarmas antirrobo o los emisores de señales.

Cavitación

Los efectos del ultrasonido en las transformaciones físicas y químicas de un material sólido o sustancia, no son el resultado de una relación directa del campo del sonido con las especies involucradas a nivel molecular. La razón por la cual el ultrasonido es capaz de producir transformaciones en la materia expuesta; es a través del fenómeno de la cavitación, la cual se induce en el seno de un medio líquido por contacto directo con las ondas producidas por el ultrasonido.

El fenómeno de la cavitación fue observado por primera vez hace unos cien años cuando comenzaron a desarrollarse los primeros buques torpederos potentes. Sir John Isaac Thornycroft, arquitecto naval, constructor de esos primeros torpederos, para la Royal Navy observó un hecho interesante. Debido al giro a gran velocidad de los propulsores de los torpedos se

formaban unas grandes burbujas o cavidades, cuyo colapso posterior venía acompañado de enormes turbulencias, calor y presión, que eran transmitidos a la superficie de los propulsores de los torpedos ocasionando su rápida erosión ⁽¹⁰⁾.

Una fuente de ultrasonidos, usualmente, consiste en un extremo piezoeléctrico que se mueve a gran velocidad usando energía eléctrica para ello. En 1927 se descubrió que las fuentes de ultrasonidos, con suficiente intensidad, aplicadas a los líquidos producía también el fenómeno de la cavitación. Pero la consecuencia química de ello, la **Sonoquímica**, tan solo se inició hace unos diez años, cuando se pudo disponer en los laboratorios de generadores de ultrasonidos eficientes de alta intensidad. Los ultrasonidos poseen unas longitudes de onda comprendidas entre los 10 centímetros y la centésima del milímetro. Ello significa que su tamaño es muy superior al de las moléculas, por lo que sus efectos no pueden ejercitarse a través de una interacción física directa entre las ondas y las moléculas que son alcanzadas por ellas.

La aplicación de **ultrasonido de alta frecuencia ó densidad** es un campo que en muchos aspectos no ha sido considerado, debido probablemente a los problemas técnicos relacionados a los mecanismos involucrados y a la generación eficaz de ultrasonido de alta densidad, sin embargo, la utilización del poder ultrasónico se esta desarrollando a gran velocidad en áreas como la emulsificación, homogeneización, desaglomeración, aceleración de reacciones químicas, rotura de moléculas complejas, cristalización, filtración, desgasificación, cribado, limpieza, separación, pulido, soldaduras, recubrimientos, mediciones, entre otros. Incluso, los efectos de los **ultrasonidos de alta intensidad**, fundamentalmente sobre

medios líquidos, productores del fenómeno conocido como cavitación, han generado interesantes consecuencias dentro de la Química (Sonoquímica)⁽⁹⁾.

Efectos producidos en el medio líquido expuesto al ultrasonido:

El ultrasonido es transmitido vía ondas, las cuales alternativamente comprimen y dilatan el espacio molecular del medio líquido expuesto (agua, hidrocarburos, alcoholes etc.). Esto origina que la distancia entre las moléculas del líquido varíe, dependiendo de las oscilaciones de las moléculas respecto de su posición inicial.

Producto de esto, la distancia entre las moléculas excede la distancia molecular crítica, las moléculas se separan y se crea un vacío, promoviendo la formación de burbujas dentro del cuerpo líquido. De esta manera se genera el fenómeno de la cavitación ⁽¹¹⁾ (Ver figura 11). Las cavidades así formadas absorben la energía procedente de las ondas ultrasónicas y crecen más o menos rápidamente, según cuales sean diversos parámetros y circunstancias conocidos, hasta llegar a un límite. En ese momento se comprime rápidamente la cavidad gaseosa, se colapsa, se produce su implosión, lo que genera una gran cantidad de calor, que puede alcanzar los 5.000 °C, junto a una gran presión, que puede llegar a las 1000 atmósferas, en un proceso de duración casi instantánea ⁽¹¹⁾. Todo ello es, pues, un mecanismo que sirve para concentrar, en forma de energía química útil, la energía difusa que portaba la onda ultrasónica.

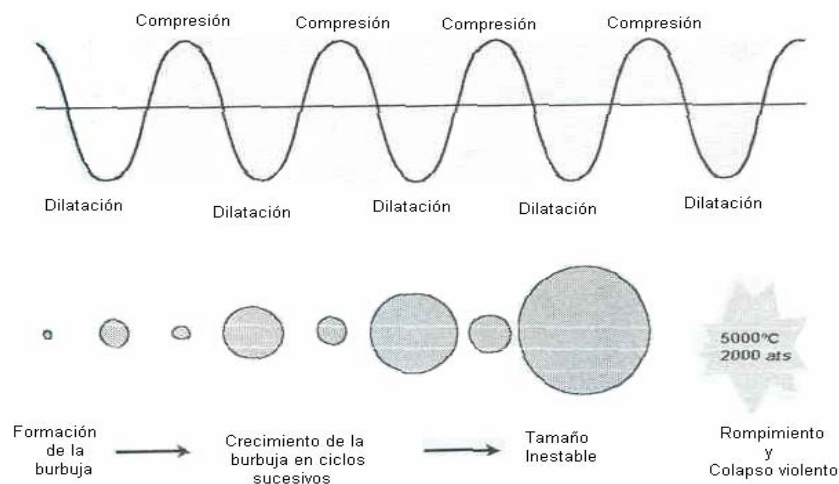


Figura Nº11: Desarrollo y colapso de las burbujas de cavitación⁽¹¹⁾

Usos de la energía producida por la “cavitación” en el campo de la química (sonoquímica) ⁽¹¹⁾:

Se han realizado numerosas investigaciones usando diversas clases de sistemas: líquidos con sólidos en suspensión, mezclas líquidas homogéneas, polímeros en disolución y mezclas heterogéneas, sobre sistemas catalíticos homogéneos y heterogéneos, entre otros. El abanico de posibilidades que se está abriendo es muy amplio, incluyendo el posible uso industrial próximo de algunas de ellas. Por citar algunas de las más prometedoras, en sistemas líquidos que contienen partículas metálicas en suspensión, se puede conseguir que estas partículas impacten entre sí a

velocidades y temperaturas tales que es posible su fusión selectiva. Ello se traduce en modificaciones notables en la textura superficial y en la reactividad.

La acción de los ultrasonidos sobre ciertas mezclas de hidrocarburos ha conducido a resultados semejantes a los que se obtienen mediante los complejos sistemas de pirólisis a alta temperatura, que constituyen el fundamento de la compleja industria petroquímica actual. Diversas moléculas de polímeros han sido fragmentadas y modificadas. De gran interés farmacológico y médico, para la dispensación de medicamentos, se considera la obtención de pequeñas microesferas proteináceas que pueden contener en su interior diversas sustancias, incluso líquidos insolubles en agua. Otras consecuencias se refieren a la relativamente fácil realización de reacciones orgánicas complejas y organometálicas. La obtención, en medios heterogéneos, de polvos metálicos amorfos tendrá implicaciones tecnológicas ya que, por ejemplo, el polvo amorfo de hierro ha resultado ser un excelente catalizador para la síntesis de combustibles líquidos a partir de monóxido de carbono y de hidrógeno procedentes del tratamiento del carbón.

En resumen, los ultrasonidos ya se utilizan normalmente en el procesado industrial de líquidos, así como en la emulsificación, desgasificado y dispersión de sólidos. También en el procesado de sólidos: cortes, fusión y limpieza. La que ahora se abre es una nueva faceta, la de la **Sonoquímica**, en la que cabe esperar que las ondas de los ultrasonidos hagan posibles transformaciones y modificaciones químicas difíciles de conseguir hasta ahora, el modelado de la reactividad de diversas superficies, la consecución de catalizadores más eficaces, entre otros.

Con esto, puede decirse entonces que la “**Sonoquímica**” es un término que no solo ha sido usado para describir los efectos del sonido en el estudio de las reacciones químicas, sino también en otros procesos en los cuales indirectamente se generan transformaciones físicas y químicas; producto del uso del ultrasonido.

El ultrasonido es una forma de energía mecánica, y su aplicación, bajo las circunstancias apropiadas, puede ocasionar cambios físicos permanentes. Debido a que la energía es un producto de la intensidad y del tiempo, para una determinada intensidad del ultrasonido, el período de exposición ultrasónica determina la energía total suministrada al material tratado, el cual estará asociado a los resultados deseados.

Reacciones Heterogéneas de una Fase Líquida y una Sólida⁽¹¹⁾

Existen dos tipos de reacciones en las que se involucran interfases sólido líquido. Una en la cual el sólido es un agente y es consumido durante la reacción, y otra en la cual el sólido (usualmente un metal) funciona como un catalizador.

Cuando se involucra una fase sólida (reacciones heterogéneas), en el cuerpo líquido seguirá ocurriendo el fenómeno de la cavitación descrito anteriormente, pero en este caso habrá una diferencia cuando colapsen las burbujas en/o cerca de la interfase sólido/ líquido y esto dependerá de la fase sólida involucrada.

Cuando la cavitación se da cerca de cualquier superficie sólida, el colapso de las burbujas no es simétrico. La superficie sólida impide el movimiento del líquido, por lo que el mayor flujo de líquido pasa a través de las burbujas colapsándolas y generando una implosión sobre sí mismas. De esta forma, se generan unas especies de “bombas de líquido” que chocan

con la superficie a velocidades que exceden los 100 m/s. Los efectos mecánicos que se producen generan presiones elevadas sobre la superficie sólida que producen al final de todo, cambios físicos y químicos sobre la superficie inmersa en el líquido (Ver figura N°12)

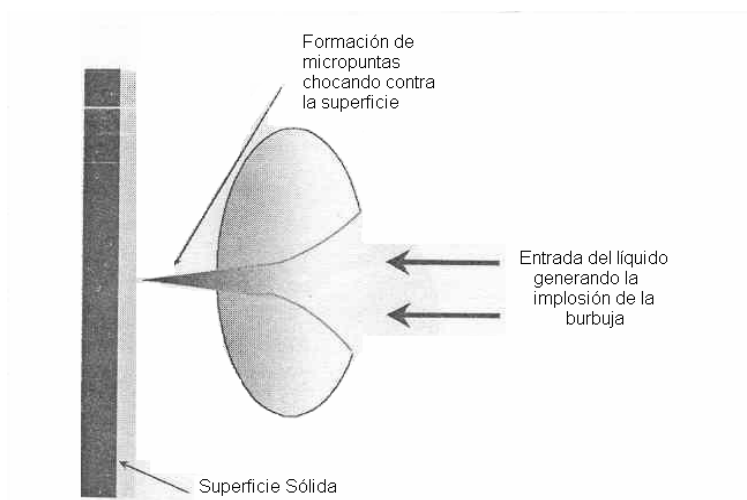


Figura N°12: Colapso de las burbujas (Cavitación) cerca de una superficie sólida⁽¹¹⁾

Se han examinado superficies metálicas expuestas a los efectos del ultrasonido, y éstas han revelado la presencia de pequeños huecos o hendiduras. Estas hendiduras han servido posteriormente para incrementar el área efectiva de contacto entre reactantes, o para depositar en las mismas otras sustancias utilizadas como catalizadores⁽¹¹⁾.

En efecto, la corrosión metálica y las pérdidas de material, debido a los efectos termo-mecánicos en la interfase sólido-líquido, produce una

heterogeneidad en la superficie, removiendo capas de óxido, y por ende promoviendo reacciones electroquímicas.

Parámetros que afectan la Sonoquímica ⁽¹¹⁾

Es conocido que parámetros externos tienen una gran influencia en el proceso de la cavitación de las burbujas, y ya que la cavitación es necesaria para inducir la sonoquímica, es importante que estos factores sean conocidos. De esta manera será mucho más sencillo organizar las condiciones experimentales para los cuales los efectos de la sonoquímica se maximicen.

Entre los parámetros que influyen en los efectos de la sonoquímica tenemos:

- **Frecuencia:** Cuando la frecuencia ultrasónica se incrementa, los ciclos de dilatación se hacen extremadamente cortos. La producción del fenómeno de la cavitación en el líquido requiere un tiempo finito para permitir que las moléculas se separen, entonces si los ciclos de dilatación se acercan y comienzan a hacerse más cortos que este tiempo, comienza a dificultarse la cavitación. Por esto, se requiere aumentar la amplitud de la onda al aumentar la frecuencia.
- **Viscosidad del Solvente:** La formación y colapso de vacíos producen fuerzas cortantes en la masa de líquido. Ya que la viscosidad es una medida de resistencia, hay más dificultad para producir la cavitación en líquidos viscosos.

- **Tensión Superficial del Solvente:** La cavitación requiere la generación de una interfase líquido-gas. De esta manera, se podría esperar que empleando un solvente de baja tensión superficial, la cavitación se generaría en un tiempo más corto. Esta no es una relación tan directa, pero ciertamente donde hay soluciones acuosas involucradas, la adición de un surfactante facilita la cavitación.
- **Presión de Vapor del Solvente:** Durante la fase de expansión de la generación de las burbujas, el vapor que viene en el líquido penetra en la interfase. Esto produce una pequeña presión dentro de la burbuja, reduciendo la presión diferencial entre los espacios huecos y la masa o cuerpo de líquido. Es dificultoso inducir la cavitación en un solvente de baja presión de vapor, ya que menos vapor entrará a la burbuja. Un solvente más volátil soportará la cavitación a bajas energías acústicas y producirá más vapor para que penetre en la interfase.
- **Presión externa:** Elevando la presión externa el colapso cavitacional tendrá una mayor intensidad, y consecuentemente una intensificación o aumento del efecto sonoquímico.
- **Temperatura:** Es conocido que la velocidad de reacción depende fuertemente de la temperatura, y es un valor óptimo claramente definido. Un incremento en la temperatura aumentará la presión de vapor del medio, y de esta manera se conducirá a un fácil proceso de cavitación, pero menos colapso violento. Esto estará acompañado de la disminución de la viscosidad y la tensión superficial. En cualquier sentido, a altas temperaturas, acercándose al punto de ebullición del solvente, un gran número de burbujas de

cavitación serán generadas concurrentemente. Esto actuará como una barrera en la transmisión del sonido y disminuye la energía efectiva ultrasónica proveniente de la fuente.

- **Atenuación del sonido:** La intensidad del sonido es atenuado tanto como este progresa a través del medio. Parte de esta energía es disipada en forma de calor. La atenuación es inversamente proporcional a la frecuencia. Esto se puede mostrar usando el ejemplo de la atenuación del sonido a través del agua pura. Un sonido de 118 kHz es reducido a la mitad de su intensidad original, después de pasar a través de 1Km de agua. A 20 kHz la distancia requerida para obtener la misma reducción en intensidad es mucho mayor de 30 Km.

Equipos de Ultrasonido ⁽¹⁰⁾.

Los equipos de ultrasonido producen un haz ultrasónico, las estructuras que son atravesadas por estas ondas oponen resistencia al paso del sonido (impedancia sónica), de manera parecida al comportamiento de la luz ante un espejo. Los equipos ultrasónicos están conformados por:

- **Generador:** Esta es la fuente de frecuencia alterna (normalmente 20kHz) que alimenta al transductor.
- **Transductor** (transductor o cabezal) - Es el sitio donde se encuentran los cristales que se mueven para emitir las ondas ultrasónicas. Estos transductores también reciben los ecos, para transformarlos en energía eléctrica.
- **Receptor** - Capta las señales eléctricas y las envía al amplificador.

- **Amplificador** - Amplifica las ondas eléctricas.

Una variedad de equipos han sido usados para la irradiación ultrasónica de soluciones. Existen tres diseños generales de uso común en el laboratorio: el ultrasonido tipo “Baño de Limpieza”, el sonicador “Cup- Horn”, y la inmersión directa del ultrasonido tipo “Horn”. En cualquier caso, la fuente original del ultrasonido es el material piezoeléctrico, usualmente compuesto por titanio, y ocasionalmente de cuarzo, el cual está sometido a un alto voltaje alternado consecuentemente con una frecuencia ultrasónica (entre los 15kHz a 10kHz). La fuente piezoeléctrica se expande y se contrae en ese campo eléctrico y es unido a la pared del “Baño de limpieza” o al amplificador del ultrasonido tipo “Horn” para producir el efecto ultrasónico en el medio líquido expuesto.

El ultrasonido tipo “Baño de Limpieza” es el equipo más utilizado en el laboratorio y ha sido usado en una gran variedad de estudios sonoquímicos heterogéneos (líquido- sólido). Pero existen desventajas en su uso. No hay forma de control de la intensidad acústica, el cual varía de baño a baño e incluso por el tiempo de exposición del ultrasonido. Adicionalmente, su frecuencia acústica no es bien controlada y difiere de una experiencia a otra, por lo que la reproducibilidad de los resultados se verán afectados.

El ultrasonido tipo “Horn” se asemeja físicamente a un taladro, en cuyo extremo inferior de la parte alargada (Horn) tiene una punta de Titanio, a través del cual se inducen las ondas ultrasónicas en el medio acuoso. Como otras características, este equipo tiene una gran intensidad acústica, mejor control de la frecuencia y es potencialmente mucho mejor que el ultrasonido tipo “Baño de limpieza”. Es bastante sensible al nivel de líquido presente, así como también a la configuración del recipiente de reacción.

Adicionalmente, el recipiente de reacción deberá tener no menos de 5 centímetros de diámetro debido al diámetro de la punta de dicho equipo.

La mayor fuente de intensidad del ultrasonido generalmente usada en laboratorios químicos es la inmersión directa del "Horn Ultrasónico", el cual ha sido adaptado para trabajar en atmósferas inertes, o para presiones moderadas (<10atm). Una variedad de tamaños de los equipos, así como también de los Horn de titanio están disponibles, incluso para muestras pequeñas. La intensidad acústica es variable fácilmente y reproducible, así como también bien controlada. Debido a que los niveles de la potencia de estos equipos son bastante elevados, se requiere un baño de enfriamiento de la solución de la reacción para tener un control de la temperatura, el enfriamiento del piezoeléctrico algunas veces es necesario, dependiendo de las condiciones de trabajo. Una gran desventaja es la erosión de la punta de titanio, esto realmente es un proceso lento sin consecuencias químicas, debido a la alta dureza y la baja reactividad del metal Titanio. Este equipo es utilizado en sonoquímica homogénea y heterogénea.

Es por ello que se quiere utilizar este principio en la preparación de sustratos metálicos para ser utilizados posteriormente como dispositivos catalíticos.

APLICACIONES

Los efectos del ultrasonido han sido objeto de estudio durante muchos años y se ha reconocido que este tiene un gran potencial en una gran variedad de procesos en el campo de la química (sonoquímica) e industrias afines. Estudios realizados han promovido el efecto del ultrasonido en la síntesis de reacciones químicas e incluso se ha introducido el poder del mismo en el medio reactivo directamente. Entre otras aplicaciones se tiene

el efecto erosivo producido en la superficie de los materiales; producto de la actividad cavitacional del medio acuoso y su impacto con dicho material.

Por esta razón, y ampliando un poco más el universo de aplicaciones de esta tecnología, se quiere conocer el efecto producido sobre estructuras metálicas, las cuales han sido objeto de estudio en la conformación de soportes estructurados; para su posterior uso como catalizadores en reacciones de interés.

P. Diodati y G. Ginnini⁽¹²⁾ realizaron un estudio de corrosión, atando algunos platos metálicos de aluminio directamente a la punta del ultrasonido de alta potencia (tipo Horn)⁽¹²⁾. De esta manera, los platos metálicos inmersos en el líquido estaban expuestos al mayor efecto erosivo.

Después de 1 minuto de actividad cavitacional, se observó que en el líquido habían algunas partículas del material erosionado de cerca 10-30 micrones, luego siguió un período estable de la erosión, caracterizada por la erosión de partículas más pequeñas de dimensiones (cerca de 2-4 micrones); y finalmente se observó una atenuación de la actividad cavitacional, cuando las burbujas en la superficie de la muestra desaparecieron. Pasado 10 minutos de actividad cavitacional, el material erosionado de una muestra de 0,4920g fue 0,0526g. Todas las muestras sometidas a cavitación mostraron un deterioro en su superficie de una altura de 0,3-0,6 mm y prostrusiones (hendiduras o huecos) de 0,03 a 0,08 mm.

En la Figura N°13 se observa el deterioro de la superficie luego de ser sometida al efecto del ultrasonido de alta potencia.

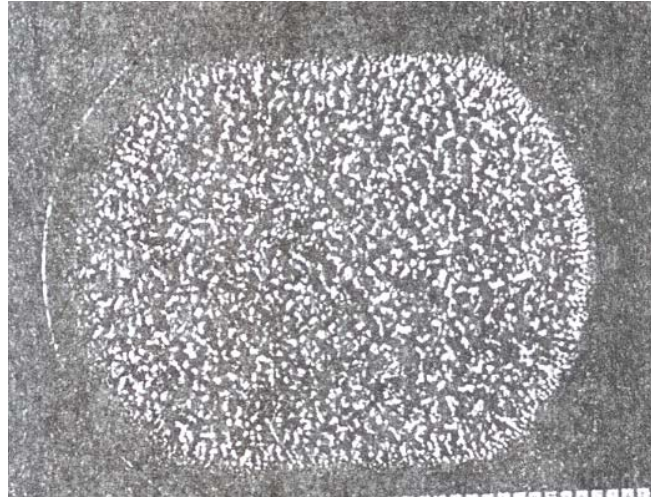


Figura N°13: Superficie sometida al ultrasonido de alta potencia⁽¹²⁾

Adicionalmente, se observó una fuerte corrosión en la parte central de la superficie del plato pegada a la punta del ultrasonido, mientras que en el borde circular y externo no hubo corrosión. De acuerdo a esto se pudo distinguir tres zonas del área de la superficie devastada ⁽¹¹⁾ (Ver figuras N°13 y 14):

- Sc, la zona central, donde la mayor corrosión y las mayores puntas y prostrusiones están presentes.
- St, una pequeña zona de transición, una reducción del efecto corrosivo; y
- Sbe, la superficie sujeta a los efectos de borde, los ámulos cerca del borde, que no muestran ningún deterioro.

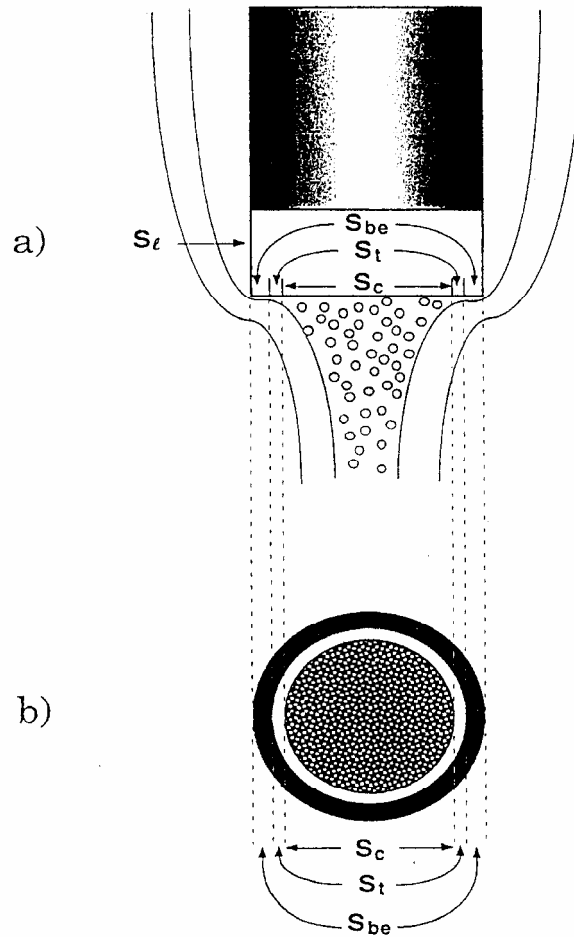


Figura N°14: a) Ultrasonido de alta potencia. b) Caracterización de una superficie sometida al ultrasonido de alta potencia.⁽¹²⁾

HIDROTRATAMIENTO CATALÍTICO

El proceso de refinación involucra el hidrotratamiento (HDT) catalítico, el cual se define como el contacto de una fracción del crudo con el hidrógeno, en presencia de un catalizador y bajo condiciones de operación adecuadas (alta presión entre 50 - 200 bar y temperaturas entre 300 y 700 K), con el fin de prepararla para una conversión posterior y mejorar su calidad⁽¹³⁾.

En el HDT tienen lugar principalmente reacciones de hidrogenación de compuestos insaturados y reacciones de hidrogenólisis de los enlaces carbono- heteroátomos (azufre, metales o metaloides, nitrógeno y oxígeno). El conjunto de reacciones complejas que designa el HDT comprende los procesos de hidrodeshidrosulfurización (HDS), hidrodeshidrometalización (HDM), hidrodeshidronitrogenación (HDN), hidrodeshidroxigenación (HDO), hidrodeshidrosaromatización (HDA), hidrogenación de compuestos olefínicos (HID) y reacciones de ruptura catalítica o hidrocraqueo (HCK).

Los tipos de compuestos organosulfurados presentes en el petróleo son los mercaptanos (RSH), sulfuros (RSR), disulfuros (RSSR), varios tiofenos y derivados de tiofenos predominantes en las fracciones pesadas.

La dificultad de las reacciones que comprende el HDT está relacionada con el carácter refractario de las moléculas presentes. Moléculas complejas son más refractarias y por lo tanto menos reactivas. La reactividad decrece con el incremento del tamaño molecular y varía dependiendo de si R es un alifático o un grupo aromático.

Durante el proceso de destilación del crudo se producen reacciones entre el azufre libre presente y los hidrocarburos, formándose sulfuro de

hidrógeno y otros compuestos sulfurados. En general, los estudios han determinado que los tiofenos (benzo y dibenzotiofeno); los que se encuentran con mayor proporción, se tomen como moléculas modelo en los estudios básicos sobre la termodinámica y cinética de HDS.

En la figura N°15 se muestra la reacción de desulfuración del dibenzotiofeno.

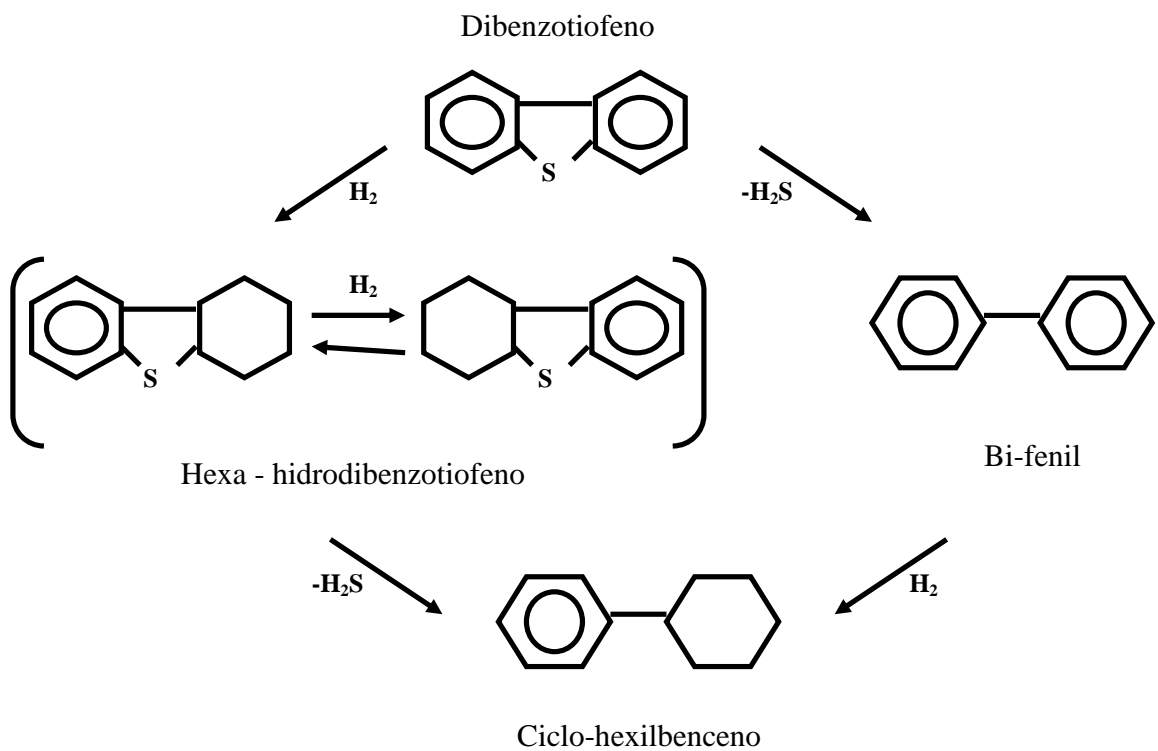


Figura N°15: Hidrodeshulfuración del Dibenzotiofeno

El consumo de hidrógeno constituye un factor muy importante en los esquemas de refinación. Los catalizadores y los procesos correspondientes deben ser capaces de hacer selectivamente la HID ó la hidrogenólisis, ó una proporción bien definida de cada una que dependerá de los requerimientos y del tipo de carga. La selectividad de un catalizador puede ser tanto o más importante en algunos casos que su actividad. Tanto el tipo de catalizador como la naturaleza de la alimentación ó las condiciones del proceso, influyen en la forma y en la cuantía de la alteración de la actividad y selectividad del catalizador. La relación de la presión parcial de H₂S y presión parcial de H₂ en el medio reaccionante influye sobre la relación de las velocidades de hidrogenación y de hidrodesulfuración (hidrogenólisis)⁽¹⁴⁾.

Catalizadores empleados en HDS

Los primeros catalizadores empleados para HDS fueron monometálicos, como es el caso del catalizador de molibdeno soportado. Posteriormente, el sistema catalítico que se ha utilizado en mayor proporción en los procesos de HDS, está compuesto por un elemento del grupo VIII y un elemento del grupo VI de la tabla periódica dispersos sobre un soporte de alta superficie específica. Tradicionalmente se han empleado catalizadores convencionales Co(Ni)-Mo(W)/Al₂O₃ con el fin de acondicionar alimentaciones ligeras para su empleo como combustibles o para producir intermedios de reacción desprovistos de azufre. La forma activa de estos catalizadores es aquella en la que los metales se encuentran como sulfuros, constituyendo, la reducción-sulfuración de las formas oxidadas su procedimiento de activación ⁽¹³⁾. La asociación de los sulfuros en los catalizadores de HDS aumenta la actividad catalítica con respecto a la

suma de las actividades de los sulfuros individuales ⁽¹⁵⁾, este efecto se denomina sinergia catalítica. Para explicar el fenómeno de sinergia es necesario conocer los cambios que una fase activa adicional induce en la estructura de la superficie de otra fase activa, y la influencia mutua de los sulfuros sobre la coordinación de los metales en la superficie, entre otros aspectos.

Generalmente el procedimiento de activación ó sulfuración de las especies activas, se ha realizado poniendo en contacto una mezcla de Sulfuro de Hidrógeno e Hidrógeno puro con la fase activa ya soportada. Incluso, se ha determinado también que este procedimiento de activación de la molécula puede ser realizado utilizando compuestos sulfurados tales como dimetilsulfuro, disulfuro de carbono, al ponerlo en contacto con hidrógeno, se forma el disulfuro de Hidrógeno como producto.

Mecanismo para el Proceso de la Hidrodesulfuración del Tiofeno⁽¹⁶⁾

La reacción HDS de tiofeno procede por una serie de pasos intermedios, siendo los productos finales butano y sulfuro de hidrógeno. Sin embargo, existen diversos criterios acerca del mecanismo de esta reacción. Se pueden generar distintos productos dependiendo de cómo se haya llevado a cabo la reacción, los que se producen en mayor cantidad son: 1-buteno, 2- butano y n-butano, y en menor proporción se producen: iso-buteno, iso-butano, metano, etano, etileno, propano y propileno, los cuales se forman en pequeñas cantidades.

Factores que influyen en la actividad de los catalizadores de Hidrotratamiento

Los factores más importantes para la determinación del estado final del catalizador son los siguientes:

➤ **El Soporte:**

En los catalizadores de hidrotratamiento generalmente se utilizan como soporte alúmina y sílice-alúmina, cuya función principal es estabilizar y aumentar el grado de dispersión de la fase activa. Es importante resaltar que la interacción entre las especies activas y el soporte juegan un papel importante en el catalizador ⁽¹⁵⁾.

➤ **Métodos de preparación:**

Existe una diversidad de maneras de preparación de catalizadores: amasado o extrusión de una mezcla caliente, adsorción de soluciones, precipitación e impregnación. En los laboratorios el método más empleado es el de impregnación húmeda. Para catalizadores bimetálicos de Co-Mo, la mayor actividad se obtiene por impregnación secuencial de las soluciones de heptamolibdato de amonio y de nitrato de cobalto ⁽¹³⁾. Así mismo, las características esenciales de un catalizador, es decir, distribución de las fases activas, dispersión e interacción, pueden ser ajustadas al controlar la etapa de impregnación.

➤ **Efecto de la calcinación:**

La finalidad de calcinar es oxidar las especies presentes en el catalizador. En el proceso de calcinación algunas variables de importancia son: el tiempo, la velocidad y la temperatura final del proceso.

➤ **Activación:**

Los óxidos metálicos formados después de la calcinación son los precursores del catalizador activo. El catalizador real está compuesto por los sulfuros de metales producidos durante la activación. La activación consiste en reducir y sulfurar las especies oxidadas, obteniéndose la mayor área activa posible (alta dispersión). La etapa de activación es crucial ya que esta determina la eficiencia de los catalizadores de hidrotratamiento. La actividad y selectividad pueden ser fuertemente afectadas por las condiciones de sulfuración. Además, este pretratamiento puede aumentar o disminuir la vida del catalizador. Cuando se va a activar un catalizador hay varios parámetros que deben tomarse en cuenta, a saber⁽¹⁷⁾:

1. **Secado del catalizador:** La presencia de agua durante la activación inhibe la formación de las fases activas y además puede ocasionar daños graves a la textura del catalizador.
2. **Velocidad de calentamiento:** Después del secado, luego de iniciar el paso de la mezcla sulfurante-reductora, la temperatura se debe aumentar lo más lentamente posible, hasta la temperatura final de activación (de 1 a 10 °C/min en un reactor de laboratorio). El contacto del catalizador con hidrógeno a temperatura mayor de 300°C puede formar MoO₂ y cobalto metálico cuya sulfuración es muy lenta y por consiguiente provocaría una pérdida permanente de la actividad catalítica.
3. **Cantidad de Azufre sobre el Catalizador:** No hay un tiempo mínimo necesario que asegure una completa sulfuración del catalizador. Sin embargo, se conoce que la cantidad de azufre en el

catalizador depende fuertemente de la relación H_2S/H_2 y de la temperatura. Algunos autores^(16,17) han propuesto que se debe utilizar una relación H_2S/H_2 mayor que la cantidad teórica necesaria para convertir todos los óxidos en especies sulfuradas.

4. **Efecto de la Temperatura de Activación:** existe un gran número de investigaciones dedicadas al estudio de la influencia de la temperatura de activación^(13,14,16) éste es un parámetro de mucha importancia ya que influye en el grado de sulfuración, la dispersión y la actividad del catalizador.

En la práctica se emplean varias técnicas de sulfuración que están condicionadas por la naturaleza de la alimentación, así como el tipo de catalizador.

Pazos¹⁸, reporta la descomposición de tiofeno en presencia de hidrógeno, a presión atmosférica y altas temperaturas, sobre varios catalizadores previamente sintetizados. El mecanismo de reacción propuesto, determina que el paso limitante de la velocidad es la adsorción del hidrógeno, el cual se propone:

1. Adsorción bipuntual del tiofeno sobre dos átomos de Mo adyacentes (I).
2. Adición, a la molécula de tiofeno, de un átomo de hidrógeno adsorbido sobre a otro átomo de Mo adyacente (n).
3. Vinculación del átomo de azufre a uno de Mo y ruptura de los enlaces C-S (III).
4. Hidrogenación del resto alquílico adsorbido a buteno o butano y de azufre a sulfuro de hidrógeno (IV).

5. Evita el riesgo del manejo y uso de agentes sulfurantes (tóxicos e inflamables).
6. Evita la obtención de productos fuera de especificación durante la etapa de supuración.

En la literatura han sido sugeridos dos mecanismos de reacción alternativos para la formación del butano de la HDS de tiofeno como se describe en la figura N°16

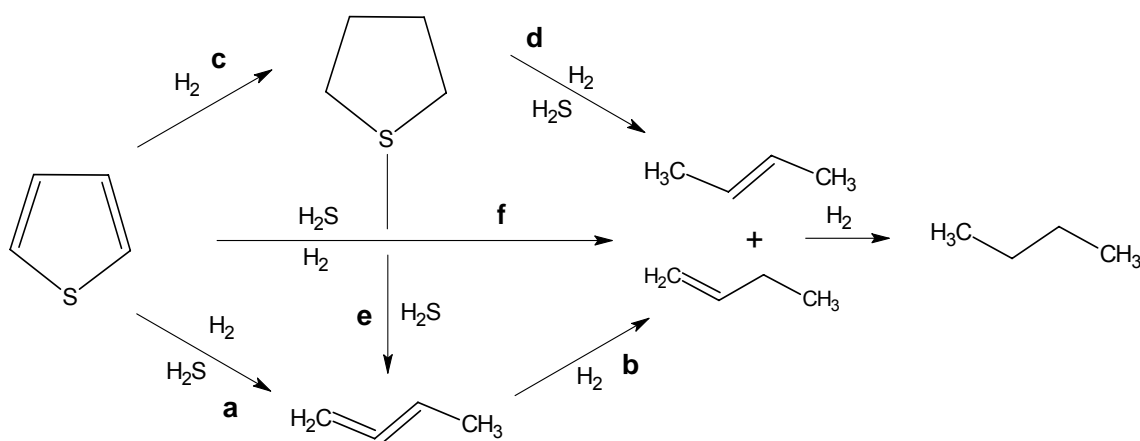


Figura N°16: Mecanismo Propuesto para la Hidrodesulfuración del Tiofeno en un catalizador de Co-Mo/Al₂O₃⁽¹⁶⁾

La ruta (a,b) propone que el paso inicial de la reacción es la ruptura del enlace C-S y está sustentada en la presencia del butadieno y la ausencia del tetrahidrotiofeno en los productos de reacción obtenidos en estudios realizados a presión atmosférica.

Varios autores han propuesto que esta es la principal ruta para la reacción. Un tratamiento simplificado de orbital molecular para el tiofeno adsorbido sobre una molécula hipotética de Mo_xS_x ha sugerido que ocurre con alta probabilidad un paso que involucra la hidrogenación parcial previo a la ruptura del enlace C-S (ruta (c,d)).

También se ha sugerido una vía directa para la hidrodeshidrosulfuración del tiofeno directamente a butano a través de un mecanismo concertado de hidrogenación y ruptura simultánea del enlace C-S sobre la base de la ausencia de tetrahidrotiofeno en la fase gaseosa, vía f en la figura N°16.

Aspectos a considerar en la conformación de catalizadores más activos y selectivos.

Dentro de las posibilidades consideradas para lograr obtener catalizadores más activos y selectivos a las reacciones de HDT, las principales consideraciones están enfocadas hacia:

Modificación de la fase activa con aditivos. Numerosos modificadores han sido estudiados y se le ha dado una atención especial a la influencia del fósforo en catalizadores NiMo. La línea de investigación con modificadores de acidez tales como fluoruro no se ha proseguido. Los modificadores más investigados en estudios recientes son titanio y circonio, los cuales actúan sobre la dispersión de las especies activas y sobre la fuerza con la cual los cristalitos de la fase activa se ligan a la superficie del soporte.

Modificación o cambio del soporte. La modificación o reemplazo del soporte de alúmina persigue diferentes objetivos como: mejorar la dispersión de la fase activa, modificar la reducibilidad del óxido precursor, incrementar el contenido de Co(Ni) útil del catalizador y reducir la

desactivación por la formación de coque. Entre otros soportes se destacan el carbón, soportes basados en óxidos de titanio y de circonio, sílice alúmina, zeolitas y arcillas. F. Luck ⁽¹⁷⁾ presenta una recopilación de tales soportes, sus usos y ventajas. En estudios realizados, se ha encontrado que el uso de zeolitas como soporte en catalizadores de hidrotratamiento; específicamente en reacciones de HDS, ha incrementado la reactividad y actividad del catalizador debido al aumento de la dispersión de la fase activa sobre dicho soporte.

Uso de metales nobles. El uso de metales nobles o combinaciones de tales metales justo como se hizo hace algunos años con el conocido catalizador Co(Ni)-Mo(W) es una de las líneas más prometedoras de investigación. La escogencia de los metales nobles está basada en los resultados publicados por Pecoraro y Chianelli ⁽¹⁸⁾ quienes observaron que el efecto primario en la HDS de dibenzotiofeno (DBT) está relacionado con la posición que el metal ocupa en la tabla periódica y que los sulfuros de muchos de ellos tienen una actividad más grande que la del sulfuro de Mo. Resultados comparables de incremento de actividad fueron observados por Ledoux et. al. ⁽¹⁹⁾ para sulfuros de metales de transición soportados sobre carbón en la HDS de tiofeno.

El trabajo desarrollado por B. Delmon et. al. ⁽²¹⁾ empleando catalizadores másicos de MoS₂ mezclados mecánicamente con fases soportadas de sulfuros de metales nobles, en la HDS de tiofeno e HID de ciclohexeno, ponen en evidencia el efecto de sinergia y un incremento de actividad respecto a los sulfuros individuales y a los catalizadores convencionales debido a la presencia de los metales nobles. Breysee M⁽²³⁾. y su grupo de investigadores ⁽²²⁾ encontraron que para catalizadores de rutenio sulfurados, la concentración de sitios activos depende principalmente de la

relación de la mezcla sulfurante y de la temperatura de sulfuración, es decir de las condiciones de activación. Así mismo, Zdrazil⁽²⁴⁾ basó su investigación de metales nobles en lo que tiene que ver con las reacciones de hidrogenación y de hidrogenólisis del enlace heteroátomo-carbono, observó que el Ru y el Pt favorecen más la hidrogenación, lo cual sería útil para disminuir el contenido de hidrocarburos aromáticos de los carburantes.

Al preparar los catalizadores a utilizar en las reacciones de HDS, siempre se analiza la influencia de diversos parámetros como:

- (i) La adición de un metal noble como fase activa adicional a los catalizadores convencionales CoMo;
- (ii) El procedimiento de impregnación; la impregnación del metal noble sobre el óxido de molibdeno, el sulfuro de molibdeno y la co-impregnación de los precursores de las fases activas de los catalizadores;
- (iii) La calcinación y temperatura de calcinación;
- (iv) La temperatura, composición y naturaleza de la mezcla sulfurante como parámetros de activación, en catalizadores bimetalicos (metal noble-molibdeno) y trimetalicos (metal noble-cobalto-molibdeno).

Evaluando la influencia de cada uno de los parámetros anteriores se determina el comportamiento de los catalizadores en reacciones de HDS.

APLICACIÓN DE ZEOLITAS EN LOS PROCESOS DE HIDRODESULFURACIÓN⁽²⁵⁾

Investigaciones en la aplicación de zeolitas en los procesos de hidrodeshulfuración es bastante reciente. Las propiedades excepcionales de las zeolitas, incluyendo su actividad catalítica y gran resistencia a la contaminación por azufre y nitrógeno contenido en los compuestos orgánicos, ha promovido un incentivo en examinar las propiedades de las zeolitas como soportes para catalizadores de HDS. Incluso, la incorporación de los metales de transición sulfurados en zeolitas ácidas da lugar a catalizadores bifuncionales combinándose ambas propiedades de craqueo e hidrogenación. Las zeolitas tienen una alta estabilidad térmica y química pero baja capacidad de intercambio iónico. Los procedimientos convencionales de intercambio iónico son inaplicables en el caso del molibdeno, debido a que la forma catiónica en la que se debe encontrar el molibdeno solo se puede obtener bajo ciertas condiciones, y es bajo la cual el intercambio puede ser posible.

Varios métodos de preparación para zeolitas cargadas con molibdeno han sido descritas y el material resultante caracterizado han sido en las formas de Mo/HY, Mo/NaY, Mo/USY y Mo/HZSM-5. Estos métodos incluyen el intercambio iónico en estado sólido usando MoCl_5 , adsorción por descomposición del $\text{Mo}(\text{CO})_6$, y la impregnación convencional con una solución acuosa de heptamolibdato de amonio. Aunque los últimos métodos de impregnación producen esencialmente una superficie externa cargada de molibdeno, debido a la falta o imposibilidad de los complejos oxaniónicos o neutrales para penetrar las cavidades de la zeolita en la presencia de agua, la descomposición térmica de estas especies bajo una

presión de vapor de agua constante y baja produce una redispersión del molibdeno debido al intercambio en estado sólido del $\text{MoO}_2(\text{OH}_2)$ dentro de los poros de la zeolita.

Anderson y colaboradores encontraron que la distribución de las especies de molibdeno en las zeolitas USY es asimismo fuertemente influenciado por el precursor y por el método de preparación. No está claro que causa la incompleta formación del MoS_2 en las zeolitas con Mo soportado como catalizador para luego sulfurar. Es posible que la interacción entre la zeolita y el molibdeno sea bastante fuerte. De mediciones de espectroscopia fotoelectrónica de rayos-x (XPS), aparece que las especies de molibdeno después de sulfurarse se distribuyen homogéneamente. Como quiera que sea, la aglomeración de las especies de Mo en la superficie de la zeolita han sido reportadas por Anderson y colaboradores.

Welters estudió el soporte tipo NaY con MoS_2 como catalizador; preparado por impregnación con heptamolibdato de amonio (AHM). Durante la impregnación, muy poco Mo fue encontrado que entró en los poros de la zeolita. Durante la calcinación, se encontró que ciertamente parte de la fase del Mo es redistribuido a través de los poros de la zeolita. Como quiera que sea, no hubo otra redistribución durante la sulfuración. Las especies de Mo en el exterior se encontraron que solo una parte se encontraba sulfurada y esto fue atribuido a la presencia de las largas partículas de óxido de molibdeno.

Welters y colaboradores igualmente investigaron las características del NaY- soportando el sulfuro de Mo como catalizador preparado por la adsorción en fase gaseosa del $\text{Mo}(\text{CO})_6$. Ellos encontraron que solo una cantidad relativamente muy pequeña de las especies de Mo quedaron en

los poros de la zeolita cuando el catalizador fue sujeto in situ a la sulfuración y oxidación o descomposición.

Vrinat y colaboradores investigaron la aplicación del CoMo en las zeolitas HY y la NaY. El catalizador se encontró ser menos activo en la conversión del DBT que el catalizador convencional de Co promovido por sulfuro de Molibdeno. Uno de los problemas asociados con los soportes de zeolita es la difusión interna. Esto es particularmente cierto si la dispersión del catalizador es favorable dentro de la zeolita.

Agudo y colaboradores, han investigado las propiedades de la superficie del catalizador ZSM-5 impregnado con Mo con heptamolibdato de amonio y usado en la HDS del tiofeno y DBT. El Mo contenido en la zeolita HZSM-5 fue preparado por una impregnación acuosa con heptamolibdato de amonio y usada en la HDS de tiofeno y DBT. La mayoría del Mo aparece como cristales de MoO_3 en la superficie externa de la zeolita. Las pruebas catalíticas de HDS de DBT fueron llevadas a cabo en la fase vapor usando un reactor microflujo a presión atmosférica, se reportaron conversiones del 12%.

Es conocido que la incorporación del Mo en la estructura porosa de la zeolita es restrictiva. Estos autores usaron técnicas no convencionales y muy especiales para preparar Mo contenido en zeolitas tipo "Y" y ZSM-5. El rol de las zeolitas como soportes de catalizadores de hidrotratamiento es importante, pero existe un claro interés en tratar de usar catalizadores de metales de transición soportados en zeolita para ser usados en HDS. Un gran número de problemas existen, uno de los más importantes radica en la velocidad de desactivación como un resultado de la deposición de coke y la inhabilidad de preparar catalizadores de sulfuro de Mo que sean mejor dispersos dentro de los poros de la zeolita. Incluso con tiofeno, una

considerable desactivación es observada, y por ende, el uso de zeolitas para la HDS no parece ser viable comercialmente.

***CAPÍTULO III:
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL***

En este capítulo, se plantea la metodología experimental realizada para cumplir con los objetivos propuestos en este trabajo. De manera global, puede decirse que se prepararon catalizadores estructurados utilizando dos tipos de pretratamiento de las superficies metálicas: el procedimiento convencional en el que se utiliza un ácido y el pretratamiento con ultrasonido. Todo esto con la finalidad de obtener resultados comparativos de ambos procedimientos y así poder definir si el pretratamiento con ultrasonido es una vía factible a ser aplicada en la conformación de los catalizadores estructurados.

Básicamente, el procedimiento experimental estuvo comprendido por **tres fases**:

- 1. Fase de Pre-tratamiento de las Estructuras:** En la cual se generaron los puntos de anclaje del soporte catalítico en las estructuras metálicas. En el pretratamiento con ultrasonido se sometieron las estructuras metálicas al efecto del ultrasonido de alta potencia, y en el pretratamiento con ácido se impregnaron las estructuras con HCl.
- 2. Fase de Impregnación,** en la cual se generó la forma física de los monolitos metálicos, se fijó el soporte catalítico sobre las estructuras metálicas así como también se anclaron las especies activas sobre el soporte. De esta manera quedó constituido el catalizador monolítico. En principio se utilizó como soporte catalítico alúmina y finalmente se utilizaron zeolita tipo HZSM-5 y zeolita tipo H-Y.
- 3. Fase de reacción,** en la cual se llevó a cabo la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno con los catalizadores monolíticos preparados.

Se utilizó como material estructural (soporte) de los catalizadores estructurados, los siguientes metales:

- Mallas metálicas de acero inoxidable de 120 mesh.
- Láminas de aluminio lisas de 1 mm de espesor.

En la Figura N°17 se muestra un esquema general de la metodología experimental realizada.

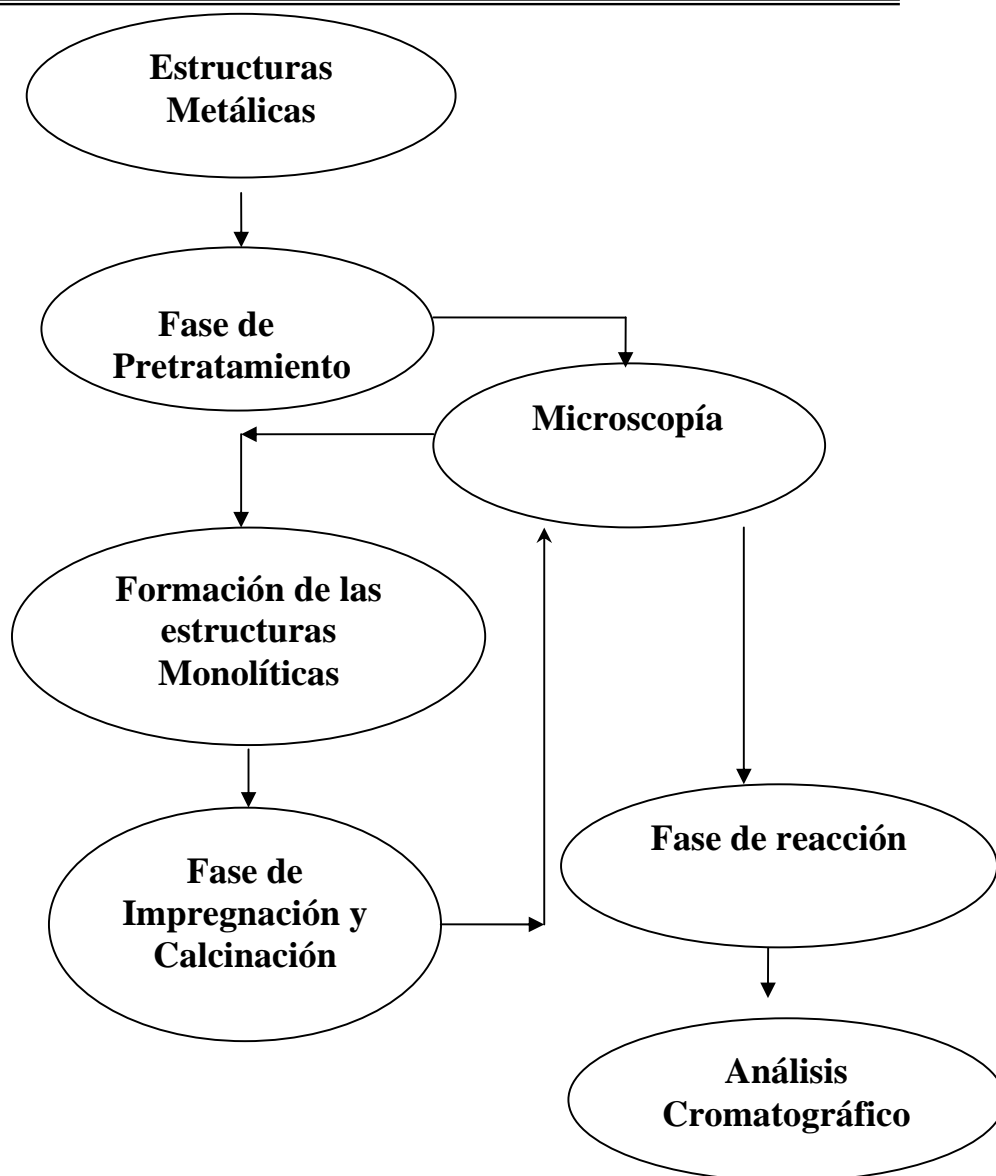


Figura N°17: Esquema General de la Metodología Experimental

1. FASE DE PRE-TRATAMIENTO DE LAS ESTRUCTURAS:

Pretratamiento con Ultrasonido:

Para la realización de esta fase, se llevaron a cabo los siguientes pasos y consideraciones, garantizando de esta manera un procedimiento de sonicación de las muestras:

1. Se tomaron muestras de los dos materiales: placas rectangulares de 2,5 cm de ancho por 3 cm de largo, con un orificio en el centro de las mismas de aproximadamente 0,5 cm de diámetro.
2. Se pesó cada muestra antes y después de ser sometida al efecto del ultrasonido (sonicación), con el fin de cuantificar la masa de partículas del material que se hallan desprendido del mismo durante la sonicación.
3. Se sometieron todas las muestras al efecto del ultrasonido (sonicación):
 - Se introdujo cada muestra en un envase de plástico.
 - La punta del ultrasonido se fijó a la muestra.
 - Se introdujo agua destilada en el envase con la muestra. Esta agua destilada es la que se utilizó como medio líquido para inducir la sonicación.
 - Se dejó sonicar la muestra por tiempos consecutivos de 9 seg en cada parte de su superficie, bajo una frecuencia del 30% de amplitud de onda. Esto se repitió por ambos lados de la superficie de las muestras, para generar un mayor efecto erosivo de las mismas.
4. Se llevó un registro de la temperatura durante la sonicación para establecer las condiciones a las cuales se llevó el proceso de sonicación.

5. Se utilizó un baño de enfriamiento del sistema anteriormente descrito, con el fin de tener un control de la temperatura de sonicación y evitar que se generaran altas temperaturas que pudiesen dañar el equipo.
6. Una vez terminado el proceso de sonicación, las muestras se lavaron con agua destilada.



Figura N° 18: Equipo de Ultrasonido Utilizado.

Pretratamiento Convencional con Ácido:

1. Se tomaron muestras de ambos materiales de las mismas dimensiones y características a las utilizadas en el pretratamiento con ultrasonido.
2. Se introdujeron en una solución de HCl al 15% p/p durante 2 horas a temperatura ambiente.
3. Se retiraron las muestras de la solución de HCl y se lavaron con agua destilada.

Método de determinación de los estados de corrosión:

Una vez realizados los pretratamientos de las placas y mallas, se evaluaron las mismas por microscopía óptica, con el fin de observar el efecto erosivo generado sobre la superficie de las muestras.

2. FASE DE IMPREGNACIÓN:

Como se dijo anteriormente, la impregnación de las estructuras metálicas con el soporte catalítico se llevaron a cabo en principio con la preparación de un gel de alúmina, luego se consideró utilizar zeolitas como soporte catalítico.

IMPREGNACIÓN DE LAS ESTRUCTURAS METÁLICAS CON EL SOPORTE DE ALÚMINA:

En esta fase se utilizó un método de preparación de alúmina por precipitación⁽²⁶⁾:

1. Se preparó una solución de Nitrato de Aluminio 0,5 M a partir de Al (NO)₃9H₂O (46,9 g en agua destilada hasta aforar 250ml).
2. La solución preparada se calentó hasta alcanzar un intervalo de temperatura de 75-80°C con agitación constante.
3. Se introdujeron las estructuras metálicas en la solución.
4. Se añadió luego a la solución precalentada, una solución amoniacal 0,75 M hasta lograr un pH = 6-7 (se agregaron aproximadamente 600ml de la solución amoniacal). De esta manera se logró la precipitación del hidróxido de aluminio (alúmina) sobre las estructuras metálicas. Se dejaron las muestras en este gel preparado por 24 horas.
5. Las muestras (estructuras metálicas con alúmina soportada) fueron retiradas del gel y sometidas a un proceso de secado en la estufa a una temperatura de 120°C por una noche.
6. Las muestras se impregnaron nuevamente en el gel de alúmina preparado durante 24 horas y se secaron igualmente. Este paso se repitió una vez más para obtener finalmente tres impregnaciones de las muestras en el gel de alúmina.
7. Las muestras se calcinaron con rampas de temperatura de 120, 250 y 400 °C utilizando un flujo de aire de 60ml/min por cada 100 mg de alúmina soportada sobre las muestras.

En la figura N°19 se muestra un esquema de la Impregnación de las estructuras metálicas con el soporte de alúmina:

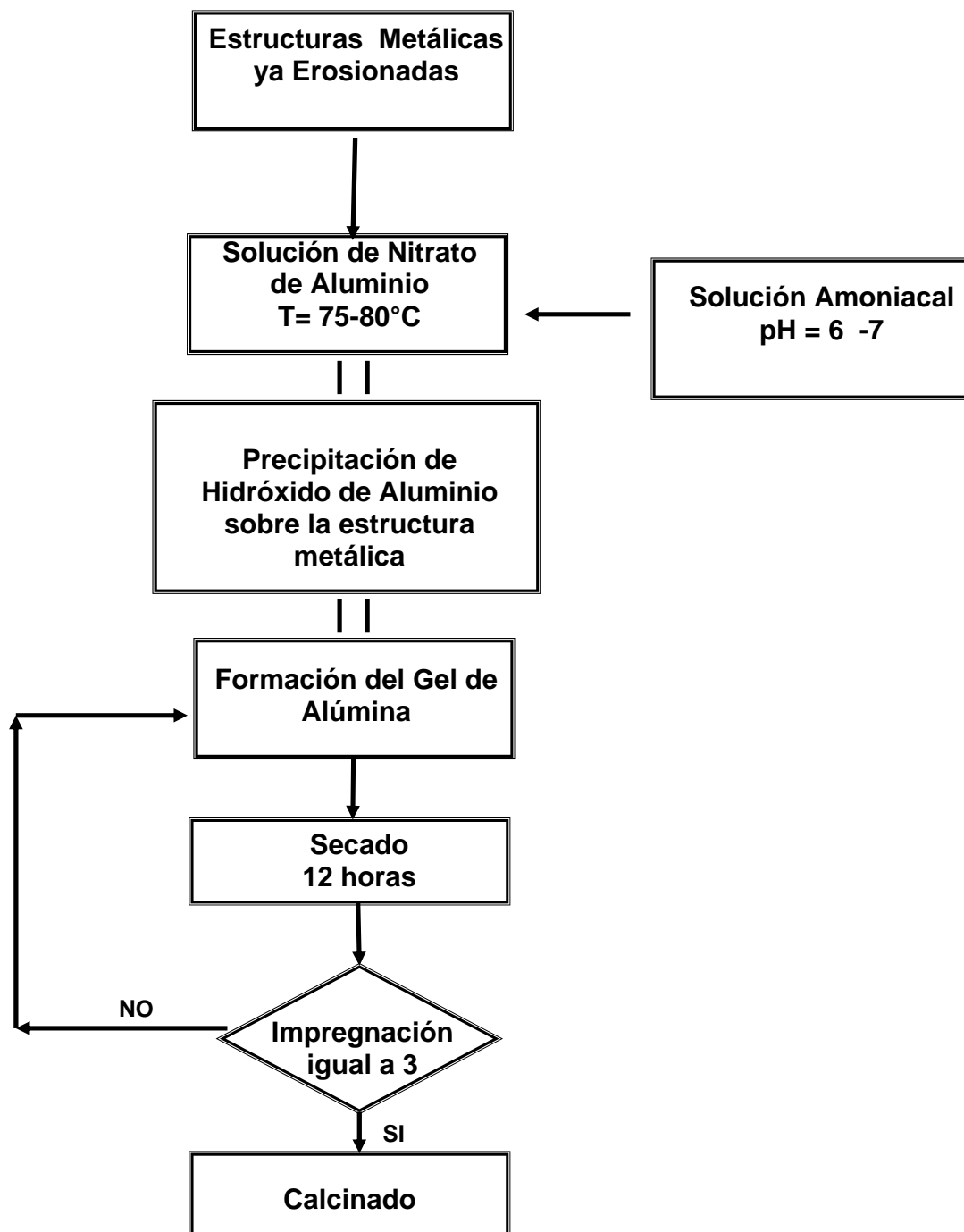


Figura N°19: Impregnación de las estructuras por el soporte de alúmina

❖ **Método de determinación de la deposición de alúmina sobre las estructuras:**

Las muestras fueron pesadas después de cada impregnación, al igual que después de la calcinación para determinar de esta manera la cantidad en masa de alúmina soportada sobre las estructuras.

IMPREGNACIÓN DE LAS ESTRUCTURAS METÁLICAS CON EL SOPORTE DE ZEOLITA:

Se preparó el gel de síntesis de una zeolita tipo HZSM-5 y zeolita tipo HY (los procedimientos de síntesis se describen más adelante). Cada zeolita se preparó tres veces, colocando las estructuras dentro del gel preparado, de manera que el proceso de impregnación de las estructuras se llevara a cabo durante el tiempo de cristalización de cada zeolita respectivamente.

En principio se realizó la síntesis de la zeolita tipo ZSM-5, con la cual se llevaron a cabo dos etapas:

- La etapa 1 en donde se impregnaron las estructuras de aluminio y acero inoxidable,
- La etapa 2 en donde sólo se utilizaron las estructuras de acero inoxidable.

El primer gel preparado en la etapa 1 no resultó, debido a que no se logró obtener la zeolita ZSM-5 (de acuerdo a los resultados obtenidos de DRX de la zeolita preparada), por lo que hubo que cambiar el procedimiento de síntesis, utilizando este último para todas las demás impregnaciones realizadas.

A continuación se presentan los dos procedimientos de preparación del gel de síntesis utilizados:

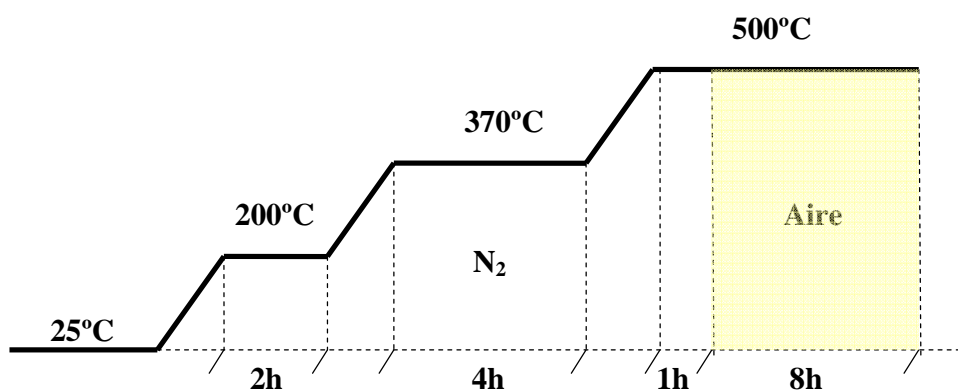
SÍNTESIS DE LA ZEOLITA ZSM-5 :

Las estructuras previamente tratadas (ultrasonido y ácido), fueron sumergidas en una solución 0,1M de Bromuro de Tetrapropilamonio, con el fin de promover la adherencia de la zeolita ZSM-5 a las estructuras, durante el proceso de cristalización de la misma.

Síntesis 1⁽⁶⁾:

1. Se mezcló en un beaker Aluminato de Sodio (52,5% p/p), Cloruro de Sodio (99,5% p/p), Hidróxido de Tetrapropilamonio y agua destilada; a temperatura ambiente y de acuerdo a la relación molar: TPA-OH: Si (OEt)₄: NaCl: NaAlO₂: H₂O= 2,16: 5,62: 3,43: 0,13: 1000. Para ello se utilizó una pastilla magnética la cual mantuvo el proceso de mezclado en agitación constante hasta obtener que la misma se homogeneizara completamente.
2. Se introdujo luego Tetraortosilicato (98% p/p) con agitación vigorosa. Los pasos 1 y 2 se llevaron a cabo durante 2-3 horas.
3. Se posicionaron las muestras verticalmente en el envase de teflón que posee el equipo de autoclave.
4. Se vació el gel preparado en el envase de teflón.
5. Se cerró y se ajustó bien el equipo autoclave, colocando dentro del mismo un medidor de temperatura para tener un control de temperatura durante el tiempo de síntesis.
6. Se incrementó la temperatura con una chaqueta de calentamiento durante 1 hora aproximadamente hasta 170°C.
7. Se mantuvo la temperatura en 170°C por 40 horas bajo presión autógena.
8. Pasada las 40 horas, se apagó la chaqueta de calentamiento y se esperó a que enfriara el autoclave para proceder a abrirlo.

9. Se retiraron las estructuras del gel y se colocaron en la estufa a 130°C por 12 horas.
10. Luego de secadas las estructuras, éstas se calcinaron con un flujo de nitrógeno y luego de aire de 1ml/seg por gramo de zeolita soportada. La rampa de calentamiento se presenta en la figura N°20.
11. La zeolita remanente en el envase de teflón, fue lavada hasta alcanzar un pH neutro, filtrada a vacío y luego secada en la estufa a 120°C.



Velocidad de Calentamiento: 1°C/min

Figura N°20 : Rampa de Calentamiento del Proceso de Calcinación de la Zeolita ZSM-5

Síntesis 2 (Etapa 1- Segunda y Tercera Síntesis, y toda la etapa 2):
Relación molar Si/Al = 40.

Se preparó una solución S₁ diluyendo 30g de la solución de sílica al 40% p/p en 50g de agua. Igualmente, se preparó una solución S₂ disolviendo 0,52 g de aluminato de sodio en polvo (Composición ponderada de Al₂O₃ = 49,1%; Na₂O =27,2%; H₂O = 23,7%) y 4,3g de hidróxido de sodio (NaOH) en 60g de agua caliente. Se preparó también una solución S₃ disolviendo 5,32g de bromuro de tetrapropilamonio en 62g de agua con ya 4g de ácido sulfúrico al 98%. Se vertieron simultáneamente, muy lentamente y bajo agitación las soluciones S₂ y S₃ en la solución S₁. Después de la formación del gel se repitió exactamente el mismo procedimiento descrito en la síntesis 1 de la zeolita ZSM-5 desde el paso 4 en adelante, incluso la calcinación de las estructuras se llevó a cabo bajo el mismo perfil de temperaturas reportado en la figura N°20.

Obtención de la zeolita ZSM-5 en su forma protónica (HZSM-5):

Para obtener la zeolita en su forma protónica (H-ZSM5) se preparó una solución de acetato de Amonio 2M y esta se puso en contacto con las estructuras que contenían la zeolita soportada, con el fin de generar el intercambio iónico de las especies. Este procedimiento se llevó a cabo por 24h a 90°C con agitación constante.

SÍNTESIS DE LA ZEOLITA Y⁽²⁷⁾:

En esta síntesis se utilizó sílice en polvo (99%p/p SiO₂) de VENESIL, aluminato de sodio al 49,1 % p/p en Al₂O₃ y agua destilada, de acuerdo a las siguientes relaciones molares: (SiO₂ / Al₂O₃) = 20, (Na₂O / SiO₂) =0,4 y (H₂O / Na₂O) = 40, Relación (Si/A l=2,88).

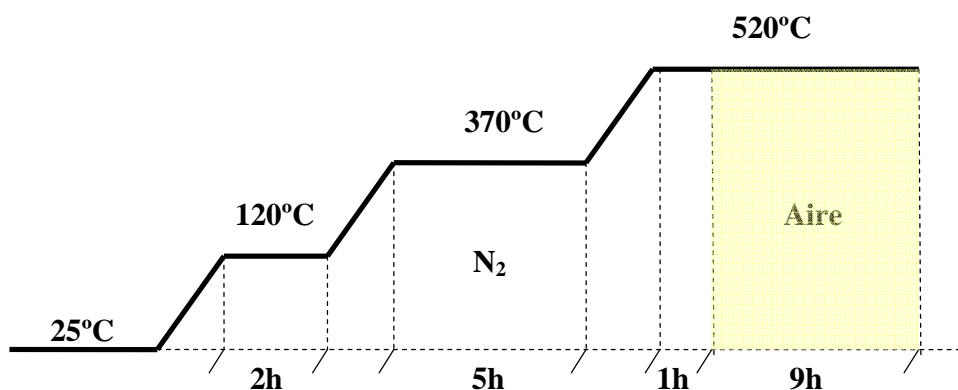
Se preparó una solución de aluminato de sodio en agua donde previamente se disolvió una cierta cantidad de hidróxido de sodio. Posteriormente se agregó la solución de aluminato de sodio al material fuente de silicio a temperatura ambiente y con agitación hasta la formación de un gel. El gel formado se introdujo en un envase de plástico donde previamente se colocaron las estructuras metálicas, se dejó a temperatura ambiente por 24 horas estático y luego se dejó en la estufa por 48 horas a una temperatura comprendida entre 96-98°C para iniciar la cristalización. Pasada las 48 horas de cristalización, se retiraron las estructuras metálicas del gel, se secaron en la estufa durante una noche, y luego se repitió el procedimiento de síntesis de la zeolita “Y” dos veces más.

El gel remanente fue lavado, secado al vacío y secado en la estufa por 24 horas.

Obtención de la zeolita Y en su forma protónica (HY):

Para obtener la zeolita HY se repitió el mismo procedimiento utilizada con la zeolita ZSM-5, el cual fue descrito anteriormente.

Las estructuras metálicas fueron finalmente calcinadas de acuerdo y como se observa en la figura N°21



Velocidad de Calentamiento: 1°C/min

Figura N°21 : Rampa de Calentamiento del Proceso de Calcinación de la Zeolita Y

❖ **Método de determinación de la deposición de zeolita sobre las estructuras:**

Las estructuras fueron pesadas después de cada síntesis, al igual que después de la calcinación para determinar de esta manera la cantidad en masa de zeolita soportada sobre las estructuras.

Se llevaron muestras de las zeolita ZSM-5 e Y sintetizadas, para determinar la cristalinidad por DRX obtenida en cada procedimiento.

Impregnación del soporte con la solución de Heptamolibdato de Amonio:

Se preparó el catalizador de Mo soportado sobre la zeolita (Mo/Z), a través de un procedimiento de impregnación por humedad incipiente, con una solución acuosa de heptamolibdato de amonio 0,0330 mol/L. Para ello, se

agregó por alícuotas una cantidad determinada de esta solución sobre las placas con la zeolita soportada, de manera de obtener una composición en masa de Mo sobre el catalizador final de 10%. Luego de esta impregnación, las placas fueron secadas en la estufa por una noche a 120°C y posteriormente calcinadas con un flujo de aire aumentando la temperatura hasta 500°C a una velocidad de 1°C/min, y luego se mantuvo en 500°C por 4 horas.

Las muestras fueron pesadas después de la impregnación para determinar la masa de Mo soportada sobre la zeolita.

3. FASE DE REACCIÓN:

Los catalizadores monolíticos fueron ensayados en la Hidrodesulfuración de tiofeno, en un reactor de flujo continuo a presión atmosférica y temperatura de 280°C. El sistema de reacción estuvo compuesto del reactivo (en fase líquida), Hidrógeno (gaseoso) y el catalizador (sólido). Previo a la etapa de reacción, se llevó a cabo la etapa de sulfuración de la especie activa.

Equipo Utilizado

El equipo utilizado se muestra en la figura N°22. Está compuesto de un reactor tubular en forma de U, de acero inoxidable y de ½" de diámetro externo. Dicho reactor se dispone en la parte central de una chaqueta de calentamiento, el cual permite mantener la temperatura de reacción dentro del mismo junto con un controlador de temperatura. La mezcla reactiva de tiofeno es cargada a un inyector, el cual permite junto con una bomba dosificadora (P-03) alimentar la mezcla durante el tiempo de reacción (4 horas) a una velocidad de flujo de 1ml/h. Por su parte, la fuente de hidrógeno

(V-01) es alimentada al sistema a una velocidad de 0,1ml/seg. Los productos de la reacción, una vez que salen del reactor, pasan a través de un punto de toma de muestra (TM-04), y finalmente son dirigidos a una trampa de gases (una trampa compuesta de una solución de hidróxido de sodio seguida luego de una de ácido clorídrico), con el fin de hacer neutralizar algunos productos de la reacción antes de ser liberados al ambiente.

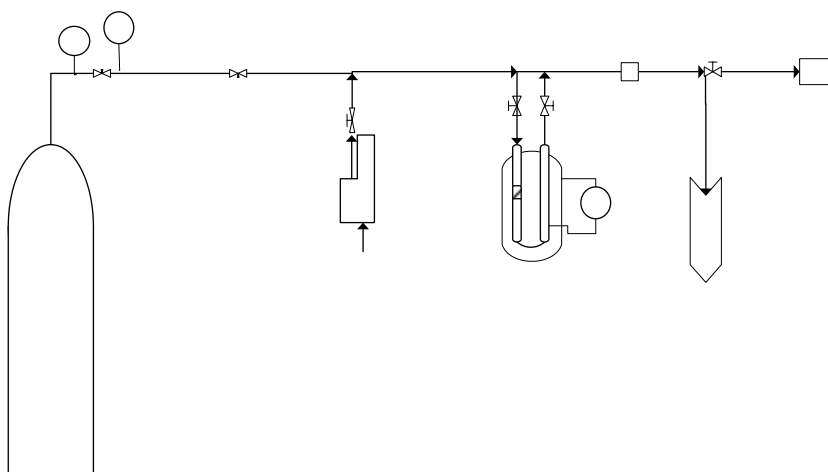


Figura N° 22: Diagrama del Equipo de Reacción

Disposición de los Monolitos en el Reactor

Las placas fueron colocadas en la parte central del reactor, colocando en la parte inferior del catalizador una capa de lana de vidrio. Se utilizó un catalizador en cada reacción y la configuración física de los monolitos fueron: placas circulares y pedazos pequeños de las mallas tipo “picadillo”.

PT 01
PT 02

P-03

Bomba de

V-01

Bomba de

Hidrógeno

inyección de Tiofeno

Bomba de

Sulfuración

El catalizador fue sulfurado con una mezcla del 10% en volumen de Sulfuro de Hidrógeno en Hidrógeno, bajo presión atmosférica y una temperatura de 400°C. La mezcla de sulfuración fue alimentada a una velocidad de 1ml/seg. La temperatura en el reactor fue elevada hasta 400°C durante 40 minutos, luego se mantuvo el sistema a 400°C por 4 horas, culminando de esta manera la etapa de sulfuración.

Reacción

Una vez culminado la etapa de sulfuración, se dispuso el reactor en el sistema de reacción. En principio se reguló el flujo de hidrógeno a una velocidad de 0,1 ml/seg y se encendió el sistema de calentamiento para regular la temperatura de reacción. En lo que el sistema alcanzó los 100°C se comenzó a alimentar la mezcla de reacción (solución al 10% en volumen de tiofeno en heptano) a una velocidad de 1 ml/hora. El tiempo de reacción fue regulada de acuerdo a la conversión obtenida (hasta observar que se repitiera consecutivamente el valor de conversión según el reporte cromatográfico). En la figura N°23 se observa una fotografía del sistema de reacción.

Análisis de la Actividad Catalítica de los Monolitos

Se tomaron muestras del gas saliente del reactor en el punto de toma de muestra que se observa en la figura N°22. Estas muestras fueron inyectadas consecutivamente a un Cromatógrafo de gases durante el tiempo de reacción hasta observar una conversión del tiofeno constante en las últimas tres tomas de muestra.



Figura N°23: Fotografía del sistema de reacción utilizado.

De acuerdo a las áreas de los productos reportadas en los cromatogramas, se calculó la conversión y selectividad del tiofeno según las siguientes fórmulas:

$$ConversionTiofeno(\%) = \frac{\sum Areas_{Pr\ oductos\ 4}}{\sum Areas_{Pr\ oductos} + Area_{tiofeno}} * 100 \quad (1)$$

$$Selectividad_{productoi}(\%) = \frac{Area_{productoi}}{\sum Areas_{productos}} * 100 \quad (2)$$

Donde los productos i son:

- ❖ 1-Buteno(C_{4a})
- ❖ n-Butano(C_{4b})
- ❖ Trans-2-Buteno(C_{4c})
- ❖ Cis-2-Buteno(C_{4d})

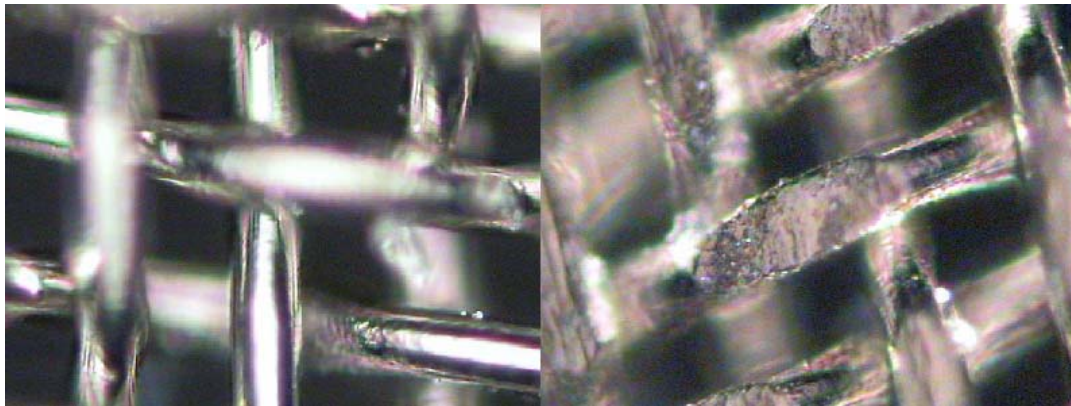
Las reacciones que se llevaron a cabo fueron:

1. Estructuras sonicadas con zeolita HZSM-5 soportada, en forma platos circulares (HZSM-5-S_{PC}).
2. Estructuras sonicadas con zeolita HZSM-5 soportada, en forma picadillo (HZSM-5-S_P).
3. Catalizador en polvo con zeolita HZSM-5 como soporte catalítico (HZSM-5-P).
4. Estructuras tratadas convencionalmente con zeolita HZSM-5 soportada, en forma picadillo (HZSM-5-C_p).
5. Estructuras sonicadas con zeolita HY soportada, en forma de picadillo (HY-S_P).
6. Estructuras tratadas convencionalmente con zeolita HY soportada, en forma picadillo (HY-C_p).
7. Catalizador en polvo con zeolita HY como soporte catalítico (HY-P).

***CAPÍTULO IV:
RESULTADOS Y DISCUSIÓN***

1. FASE DE PRE-TRATAMIENTO:

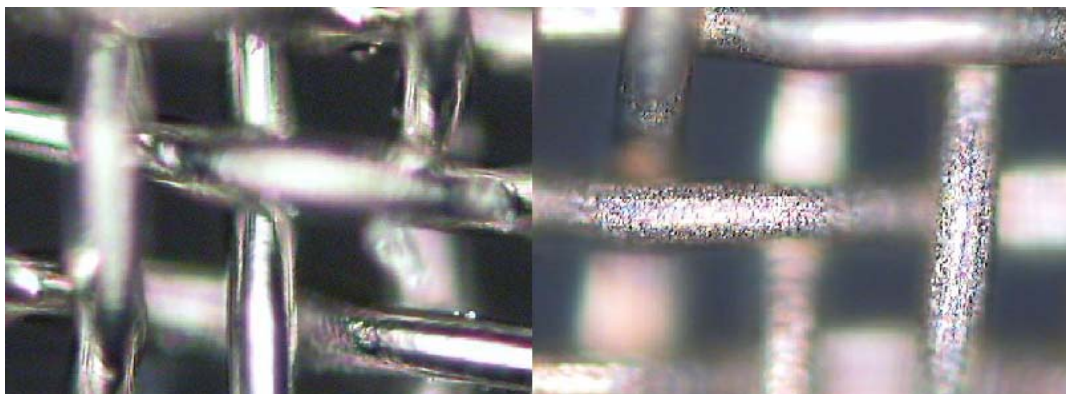
En las figuras N°24 y 25 se observan las fotografías tomadas por microscopía óptica, de la superficie de las mallas de acero inoxidable tratadas con Ultrasonido y HCl respectivamente.



24.a. Sin tratar

24.b. Tratada con Ultrasonido

Figura N°24: Comparación de la malla de acero inoxidable tratada con ultrasonido y sin tratar

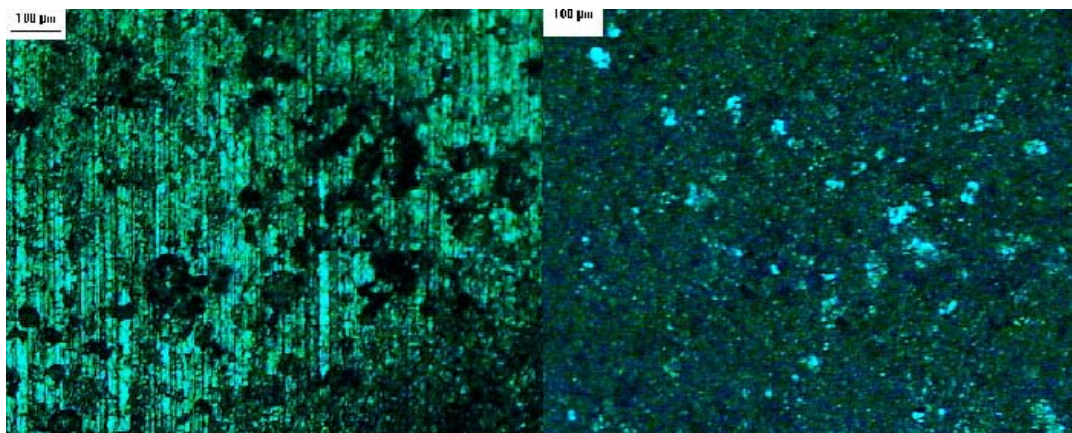


25.a. Sin tratar

25.b. Tratada con HCL

Figura N°25: Comparación de la malla de acero inoxidable tratadas con HCL y sin tratar

Al compararlas con la superficie sin tratar, puede decirse que ambos métodos de pretratamiento generan un efecto erosivo sobre la superficie de las mallas, apreciándose que esta erosión se define mucho más uniforme en las tratadas con ácido, que la obtenida en el pretratamiento con el ultrasonido.



a. Sin tratar

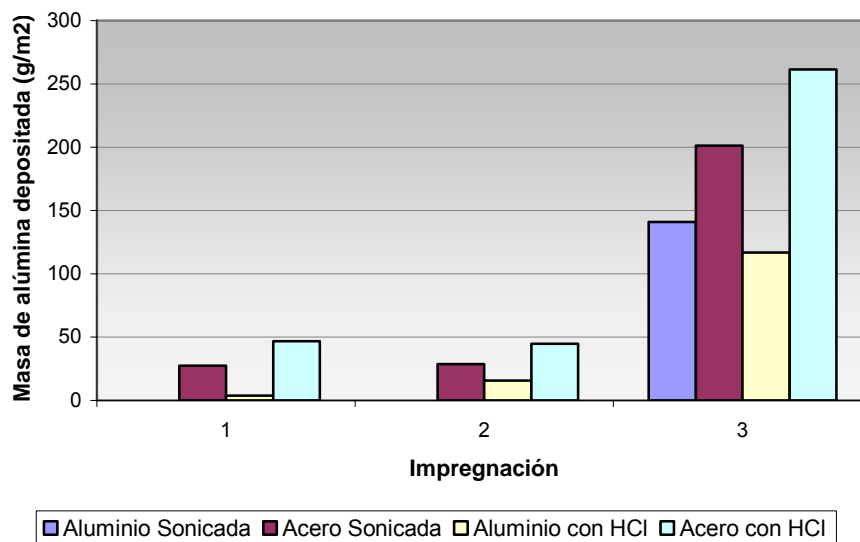
b. Tratada con Ultrasonido

Figura N° 26: Comparación de la placa de aluminio tratada con Ultrasonido y sin tratar

Por su parte, puede verse en la figura N°26 el efecto erosivo generado sobre la superficie de las placas de aluminio expuesta a la fuente ultrasónica como medio de pretratamiento. Es evidente que el ultrasonido genera una transformación física de la superficie de dichas placas, una vez que la superficie es sonicada.

**2. FASE DE IMPREGNACIÓN:
SÍNTESIS DE ALÚMINA**

En la gráfica N°1 se puede observar la masa de alúmina soportada en las estructuras de aluminio y acero inoxidable, en cada una de las tres impregnaciones sucesivas realizadas con el gel de alúmina sintetizado.



Gráfica N°1: Masa de Alúmina depositada en las estructuras metálicas

En forma general, puede decirse que el hecho de haber realizado tres procedimientos de impregnación; permitió aumentar la masa de alúmina depositada sobre las estructuras, tanto en las de aluminio como en las de acero inoxidable.

Las estructuras de acero inoxidable soportaron más alúmina que las estructuras de aluminio.

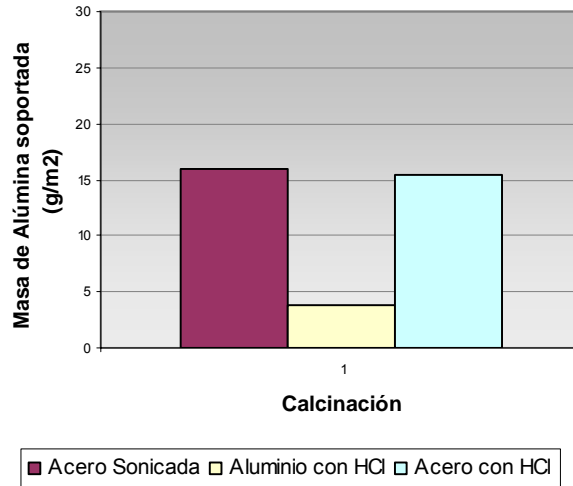
Adicionalmente, puede verse que las estructuras de aluminio sonicadas no adhieren material de alúmina a su superficie hasta la tercera impregnación, de

hecho, reportan una pérdida de masa en la primera y segunda impregnación (Ver Anexos II), lo cual puede ser atribuido a la disolución del aluminio metálico en el gel de síntesis.

Por el contrario, las estructuras de aluminio tratadas con HCl si soportaron masa de alúmina en las tres impregnaciones. Puede decirse que el pretratamiento con ácido estabilizó las estructuras, permitiendo que estas no se disolvieran en el gel de alúmina durante la impregnación. Sin embargo, el pretratamiento con HCl origina una pérdida importante de masa en las estructuras de aluminio (Ver Anexos I), producto de la oxidación del aluminio por la presencia del HCl.

Al comparar las estructuras de acero inoxidable tratadas por el método convencional con las sonicadas, puede observarse en la gráfica que las tratadas convencionalmente, en las tres impregnaciones soportaron más alúmina que las tratadas con ultrasonido. Esto pudo deberse, tal y como se discutió en los resultados de la fase de pretratamiento; a que el pretratamiento con HCl genera un efecto erosivo mucho más uniforme en la superficie de la malla, permitiendo que toda la superficie se encuentre apta para adherir una capa de material, contrario a lo observado en las placas sonicadas, en la que el efecto erosivo generado no es uniforme en toda la superficie de la malla.

Una vez realizado el intercambio iónico y posterior calcinación de la alúmina soportada sobre las estructuras de acero inoxidable y aluminio, la alúmina que queda soportada en dichas estructuras, es la que se muestra en la gráfica N°2.



Gráfica N°2: Masa de Alúmina Soportada después de la Calcínación

Puede decirse que la masa total de alúmina que se soportó en las estructuras durante la impregnación, no se fijó de manera efectiva sobre la superficie de las mismas, ya que después de calcinarlas se desprendió, al punto de ser despreciable la masa remanente.

En las estructuras de acero fue donde se logró mantener una cierta cantidad de alúmina, considerada muy pequeña ($\approx 20-25\text{g/m}^2$) como para inferir que el procedimiento de impregnación con alúmina realizado, puede ser un método efectivo para la conformación de catalizadores estructurados, utilizando como soporte catalítico alúmina.

Teniendo como referencia el trabajo realizado por B Louis y P Reuse⁽⁶⁾, en el que se logró soportar zeolita sobre mallas de acero inoxidable, se decidió impregnar este tipo de sólidos sobre las estructuras metálicas.

SÍNTESIS DE ZEOLITA

ZEOLITA ZSM-5:

ETAPA 1

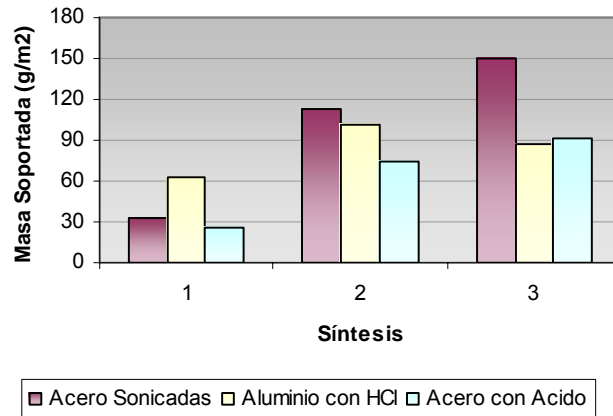
En las Tablas N°1 y 2 se reporta la masa de zeolita ZSM-5 soportada sobre las estructuras de aluminio y acero inoxidable tratadas por el método convencional y con el ultrasonido respectivamente. Estos valores se encuentran representados en las gráficas N°3 y 4:

Tabla N°1 : Masa de Zeolita ZSM-5 soportada sobre las muestras Tratadas Convencionalmente (g/m²)

Estructuras	Síntesis			Masa luego de Calcinadas	% de Masa desprendida luego de la Calcinación
	1	2	3		
Aluminio	63,30	101,81	87,45	46,50	47%
Acero Inoxidable	25,62	74,07	91,03	55,78	39%

Tabla N°2 : Masa de Zeolita ZSM-5 soportada sobre las muestras Tratadas con Ultrasonido (g/m²)

Estructuras	Síntesis			Masa luego de Calcinadas	% de Masa desprendida luego de la Calcinación
	1	2	3		
Aluminio	-	-	-	-	-
Acero Inoxidable	32,48	113,20	150,32	75,75	50%



Gráfica N°3 : Masa de Zeolita ZSM-5 Soportada, durante el Procedimiento de Síntesis.

Los resultados muestran, que el procedimiento de realizar tres síntesis de zeolita como método de impregnación, permite aumentar la masa de zeolita ZSM-5 soportada.

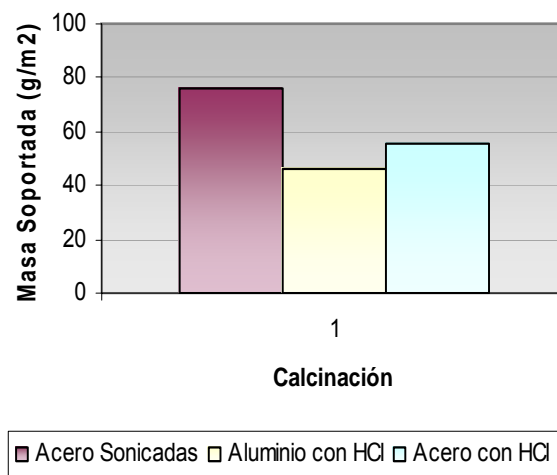
Sobre las estructuras de aluminio sonicadas no se logró soportar material, de hecho, se registró por el contrario una pérdida de masa de las mismas (Ver Anexos I). Las estructuras de aluminio, por encontrarse presentes durante el proceso de cristalización de la zeolita ZSM-5, actuaron como una fuente de aluminio, reaccionando en el medio. Además por el carácter de basicidad del gel (pH = 11), se promovió aún más la reactividad de estas estructuras, reduciendo la capacidad de las mismas de soportar la zeolita.

Con las estructuras de aluminio tratadas convencionalmente sí se logró soportar una cierta cantidad de masa de zeolita ZSM-5, debido a que el pretratamiento con ácido clorhídrico permitió estabilizarlas y en cierto modo neutralizarlas a reaccionar en el gel de síntesis.

Se observa que las estructuras de acero inoxidable tratadas con el ultrasonido soportaron más masa de zeolita que las tratadas convencionalmente. Sobre la

estructuras de acero inoxidable sonicadas se llegó a soportar en la tercera síntesis cerca de los 150 g/m² y en las tratadas convencionalmente se soportó alrededor de los 90g/m².

Sin embargo, luego del procedimiento de intercambio iónico y posterior calcinación, para obtener la zeolita en su forma protónica (H-ZSM-5), se reportó una pérdida de la masa soportada sobre las estructuras del 45% aproximadamente (Ver tablas N°1 y 2), reduciéndose la masa de zeolita soportada, a los valores que se muestran en la gráfica N°4. Se logró soportar más sobre las estructuras de acero sonicadas y tratadas con ácido.



Gráfica N°4: Masa de Zeolita ZSM-5 Soportada, luego del Intercambio Iónico y posterior calcinación.

Finalmente, las estructuras de aluminio sonicadas no soportaron masa de zeolita ZSM-5, por lo que se descartó la posibilidad de soportar zeolita ZSM-5 sobre estas estructuras.

De acuerdo a los resultados obtenidos en esta etapa, se decidió utilizar sólo las estructuras de acero inoxidable en la etapa 2, para soportar zeolita ZSM-5 y conformar posteriormente los catalizadores estructurados.

ETAPA 2

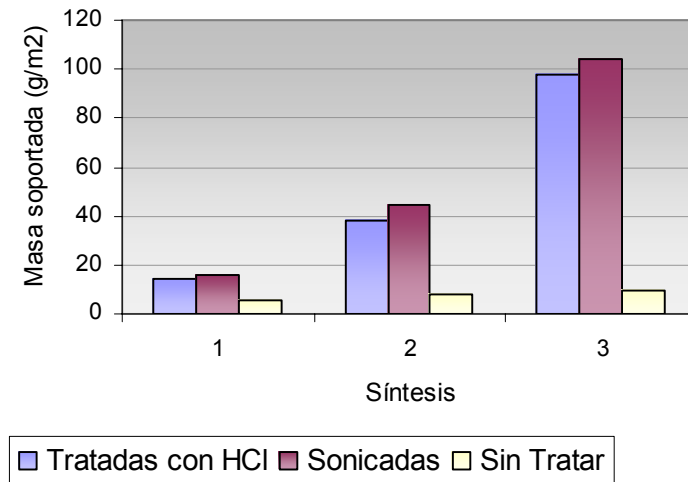
En la tabla N°3 se reportan los valores de la masa de zeolita soportada en las estructuras de acero inoxidable tratadas con ácido, con ultrasonido y estructuras sin ningún pretratamiento. Tal y como se puede apreciar en la gráfica N°5, los pretratamientos con ácido y ultrasonido resultan comparables al punto de lograr soportar aproximadamente la misma cantidad de zeolita ZSM-5 sobre la superficie de las estructuras (90-100g/m²). Puede decirse que ambos métodos de pretratamiento resultan beneficiosos para soportar zeolita tipo ZSM-5 sobre estructuras de acero inoxidable, ya que de no realizarse ningún pretratamiento a estas estructuras, la masa de zeolita soportada sería muy baja (aproximadamente 5g/m²).

Tabla N°3 : Masa de Zeolita ZSM-5 soportada (g/m2)

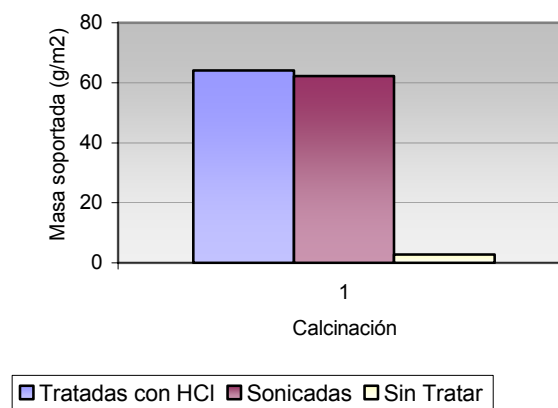
Pre-Tratamiento	Síntesis			Masa luego de Calcinadas	% de Masa desprendida luego de la Calcinación
	1	2	3		
Acido	14,13	38,34	97,55	64,12	34%
Sonicadas	15,98	44,29	104,05	62,28	40%
Sin Tratar	14,44	15,51	18,00	5,27	71%

Sin embargo, la cantidad de zeolita ZSM-5 soportada se reduce luego de realizar el intercambio iónico y posterior calcinación. Tal y como se observa en la gráfica N°6, se soporta aproximadamente 60g/m² sobre las estructuras de acero inoxidable tratadas con ultrasonido o con HCl, por lo que ocurre un

desprendimiento del (34-40)% con respecto a la masa de zeolita soportada en la tercera síntesis (Ver Tabla N°3).



Gráfica N°5 : Masa de Zeolita ZSM-5 Soportada sobre placas de acero inoxidable, durante el Procedimiento de Síntesis.



Gráfica N° 6 : Masa de Zeolita ZSM-5 Soportada sobre placas de acero inoxidable, luego del Intercambio Iónico y posterior calcinación.

En las figuras N°27, 28 y 29 se muestra una fotografía de las placas de acero inoxidable tratadas con ácido, sin tratar y sonicadas respectivamente. Se observa la diferencia a simple vista que en las placas sin tratar, donde se soportó menos cantidad de zeolita, en comparación con las placas a las que se les realizó pretratamiento, por lo que puede decirse que ambos métodos promueven y facilitan la adherencia a las placas de la zeolita tipo HZSM-5.



Figura N°27 : Placas Tratadas con Acido e Impregnadas con zeolita ZSM-5.

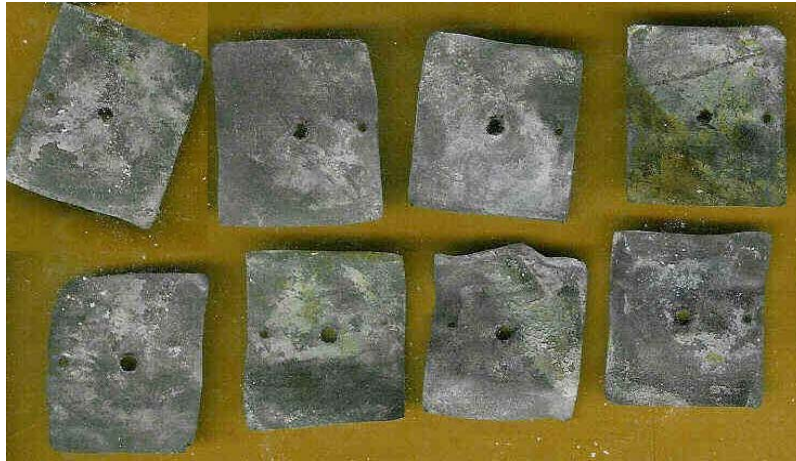


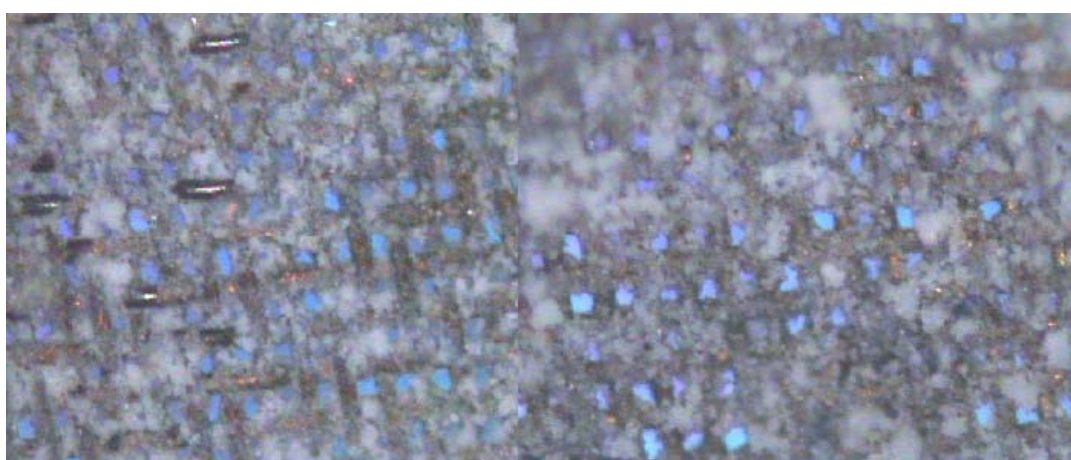
Figura N°28 : Placas sin Tratar e Impregnadas con zeolita ZSM-5.



Figura N°29 : Placas Sonicadas e Impregnadas con zeolita ZSM-5.

Otro aspecto importante, el cual se puede observar en la Figura N°28 es que el pretratamiento ultrasónico debido a su gran potencia, genera unos pequeños rompimientos de las estructuras, hecho que se aprecia en la pérdida de masa reportada durante el pretratamiento ultrasónico para estas estructuras. Quizás un tiempo de tratamiento menor, no hubiese producido este efecto, y pudiera haber producido una corrosión suficiente para el anclaje de la zeolita.

En la figura N°30 se observa el recubrimiento de las mallas de acero inoxidable por la zeolita HZSM-5, apreciándose que esta se localiza principalmente sobre los hilos de la malla, más no en los espacios vacíos. Esto indica que la adherencia fue efectiva independientemente de la facilidad que pudo ofrecer la forma de la malla para que se soporte la zeolita.



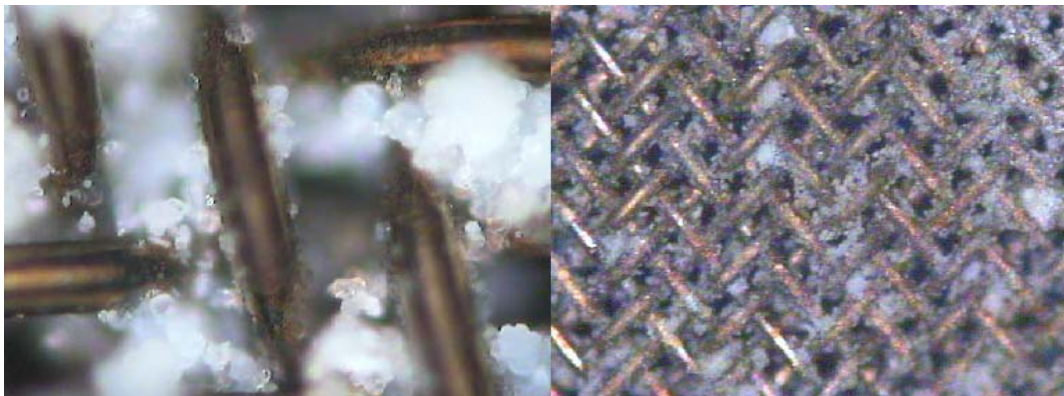
30.a. Vista General



30.b. Detalle sobre los hilos de las mallas de acero.

Figura N°30 : Recubrimiento de la superficie de la malla de acero inoxidable sonicada, por la zeolita tipo ZSM-5. 30.a. Vista General. 30.b. Detalle sobre los hilos de las mallas de acero.

Adicionalmente, comparando la figura N°30 con la figura N°31 se verifica que el pretratamiento con ultrasonido facilitó la adherencia de la zeolita sobre los hilos de la malla, puesto que en la figura N°30 se observan que sobre los hilos de la mallas sin tratar no se adhiere material, demostrándose que los pretratamiento a las estructuras permiten anclar material sobre la superficie de las mismas.



31a. Detalle sobre los hilos

31b. Vista General

Figura N°31 : Recubrimiento de la superficie de la malla de acero inoxidable sin tratar, por la zeolita tipo ZSM-5.31.a. Detalle sobre los hilos. 31.b. Vista General.

En el caso de la Figura N°32, también se observa los hilos de la malla de acero inoxidable, recubiertos por la zeolita ZSM-5, demostrándose de esta manera que el pretratamiento con HCl permite anclar el material zeolítico sobre la superficie de estas estructuras.

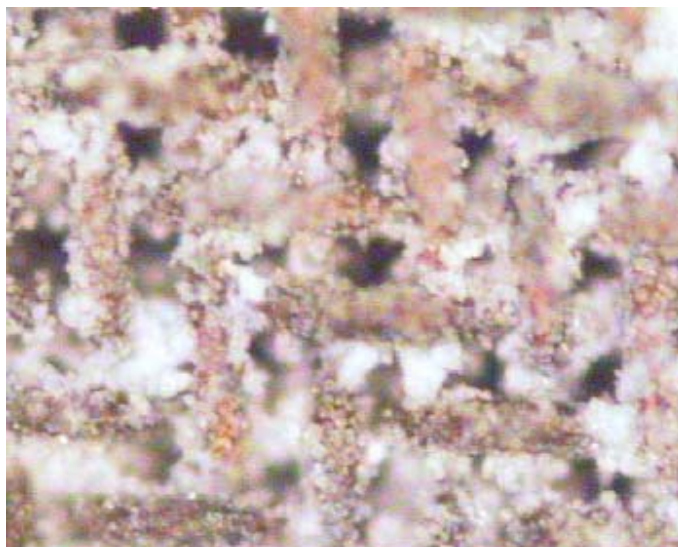


Figura N°32 : Recubrimiento de la superficie de la malla de acero inoxidable tratada con HCL, por la zeolita tipo ZSM-5.

Zeolita Y:

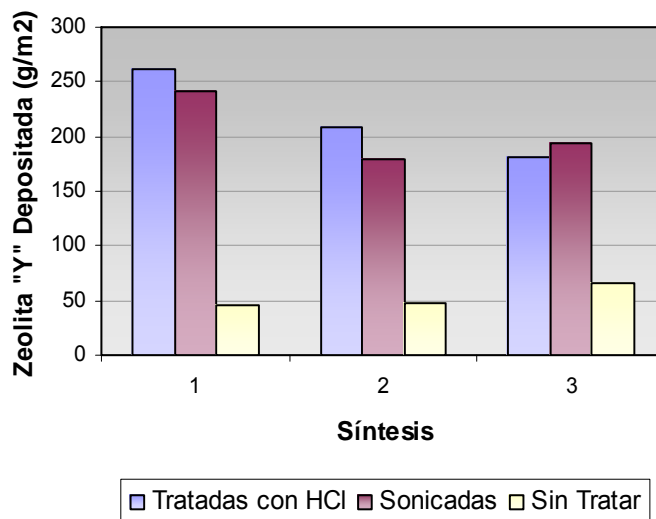
Se sometieron al proceso de impregnación las estructuras de aluminio y acero inoxidable. Los resultados que se muestran son los correspondientes a las placas de acero, ya que las de aluminio se disolvieron en el gel de síntesis de la zeolita Y.

Los resultados obtenidos con la impregnación de la zeolita tipo Y, presentan un comportamiento similar al obtenido durante la impregnación con la zeolita tipo ZSM-5, tal como se observa en las gráficas N°7 y 8. Adicionalmente puede decirse, que en este caso la masa de zeolita Y soportada es más que la obtenida con la ZSM-5. Se logró soportar luego de la calcinación entre los 80 y 100 g/m² con una pérdida de masa del (21-25)% en las estructuras con pretratamiento. En las estructuras sin tratar se reportó una pérdida de masa de

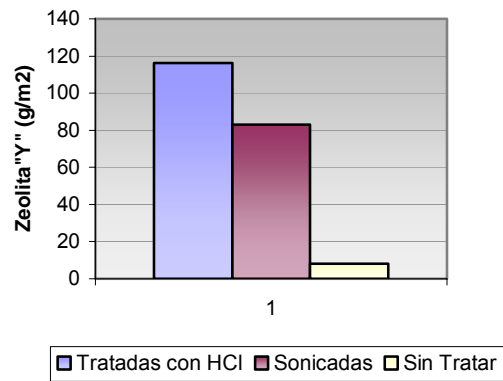
zeolita Y mucho mayor (50%) (Ver Tabla N°4). Las placas tratadas con HCl soportaron más que las tratadas con ultrasonido (Ver gráfica N°9).

Tabla N°4 : Masa de Zeolita Y soportada (g/m2)

Pre-Tratamiento	Síntesis			Masa luego de Calcinadas	% de Masa desprendida luego de la Calcinación
	1	2	3		
Acido	262,06	208,92	181,12	116.25	21%
Sonicadas	241,10	180,07	194,02	83,05	25%
Sin Tratar	46,61	47,20	65,68	8,18	55%



Gráfica N°7 : Masa de zeolita “Y” soportada sobre placas de acero inoxidable, durante el procedimiento de síntesis.



Gráfica N° 8: Zeolita "Y" soportada luego de calcinadas

En el caso de la zeolita Y, tal como se observa en la figura N°33, la zeolita recubre más toda la placa, tapando incluso los interticios de la malla.

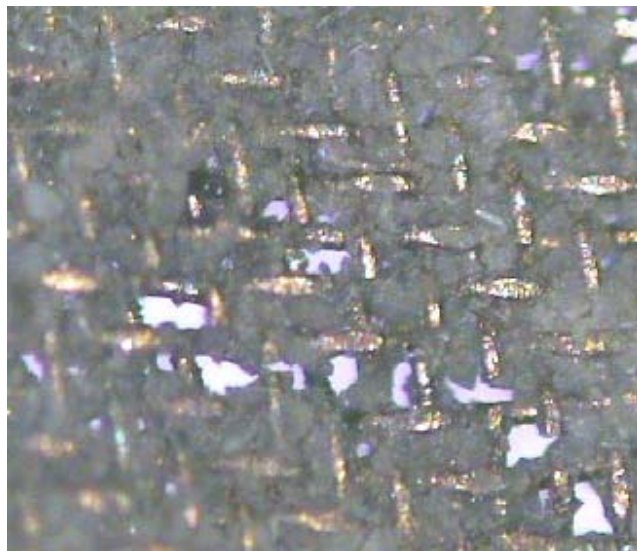


Figura N°33 : Recubrimiento de la superficie de la malla de acero inoxidable sonicada, por la zeolita tipo Y

3. FASE DE REACCIÓN

Una vez preparados los catalizadores estructurados, estos fueron probados en la reacción de HDS del tiofeno. En la tabla N°5 se reportan las conversiones obtenidas con los catalizadores utilizando como soporte la zeolita HZSM-5.

Tabla N°5: Conversiones obtenidas con los catalizadores estructurados con zeolita HZSM-5 soportada

Reacción	Conversión (%)
HZSM-5-S _{PC}	0,97
HZSM-5-S _P	1,17
HZSM-5-S _P (T=320°C)	3,68(*)
HZSM-5-P	0,59
HZSM-5-C _p	1,26

(*): Conversión obtenida al aumentar la temperatura de reacción a 320°C

Tal y como se observa, las conversiones obtenidas fueron muy bajas, encontrándose en el rango del 1% de conversión aproximadamente.

En la primera reacción se utilizaron los catalizadores estructurados tratadas con ultrasonido en forma de platos circulares (HZSM-5-S_{PC}), obteniendo una conversión del 0,97%. En un intento de aumentar la conversión, se decidió utilizar el mismo catalizador estructurado en forma de “picadillo” (HZSM-5-S_P), considerando que la forma del catalizador puede promover el contacto del gas tratante y la fase activa; y por ende, la conversión de las especies involucradas. De esta manera se obtuvo un ligero, pero no significativo, aumento de la conversión (1,17%).

Luego, bajo la misma reacción HZSM-5-S_P, se aumentó la temperatura de reacción a 320°C, lográndose un aumento al 3,68% de conversión, aún una conversión muy baja.

Finalmente, se llevó a cabo una reacción con el catalizador en polvo (HZSM-5-P) de manera de descartar la baja conversión por presencia de las mallas de acero inoxidable en el sistema. Los resultados muestran, al comparar la conversión obtenida con los catalizadores estructurados y el catalizador en polvo (1,17% y 0,59% respectivamente), que la baja conversión no fue un hecho atribuido a la presencia de las mallas de acero inoxidable en el sistema, ya que la conversión obtenida con el catalizador en polvo fue aún menos. La baja conversión pudo ser el resultado de la poca presencia de sitios activos en el soporte de la zeolita tipo HZSM-5 que permitieran anclar de manera efectiva el metal (Mo) sobre la superficie, debido a lo voluminoso de las especies de molibdeno en relación al diámetro de poro de la zeolita HZSM-5 (5,4A).

Sin embargo, se evidencia que los catalizadores estructurados permiten un mayor contacto entre fase activa-gas tratante, ya que la conversión obtenida con el catalizador en polvo fue mucha menor.

Adicionalmente, puede decirse que los catalizadores preparados por ambos pretratamientos (Ultrasonido y HCL) presentan un comportamiento similar con respecto a la actividad catalítica, por lo que la preparación de este tipo de catalizadores se podría llevar a cabo con el uso de uno u otro pretratamiento.

Cuando se evaluó la actividad catalítica de los catalizadores estructurados utilizando como soporte catalítico la zeolita Y, se obtuvieron resultados similares a los obtenidos con zeolita HZSM-5 soportada: ambos catalizadores estructurados (los preparados con ultrasonido y los preparados con ácido) reportaron un comportamiento similar con respecto a la actividad catalítica, se

obtuvieron conversiones muy bajas en el orden del 1% (reacciones con catalizadores HY-S_P y HY-C_P) y el catalizador en polvo (HY-P) reportó una conversión más baja que la obtenida con los catalizadores estructurados (0,78%) (Ver Tabla N°6).

Tabla N° 6: Conversiones obtenidas con los catalizadores estructurados con zeolita HY soportada

Reacción	Conversión (%)
HY-S _P	1,06
HY-C _P	1,02
HY-P	0,78

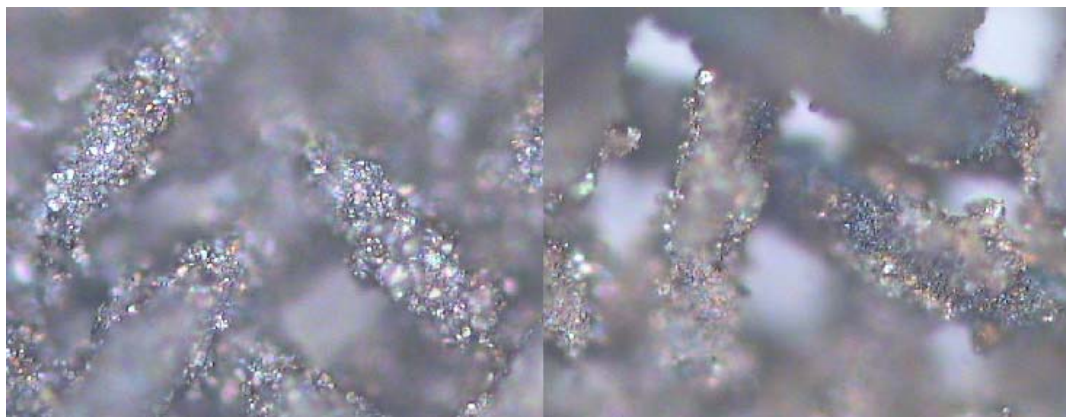
En la Tabla N°7 se reporta la selectividad obtenida hacia los productos de reacción. Un hecho importante que se debe destacar, fue que durante cada una de las reacciones llevadas a cabo, se registró en los cromatogramas un producto de reacción no identificado ($C_{No\ ident.}$). Este producto tiene la particularidad de que representa una cadena carbonada más larga que los C_4 , ya que tuvo un tiempo de retención en la columna cromatográfica mucho mayor a estos últimos. Se descartó que fuese producto de la reacción del solvente (heptano), por lo que fue considerado tanto para el cálculo de las conversiones, como para el cálculo de las selectividades. Sin embargo, la presencia del mismo no permite establecer una discusión con respecto a como fue la selectividad del tiofeno respecto a los productos obtenidos, ya que este producto no identificado tiene una alta incidencia en los resultados obtenidos.

Tabla N°7: Selectividad hacia los productos de la HDS obtenidas en las reacciones

REACCIÓN	Selectividad (%)				
	C_{4a}	C_{4b}	C_{4c}	C_{4d}	$C_{No\ ident.}$
HZSM-5- S_{PC}	37,40	0,00	26,26	16,63	19,71
HZSM-5- S_P	43,59	13,50	13,63	7,32	21,95
HZSM-5- $S_P(T=320^\circ C)$	50,64	20,14	16,19	9,92	3,13
HZSM-5-P	42,04	30,32	0,00	0,00	27,64
HZSM-5- C_p	48,40	0	32,99	0	18,60
HY- S_P	26,36	0,00	23,83	15,90	33,90
HY- C_P	34,43	0,00	24,00	18,39	23,18

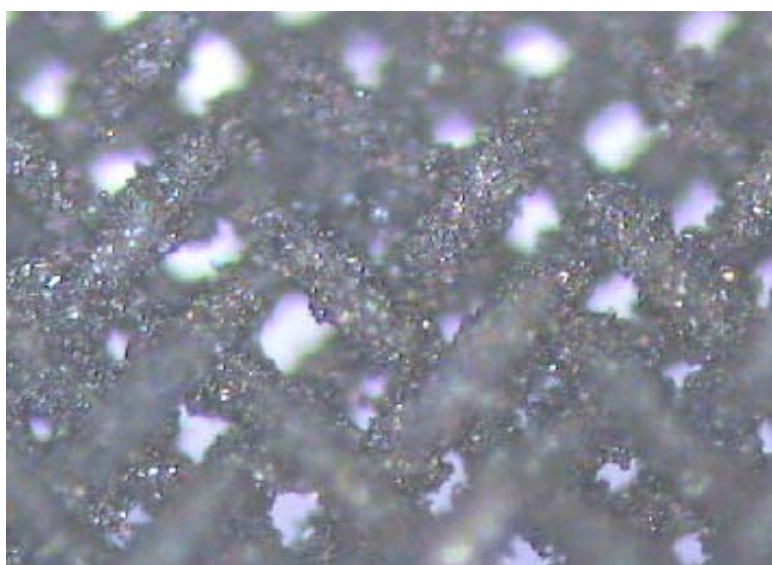
$C_{No\ ident.}$: Producto de reacción no identificado

Los catalizadores estructurados luego de la reacción, fueron analizados por microscopía óptica, observándose que permanece adherido una cierta cantidad de catalizador a la malla de acero inoxidable (Ver figura N°34)



34a. Vista 1

34b. Vista 2



34c. Vista 3

**Figura N°34 : Vista de las mallas de acero inoxidable luego de la reacción,
34a. Vista 1. 34b. Vista 2 . 34c. Vista 3.**

Puede verse en la tabla N° 8 el porcentaje de masa desprendida de las estructuras de acero inoxidable en cada reacción, y el mayor porcentaje fue del 25% en el catalizador en el que se utilizó zeolita “Y” como soporte del catalizador, por lo que sobre la superficie de las mallas aún quedó una cantidad de catalizador considerable con respecto de la cantidad que se logró soportar en las fases iniciales.

Tabla N°8 : Porcentaje de la masa de catalizador desprendida de las estructuras, luego de la reacción

Reacción	% Masa de catalizador perdida luego de la reacción
HZSM-5-S _{PC}	11,5
HZSM-5-S _P	18,7
HZSM-5-P	-
HY-S _P	29,1
HY-C _P	25,3
HY-P	-

En forma general, puede decirse que hubo mayor desprendimiento en los catalizadores estructurados en los que se utilizó la zeolita Y (entre 25-30%), y en los catalizadores en los que se utilizó zeolita HZSM-5 hubo una pérdida entre el 11 y 19%. Este hecho tuvo que ver con lo que se discutió en la fase de impregnación, según el cual el recubrimiento de malla por la zeolita tipo “Y”, ocurrió en su mayoría en los intersticios de la malla. La masa de zeolita soportada en los intersticios seguramente no quedó bien anclada a la superficie, por lo que se desprendió.

- El ultrasonido genera un efecto erosivo sobre la superficie de las mallas de acero inoxidable (120 mesh) y aluminio.
- El método de deposición de alúmina por impregnación, sobre las estructuras de acero inoxidable y aluminio, no permite que este soporte catalítico se fije sobre la superficie de dichas estructuras.
- Los pretratamientos con HCl y con ultrasonido realizado a las estructuras de acero inoxidable, promueven y fomentan la adherencia de la zeolita tipo HZSM-5 e HY, a la superficie de las mismas.
- Sobre las estructuras de aluminio no se logra soportar zeolita tipo HZSM-5 y zeolita tipo HY.
- Los catalizadores estructurados permiten obtener una mayor conversión en la reacción de HDS de tiofeno, en comparación con el catalizador en polvo.
- Las zeolitas HZSM-5 e HY no favorece el anclaje efectivo del molibdeno.
- El ultrasonido utilizado como pretratamiento en las estructuras de acero inoxidable, permite anclar la zeolita HZSM-5 teniendo una pérdida de masa soportada del 11%, luego de llevar a cabo la reacción de HDS de tiofeno.
- El ultrasonido utilizado como pretratamiento en las estructuras de acero inoxidable, permite anclar la zeolita HY teniendo una pérdida de masa soportada del 20%, luego de llevar a cabo la reacción de HDS de tiofeno.

RECOMENDACIONES

- Preparar catalizadores estructurados para la HDS utilizando un soporte catalítico que permita anclar el Molibdeno eficientemente, y utilizar el ultrasonido como pretratamiento de las estructuras de acero inoxidable.
- Realizar un estudio económico de que método de pretratamiento resulta más ventajoso: el ultrasonido o el pretratamiento con ácido.
- Preparar catalizadores estructurados para la HDS, soportando alúmina sobre estructuras de aluminio por el método de anodizado.

1. Pedro Ávila. CYTED, España, (2001).
2. Nerea Burgos, María Paulis y Mario Montes. CYTED, España, (2001).
3. N. Nourbkhsh, B. J. Smith, I.A.Odrizola y M. Montes; Stud. In Surf. Sci. and Catalysis, 118(1998).
4. D. Hónicke, Appl. Catal.5(1983).
5. N, Burgos, M. Paulis, A. Gil, L. M. Gandía y M. Montes, Stud. Surf. Sci. Cat 130 (2000).
6. B.Louis, P. Reuse, L. Kiwi-Minsker, A. Renken, Applied Catalysis A : General 210 (2001).
7. José Daniel Rojas. Tesis, Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Venezuela, (2003).
8. Delmon, Catalysis Letters, 22, (1993).
9. <http://www.ciberhabitat.gob.mx>
10. Suslik, Kenneth S. "Ultrasound". Alemania, (1988).
11. Mason, Timothy J. "Sonochemistry". Oxford Chemistry Primers. USA, (1999).
12. Diodati, P; Giannini, G. Ultrasonics Sonochemistry 8, (2001).
13. María Helena Pinzón C., Aristóbulo Centeno, Sonia A. Giraldo. CYTED, España, (2001).
14. <http://www.icp.csic.es/cyted>.
15. Zdrasil, Catal. Today, 3, (1988).
16. Tosoe
17. Godofredo Marín. Trabajo de Ascenso. Venezuela, (1994).
18. F. Luck, Bull. Soc. Chim. Belg., 100, (1991).

19. Pecoraro T. A. y Chianelli R.R., *J. Catal.*, 67, (1981).
20. Ledoux M.J., Michaux O., Agostini G. and Panissod P., *J. Catal.*, 102, 275, (1986).
21. S. Giraldo de León, P. Grange and B. Delmon, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, 77, 345, (1993).
22. S. Giraldo de León, P. Grange and B. Delmon, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, 77, 345, (1993).
23. Harlé, M. Breysse, J. Ramírez and M. Vrinat, *Actas XIV Simposio Iberoamericano de Catálisis*, Septiembre, Concepción-Chile, 3, (1994).
24. (Rev) M. Zdrzil, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 100, (1991).
25. P.T. Vasudevan, J.L.G.Fierro. *Catal. Rev.-Sci.Eng.*,38(2), (1996).
26. Ing. Anna Di Prinzio de Camino. Trabajo de Ascenso, Facultad de Ingeniería de la Universidad Central de Venezuela, (2001).
27. Lic. Carmen Milena López. Trabajo de Ascenso, Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Central de Venezuela, (1987).

ANEXOS

Pre-Tratamiento Convencional con Ácido:

Tabla Nº 9: Masa de las muestras antes y después del Pretratamiento Convencional

		ALUMINIO (m+0,0001)g	ACERO (m+0,0001)g
Antes del Pretratamiento	M U E S T R A	1	1,1049
		2	1,1144
Después del Pretratamiento	M U E S T R A	1	0,4243
		2	0,4458
Masa de la muestra perdida durante el pre-tratamiento	M U E S T R A	1	0,6806
		2	0,6686

Pre-Tratamiento con Ultrasonido:

Tabla N°10 : Masa de las muestras antes y después del
Pretratamiento con Ultrasonido

		ALUMINIO (m+0,0001)g	ACERO (m+0,0001)g	
Antes del Pretratamiento	M U E S T R A	1	1,0187	0,2588
		2	1,0603	0,2836
Después del Pretratamiento	M U E S T R A	1	1,0132	0,2582
		2	1,0583	0,2758
Masa de la muestra perdida durante el pre-tratamiento	M U E S T R A	1	0,0055	0,0078
		2	0,0020	0,0068

Tabla N°11: Masa de las Muestras Tratadas Convencionalmente e Impregnadas con el gel de Alúmina

IMPREGNACIÓN		ALUMINIO (m+0,0001)g	ACERO (m+0,0001)g	
Primera	M U E S T R A	1	0,4259	0,3899
		2	0,4471	0,3971
Segunda		1	0,4307	0,3889
		2	0,4511	0,3967
Tercera		1	0,4749	0,4690
		2	0,4829	0,4792

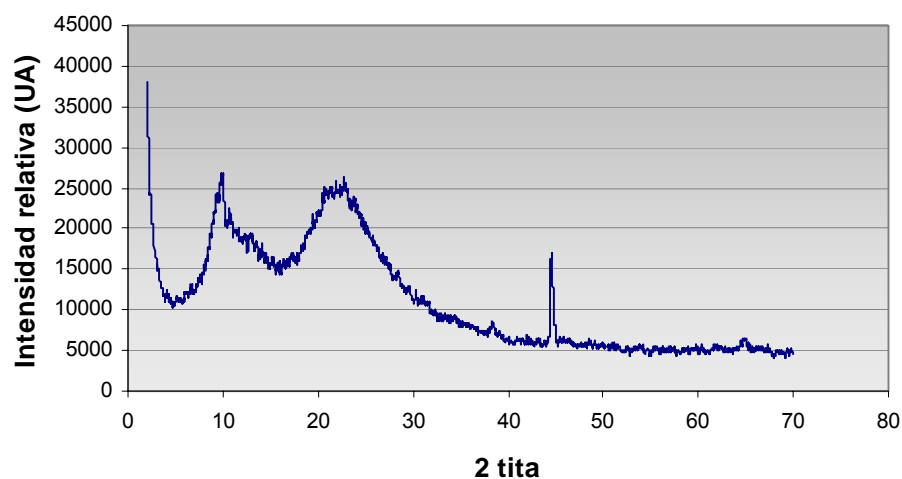
Tabla N°12: Masa de las Muestras Tratadas con Ultrasonido Impregnadas con el gel de Alúmina

IMPREGNACIÓN		ALUMINIO (m+0,0001)g	ACERO (m+0,0001)g	
Primera	M U E S T R A	1	1,0093	0,2718
		2	1,0553	0,2836
Segunda		1	1,0132	0,2718
		2	1,0583	0,2845
Tercera		1	1,0427	0,3329
		2	1,1348	0,3530

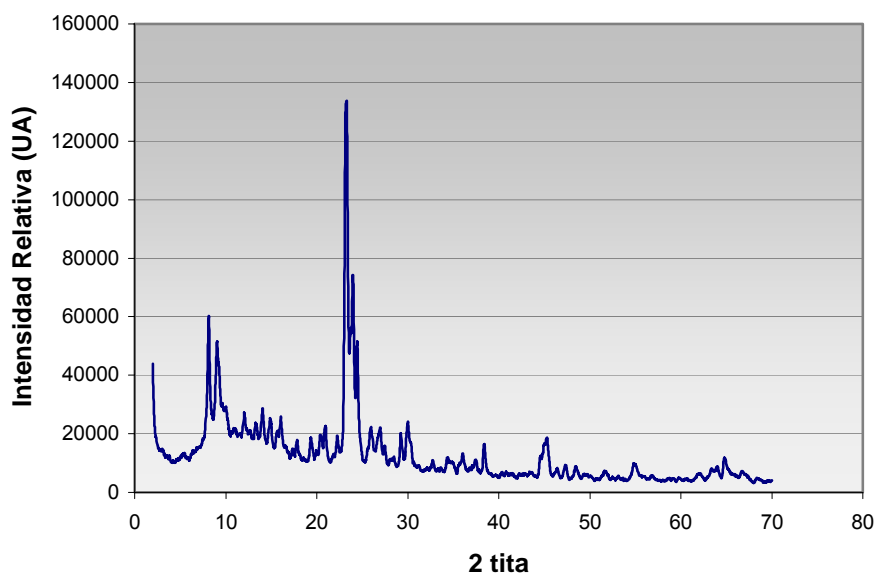
Tabla N°13: Masa de las Muestras Impregnadas con el gel de Alúmina después de ser Calcinadas

	MASA (m+0,0001)g	
	MUESTRA	
	1	2
Aluminio con HCl	0,4261	0,4468
Acero con HCl	0,3747	0,3889
Aluminio Sonicada	1,0020	1,0489
Acero Sonicada	0,2622	0,2847

ETAPA 1



Gráfica N°9: Rx de zeolita ZSM-5 Etapa1-Primera Impregnación



Gráfica N°10: Rx de zeolita ZSM-5 Etapa1-Etapa 2.

Tabla Nº14: Masa de las Muestras de Aluminio Tratadas con Ultrasonido e Impregnadas con la zeolita ZSM-5 (MASA [m+0,0001]g)

Muestra Nº	Síntesis			Masa luego de Calcinadas
	1	2	3	
1	0,6223	0,6162	0,6184	0,6118
2	0,6729	0,6889	0,6744	0,6645
3	0,6037	0,5956	0,5839	0,5716
4	0,7005	0,7092	0,6996	0,6981
5	0,7129	0,7250	0,7133	0,7109
6	0,6683	0,6728	0,6695	0,6664

Tabla Nº15: Masa de las Muestras de Acero Inoxidable Tratadas con Ultrasonido Impregnadas con la zeolita ZSM-5 (MASA [m+0,0001]g)

Muestra Nº	Síntesis			Masa luego de Calcinadas
	1	2	3	
1	0,1904	0,2472	0,2697	0,2237
2	0,1584	0,1999	0,2293	0,1874
3	0,1277	0,1532	0,1680	0,1316

Tabla N°16: Masa de las Muestras de Aluminio Tratadas con HCL Impregnadas con la zeolita ZSM-5 (MASA [m+0,0001]g)

Muestra N°	Síntesis			Masa luego de Calcinadas
	1	2	3	
1	0,2457	0,2640	0,2613	0,2495
2	0,2268	0,2376	0,2344	0,2275
3	0,2438	0,2545	0,2469	0,2360

Tabla N°17: Masa de las Muestras de Acero Inoxidable Tratadas con HCL Impregnadas con la zeolita ZSM-5 (MASA [m+0,0001]g)

Muestra N°	Síntesis			Masa luego de Calcinadas
	1	2	3	
1	0,1124	0,1406	0,1540	0,1330
2	0,1186	0,1440	0,1436	0,1194
3	0,1120	0,1642	0,1786	0,1396

ETAPA 2

Tabla N°18: Masa de las Muestras de Acero Inoxidable
Impregnadas con la zeolita ZSM-5 (MASA [m+0,0001]g)

TRATAMIENTO	Nº de muestras	Antes De Impregnar	Síntesis			Masa luego del Intercambio Iónico
			1	2	3	
Convencional	11	1,6409	1,7458	1,9256	2,3652	2,1170
Sonicadas	19	2,7332	2,9381	3,3012	4,0676	3,5320
Sin Tratar	10	1,5156	1,6131	1,6203	1,6371	1,5512

**Tabla N°19: Masa de las Muestras de Acero Inoxidable
Impregnadas con la zeolita “Y “. Masa [m+0,0001]g)**

TRATAMIENTO	Nº de muestras	Antes De Impregnar	Síntesis			Masa luego del Intercambio Iónico
			1	2	3	
Convencional	10	-	3,2237	2,8669	2,6802	2,2446
Sonicadas	10	-	3,0575	2,9016	2,9952	2,3558
Sin Tratar	10	-	1,6131	2,7588	2,7632	2,2193

TablaN° 20: Masa de las placas sonicadas e impregnadas con la zeolita “Y”, durante el procedimiento de impregnación con la solución de Heptamolibdato de Amonio (Masa (m ± 0,0001) g)

Muestra	Antes de Impregnar	Luego de Impregnar	Después de Secadas	Después de Calcinadas
1	0,2151	0,2268	0,22742	0,2212
2	0,2522	0,2707	0,265	0,2609
3	0,2315	0,2490	0,2449	0,2413
4	0,2278	0,2456	0,2417	0,2326
5	0,2227	0,2467	0,2379	0,2382
6	0,1960	0,2178	0,2135	0,2091
7	0,2535	0,2893	0,2828	0,2699
8	0,2483	0,2678	0,2605	0,2543
9	0,2304	0,2489	0,2431	0,2365
10	0,2353	0,2594	0,2545	0,2500
11	0,2708	0,2942	0,2865	0,2804
12	0,2281	0,2514	0,2453	0,2398
13	0,2545	0,2782	0,2698	0,2632
14	0,2104	0,2327	0,2278	0,2224
15	0,2572	0,2758	0,2683	0,2614
16	0,2259	0,2484	0,2431	0,2377

ANEXOS V: IMPREGNACIÓN CON LA SAL DE MOLIBDENO

Tabla N°21: Masa de las placas tratadas con HCl e impregnadas con la zeolita “Y”, durante el procedimiento de impregnación con la solución de Heptamolibdato de Amonio (Masa ($m \pm 0,0001$) g)

Muestra	Masa antes de Impregnar	Masa luego de Impregnar	Masa después de Secadas	Masa después de Calcinadas
1	0,2350	0,2616	0,2549	0,2486
2	0,2304	0,2476	0,2434	0,2388
3	0,2442	0,2398	0,2349	0,2297
4	0,2271	0,2458	0,2412	0,2371
5	0,2304	0,2419	0,2362	0,2301
6	0,2246	0,2544	0,2489	0,2434
7	0,2170	0,2526	0,2474	0,2424
8	0,2294	0,2707	0,2646	0,2588
9	0,2193	0,2475	0,2427	0,2376

Tabla N°22: Masa de las placas tratadas con ácido e impregnadas con la zeolita “HZSM-5”, durante el procedimiento de impregnación con la solución de Heptamolibdato de Amonio (Masa ($m \pm 0,0001$) g)

Muestra	Antes de Impregnar	Luego de Impregnar	Después de Secadas	Después de Calcinadas
1	0,2065	0,1802	0,2154	0,2115
2	0,2003	0,2254	0,2093	0,2063
3	0,1883	0,2311	0,1970	0,1938
4	0,1981	0,2134	0,2061	0,2030
5	0,1808	0,2069	0,1893	0,1864
6	0,1843	0,2102	0,1933	0,1893

Tabla N°23: Volumen de solución de Heptamolibdato de Amonio agregada a cada placa

Tipo de Placa	Masa de zeolita sopotada por placa (g)	Volumen de solución de Heptamolibdato de Amonio agregado a cada placa (ml)
HZSM-5/HCl	0,043	0,19
HZSM-5/Sonicada	0,042	0,19
HY/HCl	0,078	0,35
HY/Sonicada	0,056	0,25
Polvo	0,204	0,90

Tabla N°24: Masa de las placas sonicadas e impregnadas con la zeolita "HZSM-5", durante el procedimiento de impregnación con la solución de Heptamolibdato de Amonio (Masa (m ± 0,0001) g)

Muestra	Antes de Impregnar	Luego de Impregnar	Después de Secadas	Después de Calcinadas
1	0,1964	0,2196	0,2045	0,2014
2	0,1954	0,2173	0,2044	0,2012
3	0,1825	0,2057	0,1911	0,1871
4	0,1850	0,2094	0,1932	0,1904
5	0,1872	0,2168	0,1952	0,1921
6	0,1837	0,2096	0,1922	0,1884
7	0,1891	0,2076	0,1977	0,1937
8	0,1779	0,2009	0,1863	0,1822
9	0,1810	0,2032	0,1890	0,1854
10	0,1781	0,1999	0,1853	0,1823
11	0,1822	0,2076	0,1912	0,188
12	0,1968	0,194	0,2043	0,2014
13	0,1901	0,2059	0,1978	0,1944
14	0,1895	0,2096	0,1975	0,1943
15	0,1854	0,2012	0,1944	0,1909
16	0,1677	0,1802	0,1766	0,1727

Tabla N°25: Reacción 1 (HZSM-5-S_{PC}): Área de los picos reportados en el análisis cromatográfico en la reacción con las placas con zeolita HZSM-5 tratadas con Ultrasonido, picadas en platos circulares.

Muestra	Área C _{4a}	Área C _{4b}	Área C _{4c}	Área C _{4d}	Área C _{TR=17}	Área Tiofeno
1	65719,12	19271,88	27140,50	15919,50	21627,00	65719,12
2	38515,50	0	22851,00	14361,00	0	38515,50
3	60641,00	0	36107,00	22617,00	21327,00	60641,00
4	50680,00	0	31445,00	19667,00	43443,31	50680,00
5	44874,00	0	29845,00	18492,00	15399,00	44874,00
6	43537,50	0	29766,00	18927,00	44798,50	43537,50
7	46425,00	0	32605,00	20651,00	24464,00	46425,00
8	65719,12	19271,88	27140,50	15919,50	21627,00	65719,12
9	38515,50	0	22851,00	14361,00	0	38515,50

Tabla N°26: Reacción 2 (HZSM-5-S_P): Área de los picos reportados en el análisis cromatográfico en la reacción con las placas con la zeolita HZSM-5 tratadas con Ultrasonido, tipo picadillo.

Muestra	Área C _{4a}	Área C _{4b}	Área C _{4c}	Área C _{4d}	Área C _{TR=17}	Área Tiofeno
1	95442,04	44994,54	26090,43	0	31866,50	5309424,00
2	115190,92	48031,45	30340,63	15452,50	0	23336545,50
3	79867,97	27663,36	22814,67	12064,00	35553,50	10632406,50
4	73722,55	22836,22	23060,23	12382,50	37133,00	13471381,00
5	61428,41	17491,59	20763,50	12311,00	70549,00	8697746,00
6(*)	212738,82	98348,04	61135,14	38266,00	17828,74	10523242,00
7(*)	195142,35	86940,49	59908,17	37523,50	4800,00	10165210,50
8(*)	156946,16	62410,12	50175,22	30733,00	9690,00	9210916,00

(*): Conversión obtenida al aumentar la temperatura de reacción a 320°C

Tabla N°27: Reacción 3 (HZSM-5-P): Área de los picos reportados en el análisis cromatográfico en la reacción con la zeolita HZSM-5 en polvo.

Muestra	Área C _{4a}	Área C _{4b}	Área C _{4c}	Área C _{4d}	Área C _{TR=17}	Área Tiofeno
1	52257,50	117726,50	0	0	30745,00	5294238,00
2	26373,96	31531,04	0	0	11137,00	7154697,00
3	29136,10	26027,90	0	0	114359,00	9900005,00
4	23896,36	17237,64	0	0	15714,00	9456102,00
5	22578,50	0	0	0	32101,00	10461714,00

Tabla N°28: Reacción 4 (HZSM-5-C_p): Área de los picos reportados en el análisis cromatográfico en la reacción con las placas con la zeolita HZSM-5 tratadas con Ultrasonido, tipo picadillo.

Muestra	Área C _{4a}	Área C _{4b}	Área C _{4c}	Área C _{4d}	Área C _{TR=17}	Área Tiofeno
1	71896,56	0	47319,10	0	26682,00	28290917,60
2	42007,25	0	50779,09	0	28633,00	30359562,40
3	31842,50	0	16177,00	0	0	10087688,50
4	22807,00	0	14262,00	0	0	8959744,00
5	23428,00	0	15969,00	0	9004,50	9547469,00

Tabla N°29: Reacción 5 (HY-S_p): Área de los picos reportados en el análisis cromatográfico en la reacción con las placas con zeolita “Y” tratadas con Ultrasonido, picadas en forma de picadillo.

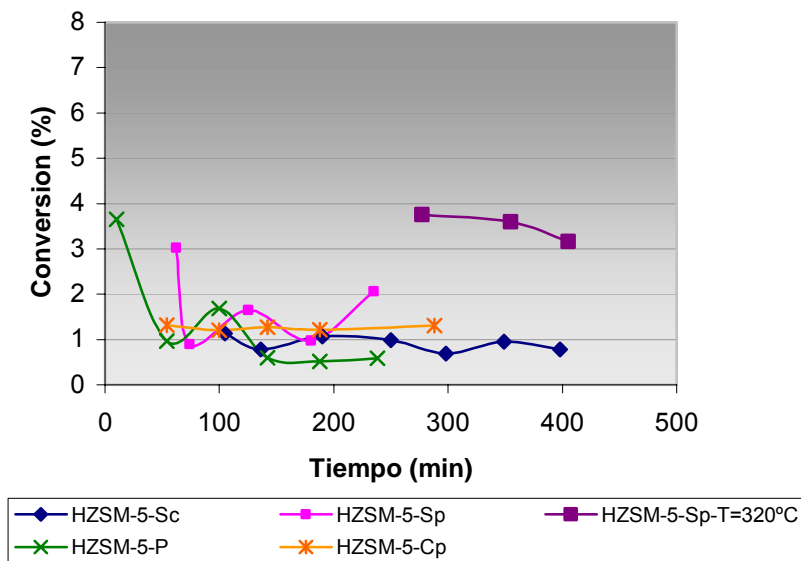
Muestra	Área C _{4a}	Área C _{4b}	Área C _{4c}	Área C _{4d}	Área C _{TR=17}	Área Tiofeno
1	23264,00	0	18071,00	13126,00	42032,00	6376691,00
2	14445,50	0	9231,00	0,00	24608,50	5596430,00
3	17208,50	0	12958,00	0	24401,50	6393617,00
4	18867,00	0	15416,00	10525,00	0	6876553,00
5	18190,00	0	15792,00	0	19013,00	5729163,00
6	18257,00	0	16506,00	11014,00	23475,00	6611732,00
7	17524,50	0	16984,50	9509,00	31406,00	6164058,00

TablaN°30: Reacción 5 (HY-C_p): Área de los picos reportados en el análisis cromatográfico en la reacción con las placas con zeolita “Y” tratadas con HCl, picadas en forma de picadillo.

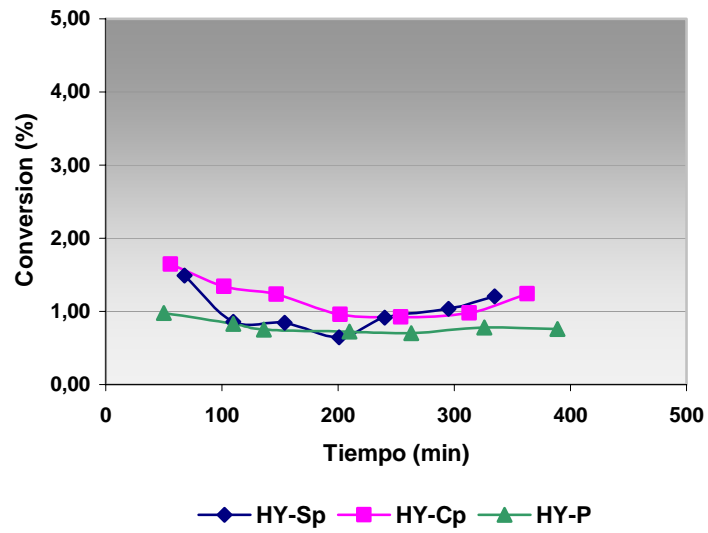
Muestra	Área C _{4a}	Área C _{4b}	Área C _{4c}	Área C _{4d}	Área C _{TR=17}	Área Tiofeno
1	37989,00	0	38024,00	21869,00	65455,00	9755356,00
2	46013,00	0	38161,50	28973,00	41118,00	11374195,00
3	33129,00	0	26472,50	19887,00	31418,00	8881224,00
4	32137,00	0	23606,00	17604,00	12012,00	8848001,50
5	30560,00	0	21746,00	16609,00	12755,00	8779717,50
6	32864,00	0	22912,50	17556,50	22128,81	9652562,00
7	29944,00	0	20635,50	15700,00	39543,00	8409588,00

Tabla N°31: Masa de las mallas reportadas antes y después de la reacción

Reacción	Placas Utilizadas	Masa de las placas antes de la Reacción	Masa de las placas después de la Reacción
HZSM-5-S _{PC}	5,6,7,8,9	0,6052	0,5660
HZSM-5-S _P	1,2,3,4	0,6071	0,5874
HZSM-5-P	-	-	-
HZSM-5-C _P	3,4,5,6	0,7298	0,5749
HY-S _P	6,7,8,9	0,9498	0,8931
HY-C _P	6,7,9	0,9371	0,8818
HY-P	-	-	-



Gráfica N°11: Conversión obtenida con la zeolita HZSM-5



Gráfica N°12 : Conversión obtenida con la zeolita Y