

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MONOLITOS METÁLICOS DE ACERO INOXIDABLE, ALUMINIO, FECRALLOY[®] LATÓN RECUBIERTOS DE NiW Y CoW Y SU APLICACIÓN EN LA REACCIÓN DE HIDRODESULFURACIÓN DE TIOFENO (HDS)

Presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Hernández P., María P.
Para optar al Título de Ingeniero Químico

Caracas, 2013

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MONOLITOS METÁLICOS DE ACERO INOXIDABLE, ALUMINIO, FECRALLOY[®] LATÓN RECUBIERTOS DE NiW Y CoW Y SU APLICACIÓN EN LA REACCIÓN DE HIDRODESULFURACIÓN DE TIOFENO (HDS)

TUTOR ACADÉMICO: Dr. Luis García

TUTOR INDUSTRIAL: Ing. Yraida Díaz

Presentado ante la ilustre
Universidad Central de Venezuela
Por la Br. Hernández P., María P.
Para optar al Título de Ingeniero Químico

Caracas, 2013

DEDICATORIA

Le dedico este triunfo a Dios.

Le dedico este logro a mi madre y a mi hermano, han sido mi motor en la vida, rube los sueños si se hacen realidad, mi triunfo es tuyo también te amo hermano y quiero ser un ejemplo a seguir para ti.

AGRADECIMIENTOS

Le doy gracias primeramente a Dios, por darme las fuerzas y el entendimiento para lograr mi objetivo.

Gracias a mi madre por ser mi apoyo incondicional, por darme animo en aquellos momentos de angustia, por ser mi mejor aliada, por luchar hasta el final conmigo, todo se lo debo a ella. Gracias mama.

Gracias a mi novio Luis Fernando por apoyarme y ayudarme en todo, por aguantar mi mal carácter cuando las cosas no salían como yo quería, gracias mi amor por tu incondicionalidad.

A mi prima Vanesa, primissssss lo logre, gracias por ser mi amiga y estar allí para mí.

A mis amigos y compañeros de la universidad, por su apoyo y ayuda a lo largo de la carrera, entre ellos están, Claudio Naranjo, Alan Aristimuño, Moisés, Jesary Mora, Karina De Mendonca; Dalemys Suarez; Jailin Pájaro, Simón Medina, Carlos Sánchez, Edgardo Sorondo y otros que de alguna manera aportaron su granito de arena.

A mi tutor Académico el profesor Luis García, Gracias por su apoyo por sus excelentes consejos, que Dios lo bendiga y lo llene de salud y vida para seguir impartiendo sus conocimientos.

A mi tutora Académica Yraida Diaz, gracias Yraida por ayudarme a desarrollar este trabajo, y enseñarme una rama de la ingeniería tan bonita como la Catálisis, gracias por tus esfuerzos y consejos. Éxitos para ti.

Al doctor Brito por abrirme las puertas del laboratorio, por permitirme desarrollar mi trabajo de tesis en el centro, por sus excelentes consejos y enseñarme a ver las soluciones en lo más sencillo, en nombre de Dios que se le abran muchas puertas para seguir desarrollando ciencia, Dios lo bendiga!

A mis profesores de la universidad, por formarme como un profesional integral, y gracias por su amor porque querer formar profesionales y compartir sus conocimientos en la situación económica actual es un acto de amor hacia la universidad y a los estudiantes.

A aquellos profesores que estuvieron pendiente, gracias por su apoyo entre ellos el profesor Humberto Kum y Francisco Yáñez.

A mis compañeros y profesionales del Centro de Química, por sus consejos y ayuda en el laboratorio con el procedimiento experimental, en los análisis y resultados,

Andrea Mónaco, Franklin Méndez, Raquel Del Toro, Yanet Villasana, Douglas González, Pedro Rosales, Zuleima Mosquera, Lesly Tovar, Dra. Ángela Sifontes.

A Jefferson Ortega, y Joeneth Mendoza, gracias chicos por ser más que compañeros unos grandes amigos y excelentes seres humanos, por toda su ayuda y consejos.

A la UCV, la casa que vence las sombras, más que mi universidad fue mi casa durante estos años de formación, siempre estará en mi corazón.

Al IVIC por brindarnos a los estudiantes la posibilidad de desarrollar nuestros trabajos de investigación en su cede.

Y a todos aquellos que de alguna u otro manera influyeron en el logro de este triunfo, gracias.

Hernández P., María P.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MONOLITOS METÁLICOS DE ACERO INOXIDABLE, ALUMINIO, FECRALLOY® LATÓN RECUBIERTOS DE NiW Y CoW Y SU APLICACIÓN EN LA REACCIÓN DE HIDRODESULFURACIÓN DE TIOFENO (HDS)

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

**Tesis. Caracas, UCV. Facultad de Ingeniería, Escuela de Ingeniería Química.
Año 2013, 77 p.**

Palabras claves: Monolitos metálicos, Washcoating, Hidrodesulfuración de tiofeno

Resumen. El presente trabajo de investigación propone el desarrollo de sistemas monolíticos metálicos a base de Acero Inoxidable AISI 304, Aluminio, FeCrAlloy® y Latón recubiertos con catalizadores bimetálicos a base de NiW y CoW para la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno. La investigación comenzó por el estudio de los catalizadores bimetálicos y la utilización de dos aglutinantes harina de arroz y alcohol polivinílico. Se sintetizó una alúmina amorfa a partir de isopróxido de aluminio y fructosa, con la finalidad de utilizarla como soporte para anclar las sales precursoras de nitrato de níquel Hexahidratado, nitrato de cobalto Hexahidratado y Metatungstato de Amonio, las cuales una vez impregnadas sobre el soporte fueron calcinadas en flujo de aire dinámico, obteniéndose los catalizadores de Mo y W. Adicionalmente, se elaboraron 5 “*slurries*”: el primero (“*primer*”) compuesto por alúmina sintetizada, ácido nítrico y agua desionizada; el segundo, conformado por NiW/Al₂O₃, harina de arroz y agua desionizada; el tercero compuesto por CoW/Al₂O₃, harina de arroz y agua desionizada; el cuarto constituido por NiW/Al₂O₃, alcohol polivinílico y agua desionizada; y el quinto conformado por CoW/Al₂O₃, alcohol polivinílico y agua desionizada. Cada monolito fue recubierto previamente con el “*primer*”, para luego calcinarlo a 500 °C por 3 horas. Posteriormente, fueron recubiertos por “*washcoating*” con los “*slurries*” de NiW y de CoW, y finalmente calcinados a 500 °C por 2 horas. Los resultados obtenidos de la caracterización por análisis cuantitativo, test de gravimetría, DRX, MEB y EDX de los monolitos metálicos evidenciaron que el alcohol polivinílico (aglutinante) favorece una mayor adherencia y homogeneidad sobre la superficie de los mismos, evidenciando más adherencia el *slurry* de NiW/Al₂O₃ con alcohol polivinílico, logrando las mayores carga de catalizador los monolitos de FeCrAlloy®. Las estructuras monolíticas fueron evaluadas en reacciones de HDS de tiofeno, obteniéndose conversiones entre 40 a 88%, mostrando más estabilidad los recubiertos

con *slurries* alcohol polivinílico, siendo más activos los monolitos recubiertos con *primer*.

TABLA DE CONTENIDO

TABLA DE CONTENIDO	vii
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABLAS	xiii
INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO I	3
FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN	3
I.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	3
I.2. ANTECEDENTES	4
I.3. OBJETIVOS	7
I.3.1. Objetivo General.....	7
I.3.2. Objetivos específicos	7
CAPÍTULO II	8
MARCO TEÓRICO	8
II.1. GENERALIDADES DE LA CATÁLISIS.....	8
II.2. GENERALIDADES DE LOS CATALIZADORES ESTRUCTURADOS	10
II.2.1 Tipos de Soportes estructurados.....	10
II.3. GENERALIDADES DE LOS CATALIZADORES MONOLITICOS.	11
II.3.1 Tipos de catalizadores	11
II.3.2 Diseño de Monolitos Metálicos.....	13
II.3.3 Propiedades de los catalizadores monolíticos	14
II.3.4 Principales Aplicaciones de los Catalizadores Monolíticos.	15

II.4 GENERALIDADES DEL RECUBRIMIENTO CATALÍTICO DE ESTRUCTURAS MONOLÍTICAS	17
II.4.1. Pretratamiento de la superficie del soporte estructurado.....	18
Acero Inoxidable.....	18
Aluminio	18
FeCrAlloy®	19
Latón	20
II.4.2. Propiedades físico-químicas del “slurry” catalítico	20
II.4.3. Condiciones de deposición catalítica de un soporte estructurado	21
II.5. PROCESO DE HIDROTRATAMIENTO	22
II.5.1. Hidrodesulfuración.....	23
II.5.2. Mecanismo de hidrodesulfuración del tiofeno	24
II.6. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	25
CAPÍTULO III	29
MARCO METODOLÓGICO.....	29
III.1. PRETRATAMIENTO DEL SOPORTE METÁLICO	29
III.1.1. Calcinación de láminas de Acero Inoxidable AISI 304	29
III.1.2. Calcinación de láminas de FeCrAlloy®	30
III.1.3. Calcinación de láminas de Latón	30
III.1.4. Anodizado de láminas de Aluminio	31
III.2. MANUFACTURA DEL MONOLITO METÁLICO	32
III.3. RECUBRIMIENTO DE LA FASE ACTIVA DEL CATALIZADOR SOBRE LA ESTRUCTURA MONOLÍTICA	33
III.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS MONOLITOS RECUBIERTOS	38
III.5. EVALUACIÓN CATALÍTICA EN HIDRODESULFURACIÓN DE TIOFENO ...	39
CAPÍTULO IV	41

PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	41
IV.1 CARACTERIZACIÓN DE ALÚMINA (Al ₂ O ₃) Y ÓXIDOS CATALÍTICOS (NiW/Al ₂ O ₃ Y CoW/ Al ₂ O ₃) SINTETIZADOS	41
IV.2 CARACTERIZACIÓN DE MONOLITOS.....	49
IV.3 EVALUACIÓN CATALITICA EN HIDRODESULFURACIÓN DE TIOFENO....	63
Evaluación catalítica para monolitos a base de Acero Inoxidable AISI 304	63
Evaluación catalítica para monolitos a base de Aluminio	66
Evaluación catalítica para monolitos a base de FeCrAlloy®	69
Evaluación catalítica para monolitos a base de Latón	72
CAPÍTULO V.....	75
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	75
CONCLUSIONES.....	75
RECOMENDACIONES.....	76
BIBLIOGRAFÍA	78
APÉNDICES.....	82

LISTA DE FIGURAS

Fig. N°1. Esquema comparativo entre una reacción química no catalizada y una reacción química catalizada.....	8
Fig. N°2. Componentes de un catalizador.....	9
Fig. N°3. Monolito construido mediante el plegado de láminas lisas y corrugadas alrededor de un eje.....	12
Fig. N° 4. Monolitos con celdas cuadradas, triangulares y sinusoidales.....	14
Fig. N°5. Esquema del proceso de anodización.....	19
Fig. N°6. Regiones de oxidación en función del tiempo y temperatura para láminas de FeCrAlloy®	20
Fig. N°7. Mecanismo de reacción de HDS de tiofeno.....	24
Fig. N°8 Laminas de FeCrAlloy® a calcinar.....	30
Fig.N°9 Laminas de Latón a calcinar.....	30
Fig. N°10. Montaje del proceso de anodizado del aluminio.....	31
Fig. N°11. Máquina para corrugar láminas metálicas.....	32
Fig. N°12 Alternado de láminas lisas y corrugadas alrededor de un eje.....	32
Fig. 13 Monolitos metálicos ya Manufacturados.....	33
Fig. N°14. Ruta de calcinación para la alúmina sintetizada.....	34
Fig. N°15.Precursor de la alúmina.....	34

Fig. N° 16. Síntesis del primer.....	35
Fig. N° 17. Proceso de washcoating.....	35
Fig. N° 18 Rotavapor utilizado para secar los catalizadores.....	36
Fig.N°19. Síntesis de slurries de NiW y CoW.....	37
Fig. N° 20. Proceso de washcoating (<i>slurries</i>).....	37
Fig.N°21 Montaje de la reaccion de Hidrodesulfuracion.....	39
Fig.N° 22 Analisis del Cromatografo.....	40
Fig. N°23. Alúmina sintetizada a partir de Isopropóxido de aluminio y fructosa.....	41
Fig. N°24 Patrón de Difracción de alúmina sintetizada.....	42
Fig.N°25 Resumen de las propiedades texturales de la alúmina sintetizada.....	42
Fig. N°26. MEB y EDX de la Alúmina sintetizada.....	43
Fig.N°27. Resumen de las propiedades texturales del catalizador CoW/Al ₂ O ₃	44
Fig.N°28 Resumen de las propiedades texturales del catalizador NiW/Al ₂ O ₃	45
Fig. N°29 Patrón de difracción del catalizador NiW/Al ₂ O ₃	46
Fig. N°30 Patrón de difracción del catalizador CoW/Al ₂ O ₃	47
Fig. N°31 (A) MEB y EDX de monolito de Acero inoxidable recubierto con NiW y alcohol polivinílico. (B) MEB y EDX de monolito de Acero inoxidable recubierto con NiW y harina de arroz.....	50
Fig. N°32 (A) MEB y EDX de monolito de Aluminio recubierto con NiW y alcohol polivinílico. (B) MEB y EDX de monolito de Aluminio recubierto con NiW y harina de arroz.....	51
Fig. N°33 (A) MEB y EDX de monolito de FeCrAlloy [®] , recubierto con NiW y alcohol polivinílico. (B) MEB y EDX de monolito de FeCrAlloy [®] , recubierto con NiW y harina de arroz.....	52

Fig. N°34 (A) MEB y EDX de monolito de Latón recubierto con NiW y alcohol polivinílico. (B) MEB y EDX de monolito de Latón recubierto con NiW y harina de arroz.....	54
Fig. N°35 (A) MEB y EDX de monolito de Acero inoxidable recubierto con CoW y alcohol polivinílico. (B) MEB y EDX de monolito de Acero inoxidable recubierto con CoW y harina de arroz.....	55
Fig. N°36(A) MEB y EDX de monolito de Aluminio recubierto con CoW y alcohol polivinílico. (B) MEB y EDX de monolito de Aluminio recubierto con CoW y harina de arroz.....	56
Fig. N°37 (A) MEB y EDX de monolito de FeCrAlloy [®] , recubierto con CoW y alcohol polivinílico. (B) MEB y EDX de monolito de FeCrAlloy [®] , recubierto con CoW y harina de arroz.....	57
Fig. N°38 (A) MEB y EDX de monolito de Latón recubierto con CoW y alcohol polivinílico. (B) MEB y EDX de monolito de Latón recubierto con CoW y harina de arroz.....	58
Fig. N°39 Conversión de tiofeno en función del tiempo de reacción para los monolitos de Acero Inoxidable AISI 304 a diversas condiciones (NiW).....	63
Fig. N°40 Conversión de tiofeno en función del tiempo de reacción para los monolitos de Acero Inoxidable AISI 304 a diversas condiciones (CoW).....	65
Fig. N°41 Conversión de tiofeno en función del tiempo de reacción para los monolitos de Aluminio a diversas condiciones (NiW).....	66
Fig. N°42 Conversión de tiofeno en función del tiempo de reacción para los monolitos de Aluminio a diversas condiciones (CoW).....	68
Fig. N°43 Conversión de tiofeno en función del tiempo de reacción para los monolitos de FeCrAlloy [®] a diversas condiciones (NiW).....	69

Fig. N°44 Conversión de tiofeno en función del tiempo de reacción para los monolitos de FeCrAlloy® a diversas condiciones (CoW).....	70
Fig. N°45 Conversión de tiofeno en función del tiempo de reacción para los monolitos de Latón a diversas condiciones (NiW).....	72
Fig. N°46 Conversión de tiofeno en función del tiempo de reacción para los monolitos de Latón a diversas condiciones (CoW).....	73

LISTA DE TABLAS

Tabla N°1 Composición del Primer.....	44
Tabla N°2 Resumen de las composiciones de los slurries catalíticos.....	48
Tabla N°3. Porcentaje de carga de catalizador en los monolitos de acero inoxidable.....	59
Tabla N°4. Porcentaje de carga de catalizador en los monolitos de aluminio.....	60
Tabla N°5. Porcentaje de carga de catalizador en los monolitos de FeCrAlloy®	61
Tabla N°6. Porcentaje de carga de catalizador en los monolitos de Latón.....	62

INTRODUCCIÓN

El hidrotratamiento (HT) es un grupo importante de procesos en la industria de la refinación del petróleo, que comprenden la purificación y la hidroconversión de las fracciones de petróleo alimentadas, y sobre los cuales diversos grupos de investigación en catálisis heterogénea han trabajado por más de 40 años. El término hidrotratamiento se usa comúnmente para referirse a la eliminación de heteroátomos, principalmente azufre (Hidrodesulfuración) y nitrógeno (Hidrodesnitrogenación), sin alterar mucho el rango de temperatura de ebullición de la alimentación. El proceso de Hidrodesulfuración (HDS) cada día se hace más necesario para proteger de los catalizadores, tuberías y equipos utilizados en etapas posteriores al proceso de refinación, reducir los NO_x y SO_x que se generarían por la combustión de los productos obtenidos del petróleo, los cuales son responsables de causar gran contaminación atmosférica. El uso de catalizadores monolíticos vendría a ser una buena opción para sustituir los catalizadores convencionalmente empleados en este tipo de procesos debido a su estructura compacta que facilita el manejo, permite libertad de orientación en el reactor y reduce sensiblemente los problemas de atricción.

Partiendo de lo antes descrito se propone en el presente Trabajo Especial de Grado la síntesis y caracterización de monolitos metálicos de acero inoxidable AISI 304, aluminio, FeCrAlloy[®] y latón, recubiertos con una capa de catalizador bimetálico de NiW y CoW para estudiar su aplicación en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno (HDS), y observar

El presente Trabajo Especial de Grado consta de un primer capítulo denominado Fundamentos de la Investigación, en donde se encuentran explicados brevemente el planteamiento del problema y la descripción de los antecedentes, los cuales generaron los objetivos generales y específicos a ejecutar en la investigación. En el segundo capítulo designado como Marco Referencial se puede observar la explicación de las

bases teóricas en las que se fundamenta el estudio. Seguidamente, el tercer capítulo denominado Marco Metodológico se desarrolla detalladamente los pasos a seguir a fin de cumplir con los objetivos establecidos.

Posteriormente, el cuarto capítulo correspondiente a la Presentación y Análisis de Resultados muestra la discusión correspondiente a las caracterizaciones de la alúmina sintetizada, las caracterizaciones de los monolitos metálicos recubiertos con la fase activa del catalizador y su posterior evaluación catalítica en HDS. El quinto capítulo contiene las conclusiones y recomendaciones. Finalmente, se presenta la sección de referencias bibliográficas, apéndice y anexos, en donde se encuentran ilustrados todos los cálculos tipo, tablas y gráficas necesarias para la realización de este Trabajo Especial de Grado.

CAPÍTULO I

FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

Este capítulo describe los motivos que incentivaron la realización de este trabajo, los estudios realizados anteriormente relacionados con el tema y los objetivos que se cumplieron.

I.1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La demanda de los productos derivados del petróleo se ha incrementado los últimos años debido al crecimiento de la población y a la versatilidad de usos que éstos presentan. Las reservas de petróleo liviano en Venezuela han disminuido rápidamente por lo que ha surgido la necesidad de extraer crudos pesados y extrapesados de los pozos de petróleo, los cuales poseen altos contenidos de compuestos sulfurados, nitrogenados, organometálicos y otros componentes que pueden tanto desactivar los catalizadores utilizados en los procesos de refinación, como contaminar el medio ambiente. Debido a este último factor surgen las regulaciones de protección ambiental que a medida que se hacen más estrictas, las exigencias para los catalizadores de Hidrotratamiento son mayores (Alvez et al., 2001). Para satisfacer esta demanda se han tratado de mejorar los catalizadores existentes y buscar nuevas alternativas, entre las cuales podemos nombrar los monolitos metálicos que presentan características importantes como resistencia mecánica, estabilidad química, y conductividad térmica (Martínez et al., 2009), siendo una opción en la búsqueda de mejorar el proceso de Hidrodesulfuración (HDS).

Conforme a lo anterior la presente investigación propone preparar monolitos metálicos de acero inoxidable, aluminio, FeCrAlloy[®] y latón recubiertos a base de NiW y CoW y caracterizarlos por diferentes técnicas analíticas para su posterior evaluación en HDS de tiofeno.

I.2. ANTECEDENTES

Alvez G., García R., Cid R., Escalona N., Gil Llambias F. J. (2001) Hidrodesulfuración de tiofeno sobre catalizadores Ni-W y Ni-Re. Efecto del soporte. Centrarón sus estudios en la preparación de catalizadores de W, Re, Ni-W y Ni- Re soportados en arcillas pilareadas, zeolitas ultra estables (USY), carbón activado y Alúmina (Al_2O_3). Se estudió la influencia de la fase activa y del soporte en la actividad catalítica en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno. Se observó en los cuatro soportes estudiados, que la actividad catalítica aumenta cuando a los catalizadores monometálicos de W se les incorpora Ni, y esta diferencia es más notoria cuando el soporte es alúmina.

Silva-Rodrigo R, Calderón-Salas C, Melo- Banda J.A, Domínguez J.M, Vázquez – Rodríguez A. (2004). Síntesis, caracterización y comparación de propiedades, catalizador de NiMo y NiW/ Ti-MCM-41 para HDS de tiofeno y HVGO. Investigación que se centró en el diseño molecular, la síntesis de catalizador NiMo y NiW soportado en Ti-MCM-41 y la comparación de las propiedades catalíticas de dichos catalizadores para la hidrodesulfuración de tiofeno y de un residuo de vacío (HVGO). Obteniéndose que la mayor actividad catalítica para HDS de tiofeno correspondió a NMTM80 y NWTM50, con alrededor del 24 % de conversión total, y para la HDS de HVGO el mayor rendimiento se obtuvo con NMTM50 y NWTM50, con alrededor de 37,44% y 35,95% de eliminación de azufre respectivamente.

Guzmán-Castañeda J.I. y García Bórquez A. (2007). Formación de “whiskers” nanométricos en placas oxidadas de Fe22%wtCr5%wtAl. El objetivo de este trabajo fue inducir el crecimiento de alúmina superficial sobre sustratos de Fe22%wtCr5%wtAl, con características útiles en aplicaciones catalíticas. Como resultado se obtuvo que la superficie de la muestra presenta un crecimiento abrupto de óxidos en forma de whiskers nanométricos, estimulado por los tratamientos térmicos a 1173 K y el oxígeno existente en el aire. El óxido formado es propiamente

alúmina en sus fases δ y θ , los cuales presentaron gran rugosidad y porosidad que aseguran gran área superficial y con ello su aplicabilidad en procesos catalíticos.

Sanz Oibane, Cruz Silvia A, Millan Juan Carlos, Montes Mario. (s.f). Combustión de acetato de etilo catalizado por micromonolitos de latón oxidado.

Se trabajó con el fin de generar una cascarilla de óxido altamente homogéneo adherido fuertemente a la aleación de base. En éste trabajo se demostró que la morfología, la integridad y la homogeneidad del óxido están fuertemente influenciadas por la temperatura y el tiempo de tratamiento por lo que se concluyó que la velocidad de la reacción es mayor cuando el monolito es activado a 500 °C durante 4 horas.

Martínez T. L.M, Sanz O., Domínguez M.I., Centeno M.A., Odriozola J.A. (2009). AISI 304, monolitos de aceros inoxidable austeníticos para aplicaciones catalíticas.

Investigación donde los tratamientos térmicos de los monolitos de acero inoxidable fueron estudiados con el fin de generar una cascarilla de óxido homogénea y áspera adherida fuertemente a la aleación de base. En éste estudio se demostró que la morfología, la integridad y la homogeneidad del óxido están altamente influenciadas por la temperatura y el tiempo de tratamiento (obteniendo el mejor resultado empleando 900 °C, aire sintético durante 60 min.).

Almeida L.C, Echave F.J, Sanz O, Centeno M.A, Odriozola J.A, Montes M. (2010). Washcoating de monolitos metálicos y reactores de microcanales.

El objetivo principal de este estudio fue revisar los parámetros que controlan el washcoating de estructuras metálicas en lodos catalíticos, donde los resultados mostraron que la calidad del recubrimiento producido depende esencialmente de las propiedades de la suspensión (viscosidad y contenido de sólidos) y de la técnica utilizada para eliminar el exceso de lechada.

Sánchez M. Jhon F., Boldrini Diego E., Tonetto Gabriela M., Damiani Daniel E. (2011). Catalizador de Paladio sobre monolitos de aluminio anodizado para la hidrogenación parcial de aceite vegetal. Este trabajo explicó la viabilidad de introducir mejoras en el proceso convencional de hidrogenación utilizando catalizadores estructurados (catalizadores monolíticos de aluminio anodizado). Los catalizadores mostraron ser activos, con una conversión 50% en 30 minutos.

Sevilla Adriana. (2011). Preparación y caracterización de monolitos metálicos de latón, acero inoxidable, aluminio y FeCrAlloy[®] recubiertos con una capa de catalizador para la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno (HDS). Cuyo enfoque fue aplicar tratamientos químicos sobre láminas de aluminio y tratamientos térmicos en láminas FeCrAlloy[®], latón y acero inoxidable, con la finalidad de generar una capa oxidica altamente rugosa que permite el correcto anclaje del material catalítico sobre el soporte metálico y la aplicación en la hidrodesulfuración de tiofeno (HDS). Los resultados obtenidos de la caracterización por FT-IR, DRX, MEB EDX, y ASE (método de BET) de las laminas metálicas evidenciaron el efecto de la temperatura y tiempo de exposición en la formación de una capa adherente sobre la superficie del sustrato metálico. Se determinaron las condiciones optimas de anodizado de las láminas de aluminio (25 °C por 60 min) y calcinación de las láminas de FeCrAlloy[®] (965 °C por 22 h), latón (530 °C por 18 h) y acero inoxidable (850 °C por 3 h). En la evaluación catalítica los monolitos a base de acero inoxidable, recubiertos de Mo y W presentan una rápida desactivación, llegando a estabilizarse en una conversión cercana al 59 % y 63 %, respectivamente. Los monolitos a base de aluminio recubiertos de Mo y W presentan una desactivación lenta, con una conversión 92 % y 69 % en cada caso. Por su parte, los monolitos a base de FeCrAlloy[®] recubiertos de Mo y W presentan una alta conversión y estabilidad en el tiempo, con una conversión inicial de tiofeno igual a 100%, y sin desactivación durante los 135 minutos de la reacción. Adicionalmente, los Monolitos a base de latón, recubiertos de Mo y W presentan una alta conversión y estabilidad en el tiempo, con una conversión de 100% y 82 %, respectivamente.

I.3. OBJETIVOS

I.3.1. Objetivo General

Sintetizar y Caracterizar monolitos metálicos de acero inoxidable, aluminio, FeCrAlloy[®] y latón recubiertos de NiW y CoW y su aplicación en la reacción de hidrodesulfuración de Tiofeno.

I.3.2. Objetivos específicos

- 1.-Acondicionar la superficie de las laminas metálicas de acero inoxidable, FeCrAlloy[®] y latón mediante calcinación, y aluminio con el método de anodizado.
- 2.- Sintetizar alúmina amorfa (Al_2O_3) y caracterizarla mediante las técnicas de gravimetría, Difracción de rayos-X (DRX), adsorción física de N_2 (ASE, método BET), test de adherencia, Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) y Análisis Químico por Espectrometría de Dispersión de rayos-X (EDX).
- 3.- Sintetizar “*primer*” a partir de la alúmina, ácido nítrico y agua desionizada.
- 4.- Recubrir los monolitos metálicos de acero inoxidable, aluminio, FeCrAlloy[®] y latón con una capa de Al_2O_3 (“*primer*”) mediante el método de “*washcoating*”.
- 5.- Sintetizar “*slurries*” catalíticos a partir de $NiWO_3/Al_2O_3$, $CoWO_3/Al_2O_3$, aglutinante (harina de arroz o Alcohol polivinílico) y agua desionizada.
- 6.- Recubrir los monolitos metálicos de acero inoxidable, aluminio, FeCrAlloy[®] y latón con una capa de los “*slurries*” catalíticos sintetizados con harina de arroz y alcohol polivinílico mediante el método de “*washcoating*”.
- 7.- Caracterizar los monolitos metálicos de acero inoxidable, aluminio, FeCrAlloy[®] y latón recubiertos de los catalizadores NiW, CoW a través de las técnicas de gravimetría, DRX, MEB y EDX.
- 8.- Evaluar el comportamiento catalítico de los monolitos metálicos recubiertos con el catalizador en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno (HDS).

CAPÍTULO II

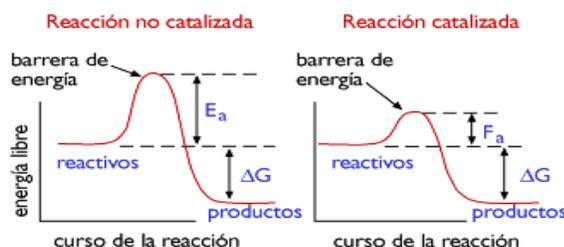
MARCO TEÓRICO

A continuación se presenta una breve descripción de las bases teóricas en las que se fundamenta el presente Trabajo Especial de Grado.

II.1. GENERALIDADES DE LA CATÁLISIS.

La catálisis es un fenómeno que transcurre cuando en la composición del complejo activado de alguna de las etapas en que se lleva a cabo la reacción participa una sustancia que no toma parte estequiométrica del proceso total, pero que cambia las propiedades cinéticas del sistema reaccionante. A estas sustancias químicas se les denomina catalizador.

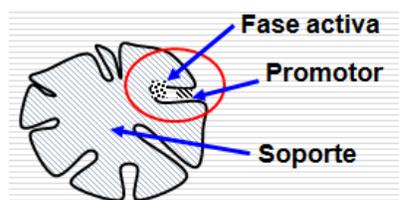
Un catalizador es una sustancia, simple o compuesta, que modifica la velocidad de una reacción química, interviniendo en ella pero sin llegar a formar parte de los productos resultantes de la misma (Fogler, 2008). Un aspecto importante es la energía de activación, la cual para una reacción catalizada suele ser menor que para una reacción no catalizada, esto es debido a que el catalizador permite que la reacción química ocurra por otra ruta que posea una barrera de energía menor, incrementándose la velocidad de reacción. Este proceso se muestra esquemáticamente en la Figura N°1.



Fuente: Argenio, 2007.

Fig. N°1. Esquema comparativo entre una reacción química no catalizada y una reacción química catalizada

La gran mayoría de los catalizadores se encuentran constituidos por 3 componentes los cuales son: **fase activa, soporte y promotor**. El primero tiene como función catalizar una determinada reacción química, es decir, es el responsable de la conversión de los reactantes (Criollo y Romo, 1989). El segundo es el sólido estable, de alta área superficial sobre el cual se deposita la fase activa, facilitando la dispersión de la misma y otorgándole estabilidad a fin de mejorar sus propiedades. El tercero es aquella sustancia que incorporada a la fase activa o al soporte en pequeñas proporciones permite mejorar las características de un catalizador en cualquiera de sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad (Figura N°2) (Ruiz, 2007).



Fuente: Romero, 2007.

Fig. N°2. Componentes de un catalizador

En la presente investigación el soporte es la alúmina (Al_2O_3), la fase activa es el tungsteno (W), y los promotores serán en níquel (Ni) y el cobalto (Co).

Los catalizadores se caracterizan por tener propiedades físico-químicas bien definidas que les permiten ser utilizados en reacciones químicas específicas. Es por ello que un buen catalizador debe reunir varias propiedades para ser de interés en un proceso químico, siendo las tres principales características: **actividad** (propiedad de aumentar la velocidad de la reacción con respecto a la manifestada sin catalizador, en las mismas condiciones de temperatura, presión y concentración; **selectividad** (propiedad del catalizador de favorecer el mayor rendimiento de determinada especie entre un conjunto de productos de la reacción); y **estabilidad** (propiedad del catalizador de mantener sus cualidades, en especial la actividad y la selectividad durante un tiempo de uso suficiente para aplicarlo industrialmente) (Gonzo ,2011).

La catálisis puede ser de diversos tipos. Se llama catálisis homogénea cuando el catalizador y el sistema reactivo forman un sistema homogéneo con una sola fase, como se ha observado en algunas reacciones en fase gas y en disolución, entre las que se destaca la llamada catálisis ácido-base. Este tipo de catálisis suele ser poco específica y de orden 1 respecto del catalizador. Se llama **catálisis heterogénea** cuando el catalizador forma una fase distinta al sistema reactivo, como ocurre con los catalizadores sólidos, que incrementan la velocidad de reacciones en fase gas o, a veces, en disolución. Este tipo de catálisis es más específica y la velocidad de las reacciones es función de la superficie y no de la masa del catalizador, siendo esta la empleada en este estudio. Existe también otro importante tipo de catálisis, la denominada catálisis enzimática, que se produce, sobre todo, en reacciones de tipo bioquímico, por la acción de las enzimas, que son proteínas que normalmente forman una disolución coloidal dentro del sistema reactivo. Asimismo, un fenómeno frecuente en las reacciones de disolución es la denominada autocatálisis, cuando el catalizador viene a ser uno de los productos de la reacción. En este caso, la reacción comienza lentamente, para ir acelerándose a medida que aumenta la concentración del catalizador (Roig y Burguillo, s.f.)

II.2. GENERALIDADES DE LOS CATALIZADORES ESTRUCTURADOS

Los soportes estructurados son estructuras rígidas tridimensionales con grandes poros o canales que aseguran el paso de los fluidos con bajas pérdidas de carga y que exponen una gran superficie lateral sobre la que se puede adherir una delgada capa de catalizador.

II.2.1 Tipos de Soportes estructurados

- Mallas.
- Monolitos.

- Espumas.

Los soportes estructurados más utilizados son las denominadas estructuras monolíticas o monolitos formados por canales longitudinales paralelos de pequeña sección separados por finas paredes (Burgos y colaboradores, s.f).

II.3. GENERALIDADES DE LOS CATALIZADORES MONOLITICOS.

Los catalizadores monolíticos son aquellos formados por “estructuras unitarias atravesadas longitudinalmente por canales paralelos”. También se les denomina “panal de abeja” (honeycomb) por su parecido estructural a dichos panales.

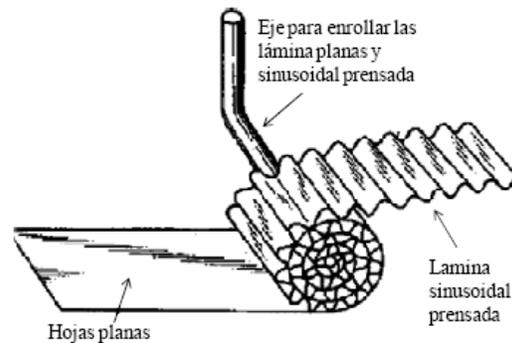
II.3.1 Tipos de catalizadores

Según el material utilizado se clasifican en:

- **Monolitos Cerámicos:** La mayoría de los monolitos cerámicos se fabrican por extrusión, método en donde se mezclan el material cerámico finamente molido con aglutinantes y plastificantes para luego someter dicha muestra a procesos de extrusión secado y calcinación.
- **Monolitos Metálicos:** Estos sistemas catalíticos se encuentran conformados por dos elementos, el primero es el material estructural o sustrato metálico como soporte del catalizador y del que dependerá aspectos como la forma, el flujo, la resistencia mecánica y térmica. El segundo es el catalizador propiamente dicho que recubrirá las paredes del monolito y que normalmente está compuesto de una fase activa dispersada sobre un soporte catalítico.

En la presente investigación se estudiarán los monolitos metálicos.

La forma más frecuente de fabricar monolitos metálicos es plegando conjuntamente placas lisas y corrugadas para formar monolitos tipo espirales (Figura N°3), en donde los canales son formados entre las placas y las ondulaciones de la placa corrugada sinusoidalmente.



Fuente: Ávila y col., 2005.

Fig. N°3. Monolito construido mediante el plegado de láminas lisas y corrugadas alrededor de un eje.

Entre las grandes ventajas del uso de sustratos metálicos para la preparación de este tipo de monolitos esta la posibilidad de reducir el espesor de pared y disminuir la sección transversal de éstas (n° de celdas/cm²). El resultado es una menor pérdida de carga con un aumento de la superficie lateral expuesta por unidad de volumen.

Según la distribución de la fase activa:

➤ 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. Estos a su vez se distinguen en dos grupos según la preparación en:

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.

2. “**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.
- 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, de tipo cerámico o metálico.

II.3.2 Diseño de Monolitos Metálicos.

A. Cybulski y otros (1994), establecieron cuatro factores indispensables para el diseño óptimo de estructuras monolíticas, las cuales son:

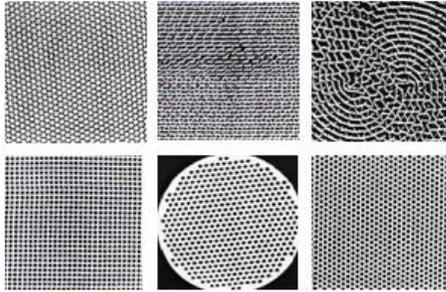
a. Material utilizado: diversos metales y aleaciones se han propuesto para la fabricación de monolitos metálicos, a fin de lograr estabilidad térmica y óptima adherencia de la capa catalítica. La opción de utilizar una aleación metálica como sustrato para la preparación de los monolitos metálicos depende de diversas características que se relacionan con las condiciones de operación, citándose entre ellas:

- ✓ La resistencia mecánica, térmica y química del monolito.
- ✓ La relación de adherencia de la capa catalítica en el monolito.
- ✓ Los procesos de fabricación, es decir, la capacidad para enrollar las láminas, soldabilidad, entre otras (Ávila, 2004).

b. Distribución de la fase activa: el material catalítico que se emplea como revestimiento de un soporte estructurado suele estar conformado por soluciones coloidales (“*slurries*”) de óxidos catalíticos (catalizador másico o soportado), aglutinantes y agua destilada.

c. Geometría y dimensiones de la sección transversal de las celdas: la sección transversal de los canales de la estructura monolítica puede tener forma circular, hexagonal, triangular o sinusoidal, siendo los más comunes los de forma cuadrada en

el caso de monolitos cerámicos y sinusoidales en los monolitos metálicos (Figura N°4) (Cybulski y Moulinj, 1994).



Fuente: Cybulski y Moulinj, 1994.

Fig. N° 4. Monolitos con celdas cuadradas, triangulares y sinusoidales

d. Geometría y dimensiones externas: la forma externa es preferiblemente redonda u ovalada cuando se utilizan individualmente, no obstante, es 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 y 50 cm de longitud y de 3 a 30 cm de diámetro (Cybulski y Moulinj, 1994).

II.3.3 Propiedades de los catalizadores monolíticos

Si se comparan las propiedades de 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 sensiblemente los problemas de atricción de los catalizadores granulares. Los catalizadores monolíticos presentan las siguientes propiedades:

- El paso de los gases en su interior produce 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**. (Ávila Pedro, 2004).

II.3.4 Principales Aplicaciones de los Catalizadores Monolíticos.

A continuación se presenta una revisión sobre algunas aplicaciones en el campo de la protección ambiental, donde los catalizadores monolíticos vienen ocupando un lugar destacado: control de emisiones en vehículos con motor de gasolina y en procesos industriales, eliminación de óxidos de nitrógeno con amoníaco en grandes calderas e instalaciones industriales y combustión catalítica de hidrocarburos.

Emisiones vehiculares.

Las primeras aplicaciones de los monolitos se dieron en el campo del control de emisiones contaminantes de origen vehicular, en busca de métodos para disminuir los hidrocarburos (HC), monóxido de carbono (CO) y óxidos de nitrógeno (NO_x) característicos de las máquinas de combustión interna que operan con combustibles fósiles. Empezando por la relativamente baja caída de presión, los resultados obtenidos fueron tan satisfactorios, que la investigación y uso se extendió rápidamente.

En el caso de los gases de escape en motor Otto, o motor de gasolina, se ha logrado desarrollar y comercializar catalizadores monolíticos, llamados de tres vías, que han permitido disminuir simultáneamente, hasta valores tolerables, los contenidos de CO e HC, por oxidación, y el contenido de los NO_x, por reducción.

Emisiones Industriales

En muchas plantas industriales las emisiones de compuestos orgánicos, monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno y bióxido de azufre, que son los contaminantes característicos de las emisiones vehiculares, se pueden generar en procesos de transformación de materias primas en mayor o menor grado. Por ejemplo, en plantas de: papel, craqueo catalítico, anhídrido ftálico y maléico, óxido de etileno, y fenol.

Estas emisiones serían adicionales a las generadas en los hornos o quemadores de las calderas y plantas de potencia de las empresas, en caso de haberlas, y en los cuales se queman combustibles fósiles como carbón, ACPM, fuel oíl o gasolina.

Puesto que los gases de emisiones industriales son fundamentalmente los mismos encontrados en los tubos de escape vehiculares, los catalizadores usados para bajar su contenido hasta valores permisibles, se fabrican también a base de metales preciosos: Pt, Pd y Rh sobre la capa de recubrimiento de γ -alúmina en monolitos de cordierita. La diferencia estriba en que los grandes volúmenes de flujo a tratar, exigen también grandes cantidades de monolito catalítico, apropiadamente dispuesto y acoplado en camisas de acero

Sistemas de Combustión

En la práctica la oxidación no es completa, por lo cual los productos de la reacción contienen monóxido y bióxido de carbono, agua, hidrocarburos, nitrógeno y óxidos de nitrógeno. Mientras mayor sea la temperatura de los gases de combustión mayor disponibilidad se tiene para obtener trabajo útil, pero mayor es el contenido de NO_x . Por tanto, una manera muy efectiva para disminuir las emisiones de óxidos de nitrógeno sería llevar a cabo el proceso de combustión a baja temperatura. Esto es posible mediante la combustión catalítica. Aunque obviamente la cantidad de trabajo obtenido de un calor a baja temperatura sería menor, se están desarrollando sistemas compensatorios que permiten conciliar bajas emisiones de NO_x con rendimientos satisfactorios de conversión de energía. La combustión catalítica permite trabajar a temperaturas por debajo de los 1900 K, temperatura fácilmente alcanzable en la combustión térmica, en la cual, la formación de óxidos de nitrógeno es significativa.

Otras Aplicaciones.

Últimamente, los catalizadores monolíticos también han encontrado aplicación para descomponer el ozono presente en el aire a baja temperatura. Con este propósito se usan como intercambiadores metálicos en radiadores, condensadores y sistemas de aire acondicionado. Otra interesante aplicación es en la eliminación de emisiones de restaurantes, motocicletas, y en máquinas de uso doméstico tales como: guadañadoras, despojadores de cizaña y moto sierras de cadena, entre otros.

Además de las aplicaciones anteriores, existen otros procesos en desarrollo en los que los catalizadores monolíticos presentan grandes posibilidades de aplicación, como por ejemplo: en la eliminación de óxidos de nitrógeno bajo condiciones oxidantes usando hidrocarburos como agentes reductores, en la oxidación foto catalítica de compuestos orgánicos volátiles y en la depuración de aguas. (Hernández G. y Montes C, s.f)

II.4 GENERALIDADES DEL RECUBRIMIENTO CATALÍTICO DE ESTRUCTURAS MONOLÍTICAS

Las estrategias de deposición de materiales catalíticos sobre la superficie de soportes estructurados están condicionadas por la naturaleza de los mismos, estableciendo para cada caso ciertas condiciones de adherencia que permitirán lograr un recubrimiento apropiado (González, 2005). Por otra parte, un soporte estructurado puede ser recubierto mediante diversos procedimientos: “*washcoating*”, “*spraying*”, “*painting*” y “*brushing*” (Cybulski y Moulijn, 1994); no obstante el método de “*washcoating*” es la técnica de mayor importancia para la presente investigación.

El proceso de “*washcoating*” consiste en introducir a una velocidad constante el monolito metálico en una solución coloidal de la sal precursora (“*slurry*”) para luego escurrir el exceso y proseguir con el proceso de secado o calcinación. Para obtener una óptima adherencia de la fase activa, el “*washcoating*” dependerá de diversos factores, los cuales se explicarán a continuación (Almeida y colaboradores, 2010).

II.4.1. Pretratamiento de la superficie del soporte estructurado

Las condiciones de pretratamiento de la superficie de un soporte estructurado están determinadas por la naturaleza del soporte y tienen como finalidad proporcionar rugosidad o porosidad a la misma (González, 2005). En tal sentido, es fundamental realizar un profundo estudio acerca de las características básicas de los materiales metálicos empleados en este proceso. Es por ello que a continuación se presenta una breve descripción de los materiales que fueron utilizados en esta investigación.

Acero Inoxidable

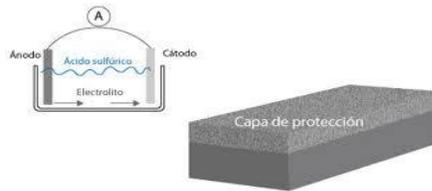
El acero inoxidable es una aleación a base de hierro, cromo, carbono y otros elementos principalmente níquel, molibdeno, manganeso, silicio y titanio, que les confiere una alta resistencia a la corrosión. Los aceros inoxidables se dividen en diversos niveles, siendo los “*aceros austeníticos al cromo-níquel*” ó también denominados “*serie 300*” la clasificación más importante para el presente trabajo de investigación, ya que en esta gama se encuentra incluido el acero inoxidable AISI 304, el cual es el acero austenítico de mayor utilidad comercial (Nappa, 2006).

Aluminio

El aluminio es uno de los metales más importantes utilizados industrialmente, debido a tres propiedades básicas como lo son: baja densidad, alta resistencia mecánica y elevada resistencia a la corrosión del metal puro. Dicho material en condiciones ambientales se encuentra recubierto por una delgada capa de óxido de aluminio (Al_2O_3) que protege a la mayor parte del metal de la oxidación. Esta capa, sin embargo, es muy delgada y para los fines de esta investigación sería conveniente aumentar su espesor. Actualmente existe una amplia gama de opciones para mejorar su durabilidad a través del tiempo, siendo la anodización el tratamiento químico utilizado por excelencia (Extralum, 2009).

El proceso de anodización tiene como objetivo cubrir la pieza de aluminio con una capa protectora constituida esencialmente de óxido de aluminio. Para ello ésta técnica

hace crecer de forma controlada, mediante una corriente o potencial constante, una película anódica de alúmina (Al_2O_3) sobre la superficie del material, el cual se encuentra sumergido en una solución electrolítica ácida (Figura N°5).



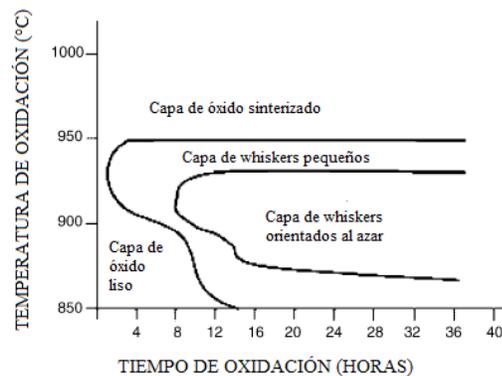
Fuente: Extralum, 2009.

Fig. N°5. Esquema del proceso de anodización

FeCrAlloy[®]

El FeCrAlloy[®] es una aleación conformada principalmente por aluminio, hierro y cromo, que se caracteriza por ser altamente resistente al calor y a la oxidación. Esto es posible gracias a la presencia de Al y Cr en dicho material, lo cual genera una capa pasivante de óxido que la protege de la corrosión a elevadas temperaturas (Guzmán y García, 2007). La obtención de una película rugosa y homogénea sobre las láminas de FeCrAlloy[®] depende principalmente de una serie de parámetros que influyen en el crecimiento y distribución de los “*whiskers*” de alúmina, dentro de los cuales se pueden mencionar: temperatura de calcinación y tiempo de exposición, composición de aleación y atmósfera oxidante de calcinación.

L. R. Champman (1982) reporta en su patente una curva de oxidación mediante la cual se puede establecer condiciones óptimas para el tratamiento térmico del FeCrAlloy[®] (Figura N°6), siendo la región central la zona más idónea para la calcinación de este material, ya que corresponde a la formación de largos “*whiskers*” de alúmina orientados al azar que permiten la retención de la fase activa del catalizador durante el proceso de “*washcoating*” (Ávila y colaboradores, 2005).



Fuente: L.R.Champman, 1982.

Fig. N°6. Regiones de oxidación en función del tiempo y temperatura para láminas de FeCrAlloy®

Latón

El latón es una aleación de cobre y zinc que se caracteriza por ser altamente resistente a la oxidación y a las condiciones salinas. Sus propiedades mecánicas varían enormemente en función de su composición y la forma de trabajo. Existen alrededor de 70 aleaciones distintas de latón, siendo el latón amarillo el utilizado en la presente investigación. Adicionalmente, al estar dicho material expuesto a un ambiente oxidante a elevadas temperaturas es capaz de generar una fina película protectora de óxido de zinc.

II.4.2. Propiedades físico-químicas del “slurry” catalítico

La preparación de un “slurry” para fines de recubrimiento de estructuras monolíticas se basa en la dispersión de pequeñas partículas catalíticas (óxidos inorgánicos, catalizadores másicos o soportados) en un medio acuoso acidificado, la cual se estabilizará mediante la incorporación de un agente aglutinante denominado “binder” (González, 2005). Para obtener un “slurry” estable es necesario que la velocidad terminal de las partículas presentes en dicha solución sea de un valor bajo, lo cual se puede lograr mediante la reducción del tamaño de las partículas ó el aumento de la viscosidad de la solución (Almeida y col, 2010).

La preparación del “*slurry*” catalítico es una de las etapas de mayor relevancia en el proceso de elaboración de sistemas monolíticos, ya que de sus propiedades físico-químicas dependerá la calidad del recubrimiento obtenido y por ende del desempeño final del catalizador para una determinada reacción. Es por ello que es fundamental controlar una serie de factores que conllevará a la adecuada formulación del “*slurry*” para cada material catalítico utilizado. Dichas variables de preparación involucradas en este proceso son:

- ✓ Tamaño de partícula del material a dispersar: este parámetro afecta la resistencia mecánica de la película catalítica que va a ser depositada y por ende su adhesión a la superficie del material estructurado.
- ✓ Selección del agente aglutinante (“*binder*”): es de vital importancia seleccionar un “*binder*” que sea altamente compatible con el soporte metálico, ya que de ésta forma se mejorará la unión entre la superficie metálica y las partículas catalíticas.
- ✓ Composición del “*slurry*” catalítico: la dispersión de catalizador es obtenida mediante una proporción adecuada de la mezcla entre el “*binder*”, el material catalítico pulverizado y un balance en agua desionizada.
- ✓ Propiedades físico-químicas de la dispersión catalítica (“*slurry*”): éstas pueden ser controladas mediante ciertas variables correlacionadas entre sí, tales como: viscosidad, pH y densidad (González, 2005).

II.4.3. Condiciones de deposición catalítica de un soporte estructurado

La deposición catalítica vía húmeda (“*washcoating*”) involucra una serie de pasos que requieren de la optimización de otras variables experimentales de preparación. Dichas variables son determinantes ya que tienen un marcado efecto sobre la calidad del recubrimiento obtenido. Entre las variables de mayor importancia se pueden citar:

- ✓ Velocidad de inmersión y retiro de la estructura a recubrir: debe ser constante a fin de garantizar de que la velocidad de difusión del “*slurry*” a través de los canales del monolito pueda ser constante.
- ✓ Eliminación del exceso del material catalítico en suspensión: permite evitar que el excedente del material catalítico obstruya los canales del monolito, que de no ser atendido puede generar incrementos en la caída de presión en el sistema de reacción.
- ✓ Deposiciones múltiples: se suele realizar diversas inmersiones hasta alcanzar cantidades adecuadas para las aplicaciones catalíticas.
- ✓ Temperatura de secado: permite la eliminación de la parte acuosa del “*slurry*”, la cual puede influir en la morfología de la película obtenida, en la distribución de fases activas y en el grado de adherencia.
- ✓ Temperatura de calcinación: en esta etapa, las elevadas temperaturas de calcinación permiten la ejecución de procesos de recristalización, lo que induce a un mejor contacto entre óxidos afines provenientes del sustrato y la película catalítica (González, 2005).

II.5. PROCESO DE HIDROTRATAMIENTO

El término hidrotratamiento es utilizado en la industria petroquímica y otras para distintos tratamientos con el hidrógeno, H₂. Se trata normalmente de reacciones de hidrogenación utilizando hidrógeno gaseoso mezclado con sustancias, generalmente complejas. Al tratarse de reacciones industriales es habitual el uso de catalizadores, alta temperatura o calor, o combinaciones de los mismos.

II.5.1. Hidrodesulfuración

La **hidrodesulfuración** (HDS) o **hidrodesulfuración térmica** (HDT) es un proceso destinado a eliminar el azufre (que es una impureza contaminante) que se encuentra en las fracciones del petróleo, luego de diversos procesos, tales como destilación fraccionada, destilación por presión reducida, reformado, o desintegración catalítica.

Este azufre se encuentra combinado formando componentes químicos que, de ser encontrados en los combustibles en el motor en el momento de la combustión, este se corroería y al mismo tiempo, al ser expulsados los gases, contaminarían el ambiente.

El nivel de hidrodesulfuración depende de varios factores entre ellos la naturaleza de la fracción de petróleo a tratar (composición y tipos de compuestos de azufre presentes), de la selectividad y actividad del tipo de catalizador utilizado (concentración de sitios activos, propiedades del soporte, etc.), de las condiciones de reacción (presión, temperatura, relación hidrocarburo/hidrógeno, etc.) y del diseño del proceso. Es importante señalar que el H₂S debe ser continuamente removido porque es un inhibidor de las reacciones de HDS y envenena el catalizador.

(Hidrodesulfuración, s.f).

Como se menciona anteriormente el azufre no se encuentra en los crudos en su forma elemental sino combinado con moléculas de hidrocarburos, formándose diversos tipos de compuestos organosulfurados (Cied, 1997). La facilidad para remover el azufre en los cortes de crudo disminuye en el siguiente orden:

Sulfuro > Disulfuros > Tiofeno > Benzotiofenos > Dibenzotiofeno

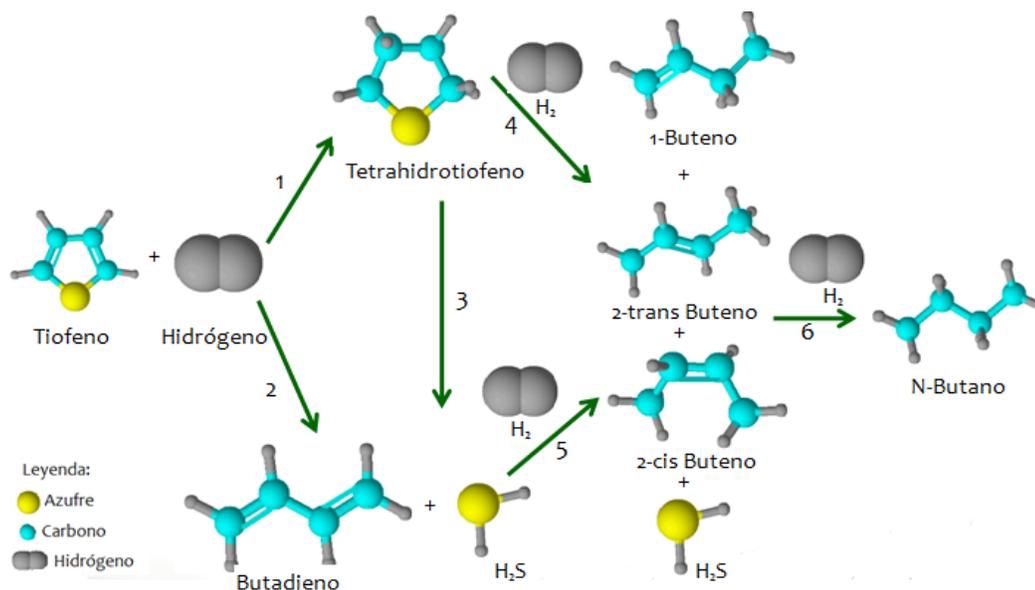
El compuesto de mayor importancia a efectos de ésta investigación es el **tiofeno**, este es un compuesto heterocíclico el cual tiene forma de anillo formado por una variedad de átomos. Este compuesto es uno de los anillos de cinco miembros más simples, el cual posee un solo heteroátomo en este caso es el azufre (S). Hay que tomar en

consideración que el tiofeno no se oxida en forma tradicional de los sulfuros. Dicho compuesto es usado a escala de laboratorio para realizar reacciones de HDS, lo cual se encuentra junto a los derivados de los asfáltenos que componen el petróleo.

En cuanto a las propiedades químicas del tiofeno, posee una gran energía de aromatización (29 Kcal), en comparación a los otros anillos heterocíclicos tales como el furano y pirrol, y por otro lado posee un marcado carácter bencénico. En todas las reacciones de sustitución de azufre (S), ya que ejerce una acción orientadora que será determinante en la posición que ocupara el próximo sustituyente.

II.5.2. Mecanismo de hidrosulfuración del tiofeno

Las moléculas tiofénicas son generalmente empleadas como modelo para realizar la reacción de HDS a escala de laboratorio. Las reacciones deseadas en la HDS del tiofeno son las de hidrogenólisis del enlace C-S y su conversión a H₂S e hidrocarburos, de acuerdo al siguiente mecanismo mostrado en la Figura N°7.



Fuente: Adriana Sevilla

Fig. N°7. Mecanismo de reacción de HDS de tiofeno

En la Figura N°7 se puede apreciar un esquema de reacción propuesto para el HDS de la molécula de tiofeno. En una vía de reacción (reacción 1) se observa la hidrogenación directa hacia Tetrahidrotiofeno (THT), en el que el azufre todavía existe; posteriormente el THT se hidrogenoliza (reacción 3 ó 4) para obtener compuestos de cuatro carbonos insaturados por dos vías. En la segunda ruta (reacción 2), se forma butadieno, el cual se hidrogena parcialmente para formar butenos. Éstos últimos se hidrogenan (reacción 6) a su vez para formar n-butano que es el compuesto saturado final. Se forman tres isómeros C₄ de olefinas insaturadas (buteno-1, buteno-2-trans y 2-cis-buteno). Las reacciones de isomerización entre los butenos generalmente alcanzan el equilibrio, a las temperaturas comunes de la HDS (Handwerk y Gary, 2001).

II.6. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

La caracterización del material catalítico se hace con el fin de obtener información, de tres aspectos importantes, estos son composición y estructura química, textura y propiedades mecánicas. Las técnicas que se aplicaran en este estudio serán:

a) **Difracción de Rayos X (DRX):** Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X comprende desde aproximadamente 10^{-5} Å hasta 100Å. Esta técnica ha dado importantes resultados tanto a nivel científico como industrial, ya que aporta información sobre la ordenación y el espaciado de los átomos en los estudios de difracción así como también las propiedades físicas de los metales, entre otros elementos.

La técnica de DRX se utiliza para obtener información de la fase cristalina para estimar tamaño de partículas de microcristales. La distancia de los planos de una red cristalina, determina los ángulos a los cuales ocurren las difracciones fuertes a los rayos X.

b) **Adsorción Física de Nitrógeno (ASE, método BET):** Los materiales adsorbentes deben sus cualidades de retener sustancias en su superficie, a la gran área superficial que posee, y este es el motivo por el cual es importante determinar la magnitud. Este método determina el área total de los sólidos; dicho modelo fue propuesto por Brunauer-Emmett y Teller, mejor conocido por BET.

El modelo de BET se fundamenta en el estudio de isoterma de adsorción; el cual se asume que cada sustancia adsorbida en la primera capa, sirve como sitio para la adsorción de la segunda capa y así sucesivamente. La velocidad de adsorción (condensación) en la superficie es igual a la velocidad de desorción (evaporación), en cuanto al calor adsorbido en la primera capa es diferente al calor de las demás capas mientras que a partir del calor adsorbido en la segunda capa hasta las últimas se consideran calor igual a la licuefacción. El análisis de porosidad, es muy importante conocerlo, ya que por medio de este se puede conocer la magnitud del volumen y área de los microporos, características que definen al adsorbente.

c) **Microscopía Electrónica de Barrido (MEB):** Un microscopio electrónico de barrido crea una imagen ampliada de la superficie de un objeto. No es necesario cortar el objeto en capas para observarlo con un MEB, sino que puede colocarse en el microscopio con muy pocos preparativos. El MEB explora la superficie de la imagen punto por punto, al contrario que el MET, que examina una gran parte de la muestra cada vez. Su funcionamiento se basa en recorrer la muestra con un haz muy concentrado de electrones, de forma parecida al barrido de un haz de electrones por la pantalla de una televisión. Los electrones del haz pueden dispersarse de la muestra o provocar la aparición de electrones secundarios, los electrones perdidos y los secundarios son recogidos y contados por un dispositivo electrónico situado a los lados del espécimen.

Cada punto leído de la muestra corresponde a un píxel en un monitor de televisión. Cuanto mayor sea el número de electrones contados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel en la pantalla. A medida que el haz de electrones barre la muestra, se presenta toda la imagen de la misma en el monitor.

Los microscopios electrónicos de barrido pueden ampliar los objetos 200.000 veces o más. Este tipo de microscopio es muy útil porque, al contrario de los MET o los microscopios ópticos, produce imágenes tridimensionales realistas de la superficie del objeto.

d) **Análisis químico de energías dispersivas de Rayos X (EDX):** Esta técnica se usa acoplada a los microscopios electrónicos de barrido, y no se considera una técnica de análisis superficial. Un haz electrónico golpea la superficie de una muestra con una conductividad electrónica medible. Este choque del haz de electrones con la muestra genera la emisión de Rayos X del material. La energía de estos Rayos X emitidos depende del material que se examina. Los Rayos X son generados en una zona aproximadamente de 2 micrones de profundidad en el material, por lo que se considera que el EDX no es una técnica de análisis superficial.

El analizador de energía dispersiva de Rayos X es un accesorio bastante común que le permite a los microscopios electrónicos de barrido una muy amplia capacidad para la realización de análisis elemental. El haz de electrones de un MEB tiene una energía típicamente en el rango de 5000 y 20000eV. La energía que mantiene a los electrones en el átomo (la energía de enlace) puede encontrarse desde unos pocos eV hasta varios kilo electronvoltios (keV). Muchos de esos electrones atómicos son sacados por los electrones incidentes que pasa a través de la muestra, los cuales ionizan los átomos de la misma. La expulsión de un electrón atómico por un electrón del haz electrónico ioniza el átomo, efecto que es rápidamente neutralizado por otros electrones. En el proceso de neutralización, se emite un Rayo X que posee una energía característica del átomo “madre”. Recolectando y analizando la energía de este Rayo X, pueden ser determinados los elementos constituyentes de la muestra.

e) Cromatografía de Gases (CG): Esta técnica consiste en la separación la muestra donde se volatiliza y se inyecta en el setup de la columna cromatografía, la elución se reproduce por el flujo de una fase móvil de gas inerte. La cromatografía agrupa un conjunto importante y diverso de métodos, que permite a los científicos separar componentes estrechamente relacionados en mezclas complejas, lo que en muchas ocasiones resulta imposible por otros medios. Existen dos tipos de cromatografía de gases las cuales llevan por nombre cromatografía de gas-liquido (GLC) la cual se puede aplicar en cualquier campo de la ciencia que así se requiera (este tipo de cromatografía es la que se emplea durante el desarrollo de este trabajo), y el último pero no menos importante se encuentra la cromatografía de gas-sólido (GSC). Este método se ha convertido en el más importante y principal con respecto a la separación de las especies químicas que se encuentran relacionadas entre sí, así como determinar tanto la parte cualitativa o cuantitativa con las especies separadas.

CAPÍTULO III

MARCO METODOLÓGICO

La metodología para la ejecución del presente trabajo de investigación se encuentra dividida fundamentalmente en cuatro partes, las cuales corresponden al pretratamiento del soporte metálico, la manufactura del monolito metálico, el recubrimiento de la fase activa del catalizador sobre la estructura monolítica y la evaluación catalítica de la hidrosulfuración de tiofeno.

III.1. PRETRATAMIENTO DEL SOPORTE METÁLICO

Para lograr una distribución uniforme y buena adherencia de la fase activa en la superficie del soporte, se aplicó un pretratamiento al material metálico, el cual depende de factores como: naturaleza del material, resistencia térmica, resistencia mecánica, entre otros.

A continuación se presentan los tratamientos térmicos o mecánicos a los que fueron sometidas las diferentes láminas metálicas.

III.1.1. Calcinación de láminas de Acero Inoxidable AISI 304

Antes de cualquier tratamiento del acero es necesario un acondicionamiento que constó en lavar las láminas con agua y jabón y después se limpiaron cuidadosamente con un algodón impregnado de acetona para eliminar las impurezas orgánicas (Martínez T. L.M y colaboradores, 2009). Con la finalidad de generar cristales que otorguen rugosidad a la superficie para facilitar el anclaje de la capa de catalizador, las láminas metálicas se calcinaron utilizándose aire sintético a un flujo de 100ml/min

como atmósfera oxidante y condiciones de temperatura y tiempo de calcinación igual a 850 °C y 3 horas, respectivamente (Sevilla, 2011).

III.1.2. Calcinación de láminas de FeCrAlloy®

Se ejecutó un acondicionamiento a las láminas de FeCrAlloy® similar al que se realizó con las láminas de acero inoxidable. Con el propósito de generar una capa homogénea y rugosa compuesta de “whiskers” de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ para asegurar la adherencia de la capa de catalizador (Guzmán-Castañeda y García Bórquez, 2007), se calcinaron las láminas de FeCrAlloy® utilizándose aire sintético a un flujo de 100ml/min como atmósfera oxidante y condiciones de temperatura y tiempo de calcinación igual a 965 °C y 22 horas, respectivamente (Sevilla, 2011).

III.1.3 Calcinación de láminas de Latón

Previo al tratamiento las láminas de latón se lavaron con agua y jabón y luego se limpiaron con un algodón impregnado de acetona para remover las impurezas orgánicas (Sanz, Cruz, Millan, Montes, s.f). Con el fin de generar una cascarilla de óxido de zinc altamente homogéneo adherido fuertemente a la aleación de base, las láminas de latón se calcinaron utilizándose aire sintético a un flujo de 100 ml/min como atmósfera oxidante, aplicando condiciones de temperatura y tiempo de calcinación igual a 530 °C y 18 horas, respectivamente (Sevilla, 2011).



Fuente: La Autora.

Fig. N°8 Láminas de FeCrAlloy® a calcinar



Fuente: La Autora

Fig.N°9 Láminas de Latón a calcinar

III.1.4. Anodizado de láminas de Aluminio

Antes de realizar el anodizado es necesario un acondicionamiento, que consistió en someter las láminas de aluminio a un proceso de limpieza, utilizándose un baño de hidróxido de sodio (NaOH) al 5% v/v con una temperatura de 50 °C por un tiempo de 5 minutos; luego un baño de agua destilada temperatura ambiente por 1 minuto, para continuar con un baño de ácido clorhídrico (HCl) al 50% v/v con una temperatura de 25 °C por un tiempo de 5 segundos, por último un baño de agua destilada a temperatura ambiente para retirar el exceso de ácido (Sevilla, 2011).

Para continuar, se realizó el anodizado de las láminas de aluminio con el objetivo de producir una capa de alúmina porosa sobre la superficie del mismo; como primer paso se hizo el montaje de la celda electroquímica, en el que se empleó un recipiente de plástico que contuvo la solución electrolítica (Ácido sulfúrico de concentración 2,6 M), sustancia donde se sumergieron las láminas para posteriormente anodizar, donde el ánodo de sistema fueron las láminas de aluminio en estudio, siendo conectadas dichas piezas a la fuente de poder; el cátodo del sistema serán las piezas de aluminio colocadas a los lados del recipiente y que se sujetaron por listones de madera y de plexiglás. Fue necesario antes de empezar el proceso de anodizado, medir la continuidad en el alambre y en las láminas laterales de aluminio a fin de garantizar que la corriente circule por todo el sistema; el flujo de corriente que se suministró por la fuente de poder (marca DC Regulated Power Supply modelo GP3005-3) fue de 2 amperios con un voltaje de 13 volts; el tiempo y la temperatura de anodizado fue de 60 minutos a temperatura ambiente (Sevilla, 2011).



Fuente: La Autora.

Fig. N°10. Montaje del proceso de anodizado del aluminio

III.2. MANUFACTURA DEL MONOLITO METÁLICO

Realizado el pre-tratamiento a cada material se procedió a la manufactura de monolitos. La forma más frecuente de fabricar estas estructuras es plegando conjuntamente, placas lisas y corrugadas con el fin de lograr arreglos del tipo espirales (Nerea Burgos, y colaboradores, s.f). Para la elaboración de monolitos metálicos se empleo una máquina compuesta por un par de rodillos, los cuales presentan dientes de forma sinusoidal que permiten prensar y corrugar las láminas metálicas. Luego de corrugar las láminas correspondientes se realizó el tratamiento correspondiente para cada material, para luego plegar conjuntamente una lámina lisa y una corrugada, se utilizó para ello un eje diseñado para lograr un espacio uniforme entre los canales del monolito. Fue necesario para mantener la estructura cilíndrica sujetar los monolitos mediante un alambre de resistencia de KANTHAL de 0.40 P/M. las dimensiones del monolito serán 23 cm de largo por 2.8 cm de ancho para lámina lisa y 30 cm de largo por 2.8 cm de ancho para la lámina corrugada.



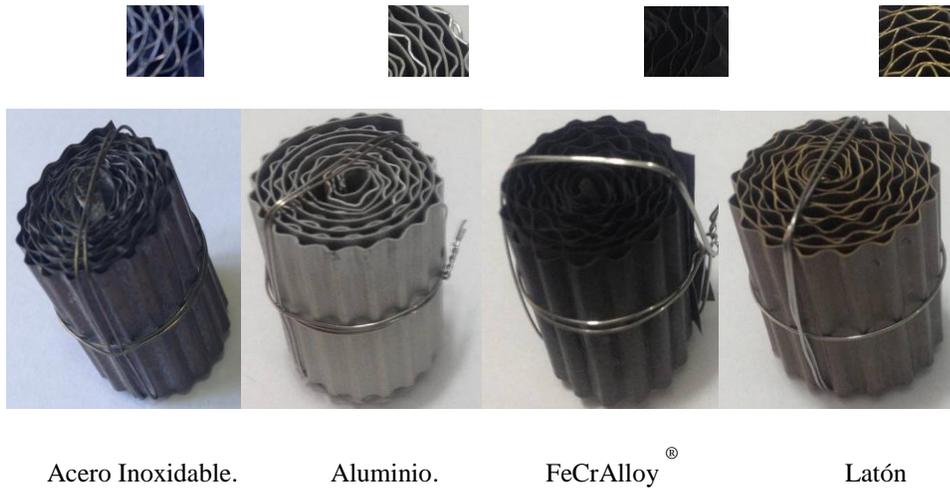
Fig. N°11. Máquina para corrugar láminas metálicas



Fuente: La Autora.

Fig. N° 12 Alternado de láminas lisas y corrugadas alrededor de un eje

A continuación se presentaran las imágenes de los monolíticos metálicos después de realizado el corrugado, el pre tratamiento, y el enrollado, listos para el recubrimiento.



Acero Inoxidable.

Aluminio.

FeCrAlloy[®]

Latón

Fuente: La Autora

Fig. 13 Monolitos metálicos ya Manufacturados

III.3. RECUBRIMIENTO DE LA FASE ACTIVA DEL CATALIZADOR SOBRE LA ESTRUCTURA MONOLÍTICA

La estrategia de recubrimiento de la estructura monolítica consistió en poner en contacto el soporte (láminas de acero inoxidable, aluminio, FeCrAlloy ó latón) con una solución de una sal metálica cuya concentración fue apropiada para lograr la deposición de la cantidad deseada del precursor metálico en la superficie.

Elaboración del “primer”

Con el propósito de lograr una interfase que permitiera generar el enlazamiento tanto por afinidad química como por anclaje físico entre el material catalítico a depositado y la superficie de las láminas metálicas, se elaboró el “primer”.

En este estudio se sintetizó una novedosa alúmina nanométrica, mesoporosa y con elevada área superficial reportada en la tesis doctoral de A. Sifontes (2009). Para preparar esta alúmina se elaboró una suspensión en la que se mezcló la fuente de aluminio (isopropóxido de aluminio), carbohidrato (fructosa) y agua desionizada a temperatura ambiente. La relación de Al^{+3} : carbohidrato: H_2O en la solución fue de 1:1:75. Las suspensiones fueron agitadas continuamente durante 45 minutos, se ajustó el pH gota a gota con una solución de ácido nítrico diluido al 10% v/v hasta alcanzar un pH de 5. Posteriormente la muestra se envejeció por un período de 5 horas, para luego ser calentada en una estufa a 80 °C durante 18 horas y 115 °C por 2 horas, a fin de remover el agua y demás compuestos volátiles. El material seco fue calcinado en una mufla con flujo de aire (sistema dinámico) a una temperatura de 350 °C por 2 horas, y 650 °C por dos horas más, empleando una velocidad de calentamiento de 3 °C/min y un flujo de 1 ml de aire/min^xg de muestra.



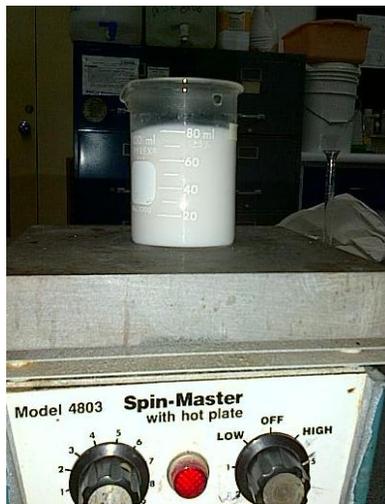
Fuente: Sifontes, 2009.
Fig. N°14. Ruta de calcinación para la alúmina sintetizada



Fuente: La Autora.
Fig. N°15. Precursor de la alúmina

Al culminar la preparación de la alúmina, se elaboro una suspensión coloidal conformada por alúmina (4% p/p) que fue tamizada hasta llegar a un tamaño de partícula a 15 μ m, ácido nítrico (16% p/p) y agua desionizada (balance). La solución se mantuvo en agitación vigorosa durante 8 horas a una temperatura de 80 °C. Posteriormente, se midió la viscosidad de la suspensión, la cual debía encontrarse entre 5 y 15 cP, rango en donde el coloide es apto para el recubrimiento de las estructuras monolíticas.

El proceso de “washcoating” de los soportes con el “primer” se realizó utilizándose el mecanismo de una bomba perfusora, equipo que permitirá controlar la velocidad de inmersión y retiro de los monolitos a 1.5 cm/min. Luego se eliminó el exceso de “primer” en las estructuras por gravedad y se secaron estas a una temperatura de 80 °C por 1 hora. Por último, los monolitos fueron calcinados en una mufla a 500 °C por 3 horas con una rampa de calentamiento de 3 °C/min.



Fuente: La Autora.

Fig. N° 16. Síntesis del primer



Fuente: La Autora.

Fig. N° 17. Proceso de washcoating

Elaboración del “*slurry*” catalítico

Después de realizar el “*primer*” se prepararon los “*slurries*”; para ello se partió de 3 sales precursoras distintas, estas fueron: Metatungstato de Amonio, Nitrato de Níquel Hexahidratado y Nitrato de Cobalto Hexahidratado, las cuales fueron mezcladas de la siguiente manera: Metatungstato de Amonio con Nitrato de Níquel Hexahidratado y Metatungstato de Amonio con Nitrato de Cobalto Hexahidratado en una proporción de 3:15; cada una se mezcló con la cantidad estequiométrica de alúmina sintetizada previamente, a fin de lograr soportar el 10% en peso del metal (NiW ó CoW) a estas soluciones se les ajusto el pH con una solución de nitrato de amonio diluido al 50% v/v hasta alcanzar un pH de 7.

Ajustado al pH las soluciones fueron colocadas en un rotavapor (60 rpm a 60°C) por un tiempo de 1 hora, para luego calcinarlas con un flujo de aire de 100 ml/min a 500 °C por 4 horas.



Fuente: La Autora

Fig. N° 18 Rotavapor utilizado para secar los catalizadores

Una vez obtenido el óxido catalítico, se mezcló conjuntamente con el aglutinante (“*binder*”) y el agua desionizada, ajustándole el pH en un rango entre 3 y 4. Es importante resaltar que el óxido catalítico, así como también el “*binder*” fueron molidos y tamizados previamente hasta llegar a un tamaño de partículas menor a 15 μm , ya que de esta forma se garantizó una dispersión del material catalítico para fines de recubrimiento. Adicionalmente se midió la viscosidad a todos los “*slurries*” la cual debía encontrarse entre 5-15 cp, a fin de garantizar una correcta deposición de la fase activa sobre los monolitos.

El proceso de “*washcoating*” para estos “*slurries*”, consistió en sumergir la estructura monolítica utilizándose el mecanismo de una bomba perfusora, equipo que permitió controlar la velocidad de inmersión y retiro de los monolitos a 1.5 cm/min, dejando el monolito sumergido durante 15 seg. Luego se eliminó el exceso y se secaron los soportes en una estufa a una temperatura de 80 °C por 1 hora. Por último, se calcinaron las muestras a 500 °C por 2 horas con una rampa de calentamiento de 3 °C/min.



Fuente: La Autora.



Fuente: La Autora

Fig.N°19. Síntesis de slurries de NiW y CoW Fig. N° 20. Proceso de washcoating (*slurries*)

III.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS MONOLITOS RECUBIERTOS

La caracterización de un material catalítico debe proveer información acerca de tres aspectos importantes, los cuales son: composición y estructura química, textura y propiedades mecánicas. En tal sentido, a los monolitos recubiertos se les practicaron las técnicas que se resumen a continuación.

A. **Difracción de Rayos X (DRX):** las señales de las fases cristalinas correspondiente al material catalítico fueron evaluadas mediante un difractómetro de rayos X Siemens modelo D5005 .La difracción se realizo utilizando como fuente de radiación Cu K α (40mA, 30kV) en un rango de barrido entre 10-90°, con tamaño de paso 0,05° por segundo.

B. **Adsorción Física de Nitrógeno (ASE, método BET):** el área superficial específica BET, el volumen total de poros (Vp) y el diámetro de poro promedio perteneciente a los materiales que se estudiaron en la presente investigación se evaluaron mediante el analizador de área superficial marca Micromeritics, modelo ASAP 2010. Para ello, las muestras fueron previamente desgasificadas a 100 °C hasta alcanzar las condiciones de equilibrio de vacío.

C. **Microscopía Electrónica de Barrido (MEB):** con el fin de obtener información de la morfología del material catalítico será necesario examinar dichas muestras a través de un microscopio marca Jeol modelo JSM-6390.

D. **Análisis químico de energías dispersivas de Rayos X (EDX):** a fin de conocer la composición química y la distribución de los elementos presentes en la muestra, se empleo un equipo marca Oxford Instrument.

III.5. EVALUACIÓN CATALÍTICA EN HIDRODESULFURACIÓN DE TIOFENO

Una vez obtenidos los diversos monolitos se evaluarán los mismos en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno a presión atmosférica, a través de los siguientes pasos:

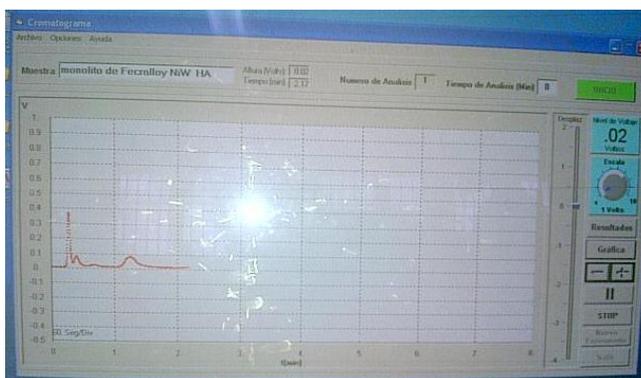
- 1- Se colocó un lecho catalítico conformado por un monolito metálico ya impregnado de la fase activa en un reactor monolítico de flujo continuo diseñado exclusivamente para estas estructuras, a fin de someterlas a un proceso de presulfuración con una mezcla de CS_2/H_2 bajo flujo de 100 ml/min y temperatura de 350 °C durante 2 horas con el objetivo de activar el lecho catalítico.
- 2- Una vez realizada la presulfuración, se calentó el reactor *in situ* hasta una temperatura de 400 °C. se conectará una corriente de $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}/\text{H}_2$ proveniente de un burbujeador, dispositivo en donde se mezclará la molécula sonda (tiofeno) con una corriente rica en hidrógeno, con el fin de llevar a cabo la reacción de hidrodesulfuración.



Fuente: La Autora.

Fig.Nº21 Montaje de la reacción de Hidrodesulfuración

- 3- Se tomaron periódicamente muestras de los gases de salida del sistema catalítico de HDS para ser analizados en un cromatografo de gases Varían 3700 con detector FID dotado de una columna empacada Porapak 80/100 de 0,91m de largo, a fin de determinar la conversión de tiofeno en otros productos y poder estimar la actividad del catalizador durante el desarrollo de la reacción de hidrodesulfuración.



Fuente: La Autora.

Fig.Nº 22 Analisis del Cromatografo

CAPÍTULO IV

PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se reflejarán los resultados obtenidos, después de la realización de los diferentes estudios y caracterizaciones, a los polvos sintetizados y a los monolitos recubiertos con catalizador.

IV.1 CARACTERIZACIÓN DE ALÚMINA (Al_2O_3) Y ÓXIDOS CATALÍTICOS ($\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Y $\text{CoW}/\text{Al}_2\text{O}_3$) SINTETIZADOS

Alúmina

Se sintetizó una novedosa alúmina nanométrica, mesoporosa y con elevada área superficial empleando isopropóxido de aluminio y fructosa.



Fig. N°23. Alúmina sintetizada a partir de Isopropóxido de aluminio y fructosa

Se utilizó esta alúmina con el objetivo de obtener partículas de un tamaño inferior a $15\ \mu\text{m}$ a través de la molienda; característica imprescindible para lograr la estabilidad de los slurries a emplear en los recubrimientos de los monolitos metálicos y evitar que estos estratifiquen muy rápido; además de asegurar la adherencia y homogeneidad de los *slurries* sobre las estructuras.

Se empleó la técnica de Difracción de Rayos X, para verificar el tipo de alúmina formada y cuyos resultados se muestran a continuación:

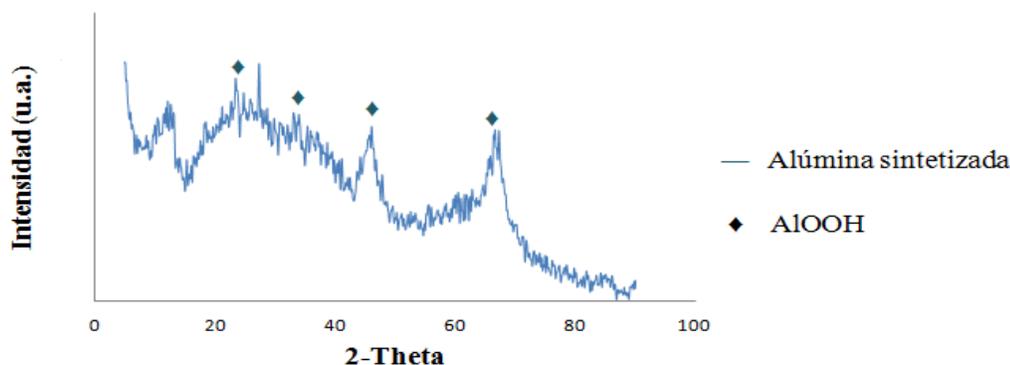
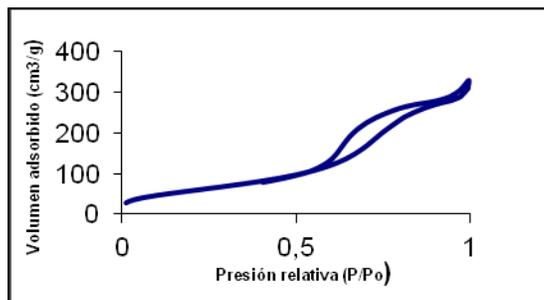


Fig. N°24 Patrón de Difracción de alúmina sintetizada

En la figura N°24 es posible constatar la formación de alúmina del tipo Al-OOH según los picos $2\theta=27,3^\circ$; $29,9^\circ$; $34,05^\circ$; $35,3^\circ$; 46° y $66,4^\circ$ (tarjeta JCPDS 72-0359), en la cual es posible observar señales ruidosas que confirman que se trata de un sólido amorfo y que podría llegar a ser altamente compatible con la capa oxídica generada por el pretratamiento sobre la superficie metálica, lo que genera una mayor adherencia ideal para el recubrimiento de las estructura monolíticas.

Con el objetivo de conocer el área que provee la alúmina sintetizada, se le realizó un análisis por adsorción física de nitrógeno, resultado que es presentado a continuación.



Área superficial (BET) (m ² /g)	218,9
Diámetro del poro (Å)	65,5
Volumen del poro (cm ³ /g)	0,48

Fig.N°25 Resumen de las propiedades texturales de la alúmina sintetizada

El área superficial exhibida por ésta alúmina es de 218,9 m²/g y presenta un tamaño de poro de 65,5772 Å, característico de los sólidos mesoporosos que tienen un tamaño de poro entre 20 y 500 Ångstrom, con un volumen de poro de 0,4834 cm³/g. La isoterma de adsorción de N₂ realizada a la alúmina sintetizada presenta un comportamiento similar a la isoterma tipo IV de la clasificación de Brunauer, Deming y Teller característica de los sólidos mesoporosos. A bajas presiones es cóncava respecto al eje de la presión relativa (P/P_0), siendo el rango distintivo de esta isoterma su lazo de histéresis.

Adicionalmente, se realizó la microscopia MEB para observar la morfología de la alúmina sintetizada.

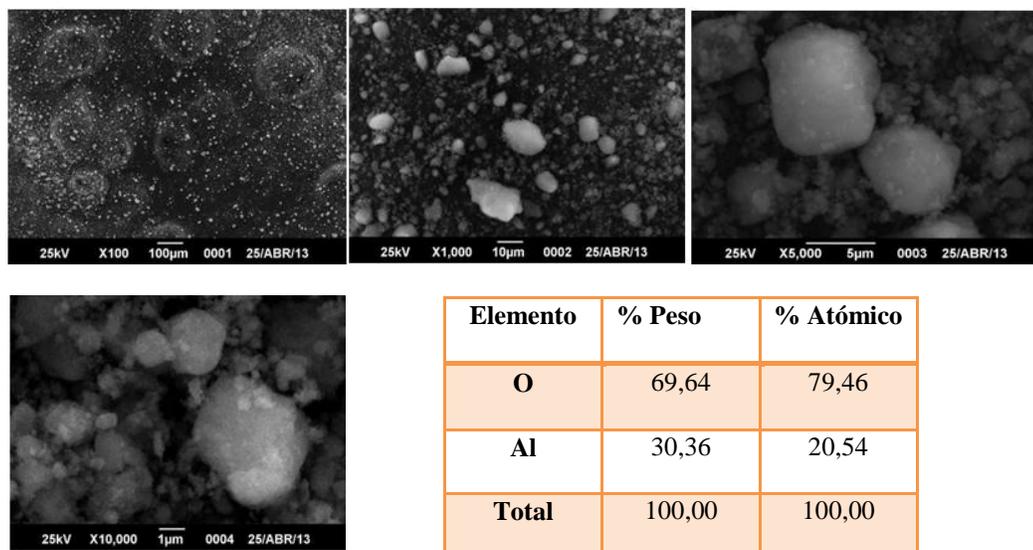


Fig. N°26. MEB y EDX de la Alúmina sintetizada

Se puede observar en las micrográficas mostradas en la figura N° 26 a una alúmina nanométrica, con un tamaño de partícula entre 1 y 15 µm, ideal para la preparación de los *slurries* y lograr la estabilidad apropiada de los mismos.

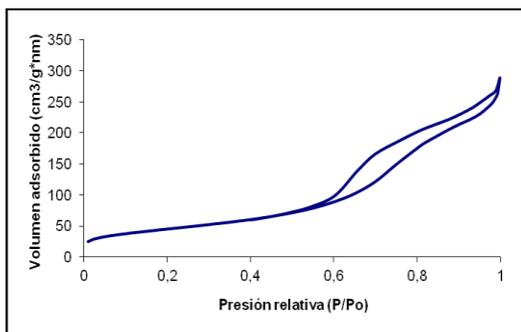
Cumpliendo estas características se realizó el primer con el propósito de lograr una interfase que permitiera generar el enlazamiento tanto por afinidad química como por anclaje físico entre el material catalítico a depositar y la superficie de las láminas metálicas.

Tabla N°1 Composición del Primer

Muestra	Composición másica para cada compuesto (% p/p)
<i>Primer</i>	4 % p/p de Al ₂ O ₃ , 16% p/p de ácido nítrico, 80 % p/p de agua desionizada

Óxidos Catalíticos (NiW/Al₂O₃ y CoW/ Al₂O₃)

A continuación los análisis por adsorción física de nitrógeno que se realizó a los catalizadores bimetálicos sintetizados de CoW/Al₂O₃ y NiW/Al₂O₃.

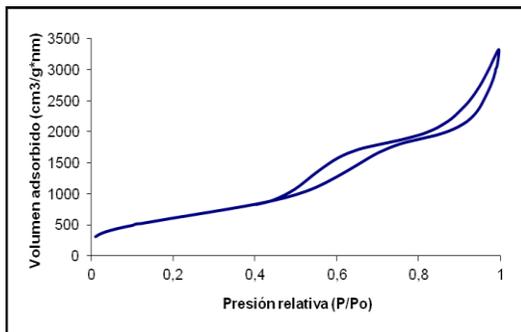


Área superficial (BET) (m ² /g)	165,8
Dímetro del poro (Å)	77,5
Volumen del poro (cm ³ /g)	0,41

Fig.N°27. Resumen de las propiedades texturales del catalizador CoW/Al₂O₃

La figura N°27 resume las propiedades texturales del catalizador CoW/Al₂ O₃. En la misma es posible observar que la isoterma mantiene el comportamiento de una del tipo IV, característica de los sólidos mesoporosos. El área superficial exhibida por éste catalizador es igual a 165,8 m²/g menor a la mostrada por la alúmina, con un tamaño de poro de 77,5 Å característico de los sólidos mesoporosos que tienen un tamaño de poro entre 20 y 500 Ångstrom, y presenta un volumen de poro de 0,41cm³/g.

A continuación análisis textural del NiW/Al₂O₃



Area superficial (BET) (m²/g)	229,2
Diámetro del poro (Å)	6,82
Volumen del poro (cm³/g)	0,48

Fig.N°28 Resumen de las propiedades texturales del catalizador NiW/Al₂O₃

La figura N°28 resume las propiedades texturales de el catalizador NiW/Al₂O₃, en la misma se puede observar que la isoterma mantiene el comportamiento de una de tipo IV característica de los sólidos mesoporosos. El área superficial exhibida por éste catalizador es igual a 229,2 m²/g, presenta un tamaño de poro de 6,82 Å este diámetro no característico de los sólidos mesoporosos que tienen un tamaño de poro entre 20 y 500 Ångstrom, y presenta un volumen de 0,48 cm³/g, esta drástica reducción del diámetro del poro puede atribuirse no sólo a la presencia de grandes partículas de NiW, sino también al incremento en la densidad de los materiales después de la incorporación de las especies químicas (NiW).

A continuación se presentan los patrones de difracción de los catalizadores NiW/Al₂O₃ y CoW/Al₂O₃, con el propósito de observar si las fases bimetálicas que se generaron.

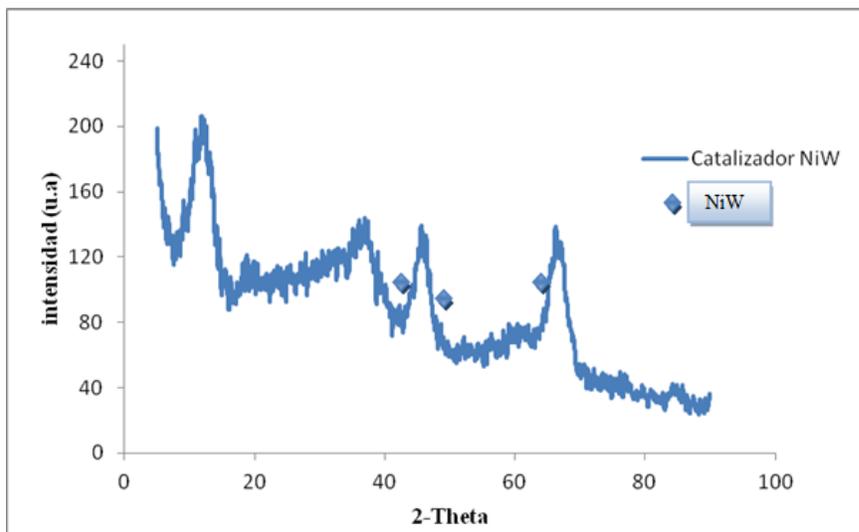


Fig. N°29 Patrón de difracción del catalizador NiW/Al₂O₃

En la Figura N°29 se muestra el DRX del catalizador NiW en polvo, observando la presencia de NiW conformado por los picos $2\theta = 2,10; 1,93$ y $1,42$ según la tarjeta JCPDS 47-1172 (ver apéndice 4 (b)), lo cual demuestra que el catalizador bimetálico si se formó, conservando después de la incorporación de NiW la característica de un sólido amorfo.

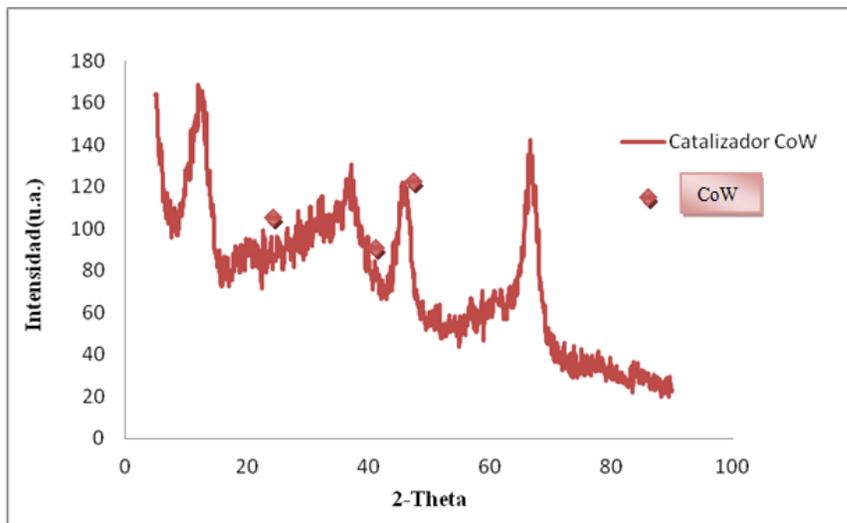


Fig. N°30 Patrón de difracción del catalizador CoW/Al₂O₃

En la figura N°30 se muestra el DRX del catalizador de Co-W en polvo, confirmando la presencia de la fase de CoW identificado por los picos $2\theta = 1,95; 3,00$ y $2,21$ según la tarjeta JCPDS 02-1298 (ver apéndice 4 (c)). De acuerdo a las señales mostradas, se formó el catalizador bimetálico conservando las señales ruidosas características de la alúmina que se empleó como soporte, inclusive luego de la incorporación del CoW.

Preparación de los slurries catalíticos

La preparación de los *slurries* se conforma de los óxidos catalíticos, agua desionizada y un aglutinante el cual estabilizará la solución coloidal, y mejorará el grado de adherencia entre la estructura metálica y la suspensión coloidal.

En la actualidad se han realizado múltiples trabajos utilizando como aglutinante el alcohol polivinílico (Almeida L.C y otros, 2010) ya que el mismo ha demostrado ser altamente compatible con las estructuras metálicas de Aluminio y

FeCrAlloy[®]. Este tipo de sustancias son difíciles de conseguir en Venezuela, por lo cual se realizó una investigación donde se propuso el empleo de harina de arroz como posible aglutinante, ya que el mismo es de fácil adquisición, además, es un carbohidrato que al ser calcinado a elevadas temperaturas genera una capa altamente adherente que beneficiará la incorporación de la fase catalíticamente activa al monolito metálico (Sevilla, 2011). Tomando como base esta investigación se utilizarán los 2 aglutinantes (harina de arroz y alcohol polivinílico), y se comparan los resultados.

Los “*slurries*” catalíticos se comportan como fluidos no-Newtonianos. Siguen un comportamiento que se adapta al modelo de plástico de Bingham, donde la viscosidad varía en función del esfuerzo de corte aplicado para inducir su fluencia (González, 2005). Con el fin de obtener “*slurries*” estables con un rango de viscosidad entre 5-15 cP y un pH entre 3-4 similar al reportado en la literatura, se realizó un barrido en cuanto a la proporción de los componentes de mezcla (óxido catalítico, “*binder*” y agua desionizada). Para medir la viscosidad se utilizó un viscosímetro de Brookfield modelo DV-II con el cual se realizaron las diferentes mediciones variando la velocidad de corte obteniéndose como resultado la tabla que se muestra a continuación, donde se describen sólo aquellas composiciones que cumplen con el rango de viscosidad mencionado anteriormente.

Tabla N°2 Resumen de las composiciones de los slurries catalíticos

Muestra	Composición másica para cada compuesto (% p/p)	Viscosidad final (cP)
Slurry N°1 (NiW)	16,6 % p/p de NiW/Al ₂ O ₃ , 7,4% p/p de harina de arroz, balance con agua desionizada	8,7
Slurry N°2 (CoW)	17,5 % p/p de CoW/Al ₂ O ₃ , 7,8% p/p de harina de arroz, balance con agua desionizada	7,9
Slurry N°3 (NiW)	10 % p/p de NiW/Al ₂ O ₃ , 1 % p/p de Alcohol polivinílico, balance con agua desionizada	6,9
Slurry N°4 (CoW)	10 % p/p de CoW/Al ₂ O ₃ , 1,2 % p/p de Alcohol polivinílico, balance con agua desionizada	5,5

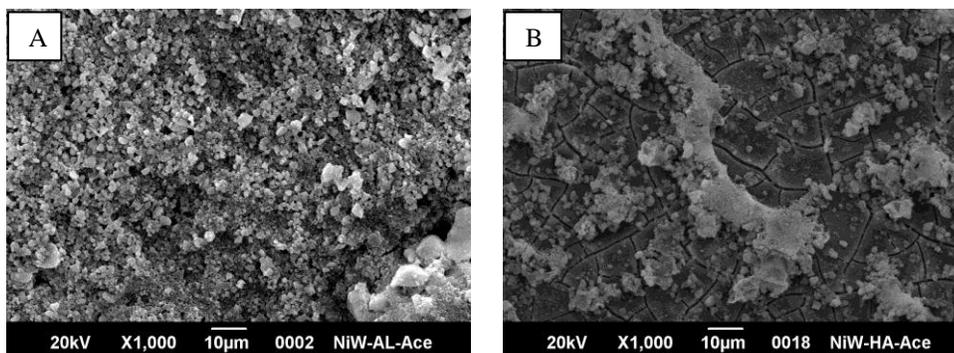
Como se puede observar en la tabla N°2, los *slurries* están dentro del rango de viscosidad recomendado en la bibliografía y son capaces de permanecer estables por un lapso de tiempo comprendido entre 2 y 7 horas. Por tratarse de un fluido no-Newtoniano, el estudio de su viscosidad debe realizarse mediante un reómetro o un viscosímetro. En tal sentido, en esta investigación se empleó un viscosímetro de Brookfield, modelo DV-II perteneciente al Laboratorio de Yacimientos de la Escuela de Petróleo de la Universidad Central de Venezuela, equipo en el cual se realizaron diversas mediciones de viscosidad, variando la velocidad de corte a medida de que se incrementa esta, las viscosidades de los “*slurries*” disminuyen hasta convertirse en constantes y es a partir de esos valores de velocidad de corte en donde es seguro utilizar estas soluciones para el recubrimiento catalítico.

IV.2 CARACTERIZACIÓN DE MONOLITOS

Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Análisis Químico de Energías Dispersivas de Rayos-X (EDX).

Con el propósito de corroborar si se formó una capa de catalizador homogénea y uniforme sobre la superficie de los monolitos, se procedió a realizar microscopías MEB y análisis por EDX, las cuales serán discutidas a continuación.

La figura N° 31 (A) muestra la micrografía y EDX del monolito de acero inoxidable recubierto con *slurry* de NiW/Al₂O₃ utilizando como aglutinante el alcohol polivinílico.



Elemento	% peso	%Atómico
O	45,63	63,67
Al	40,91	33,85
Ni	3,27	1,24
W	10,19	1,24
Total	100	

Elemento	% peso	% Atómico
C	6,39	12,03
O	36,53	51,66
Al	31,80	26,67
Cr	12,34	5,37
Mn	2,08	0,86
Fe	6,39	2,59
Ni	1,05	0,40
W	3,42	0,42
Total	100	

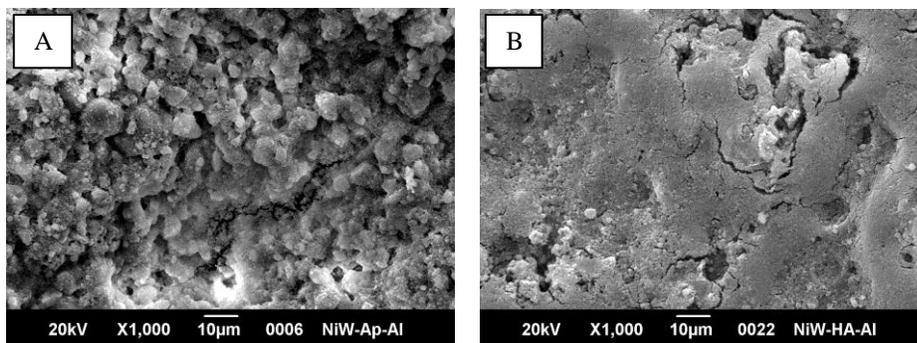
Fig. N°31 (A) MEB y EDX de monolito de Acero inoxidable recubierto con NiW y alcohol polivinílico. (B) MEB y EDX de monolito de Acero inoxidable recubierto con NiW y harina de arroz

Se puede observar en la imagen un recubrimiento uniforme y total por parte del catalizador. En el EDX se reportan los elementos que conforman el catalizador bimetalico (Al, O, Ni, W), y se observa que no cumplen a cabalidad la relación NiW (1:5), esta relación parte de la síntesis de los catalizadores en polvo donde se impregnan en una proporción 3% Ni y 15 % W, ver apéndices N° 1 y 2.

En la figura N°31(B) se presenta la micrografía del monolito de acero inoxidable recubierto con NiW/Al₂O₃ utilizando como aglutinante harina de arroz, la cual presenta un recubrimiento muy pobre de la suspensión coloidal conformada por una capa delgada de la misma, dejando expuesto gran parte del sustrato. En el EDX se reportaron elementos químicos que conforman esta aleación metálica como lo son Carbono (C), Cromo (Cr), Manganeso (Mn) e Hierro (Fe).

Con lo antes descrito se concluye que el alcohol polivinílico logra una mejor unión entre la superficie metálica, en este caso acero inoxidable, y la suspensión coloidal. Se observa en el reporte del EDX mayor proporción de níquel de la esperada, esto se puede atribuir a que el níquel tiene mayor afinidad química con el sustrato metálico en este caso acero inoxidable.

La Figura N°32 (A) muestra la micrografía y EDX del monolito de Aluminio recubierto con *slurry* de NiW/Al₂O₃ utilizando como aglutinante el alcohol polivinílico.



Elemento	% peso	%Atómico
O	31,14	45,73
Al	60,81	52,94
Ni	1,12	0,45
W	6,93	0,88
Total	100	100

Elemento	% peso	% Atómico
O	42,57	60,55
Al	43,73	36,88
Ni	3,31	1,28
W	10,39	1,29
Total	100	100

Fig. N°32 (A) MEB y EDX de monolito de Aluminio recubierto con NiW y alcohol polivinílico. (B) MEB y EDX de monolito de Aluminio recubierto con NiW y harina de arroz

Se puede observar en la imagen una buena adherencia de la suspensión con alta homogeneidad, cubriendo totalmente la superficie del monolito. El EDX reporta los porcentajes máxicos de los elementos químicos que se encuentran en la superficie, en este caso los elementos del catalizador y del soporte metálico, donde se observa que se cumple la relación 1:5 entre en níquel y el tungsteno de acuerdo con la proporción incorporada.

La Figura N°33 (B) muestra la micrografía del monolito de Aluminio recubierto con *slurry* de NiW/Al₂O₃ utilizando como aglutinante harina de arroz. Se puede observar en la imagen un buen recubrimiento, también que el monolito se encuentra recubierto en casi su totalidad por una capa de la suspensión coloidal no totalmente uniforme a lo largo de la superficie. El EDX reporta la composición de los elementos químicos presentes en la superficie que son conformados por la suspensión coloidal. En este caso la diferencia se observa en las composiciones de la fase activa (W) y promotor (Ni) siendo mayor el porcentaje para el recubierto con harina de arroz. Sin embargo no cumple con la relación 1:5, caso contrario sucede con el recubierto con alcohol polivinílico donde se cumple la relación entre el Ni y W. Lo cual puede favorecer su comportamiento catalítico debido a que mantiene la misma proporción de promotor-precursor que poseen los catalizadores empleados a nivel industrial.

La Figura N°33 (A) muestra la micrografía y EDX del monolito de FeCrAlloy[®], recubierto con *slurry* de NiW/Al₂O₃ utilizando como aglutinante el alcohol polivinílico.

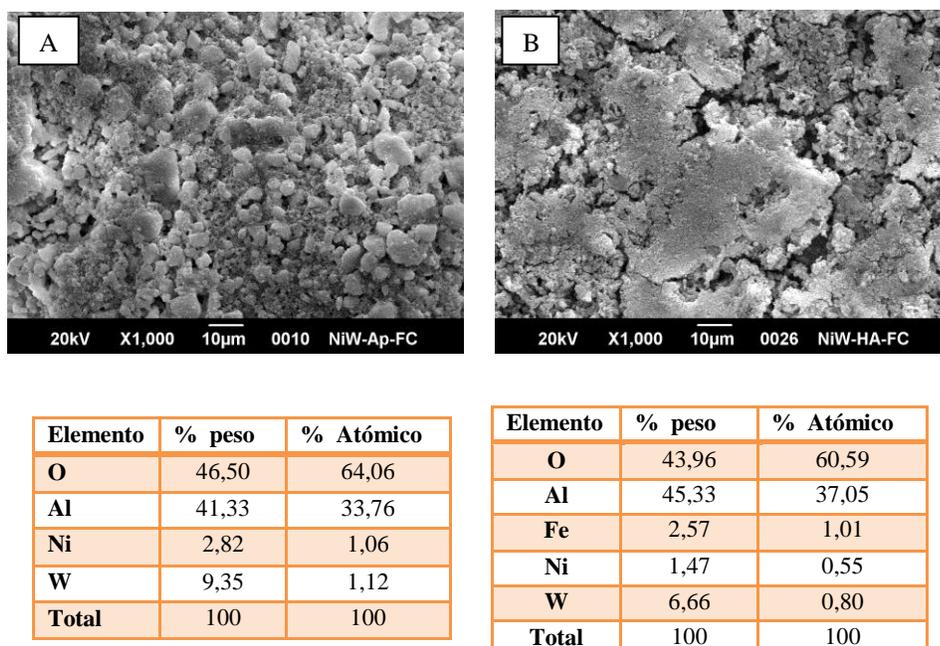


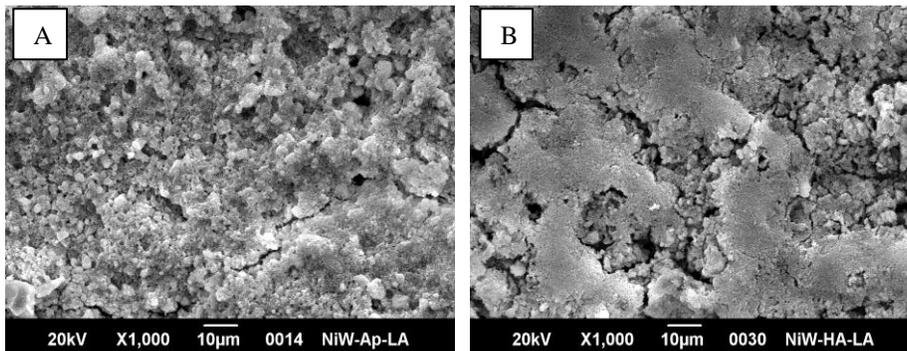
Fig. N°33 (A) MEB y EDX de monolito de FeCrAlloy[®], recubierto con NiW y alcohol polivinílico. (B) MEB y EDX de monolito de Al recubierto con NiW y harina de arroz

Se puede observar en la imagen un recubrimiento homogéneo a lo largo de toda la superficie, no con total uniformidad. El EDX muestra los porcentajes en peso y atómico de los elementos químicos que se encuentran en la superficie que son en su totalidad de la suspensión coloidal, donde se puede ver que se cumple con la relación 1:5 para el Ni:W.

En la figura N°33 (B) se presenta la micrografía del monolito de FeCrAlloy[®], recubierto con NiW/Al₂O₃ utilizando como aglutinante harina de arroz, la cual presenta un buen recubrimiento de la superficie pero no totalmente uniforme dejando expuesto una parte muy pequeña del sustrato. El EDX reportó un elemento químico que conforma esta aleación metálica, el hierro (Fe), en este sistema monolítico también se cumple la relación 1:5 entre el Ni y el W.

Con lo antes descrito se concluye que el alcohol polivinílico logra una mejor unión entre la superficie metálica y la suspensión coloidal en este caso FeCrAlloy[®], en ambos casos se cumple la relación 1:5 entre Ni y W, siendo este material compatible con ambos aglutinantes.

En la figura N°34 (A) se presenta la micrografía del monolito de Latón, recubierto con NiW/Al₂O₃ utilizando como aglutinante alcohol polivinílico.



Elemento	% peso	% Atómico
O	35,89	56,31
Al	37,36	34,76
Ni	1,59	0,68
Cu	9,29	3,67
Zn	9,75	3,75
W	6,12	0,84
Total	100	

Elemento	% peso	% Atómico
O	37,84	57,71
Al	38,52	34,83
Ni	1,87	0,78
Cu	3,40	1,31
Zn	12,20	4,55
W	6,18	0,82
Total	100	

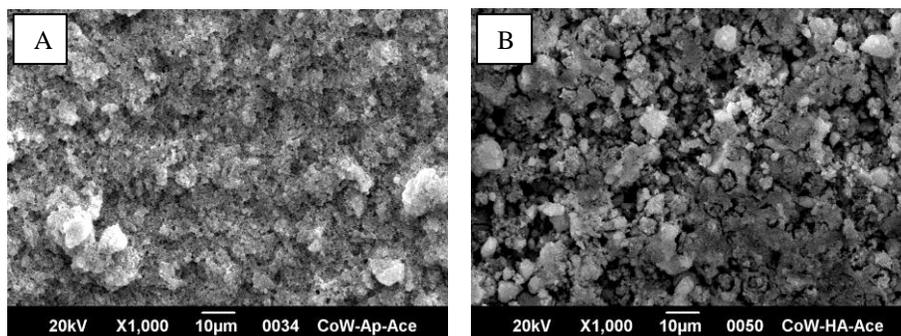
Fig. N°34 (A) MEB y EDX de monolito de Latón recubierto con NiW y alcohol polivinílico. (B) MEB y EDX de monolito de Latón recubierto con NiW y harina de arroz

La micrografía de la figura N°34(A) presenta un buen recubrimiento, además de observarse que es una capa delgada la que cubre la superficie. El EDX reporta elementos químicos pertenecientes al sustrato como lo son el cobre (Cu) y el zinc (Zn), además de los elementos de la suspensión coloidal.

La figura N°34 (B) presenta la MEB del monolito de Latón recubierto con NiW/Al₂O₃ utilizando como aglutinante harina de arroz y sucede exactamente lo mismo que el anterior, una capa delgada de *slurry* sobre la superficie del monolito con poca uniformidad a lo largo de la misma reportándose en el EDX elementos químicos perteneciente al sustrato como lo son el cobre (Cu) y el zinc (Zn). Por lo

descrito anteriormente el nivel de adherencia para el Latón es muy similar para los dos aglutinantes, siendo baja para ambos.

En la figura N°35(A) se presenta la micrografía del monolito de Acero inoxidable, recubierto con CoW/Al₂O₃ utilizando como aglutinante alcohol polivinílico.



Elemento	% peso	% Atómico
O	43,96	61,07
Al	43,86	36,13
Cr	1,62	0,69
Fe	1,45	0,58
Co	1,69	0,64
W	7,42	0,90
Total	100	

Elemento	% peso	% Atómico
O	39,29	58,09
Al	39,88	34,96
Cr	7,32	3,33
Fe	4,64	1,96
Co	1,91	0,76
W	6,98	0,90
Total	100	

Fig. N°35 (A) MEB y EDX de monolito de Acero inoxidable recubierto con CoW y alcohol polivinílico. (B) MEB y EDX de monolito de Acero inoxidable recubierto con CoW y harina de arroz

La figura N°35(A) presenta un recubrimiento delgado y uniforme. El EDX reporta elementos químicos pertenecientes al sustrato como lo son el cromo (Cr) y el hierro (Fe), además de los elementos de la suspensión coloidal.

En la figura N°35 (B) se presenta la micrografía y EDX del monolito de Acero inoxidable, recubierto con CoW/Al₂O₃ utilizando como aglutinante harina de arroz muestra un recubrimiento delgado nada homogéneo a lo largo de la superficie del monolito reportándose en el EDX elementos químicos pertenecientes al sustrato como lo son el cromo (Cr) y el hierro (Fe) y los elementos del catalizador. Por lo descrito anteriormente el nivel de recubrimiento para el acero inoxidable es muy similar para los aglutinantes usados.

La Figura N°36 (A) muestra la micrografía y EDX del monolito de Aluminio recubierto con *slurry* de CoW/Al₂O₃ utilizando como aglutinante el alcohol polivinílico.

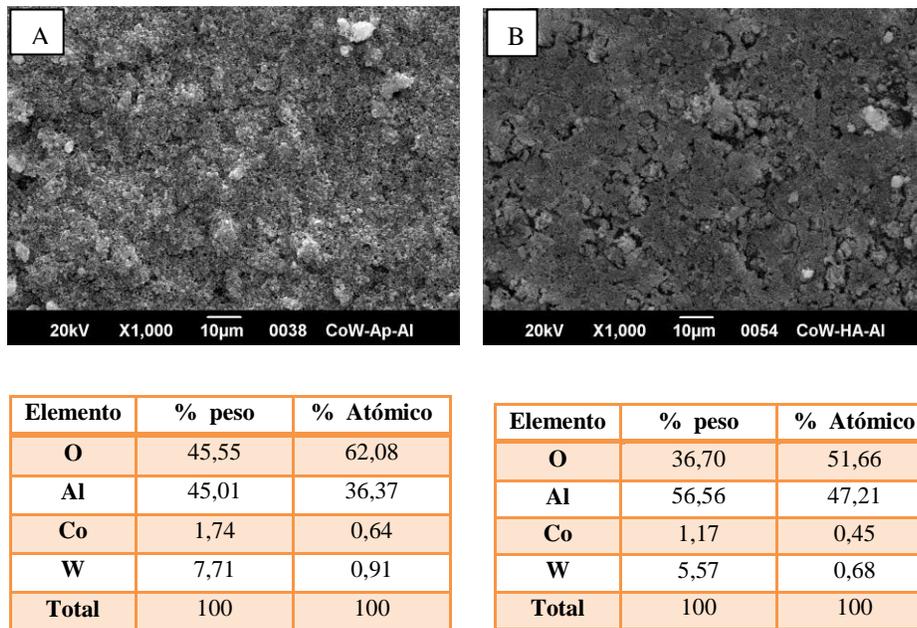


Fig. N°36(A) MEB y EDX de monolito de Aluminio recubierto con CoW y alcohol polivinílico. (B) MEB y EDX de monolito de Aluminio recubierto con CoW y harina de arroz

Se puede observar en la imagen N°36 (A) un recubrimiento homogéneo y uniforme a lo largo de la superficie, el EDX reporta los porcentajes en peso y atómico de los elementos químicos que se encuentran en la misma, donde se observan los elementos que conforman la suspensión coloidal.

La Figura N°36 (B) muestra la micrografía del monolito de Aluminio recubierto con *slurry* de CoW/Al₂O₃ utilizando como aglutinante harina de arroz, se puede observar en la imagen un buen recubrimiento no totalmente uniforme se pueden observar algunos desniveles en la capa catalítica. El EDX reporta los elementos químicos presentes en la superficie que son conformados por la suspensión coloidal, donde se cumple la relación 1:5 del Ni:W. Para estos monolitos ambas suspensiones tienen un

nivel de adherencia al Aluminio muy similar, para el monolito con harina de arroz se cumple la relación 1:5 NiW.

La Figura N°37 (A) muestra la micrografía y EDX del monolito de FeCrAlloy[®], recubierto con *slurry* de CoW/Al₂O₃ utilizando como aglutinante el alcohol polivinílico.

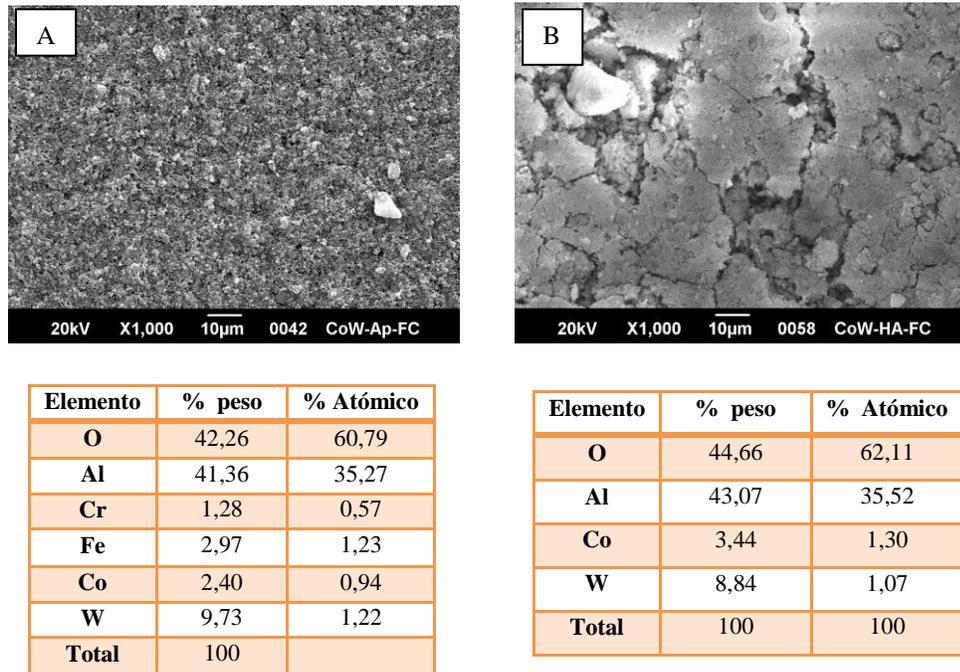


Fig. N°37 (A) MEB y EDX de monolito de FeCrAlloy[®], recubierto con CoW y alcohol polivinílico. (B) MEB y EDX de monolito de FeCrAlloy[®], recubierto con CoW y harina de arroz

Se puede observar en la imagen un recubrimiento homogéneo conformado por una capa delgada. El EDX reporta composiciones de elementos químicos que hacen parte del sustrato como lo son el cromo (Cr) y el Hierro (Fe).

La Figura N°37 (B) muestra la micrografía y EDX del monolito de FeCrAlloy[®], recubierto con *slurry* de CoW/Al₂O₃ utilizando como aglutinante la harina de arroz, se observa un recubrimiento sobre la superficie del monolito que no presenta uniformidad, tiene algunos “huecos” y grietas a lo largo de toda la capa, esto hace

concluir que no hubo buena adherencia y que probablemente sería fácil el desprendimiento de la capa de catalizador, el EDX reporta las composiciones de los elementos químicos de la suspensión coloidal y los que hacen parte del sustrato.

A pesar de ser muy delgada la capa de catalizador con alcohol polivinílico, es mejor opción por presentar mayor homogeneidad y uniformidad a lo largo de la superficie. En estas muestras no se cumple la relación entre el níquel y tungsteno.

La Figura N°38 (A) muestra la micrografía y EDX del monolito de Latón, recubierto con *slurry* de CoW/Al₂O₃ utilizando como aglutinante el alcohol polivinílico.

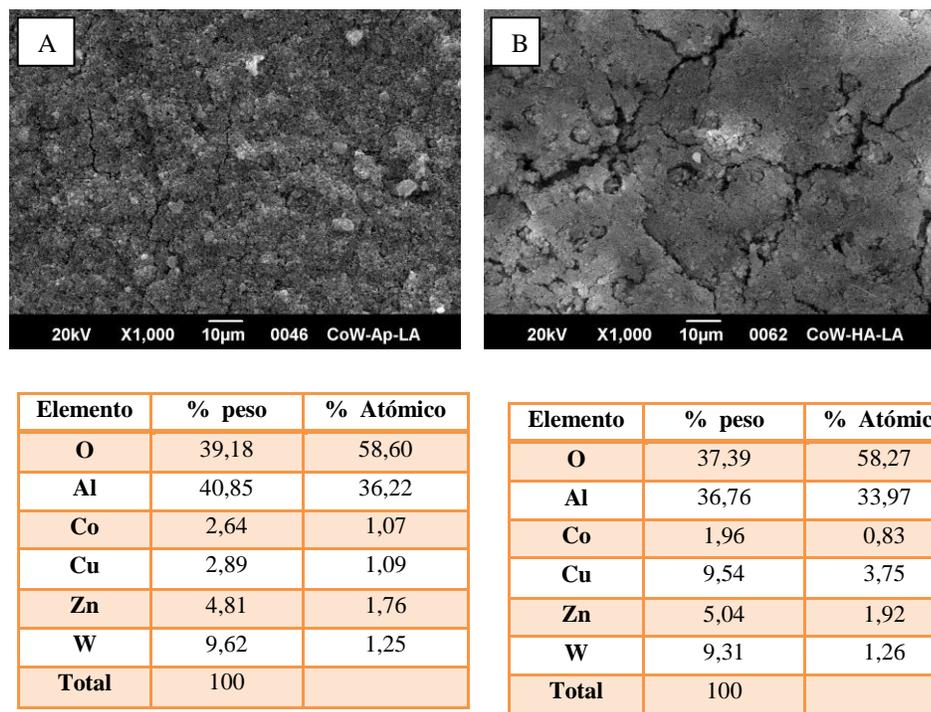


Fig. N°38 (A) MEB y EDX de monolito de Latón recubierto con CoW y alcohol polivinílico. (B) MEB y EDX de monolito de Latón recubierto con CoW y harina de arroz

Se puede observar en la imagen un recubrimiento uniforme con una capa delgada. En el EDX se evidencian elementos químicos pertenecientes al sustrato, sin cumplir la relación del níquel tungsteno.

La Figura N°38 (B) muestra la micrografía y EDX del monolito de Latón, recubierto con *slurry* de CoW/Al₂O₃ utilizando como aglutinante la harina de arroz, la capa de catalizador es delgada, no presenta uniformidad, y tiene grietas a lo largo de toda la superficie. El EDX reporta composiciones de elementos químicos que pertenecen al sustrato, cumpliéndose en este la relación de 1:5 para el NiW.

TEST GRAVIMÉTRICO

Con el fin de observar el cambio en el peso de los monolitos, luego de recubrirlos con primer y con los slurries, para contabilizar el porcentaje de carga de catalizador que obtuvo cada monolito y ver cómo influye el aglutinante utilizado.

La tabla N°3 presenta los monolitos de acero inoxidable y la variación del peso de los mismos después de la incorporación del *primer*, y de los *slurries*.

Tabla N°3. Porcentaje de carga de catalizador en los monolitos de acero inoxidable

Monolitos	Peso original (mi±0,0001)gr	Peso con primer (mp±0,0001)gr	Peso con slurry (mf±0,0001)gr	% de catalizador
Acero inoxidable NiW HA	15,4249	15,6447	16,0773	3,2
Acero inoxidable NiW AP	15,4147	15,6384	15,9278	1,6
Acero inoxidable CoW HA	14,4325	14,4880	15,7756	6,7
Acero inoxidable CoW AP	15,7977	15,9578	16,2472	1,9

Se observa que en los monolitos en los cuales se utilizó como aglutinante la harina de arroz se obtuvo una mayor carga de catalizador que en los monolitos en los que se utilizó alcohol polivinílico.

La tabla N°4 presenta los monolitos de aluminio y la variación del peso de los mismos después de la incorporación del *primer*, y de los *slurries*.

Tabla N°4. Porcentaje de carga de catalizador en los monolitos de aluminio

Monolitos	Peso original (mi±0,0001)gr	Peso con primer (mp±0,0001)gr	Peso con slurry (mf±0,0001)gr	% de catalizador
Aluminio NiW HA	8,2321	8,6035	9,2053	6,8
Aluminio NiW AP	9,1653	9,2670	9,5900	3,5
Aluminio CoW HA	9,6393	9,7171	10,2543	5,6
Aluminio CoW AP	9,9050	9,9716	10,2934	3,2

Se observa que en los monolitos en los cuales se utilizó como aglutinante la harina de arroz se obtuvo una mayor carga de catalizador que en los monolitos en los que se utilizó alcohol polivinílico.

La tabla N°5 describe las variaciones de los monolitos de FeCrAlloy[®] después de la incorporación del *primer* y lo *slurries*.

Tabla N°5. Porcentaje de carga de catalizador en los monolitos de FeCrAlloy[®]

Monolitos	Peso original (mi±0,0001)gr	Peso con primer (mp±0,0001)gr	Peso con slurry (mf±0,0001)gr	% de catalizador
FeCrAlloy[®] NiW HA	5,0686	5,2333	5,8625	12,3
FeCrAlloy[®] NiW AP	5,3571	5,5060	5,8665	5
FeCrAlloy[®] CoW HA	5,2335	5,3075	5,8540	9,8
FeCrAlloy[®] CoW AP	4,9665	5,1656	5,4263	5

Se puede observar que los porcentajes de los monolitos en los cuales se utilizó como aglutinante la harina de arroz alcanzaron valores cercanos al 10 % de carga de catalizador, cumpliendo con el objetivo esperado, los monolitos en los que se utilizó alcohol polivinílico no se logró alcanzar el porcentaje de carga.

La tabla N° 6, reporta la variación de los pesos de los monolito de latón después de las diferentes incorporación del *primer* y las suspensiones coloidales y la carga de catalizador.

Tabla N°6. Porcentaje de carga de catalizador en los monolitos de Latón

Monolitos	Peso original (mi±0,0001)gr	Peso con primer (mp±0,0001)gr	Peso con slurry (mf±0,0001)gr	% de catalizador
Latón NiW HA	16,5837	16,7059	17,4239	4,3
Latón NiW AP	16,1292	16,2579	16,6586	2,5
Latón CoW HA	15,8297	16,6075	17,1751	3,1
Latón CoW AP	15,4403	15,5670	15,9948	2,7

Los monolitos que utilizaron como aglutinante harina de arroz arrojaron como resultado mayor porcentaje de catalizador que en los monolitos en los cuales se utilizó alcohol polivinílico.

Se evidenció a lo largo de esta test que los monolitos de los diferentes materiales presentaron mayor carga de catalizador en aquellos en los que se utilizó como aglutinante harina de arroz, esto se le puede atribuir a las diferencias entre las estructuras químicas de los aglutinantes. Sin embargo, el parámetro que se considera más influyente es la viscosidad de las suspensiones ya que aquellas en las que se utilizó harina de arroz el valor de la viscosidad es mayor que en las suspensiones en las que se empleó alcohol polivinílico.

IV.3 EVALUACIÓN CATALITICA EN HIDRODESULFURACIÓN DE TIOFENO

Con el propósito de estudiar el desempeño catalítico de los sistemas monolíticos, a continuación se presentan las evaluaciones catalíticas en HDS de tiofeno. El proceso de evaluación catalítica estuvo conformado por un pretratamiento inicial con disulfuro de carbono (CS_2) e hidrógeno durante un tiempo de dos (2) horas a una temperatura de $350\text{ }^\circ\text{C}$ con la finalidad de activar el catalizador, para luego evaluar *in situ* las estructuras monolítica metálicas en HDS de tiofeno a $400\text{ }^\circ\text{C}$. La conversión de tiofeno se midió para todos los catalizadores durante un tiempo de 160 minutos de reacción.

Evaluación catalítica para monolitos a base de Acero Inoxidable AISI 304

A continuación se presenta en la figura N° 39 la conversión de tiofeno en función del tiempo de reacción para los monolitos de acero inoxidable a diversas condiciones utilizando como catalizador NiW/Al_2O_3 .

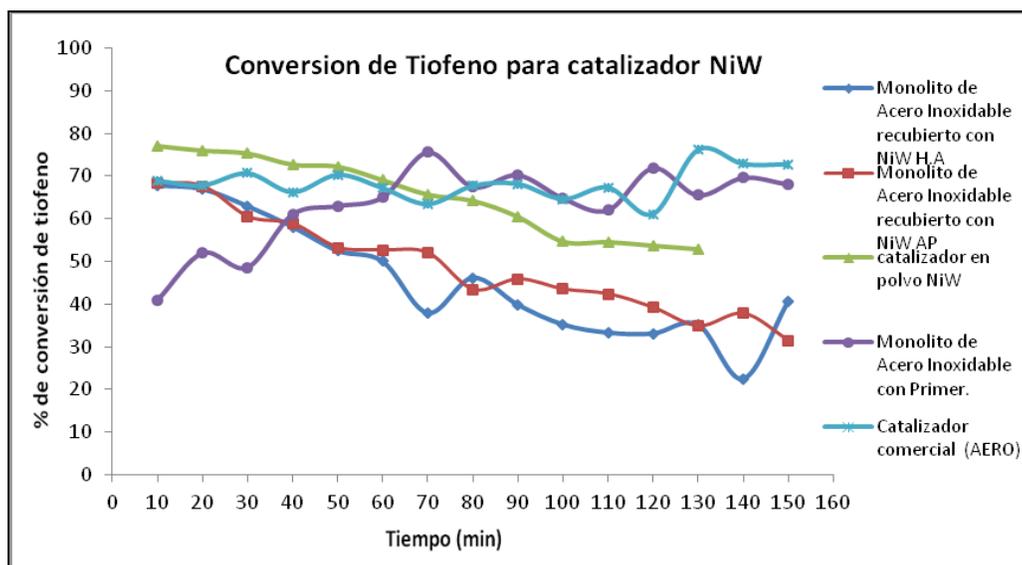


Fig. N°39 Conversión de tiofeno en función del tiempo de reacción para los monolitos de Acero Inoxidable AISI 304 a diversas condiciones (NiW)

En la fig. N°39 se presenta la conversión de tiofeno en función del tiempo de reacción para monolitos de acero inoxidable a diversas condiciones, estudiando el comportamiento del catalizador en polvo de NiW/Al₂O₃, la estructura monolítica de acero inoxidable recubierta con *slurry* de NiW/Al₂O₃ utilizando como aglutinante harina de arroz. Es activo con una conversión inicial de 68 %, presentando una desactivación lenta, estabilizándose aproximadamente al minuto 100 con una conversión promedio de 33 %. La estructura monolítica de acero inoxidable recubierta con *slurry* de NiW/Al₂O₃ y utilizando como aglutinante alcohol polivinílico, es activo con una conversión inicial de 68 % presentando una desactivación lenta, llegando a estabilizarse aproximadamente al minuto 120 con conversiones cercanas a 35%, estos monolitos muestran conversiones similares, manteniéndose con menor conversión el *slurry* que contiene harina de arroz.

El catalizador en polvo de NiW/Al₂O₃ también fue evaluado catalíticamente, iniciando con una conversión de 77%, con una desactivación lenta, logrando estabilizarse por encima del minuto 100 con una conversión aproximada del 53 %, se observa que el catalizador en polvo presenta mayor conversión al inicio de la reacción y a lo largo del tiempo, que los monolitos recubiertos con el óxido catalítico de NiW/Al₂O₃. También se le realizaron pruebas a monolitos de acero recubiertos solo con primer (Al₂O₃), siendo activo mostrando una conversión inicial de 40 %, activándose a lo largo del tiempo de reacción, estabilizándose aproximadamente a los 130 minutos con una conversión promedio de 68 %, logrando una mayor conversión al finalizar la reacción que las evaluaciones anteriores. Adicionalmente, el catalizador comercial AERO fue evaluado, presentando una conversión inicial de 68 %, logrando estabilidad por encima del minuto 130 con una conversión de 72 %, siendo más activo a lo largo del tiempo de reacción que los monolitos y el catalizador en polvo NiW/Al₂O₃.

La fig. N°40 muestra la conversión de tiofeno en función del tiempo de reacción para monolitos de acero inoxidable a diferentes condiciones evaluando en este caso el catalizador CoW/Al₂O₃.

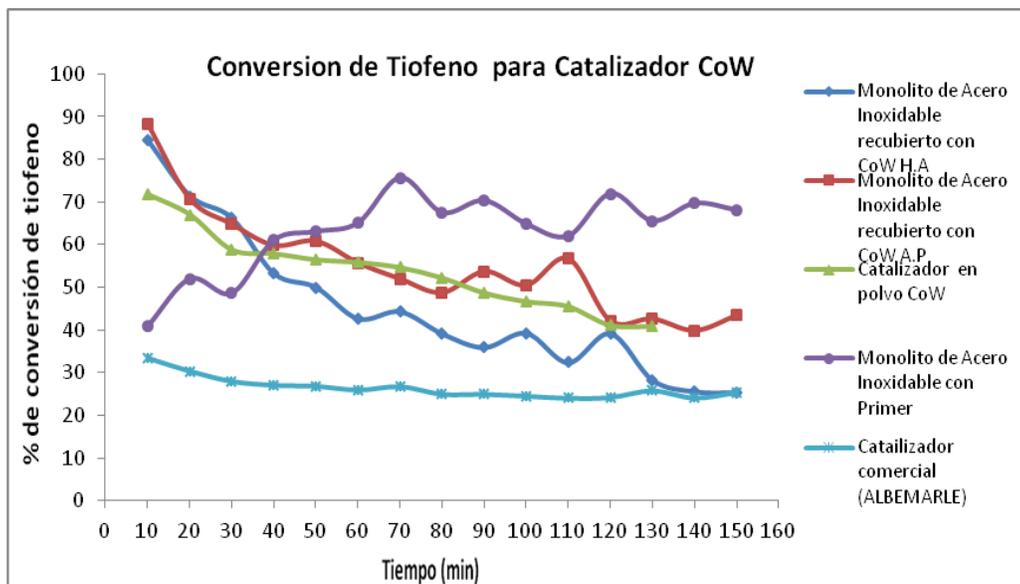


Fig. N°40 Conversión de tiofeno en función del tiempo de reacción para los monolitos de Acero Inoxidable AISI 304 a diversas condiciones (CoW)

La estructura monolítica de acero inoxidable recubierta con *slurry* de CoW/Al₂O₃ utilizando como aglutinante harina de arroz, es activo con una conversión inicial de 84 %, su desactivación es rápida, hasta estabilizarse por encima del minuto 130 con una conversión de 25 %. La estructura monolítica recubierta con *slurry* de CoW/Al₂O₃ utilizando como aglutinante alcohol polivinílico, tiene buena actividad siendo su conversión inicial de 88 %, se desactiva hasta el minuto 120 donde logra estabilizarse con una conversión de 42 %.

El catalizador en polvo de CoW/Al₂O₃, presenta una conversión inicial de 71 %, decayendo progresivamente logrando estabilizarse al llegar al minuto 100 con un conversiones cercanas al 40 %, se observa que las estructuras monolíticas manifiestan una conversión inicial de tiofeno mayor, sin embargo sufren una desactivación más rápida y mayor que el catalizador en polvo.

El acero inoxidable recubierto con primer (Al_2O_3) es activo con una conversión inicial de 40%, activándose a lo largo del tiempo de reacción estabilizándose aproximadamente al minuto 130 con una conversión promedio de 68 %, indicando mayor conversión al finalizar la reacción que las evaluaciones catalíticas anteriores. El catalizador comercial ALBEMARLE con una conversión inicial de 33% refleja muy poca desactivación y logrando estabilidad al minuto 80 con una conversión de 24 %, siendo menos activo que las estructuras monolíticas y el catalizador en polvo $\text{CoW}/\text{Al}_2\text{O}_3$, asemejándose al monolito recubierto con *slurry* $\text{CoW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ usando como aglutinante harina de arroz nivelándose con una conversión de 25%.

Evaluación catalítica para monolitos a base de Aluminio

La fig. N°41 muestra la conversión de tiofeno en función del tiempo de reacción para monolitos de Aluminio a diferentes condiciones evaluando el catalizador $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

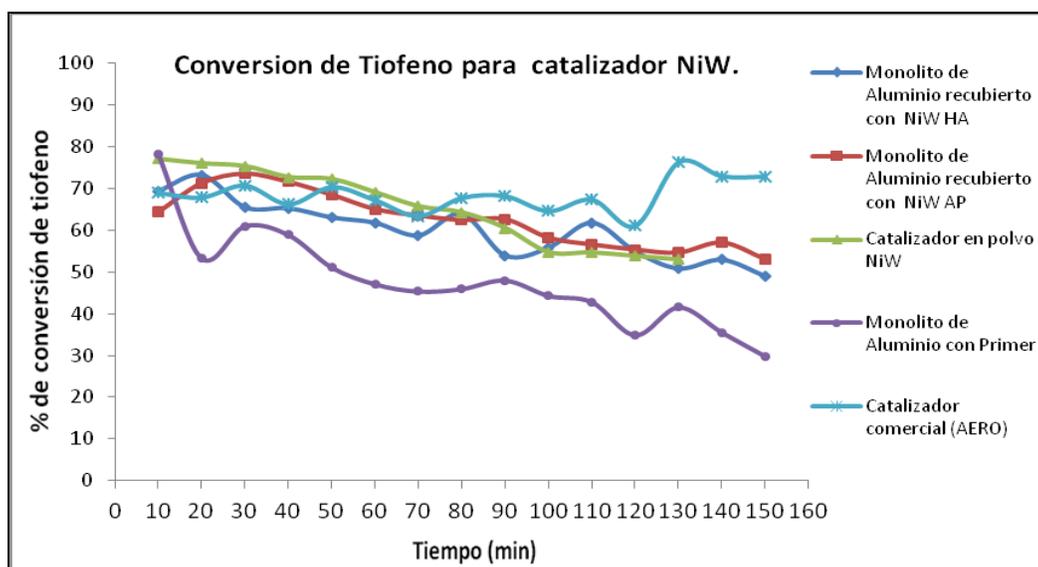


Fig. N°41 Conversión de tiofeno en función del tiempo de reacción para los monolitos de Aluminio a diversas condiciones (NiW)

La estructura monolítica de aluminio recubierta con *slurry* de $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ utilizando como aglutinante harina de arroz es activa con una conversión inicial de 69%, desactivándose a lo largo del tiempo de reacción, logrando estabilizarse por encima del minuto 130 con una conversión promedio de 50%. La estructura monolítica de

aluminio recubierta con *slurry* de NiW/Al₂O₃ utilizando como aglutinante alcohol polivinílico es activo con una conversión inicial de 64%, aumentando su conversión en los primeros 50 minutos, de 73% a 63% , comenzado a desactivarse en este punto logrando estabilizarse por encima de minuto 140 con una conversión de 52%. Estas estructuras exponen conversiones similares a lo largo de la evaluación catalítica.

El catalizador en polvo de NiW/Al₂O₃ también fue evaluado catalíticamente, iniciando con una conversión de 77%, con una desactivación lenta, estabilizándose por encima del minuto 100 con una conversión aproximada del 53 %, con una conversión inicial mayor a las estructuras monolíticas, y logrando nivelarse a conversiones muy cercanas. El monolito de aluminio recubierto con primer (Al₂O₃), es activo con una conversión inicial de 79%, desactivándose muy rápidamente hasta 53%, en los primeros minutos de evaluación catalítica, logrando muy poca estabilización por encima del minuto 140 con una conversión de 30%. El catalizador comercial AERO se evaluó, con una conversión inicial de 68 %, logrando estabilidad por encima del minuto 130 con una conversión de 72 %, siendo más activo que los monolitos y el catalizador en polvo NiW/Al₂O₃, a lo largo de la evaluación catalítica.

La fig. N°42 presenta la conversión de tiofeno en función del tiempo de reacción para monolitos de Aluminio a diferentes condiciones evaluando el catalizador CoW/ Al₂O₃ en polvo y los monolitos metálicos recubiertos.

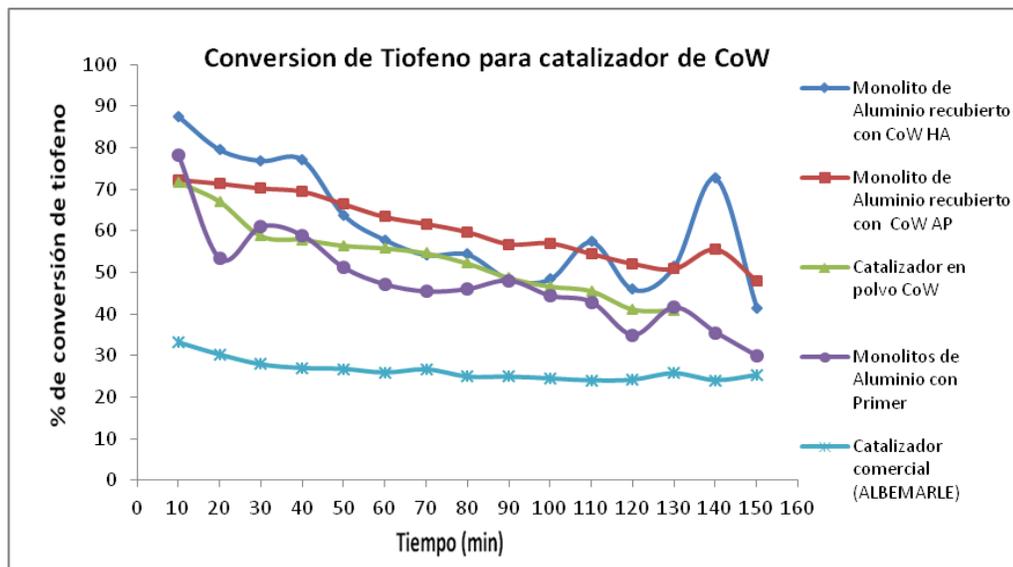


Fig. N°42 Conversión de tiofeno en función del tiempo de reacción para los monolitos de Aluminio a diversas condiciones (CoW)

La estructura monolítica de aluminio recubierta con *slurry* CoW/Al₂O₃ utilizando como aglutinante harina de arroz, es activo con una conversión inicial de 87%, desactivándose a lo largo de la reacción, logrando estabilizarse por encima del minuto 140 con una conversión cercana al 41%. La estructura monolítica de aluminio recubierta con *slurry* CoW/Al₂O₃ utilizando como aglutinante alcohol polivinílico es activo, con una conversión inicial de 72%, decayendo la conversión a lo largo de la reacción, se estabiliza por encima del minuto 120 con una conversión cercana al 47%.

El catalizador en polvo de CoW/Al₂O₃, presenta una conversión inicial de 71 %, decayendo progresivamente logrando estabilizarse al llegar al minuto 100 con una conversión cercana al 40 %, siendo con bajo rango menos activo que los monolitos. El monolito de aluminio recubierto con primer (Al₂O₃), es activo con una conversión inicial de 79%, desactivándose muy rápidamente hasta 53%, en los primeros minutos de evaluación catalítica, logrando muy poca estabilización por encima del minuto 140

con una conversión de 30%. El catalizador comercial ALBEMARLE, comienza con una conversión inicial de 33%, reflejando muy poca desactivación, con una conversión final de 24%, al minuto 80 siendo menos activo que las estructuras monolíticas y el catalizador en polvo $\text{CoW}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Evaluación catalítica para monolitos a base de FeCrAlloy®

La fig. N°43 expone la conversión de tiofeno en función del tiempo de reacción para monolitos de FeCrAlloy® a diferentes condiciones evaluando el catalizador NiW/ Al_2O_3 .

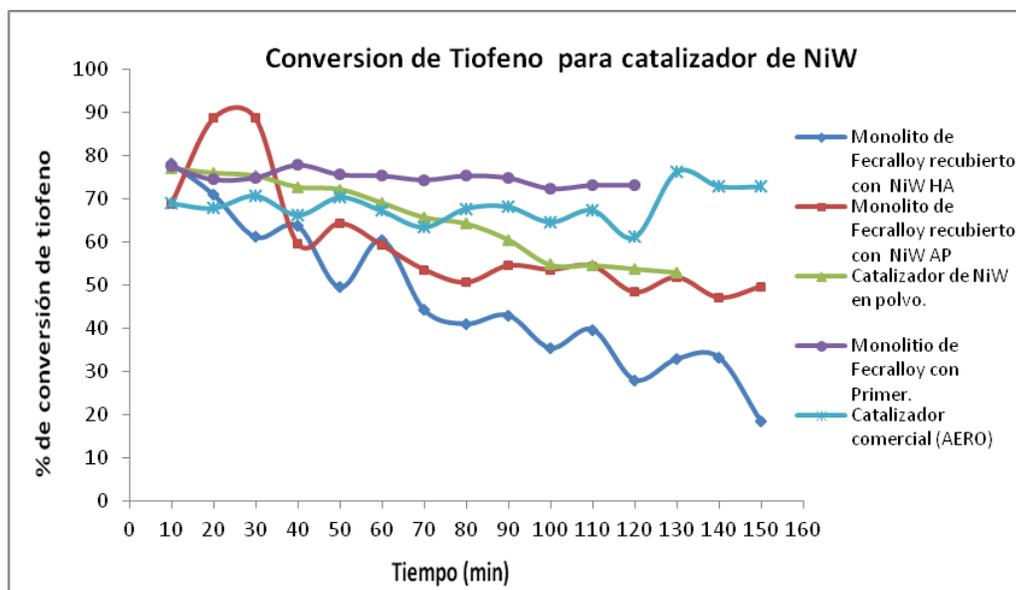


Fig. N°43 Conversión de tiofeno en función del tiempo de reacción para los monolitos de FeCrAlloy® a diversas condiciones (NiW)

La estructura monolítica de FeCrAlloy® recubierta con *slurry* de NiW/ Al_2O_3 utilizando como aglutinante harina de arroz, es activa con una conversión inicial de 78%, desactivándose de manera acelerada sin lograr estabilizarse durante el tiempo de reacción. La estructura monolítica de FeCrAlloy® recubierta con *slurry* de NiW/ Al_2O_3 utilizando como aglutinante alcohol polivinílico, es activa con una conversión inicial de 68%, desactivándose hasta estabilizarse después del minuto 110, con una conversión cercana al 48%, siendo este ultimo una mejor alternativa que el

anterior ya que es más estable, y tiene mayores conversiones de tiofeno a lo largo de la evaluación catalítica.

El catalizador en polvo de NiW/Al₂O₃ también fue evaluado catalíticamente, iniciando con una conversión de 77%, con una desactivación lenta, estabilizándose por encima del minuto 100 con una conversión aproximada del 53 %, un comportamiento similar a las estructuras monolíticas. El monolito de FeCrAlloy[®] recubierto con primer (Al₂O₃), es activo con una conversión inicial de 77%, con poca desactivación, siendo bastante estable a lo largo del tiempo de reacción con conversiones cercanas al 75%. El catalizador comercial AERO se evaluó, con una conversión inicial de 68 %, logrando estabilidad por encima del minuto 130 con una conversión de 72 %, siendo el monolito recubierto con primer la mejor alternativa entre las antes mencionadas, teniendo mayor estabilidad y conversión en el tiempo.

La fig. N°44 presenta la conversión de tiofeno en función del tiempo de reacción para monolitos de FeCrAlloy[®] a diferentes condiciones evaluando el catalizador CoW/Al₂O₃.

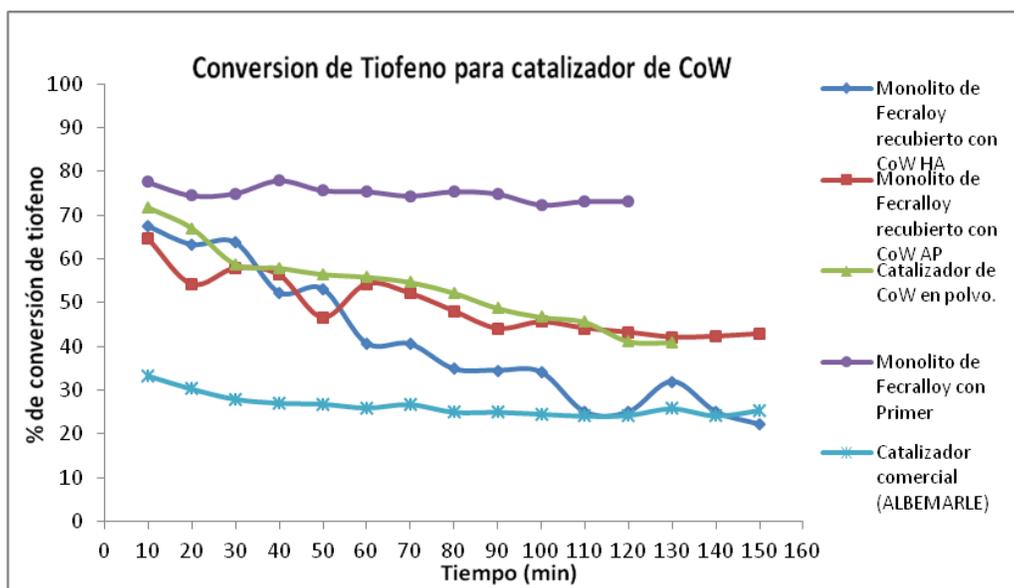


Fig. N°44 Conversión de tiofeno en función del tiempo de reacción para los monolitos de FeCrAlloy[®] a diversas condiciones (CoW)

El monolito de FeCrAlloy[®] recubierto con slurry de CoW/Al₂O₃ utilizando como aglutinante harina de arroz, es activo con una conversión inicial de 67%, siendo estable los primeros 30 minutos, comenzando su desactivación hasta estabilizarse por encima del minuto 130, con una conversión cercana al 22%. El monolito de FeCrAlloy[®] recubierto con slurry de CoW/ Al₂O₃ utilizando como aglutinante alcohol polivinílico, es activo con una conversión inicial de 64%, con una desactivación lenta, fijando su conversión por encima del minuto 120 con un valor de 42%, siendo más activo que el monolito con harina de arroz.

El catalizador en polvo de CoW/Al₂O₃, con una conversión inicial de 71 %, decayendo progresivamente logrando estabilizarse al llegar al minuto 100 con una conversión cercana al 40 %, el monolito de FeCrAlloy[®] recubierto con primer (Al₂O₃), es activo con una conversión inicial de 77%, tiene poca desactivación, siendo bastante estable a lo largo del tiempo de reacción con conversiones cercanas al 75%. El catalizador comercial ALBEMARLE, presenta una conversión inicial de 33%, presentando muy poca desactivación, estabilizándose al minuto 80 con una conversión de 24%, siendo menos activo que las estructuras monolíticas y el catalizador en polvo CoW/Al₂O₃. Siendo la mejor alternativa el monolito recubierto con primer, ya que ostenta mayor estabilidad y conversión en el tiempo de reacción.

Evaluación catalítica para monolitos a base de Latón

La fig. N°45 presenta la conversión de tiofeno en función del tiempo de reacción para monolitos de Latón a diferentes condiciones evaluando el catalizador NiW/ Al₂O₃.

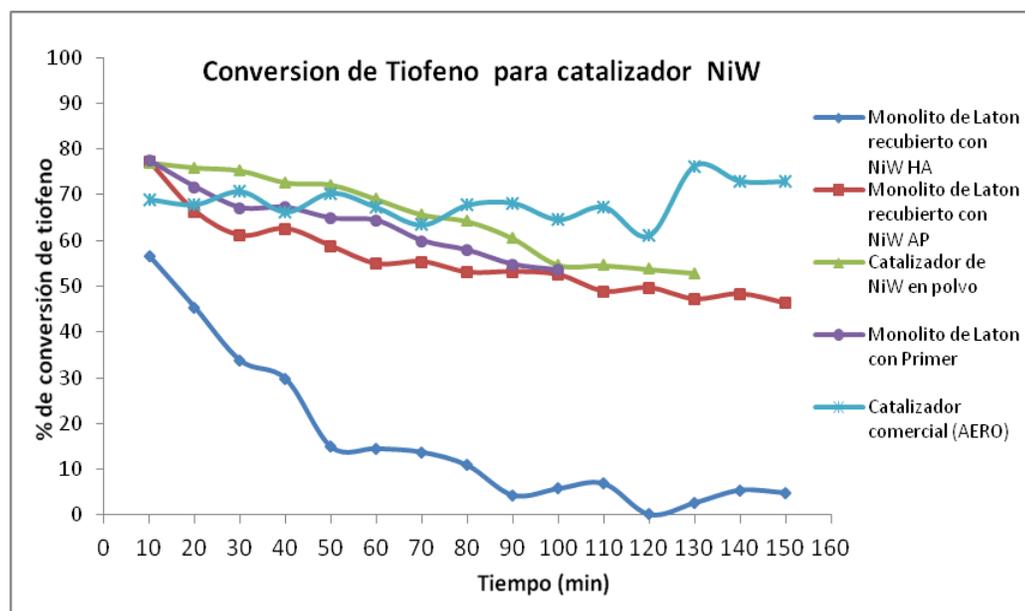


Fig. N°45 Conversión de tiofeno en función del tiempo de reacción para los monolitos de Latón a diversas condiciones (NiW)

El monolito de latón recubierto con *slurry* de NiW/Al₂O₃ utilizando como aglutinante harina de arroz es activo con una conversión inicial de 56%, desactivándose muy rápidamente, logrando poca estabilización por encima del minuto 120 con conversiones cercanas al 3%. El monolito de latón recubierto con *slurry* de NiW/Al₂O₃ utilizando como aglutinante alcohol polivinílico, es activo con una conversión inicial de 77%, con una desactivación lenta, logrando estabilizarse por encima del minuto 110 con conversiones cercanas al 47%, siendo la mejor alternativa este último.

El catalizador en polvo de NiW/Al₂O₃ también fue evaluado catalíticamente, iniciando con una conversión de 77%, con una desactivación lenta, logrando por encima del minuto 100 con una conversión aproximada del 53%, el monolito de latón recubierto con primer (Al₂O₃), es activo con una conversión inicial de 77%, mostrando estabilidad en el minuto 90 con conversiones cercanas al 54%, con un

comportamiento muy similar al catalizador en polvo. El catalizador comercial AERO se evaluó, presentó una conversión inicial de 68 %, logrando estabilidad por encima del minuto 130 con una conversión de 72 %.

La fig. N°46 expone la conversión de tiofeno en función del tiempo de reacción para monolitos de Latón a diferentes condiciones evaluando el catalizador CoW/Al₂O₃.

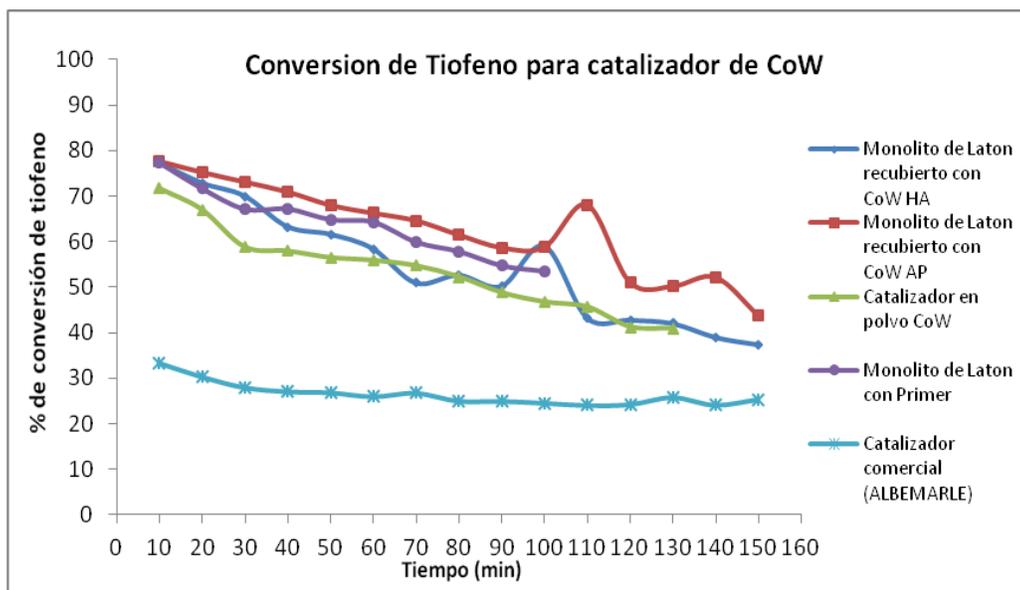


Fig. N°46 Conversión de tiofeno en función del tiempo de reacción para los monolitos de Latón a diversas condiciones (CoW)

El monolito de latón recubierto con *slurry* de CoW/Al₂O₃ utilizando como aglutinante harina de arroz, es activo con una conversión inicial de 77%, desactivándose, hasta estabilizarse después del minuto 130 con conversiones cercanas al 39%, El monolito de latón recubierto con *slurry* de CoW/Al₂O₃ utilizando como aglutinante alcohol polivinílico es activo, con una conversión inicial de 77%, presentando desactivación hasta el minuto 130 donde logra estabilizarse con conversiones cercanas al 44%.

El catalizador en polvo de CoW/Al₂O₃, con una conversión inicial de 71 %, decayendo progresivamente logrando estabilizarse al llegar al minuto 100 con una

conversión cercana al 40 %, el monolito de Latón recubierto con primer (Al_2O_3), es activo con una conversión inicial de 77%, llegando a nivelar su conversión en el minuto 90 con conversiones cercanas al 54%. El catalizador comercial ALBEMARLE, presenta una conversión inicial de 33%, presentando muy poca desactivación, estabilizándose al minuto 80 con una conversión de 24%, siendo menos activo que las estructuras monolíticas y el catalizador en polvo $\text{CoW}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

En general, fueron más activo los monolitos de aluminio y menos activos los monolitos de FeCrAlloy[®].

Los catalizadores bimetálicos en polvo y los monolitos con *primer* tienen un mejor desempeño catalítico que los monolitos recubiertos con los óxidos catalíticos esto se le puede atribuir a la heterogeneidad (taponamiento de canales) que muestran estos monolitos, este resultado es consecuencia de una viscosidad elevada en los *slurries*, y de un método poco efectivo para la eliminación de exceso de *slurry* durante la etapa de recubrimiento.

CAPÍTULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

A continuación se presentan las conclusiones y recomendaciones obtenidas a partir de los resultados analizados en el capítulo anterior.

CONCLUSIONES

- La alúmina sintetizada es un sólido mesoporoso.
- Los porcentajes máxicos más adecuados para la elaboración de “*slurries*” estables fueron:
 - 16,6 % p/p de NiW/Al₂O₃, 7,4 % p/p de harina de arroz (“*binder*”) y balance de agua desionizada.
 - 17,5 % p/p de CoW/Al₂O₃, 7,8 % p/p de harina de arroz (“*binder*”) y balance de agua desionizada.
 - 10 % p/p de NiW/Al₂O₃, 1 % p/p de alcohol polivinílico (“*binder*”) y balance de agua desionizada.
 - 10 % p/p de CoW/Al₂O₃, 1,2 % p/p de alcohol polivinílico (“*binder*”) y balance de agua desionizada.
- Los óxidos catalíticos sintetizados son sólidos mesoporosos.
- Los *slurries* que utilizan como aglutinante harina de arroz son más estables.
- El alcohol polivinílico logra mayor homogeneidad de la suspensión catalítica sobre la superficie de los monolitos, el slurry de NiW/Al₂O₃ reporta mejor recubrimiento.
- Los monolitos de latón reportaron menor composición de los óxidos catalíticos.

- Los monolitos de Fecralloy obtuvieron mayor homogeneidad de los óxidos catalíticos sobre su superficie.
- Los monolitos con primer y catalizadores en polvo bimetálicos revelaron mayor actividad catalítica, que las estructuras recubiertas con los *slurries*.
- Los monolitos recubiertos con los slurries que tenían como aglutinante alcohol polivinílico mostraron ser más estables a lo largo de la evaluación catalítica.
- Siendo más activo los monolitos de aluminio y menos activos los monolitos de FeCrAlloy[®].
- Los monolitos en los que se utilizó como aglutinante alcohol polivinílico mostraron mayor actividad.
- Las estructuras metálicas no aportan propiedades considerables al catalizador en polvo.

RECOMENDACIONES

- Con la finalidad de lograr el tamaño de grano requerido por la bibliografía (< a 15 μm), se recomienda moler la Al_2O_3 con un molino de bolas.
- Bajar las revoluciones del rotavapor a 60 rpm, en la síntesis de los óxidos catalíticos para evitar pérdida de catalizador.
- Se recomienda mantener en constante agitación todos los “*slurries*” mientras no se utilicen para evitar esterificación antes de la etapa de washcoating.
- En la elaboración de los slurries, al momento de incorporar el alcohol polivinílico el agua desionizada debe estar en 75 °C, sin agitación.
- Diseñar un dispositivo que permita controlar las velocidades de inmersión y retiro de los monolitos metálicos durante el proceso de recubrimiento catalítico.
- Se aconseja utilizar viscosidades pequeñas, y aumentar el número de inmersiones para alcanzar la carga de catalizador establecida.
- Mejorar el procedimiento de eliminación de exceso de slurry, por ejemplo utilizar el método de centrifugado.
- Disminuir el largo de las láminas para lograr monolitos de menor diámetro, ya que existen caracterizaciones que demandan un menor diámetro.
- Soportar sobre estructuras metálicas los catalizadores comerciales.

BIBLIOGRAFÍA

- Adsorción en Sólidos Mesoporosos. Consultado el 2 de abril de 2013 de <http://linux0.unsl.edu.ar/~rlopez/cap3new.pdf>

- Almeida L.C, Echave F.J, Sanz O, Centeno M.A, Odriozola J.A, Montes M. (2010). Washcoating of metallic monoliths and microchannel reactors. *Department of Applied chemistry, University of the basque Country*. Pág. 25-33.

- García R., Cid R., Escalona N., Gil Llambias F. J. (2001) Hidrodesulfuración Utilización de catalizadores monolíticos en procesos de descontaminación ambiental. de tiofeno sobre catalizadores Ni-W y Ni-Re. Efecto del soporte. *Boletín de la Sociedad Chilena de Química. Bol.Soc.Chil: Quim.* Vol.46 n.3

- ArgenBio (2007). La Biotecnología. Consultado el 20 de mayo de 2012 de: <http://www.porquebiotecnologia.com/>.

- Ávila Pedro. (2004). Consultado el 20 de mayo de 2012 de: <http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/Monografias2001/A5-173.pdf>

- Ávila, P., Montes, M. y Miró, E. (2005). Monolithic reactors for environmental applications: A review on preparation technologies. *Chemical Engineering Journal*, 109: 11-36.

- Burgos Nerea, Paulis María, Montes Mario. (s.f). Dispositivos catalíticos sobre monolitos metálicos. Consultado el 20 de mayo de 2012 de: <http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/Monografias2001/A5-189.pdf>

- Cied. (1997). Catálisis metálica teórica y experimentos. Curso Metropolitano de Postgrado. INTEVEP-UCV.

- Criollo, R. y Romo, L. (1989). Catálisis Heterogénea. Ecuador: Universidad Central del Ecuador. 439 p.

- Cybulski, A. y Moulijn, J. (1994). Monoliths in heterogeneous catalysis. *Catalysis Reviews Science and Engineering*, 36(2), 179-270.

- Extralum (2009). Proceso de anodizado de perfiles de aluminio. Consultado el 25 de mayo de 2012 de: http://www.extralum.com/IT_016.pdf

- Fogler, S. (2008). Elementos de ingeniería de las reacciones químicas. Cuarta edición. México: Pearson Prentice Hall. 1084 p.

- Guzmán-Castañeda J.I. y García Bórquez A. (2007). Formación de “whiskers” nanométricos en placas oxidadas de Fe_{22%} wtCr_{5%} wtAl. *REVISTA MEXICANA DE FÍSICA S.* 53(5): 44-48.

- González B., Orlando J, (2005). Síntesis y caracterización de catalizadores de oxidación en forma de polvos y estructurados a base de Co-Ni soportados sobre una sílice mesoporosa. Trabajo especial de grado. Universidad Central de Venezuela, Caracas.

- Gonzo Elio. (2011). Conceptos básicos sobre los fenómenos de transporte y transformación en catálisis heterogénea. Consultado el 20 de mayo de 2012, de: <http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias/Monografias2001/A5-173.pdf>.

- Handwerk, G. y Gary, J. (2001). Petroleum refining. Technology and Economics. Cuarta Edición. Nueva York: Marcel Dekker. 455 p.

- Consultado el 5 de mayo de 2012:
http://www.oni.escuelas.edu.ar/2002/buenos_aires/pertoleo-y-gas/html/hidrod.htm.

- Hernández G. y Montes C. (s.f) LOS MONOLITOS. Grupo Catálisis Ambiental, Facultad de Ingeniería. Universidad de Antioquia, Apartado Aéreo 1226, Medellín-Colombia.

- L.R.Chapman, US Pat. 4, 318, 828. (1982).

- Martínez T. L.M, Sanz O., Domínguez M.I., Centeno M.A., Odriozola J.A. (2009). AISI 304 Austenitic stainless steels monoliths for catalytic applications. *Chemical Engineering Journal*. 148: 191-200

- Nappa, E. (2006). Aceros Inoxidables: Desarrollo y Aplicaciones. Consultado el 25 de mayo de 2012 de: <http://www.inoxidable.com/introduccion.htm>.

- Rodriguez-Castellon E, Jimenez-Lopez A, Eliche-Quesada. (2008). Nickel and cobalt promoted tungsten and molybdenum sulfide mesoporous catalyst for hydrodesulfurization. *Fuel*. 87:1195-1206.

- Roig M. G. y Burguillo Muñoz F. J. (s.f) Catálisis. Consultado el 20 de mayo de 2012, de:
<http://web.usal.es/~jmcsil/biblioteca/fisicoquimica/capitulo24/parte1.pdf>

- Romero, T. (2007). Fundamentos de Catálisis. Preparación de Catalizadores. Diapositivas, Universidad Central de Venezuela. Escuela de Ingeniería Química. Departamento de Diseño y Control de Procesos.

- Ruiz, F. (2007). Catálisis Industrial. Consultado el 22 de mayo de 2010 de: <http://franciscoruiz.blogia.com/2007/122702-catalisis-industrial.php>

- Sanchez M. Jhon F., Boldrini Diego E., Tonetto Gabriela M., Damiani Daniel E. (2011). Palladium catalyst on anodized aluminum monoliths for the partial hydrogenation of vegetable oil. *Chemical Engineering Journal*.167: 355-361.

- Sanz Oibane, Cruz Silvia A, Millan Juan Carlos, Montes Mario. (s.f). Ethyl acetate combustion catalyzed by oxidized brass micromonoliths. *Inorganic Chemistry Department and Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla*. Pág. 661- 664.

- Sevilla Adriana. (2011). Preparación y caracterización de monolitos metálicos de latón, acero inoxidable, aluminio y feccralloy recubiertos con una capa de catalizador para la reacción de hidrosulfuración de tiofeno (HDS). Tesis de Pregrado, Universidad Central de Venezuela (UCV), Caracas.

- Silva-Rodrigo R, Calderón-Salas C, Melo- Banda J.A, Domínguez J.M, Vázquez – Rodríguez A. (2004). Synthesis, characterization and comparison of catalytic properties of NiMo –and NiW/Ti-MCM-41 catalysts for HDS of thiophene and HVGO. *Catalysis Today* 98: 123-129.

- Sifontes P. Ángela B. (2009). Contribución al estudio y diseño de materiales adsorbentes a ser utilizados en la purificación y esterilización de aguas para consumo humano, Trabajo Especial de Grado. Universidad Central de Venezuela (UCV). Caracas-Venezuela

APÉNDICES

APÉNDICE N°1. Cálculos para la preparación del catalizador oxidico NiW/Al₂O₃ a partir de Nitrato de Níquel Hexahidratado (Ni (NO₃)₂·6H₂O) Metatungstato de Amonio ((NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀·xH₂O)

Se desea preparar 30 gramos de catalizador NiW/Al₂O₃, cuyo contenido de catalizador sea igual al 10% p/p.

$$\text{masa del catalizador} = 30 \text{ grs}$$

$$\text{masa del soporte (Al}_2\text{O}_3) = \frac{\text{masa de catalizador} * \% \text{ de alúmina}}{100}$$

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

$$\text{masa del soporte (Al}_2\text{O}_3) = 30 \text{ grs} * 0,9 = 27 \text{ grs de soporte}$$

Quedan 3 gramos de que son los del catalizador, se van a impregnar en una proporción 3% Ni y 15 % W, quedando que son 0,6 gramos de níquel y 2,4 gramos de tungsteno.

Ahora bien, para impregnar el tungsteno en el soporte se hace mediante el empleo de una sal de tungsteno (en este caso es Metatungstato de Amonio (MTA)), cuya relación estequiométrica con el tungsteno es 1mol de MTA: 12 moles de W.

$$\text{masa de MTA} = \left(\frac{\text{moles de MTA} * \text{Peso molecular del MTA}}{\text{moles de W} * \text{Peso atómico de W}} \right) * \text{masa de W}$$

Sustituyendo valores nos queda:

$$\begin{aligned} \text{masa de MTA} &= \left(\frac{1 \text{ mol de MTA} * 3280,08 \frac{\text{grs de MTA}}{\text{mol de MTA}}}{12 \text{ moles de W} * 183,84 \frac{\text{grs de W}}{\text{mol de W}}} \right) * 2,4 \text{ grs de W} \\ &= 3,58 \text{ grs de MTA} \end{aligned}$$

Para la incorporación de níquel en el soporte se hace mediante el empleo de una sal de nitrato (en este caso es nitrato de níquel hexahidratado (NNH)), cuya relación estequiométrica con el níquel es 1mol de NNH: 1 moles de Ni:

$$\begin{aligned} \text{masa de NNH} &= \left(\frac{1 \text{ mol de NNH} * 290,69 \frac{\text{grs de NNH}}{\text{mol de NNH}}}{1 \text{ mol de Ni} * 58,69 \frac{\text{grs de Ni}}{\text{mol de Ni}}} \right) * 0,6 \text{ grs de Ni} \\ &= 3,03 \text{ grs de NNH} \end{aligned}$$

APÉNDICE N°2. Cálculos para la preparación del catalizador oxidico CoW/Al₂O₃ a partir de Nitrato de Cobalto Hexahidratado (Co (NO₃)₂ 6H₂O) Metatungstato de Amonio ((NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀xH₂O).

Al igual que el catalizador anterior se utiliza una base de 30 gramos.

$$\text{masa del catalizador} = 30 \text{ grs}$$

$$\text{masa del soporte (Al}_2\text{O}_3) = \frac{\text{masa de catalizador} * \% \text{ de alúmina}}{100}$$

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

$$\text{masa del soporte (Al}_2\text{O}_3) = 30 \text{ grs} * 0,9 = 27 \text{ grs de soporte}$$

Quedan 3 gramos de que son los del catalizador, se van a impregnar en una proporción 3% Co y 15 % W, quedando que son 0,6 gramos de cobalto y 2,4 gramos de tungsteno.

Ahora bien, para impregnar el tungsteno en el soporte se hace mediante el empleo de una sal de tungsteno (en este caso es Metatungstato de Amonio (MTA)), cuya relación estequiométrica con el tungsteno es 1mol de MTA: 12 moles de W.

$$\text{masa de MTA} = \left(\frac{\text{moles de MTA} * \text{Peso molecular del MTA}}{\text{moles de W} * \text{Peso atómico de W}} \right) * \text{masa de W}$$

Sustituyendo valores nos queda:

$$\begin{aligned} \text{masa de MTA} &= \left(\frac{1 \text{ mol de MTA} * 3280,08 \frac{\text{grs de MTA}}{\text{mol de MTA}}}{12 \text{ moles de W} * 183,84 \frac{\text{grs de W}}{\text{mol de W}}} \right) * 2,4 \text{ grs de W} \\ &= 3,58 \text{ grs de MTA} \end{aligned}$$

Para la incorporación de cobalto en el soporte se hace mediante el empleo de una sal de nitrato (en este caso es nitrato de cobalto hexahidratado (NCH)), cuya relación estequiométrica con el níquel es 1mol de NNH: 1 moles de Co

$$\begin{aligned} \text{masa de NCH} &= \left(\frac{1 \text{ mol de NCH} * 291 \frac{\text{grs de NCH}}{\text{mol de NCH}}}{1 \text{ mol de Co} * 59 \frac{\text{grs de Co}}{\text{mol de Co}}} \right) * 0,6 \text{ grs de Co} \\ &= 3 \text{ grs de NCH} \end{aligned}$$

APENDICE N° 3 Cálculos para determinar la carga de catalizador obtenida por los monolitos Acero Inoxidable, Aluminio, FeCrAlloy® y Latón después del washcoating de los *slurry* catalíticos

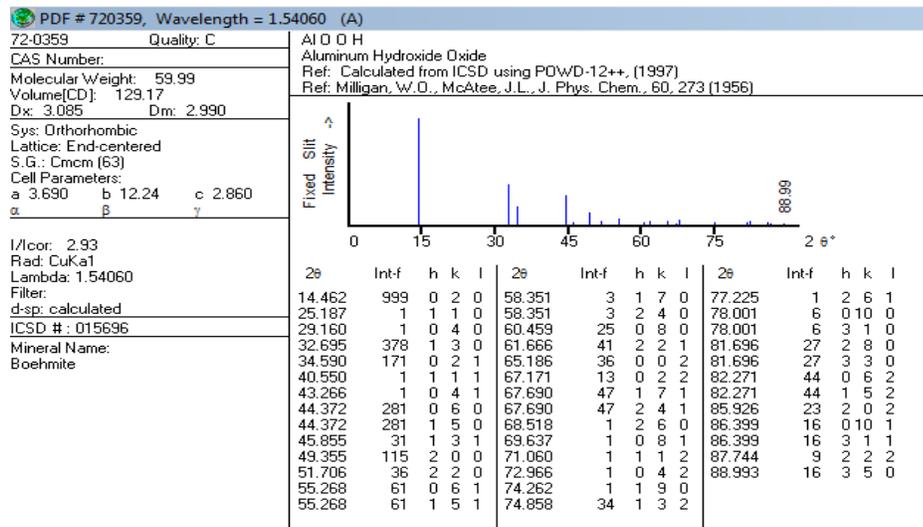
A fin de determinar el porcentaje de carga en los monolitos se utilizó la siguiente fórmula:

$$\% \text{ carga} = \frac{\text{masa final de la muestra} - \text{masa inicial de la muestra}}{\text{masa inicial de la muestra}} * 100\%$$

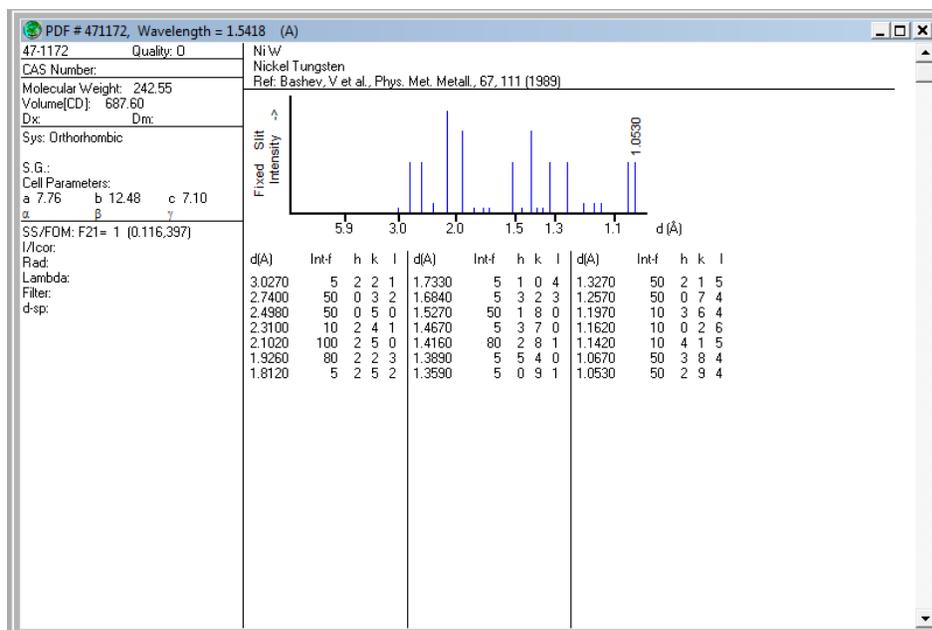
$$\% \text{ carga} = \frac{(17,4239 - 16,7059) \text{ gr}}{16,7059 \text{ gr}} * 100\% = 4,3$$

APENDICE N° 4. Patrones de difracción de la alúmina y los óxidos catalíticos sintetizados.

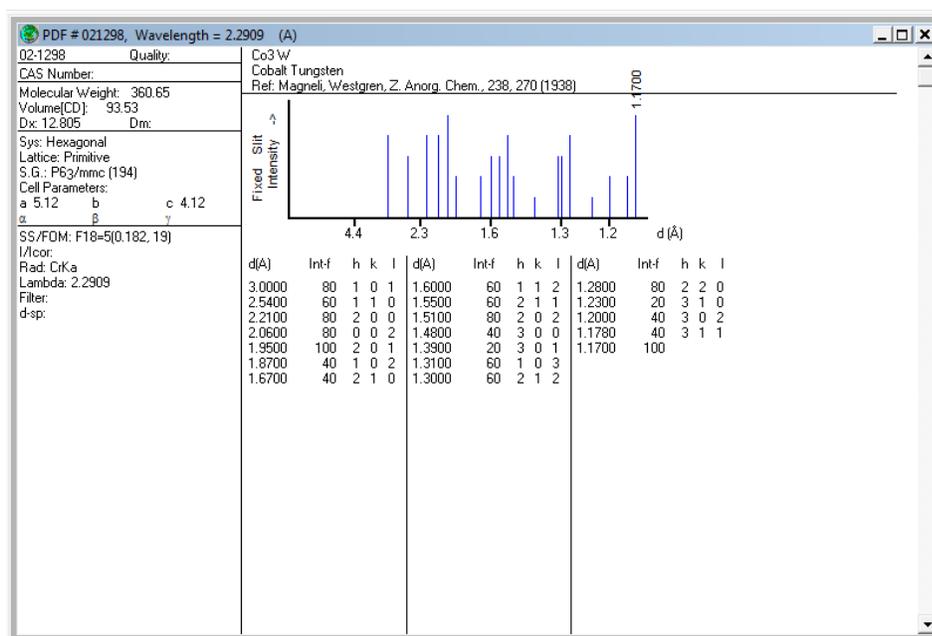
a) Patrón de Difracción de la Alúmina sintetizada (JCPDS 72-0359)



b) Patrón de Difracción del oxido catalítico NiW (JCPDS 47-1172)



c) Patrón de Difracción del oxido catalítico CoW (JCPDS 47-1172)



APENDICE N°5. Calibración del cromatografo de gases

La calibración se realizó bajo las siguientes condiciones:

Temperatura (K)= 298 K

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

Presión= 1 atm

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

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

Se realizó cinco inyecciones, variándose el volumen de tiofeno contenido en la jeringa. Dichos resultados se presentan en la siguiente tabla:

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

Volumen de inyección (ml)	Área reportada por el cromatografo	Moles de tiofeno
1	13,4155226	4,09232E-05
2	36,5673943	0,000082
3	61,8980103	0,00012
4	81,6063919	0,00016
5	91,4633484	0,0002

Graficando los datos reportados en la tabla N°1:

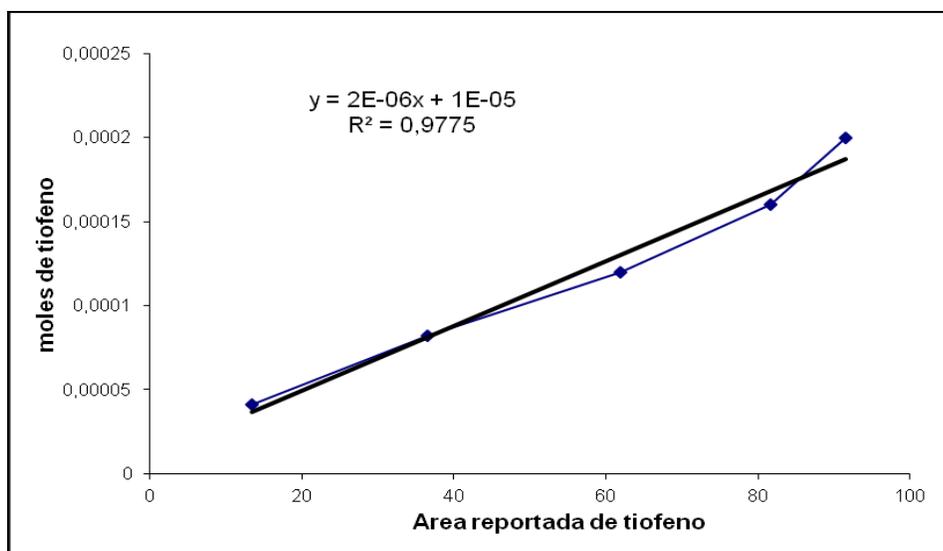


Fig. N°1. Curva de calibración del cromatógrafo de gases

Cálculos de los parámetros para el HDS de tiofeno

Para determinar el porcentaje de tiofeno convertido por los catalizadores sintetizados en el presente trabajo especial de grado, se procedió a utilizar la siguiente fórmula:

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

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

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

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

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