



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

FACULTAD DE QUÍMICA

“Hidrodesulfuración selectiva de una mezcla  
modelo de gasolina de nafta de FCC  
utilizando catalizadores Co-Mo promovidos  
con fósforo sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  modificada con  $\text{K}_2\text{O}$ ”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERA QUÍMICA

P R E S E N T A  
VALENZUELA REYES ADRIANA



MÉXICO, D.F.

2012



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:**            **Profesor:**    **DR. JAIME PÍO NORIEGA BERNECHEA**

**VOCAL:**                   **Profesor:**    **M. en C. CARLOS GUZMÁN DE LAS CASAS**

**SECRETARIO:**           **Profesor:**    **DR. ROGELIO CUEVAS GARCÍA**

**1er. SUPLENTE:**        **Profesor:**    **DRA. PERLA YOLANDA CASTILLO VILLALÓN**

**2° SUPLENTE:**           **Profesor:**    **DRA. AIDA GUTIERREZ ALEJANDRE**

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**UNICAT. LABORATORIO 225. CONJUNTO E. FACULTAD DE QUÍMICA. CIUDAD UNIVERSITARIA. UNAM**

**ASESOR DEL TEMA:**

**DR. ROGELIO CUEVAS GARCÍA**

---

**SUSTENTANTE:**

**ADRIANA VALENZUELA REYES**

---

*-...Y, por supuesto, la estabilidad no es tan espectacular como la inestabilidad. Y estar satisfecho de todo no posee el hechizo de una **buena lucha** contra la desventura, ni el pintoresquismo del combate contra la tentación o contra una pasión fatal o una duda...*

*“Un mundo feliz”, A. Huxley*

## Índice

Agradecimientos.....	2
Dedicatorias .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
Índice de Figuras.....	9
Índice de tablas .....	11
1. Introducción .....	13
Demanda de productos petrolíferos en México.....	13
Normatividad en México.....	14
2. Antecedentes.....	18
2.1 Proceso de Refinación .....	18
2.1.1 Proceso de desintegración catalítica (FCC).....	19
2.1.2 Gasolina de FCC .....	20
2.2 Hidrotratamiento (HDT).....	22
2.3 Hidrodesulfuración (HDS) de nafta FCC .....	24
2.4 Catalizadores de HDT .....	24
2.4.1 Soporte de Alúmina .....	25
2.4.2 Efecto del promotor de Cobalto .....	27
2.4.3 Estructuras tipo Co-Mo-S en los catalizadores CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	28
2.4.4 Efecto de la activación del catalizador .....	30
2.4.5 Estudio del efecto de la adición de potasio a catalizadores CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	31
2.4.6 Estudio del efecto de la adición de fósforo a catalizadores CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	34
2.4.7 Estudio del efecto de la adición de potasio y fósforo a catalizadores CoMo .....	38
2.5 Gasolina Sintética .....	41
2.5.1 Diseño de una reacción muestra para la evaluación de los catalizadores de la HDS de la gasolina de FCC .....	41

3. Objetivos.....	43
4. Desarrollo Experimental.....	44
4.1 Preparación de catalizadores.....	44
4.2 Determinación del volumen de impregnación .....	47
4.3 Activación del catalizador.....	47
4.4 Evaluación catalítica en un reactor por lotes.....	48
4.4.1 Preparación de la mezcla modelo de la gasolina.....	50
4.5 Caracterización fisicoquímica de los catalizadores.....	50
4.5.1 Isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno a 77K .....	51
4.5.2 Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Visible .....	55
4.5.3 Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM).....	58
5. Resultados y Análisis de resultados .....	60
5.1 Preparación de los catalizadores .....	60
5.2 Evaluación catalítica a temperatura 260°C .....	61
5.2.1 Efecto del potasio y fósforo en la HDS: conversión del tiofeno y benzotiofeno .....	62
5.2.2 Efecto del potasio y fósforo en la HYD: conversión del ciclohexeno y 1-octeno.....	68
5.2.3 Efecto del potasio y fósforo en el número de octano a temperatura 260°C en función de la cantidad de azufre .....	75
5.3 Elección de los mejores catalizadores en función del número de octano y selectividad. ....	77
5.4 Evaluación catalítica a temperatura 280°C .....	79
5.4.1 Efecto del potasio y fósforo en la HDS: conversión del tiofeno y benzotiofeno .....	80
5.4.2 Efecto del potasio y fósforo en la HYD: conversión del ciclohexeno y 1-octeno.....	82

5.4.3 Efecto del potasio y fósforo en el número de octano a temperatura 280°C en función de la cantidad de azufre .....	84
5.4.4 Comparación de los catalizadores respecto al número de octano y selectividad a temperatura 260°C y 280°C. ....	86
5.5 Caracterización de los catalizadores.....	88
5.5.1 Isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno BET.....	88
5.5.2 Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Visible.....	94
5.5.3 Microscopia Electrónica de Transmisión Alta Resolución (HRTEM)....	104
6. Conclusiones .....	107
Bibliografía .....	108
Anexos .....	113
Anexo A Preparación de la mezcla modelo de gasolina .....	113
Anexo B Preparación de catalizadores CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> modificada con potasio y promovidos con fósforo.....	115
Anexo C Cromatograma .....	119
Anexo D Coeficientes cinéticos.....	121
Anexo E Obtención del número de octano y partes por millón de azufre.....	125
Anexo F Selectividad .....	130
Anexo G Espectroscopia UV-Visible, Energía de Borde.....	131

## Índice de Figuras

Figura 1 Demanda de gasolina por tipo en el sector transporte, 1995-2005 (miles de barriles diarios), IMP con base en información de Pemex Refinación.....	13
Figura 2 Participación promedio de petrolíferos respecto a la demanda en el sector transporte 2005-2015, IMP con base en información de Pemex Refinación.....	14
Figura 3 Programa de reducción de contenido de azufre en Pemex Refinación, donde ZM (zona metropolitana), ZF (zona fronteriza norte) y RP (resto del país), IMP con base en información de Pemex Refinación.....	15
Figura 4 Proceso de refinación, adaptación planta PEMEX.....	19
Figura 5 Esquema interconectado de reacciones de formación de impurezas de azufre bajo las condiciones de FCC, (A. Corma 2001). .....	21
Figura 6 Tipos de configuraciones OH en la alúmina.....	25
Figura 7 Representación de las fases químicas existentes en la superficie de la alúmina.....	28
Figura 8 Estructura CoMoS, a) tipo I y b) tipo II (Ulin Avila 2008). .....	29
Figura 9 Sitios catalíticamente activos basados en MoS <sub>2</sub> de catalizadores HDS, Y. Fan et al. 2007. ....	30
Figura 10 Procedimiento de sulfuración. ....	48
Figura 11 Partes del reactor intermitente utilizado .....	49
Figura 12 Reactor intermitente .....	49
Figura 13 Formación de multicapas. ....	52
Figura 14 Clasificación de isotermas según IUPAC. ....	53
Figura 15 Formas de las histéresis de absorción de N <sub>2</sub> obtenidas por la fisisorción de N <sub>2</sub> . ....	54
Figura 16 Región Ultravioleta visible. ....	56
Figura 17 Radiación electromagnética en Espectroscopia UV-visible.....	56
Figura 18 Representación del HRTEM.....	58
Figura 19 Conversión vs tiempo (h) para catalizadores modificados al 0.11% wt. de fósforo y/o potasio a) tiofeno. ....	62
Figura 20 Conversión vs tiempo (h) para catalizadores modificados al 0.16% wt. de fósforo y/o potasio a) tiofeno b) benzotiofeno.....	64
Figura 21 Conversión vs tiempo (h) para catalizadores modificados al 0.32% wt. de fósforo y/o potasio a) tiofeno. ....	65
Figura 22 Conversión vs tiempo (h) para catalizadores modificados al 0.11% wt. de fósforo y/o potasio a) ciclohexeno. ....	68
Figura 23 Conversión vs tiempo (h) para catalizadores modificados al 0.16% wt. de fósforo y/o potasio a) ciclohexeno b) 1-octeno. ....	70
Figura 24 Conversión vs tiempo (h) para catalizadores modificados al 0.32% wt. de fósforo y/o potasio a) ciclohexeno. ....	71
Figura 25. Esquema de reacción del 1-octeno para obtener los coeficientes cinéticos. ....	73
Figura 26 RON vs ppm S para diversos contenidos de fósforo y/o potasio a) 0.11%wt.....	75

Figura 27 Conversión vs tiempo (h) para catalizadores modificados al 0.16% wt. de fósforo y/o potasio a) tiofeno .....	80
Figura 28 Conversión vs tiempo (h) para catalizadores modificados al 0.16% wt. de fósforo y/o potasio a) ciclohexeno .....	82
Figura 29 RON @280 °C vs ppm S para diversos contenidos de fósforo y/o potasio al 0.16% wt.....	85
Figura 30 HDS/HYD de los catalizadores a temperatura 260°C y 280°C.....	87
Figura 31 Isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno a 77 K para a) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> V-200 .....	88
Figura 32 Isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno a 77 K para el catalizador.....	89
Figura 33 Isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno a 77 K para el catalizador.....	90
Figura 34 Isoterma de adsorción y desorción de nitrógeno a 77 K para el catalizador a)CoMoP(0.32%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , b) CoMo+K(0.32%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , c) CoMoPK(0.32%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y .....	91
Figura 35 Distribución del tamaño de poro para los catalizadores CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CoMoP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CoMo+K/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CoMoPK/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y CoMoP+K/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> con diferentes concentraciones de fósforo y/o potasio a) 0.11% wt. y b) 0.16%wt.....	93
Figura 36 Espectro de UV-VIS, rango de especies de molibdeno para los catalizadores .....	96
Figura 37 Espectro de UV-VIS, rango de especies de molibdeno para los catalizadores, a)CoMoP+K(0.11%wt.)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	100
Figura 38 Especies octaédricas de cobalto para los catalizadores modificados con fósforo y/o potasio en diferentes concentraciones. ....	103
Figura 39 Micrografías de HRTEM para los catalizadores modificados con fósforo y/o potasio con concentración 0.16%wt. ....	106
Figura 40 Cromatograma del catalizador CoMoP+K/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3.5%wt.), t=4 h @ T=260°C.....	120
Figura 41 Esquema de reacción para la hidrodeshidrosulfuración de tiofeno.....	121
Figura 42 Esquema de reacción para la hidrodeshidrosulfuración de benzotiofeno. ....	121
Figura 43 Esquema de reacción para la hidrodeshidrosulfuración de ciclohexeno.....	121
Figura 44 Gráficas de lnCa/Cao vs t para obtener el coeficiente de reacción del catalizador CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +K (3.5%wt.) .....	122
Figura 45 Esquema de reacción del 1-octeno para obtener los coeficientes cinéticos. ....	123
Figura 46 Relación A/Ao contra tiempo (h), catalizador CoMoP+K/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10%wt.) @260°C.....	124
Figura 47 Estructura de la banda de brecha. ....	131
Figura 48 Ajuste para determinar energía de borde.....	132

## Índice de tablas

Tabla 1 Especificaciones de la gasolina.....	16
Tabla 2 Dispersión y apilamiento de cristales MoS <sub>2</sub> en los catalizadores con diferente relación K/P, datos tomados del artículo (Yu Fan 2007) .....	39
Tabla 3 Composición y área de superficie de las muestras .....	44
Tabla 4 Catalizadores preparados con diferente concentración de K <sub>2</sub> O .....	60
Tabla 5 Condiciones de reacción .....	61
Tabla 6 Coeficientes cinéticos y conversión final de los catalizadores.....	67
Tabla 7 Coeficientes cinéticos y conversión final de los catalizadores.....	67
Tabla 8 Coeficientes cinéticos y conversión final de los catalizadores.....	73
Tabla 9 Coeficientes cinéticos de los catalizadores @260°C del 1-octeno .....	74
Tabla 10 Conversión final de los catalizadores @260°C del 1-octeno.....	74
Tabla 11 Especificaciones de Selectividad (HYD/HDS), RON y ppm S de los .....	78
Tabla 12 Especificaciones de cumplimiento de condiciones.....	79
Tabla 13 Coeficientes cinéticos y conversión final .....	81
Tabla 14 Coeficientes y conversión final .....	81
Tabla 15 Coeficientes cinéticos y conversión final .....	82
Tabla 16 Coeficientes cinéticos de los catalizadores @280°C del 1-octeno .....	84
Tabla 17. Conversión final de los catalizadores @280°C del 1-octeno .....	84
Tabla 18 Selectividad HDS/HYD, RON y ppm S de los catalizadores .....	85
Tabla 19 Selectividad, RON y ppm de los catalizadores seleccionados @ 280°C	87
Tabla 20 Área Específica de catalizadores .....	92
Tabla 21 Tamaño de poro de los catalizadores de acuerdo a la cantidad de sustitución de fósforo y/o potasio (0.11%wt., 0.16%wt. y 0.32%wt.) .....	94
Tabla 22 Bandas de las especies de Mo en DRS-UV .....	96
Tabla 23 Energías de borde de los catalizadores .....	98
Tabla 24 Bandas de las especies de Co DRS-UV .....	99
Tabla 25 Fracción de cobalto octaédrico.....	102
Tabla 26 Promedio de la longitud y número de capas de MoS <sub>2</sub> en los diferentes catalizadores .....	104
Tabla 27 Tiempos de retención de la mezcla modelo de la gasolina .....	120
Tabla 28 RON de los compuestos de la mezcla modelo de la gasolina.....	127

## Nomenclatura

Abreviatura	Significado
<b>BET</b>	Brunauer, Emmett y Teller
<b>BJH</b>	Barrett, Joyner y Halenda
<b>BT</b>	benzotiofeno
<b>CM</b>	Co-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (catalizador impregnado por pasos)
<b>CMKP</b>	Co-Mo-K-P/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (catalizador impregnado por pasos)
<b>CMP</b>	CoMoP/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (catalizador impregnado por pasos)
<b>CUS Mo</b>	sitios coordinadamente insaturados de molibdeno
<b>DRIFT</b>	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier en Reflectancia Difusa
<b>DRS</b>	Espectroscopia de Reflectancia Difusa
<b>EDGE</b>	Borde
<b>FCC</b>	Desintegración catalítica fluida
<b>FT-IR</b>	Infrarrojo por Transformada de Fourier
<b>HCG</b>	Hidrocracking (hidrodesintegración)
<b>HDM</b>	Hidrometalización
<b>HDN</b>	Hidrogenación
<b>HDO</b>	Hidroxigenación
<b>HDS</b>	Hidrodesulfuración
<b>HDT</b>	Hidrotratamiento
<b>HRTEM</b>	Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución
<b>HYD</b>	Hidrogenación
<b>HYD-Oi</b>	Hidrogenación de iso-olefinas
<b>IMP</b>	Instituto Mexicano del Petróleo
<b>MES</b>	Espectroscopia de Emisión Mössbauer
<b>MON</b>	Número de octano del motor
<b>NOM</b>	Norma Oficial Mexicana
<b>OH</b>	Grupos hidroxilos
<b>PPM</b>	Partes por millón
<b>PSIG</b>	Libras fuerza por pulgada cuadrada
<b>RIM</b>	Orilla
<b>RON</b>	Número de octano determinado en laboratorios
<b>RP</b>	Resto del país
<b>STP</b>	Temperatura y presión estándar
<b>UV</b>	Ultravioleta
<b>VIS</b>	Visible
<b>ZF</b>	Zona fronteriza norte
<b>ZMG</b>	Zona metropolitana de Guadalajara
<b>ZMM</b>	Zona metropolitana de Monterrey
<b>ZMVM/ZM</b>	Zona metropolitana del Valle de México

## 1. Introducción

Los gases provenientes de la combustión en los vehículos contribuyen en gran medida a la contaminación del aire y están causando cambios climáticos a gran escala; tales como un aumento paulatino, pero continuo de la temperatura, reducciones del espesor de las capas de hielo, aumentos en el nivel de mar y un número de eventos climáticos extremos como el fenómeno de la lluvia ácida. Los **componentes tóxicos** que forman la lluvia ácida se forman a partir del **dióxido de azufre** (SO<sub>2</sub>) y los NO<sub>x</sub> (NO<sub>2</sub> + NO<sub>3</sub>), los cuales reaccionan con el agua y el oxígeno, formando una solución diluida de ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) y ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>), provocando importantes daños y por lo tanto afectando a los seres humanos.

La emisión de estos contaminantes ha llevado a los gobiernos de numerosos países a adoptar nuevas regulaciones cuyo objetivo es una reducción drástica de emisiones de azufre. Para ello se busca reducir la concentración de este elemento presente en los combustibles, principalmente la gasolina porque ésta tiene una gran demanda.

### Demanda de productos petrolíferos en México

El crecimiento anual de consumo observado para las gasolinas durante el periodo 1995-2005 fue de 3.4%, siendo la gasolina Pemex Magna la de mayor consumo, con una participación en 2005 de 83.3%.

Entonces, la demanda de Pemex Magna es cinco veces mayor a la de Pemex Premium, toda vez que la mayoría del parque vehicular corresponde a motores convencionales; mientras que la última es requerida sólo para vehículos con altas relaciones de compresión, es decir, para automóviles con motores de alto rendimiento (véase figura 1) (S.Energía 2006).

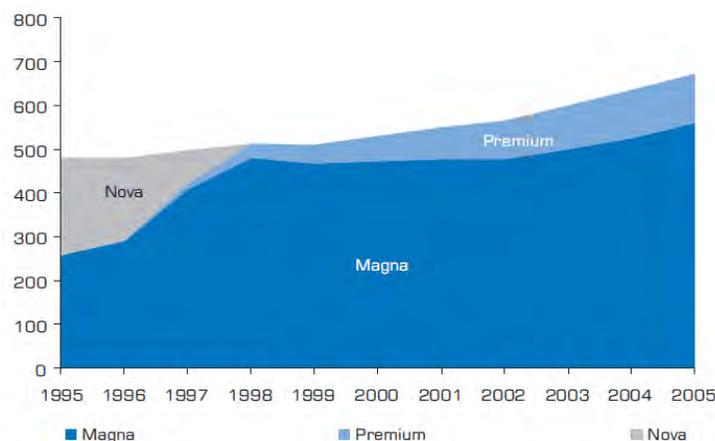


Figura 1 Demanda de gasolina por tipo en el sector transporte, 1995-2005 (miles de barriles diarios), IMP con base en información de Pemex Refinación.

De acuerdo al crecimiento anual, la producción nacional de petrolíferos seguirá destinándose en su mayor parte a satisfacer la demanda de combustibles. Las gasolinas continuarán siendo el combustible que presente un mayor consumo en el autotransporte con 60.8% y en menor medida estarán el diesel, la turbosina y el combustóleo. En la figura 2, se presenta la proyección a partir de 2005 para la distribución por porcentaje de producto petrolífero y su tipo.

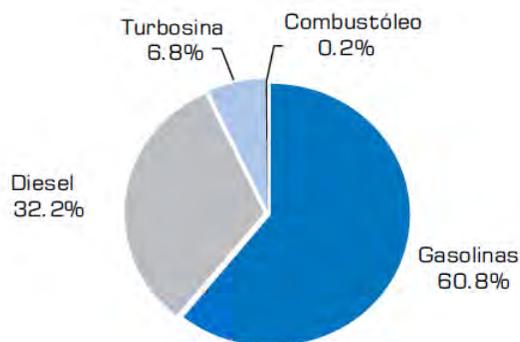


Figura 2 Participación promedio de petrolíferos respecto a la demanda en el sector transporte 2005-2015, IMP con base en información de Pemex Refinación.

La necesidad de cubrir esa gran demanda de petrolíferos de manera oportuna, competitiva y con la calidad requerida, representa uno de los grandes retos del sector energético mexicano. Esto implica asegurar su óptimo aprovechamiento, incrementar la participación de los refinados de mayor valor en la mezcla de producción y reducir su contenido de azufre para cumplir con la normatividad orientada a la preservación del ambiente y el bienestar de la población.

### Normatividad en México

Uno de los mecanismos socialmente más rentables, que contribuye significativamente a la preservación de los recursos energéticos no renovables, es la elaboración y aplicación de Normas Oficiales Mexicanas (NOM) de eficiencia energética. En México la norma **NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005** (SEMARNAT 2006), establece las especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental, las cuales tienen por objeto disminuir significativamente las emisiones de CO, compuestos orgánicos volátiles, SO<sub>2</sub> y NO<sub>x</sub> producidos durante la combustión hacia la atmósfera.

Los combustibles considerados dentro de la norma son el gas natural, el gas LP, las gasolinas, la turbosina, el diesel, el combustóleo y el gasóleo. En la figura 3 se presentan los requisitos de los combustibles para automotores.

En cuanto a las gasolinas comercializadas por Pemex Refinación, la norma establece que a partir del 1 de octubre de 2006 en todo el país, la **gasolina Pemex Premium** debe tener un contenido de azufre de 30 ppm (partes por millón) en promedio y 80 ppm como máximo.

Este contenido de azufre en la especificación se aplica para la **gasolina Pemex Magna** a partir de octubre de 2008 en las zonas metropolitanas del Valle de México (ZMVM), Guadalajara (ZMG) y Monterrey (ZMM), en tanto que para el resto del país (RP), a partir de enero de 2009.

Respecto al **Pemex diesel** se establece un contenido de azufre de 15 ppm como máximo en la zona fronteriza norte a partir de enero de 2007; en enero de 2009 en las zonas metropolitanas del Valle de México, Guadalajara y Monterrey y en el resto del país a partir de septiembre de 2009.

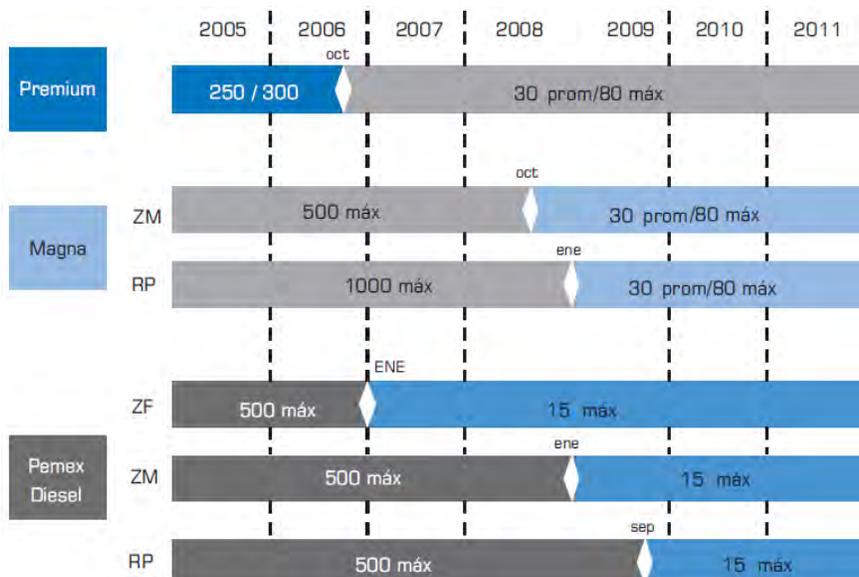


Figura 3 Programa de reducción de contenido de azufre en Pemex Refinación, donde ZM (zona metropolitana), ZF (zona fronteriza norte) y RP (resto del país), IMP con base en información de Pemex Refinación.

Esta norma que promueve la reducción del contenido de azufre en combustibles automotores no sólo permitirá reducir o eliminar contaminantes; sino también es un requisito indispensable para la introducción de nuevas tecnologías vehiculares en el control de la contaminación (plomo y azufre), si se considera que al autotransporte se le atribuye la causa principal de la contaminación del aire<sup>1</sup>. De ahí la importancia de realizar las inversiones necesarias para reducir el contenido de azufre de la gasolina para que los compromisos ambientales sean alcanzables, y al mismo tiempo mantener óptimas condiciones de la gasolina por medio de un alto índice de octano.

Se define el **índice de octano** a la medida de calidad y capacidad antidetonante de las gasolinas para evitar las explosiones en las máquinas de combustión interna; de tal manera que se libere o se produzca la máxima cantidad de energía útil. Para propósitos de comercialización y distribución de las gasolinas, los

<sup>1</sup> De acuerdo a la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (Semarnat) el crecimiento del parque vehicular y las altas tasas de emisiones de los mismos han contribuido con 95% de monóxido de carbono, 75% de óxidos de nitrógeno, 50% de hidrocarburos, 60% de partículas inhalables y 25% de dióxido de azufre.

productores determinan el octanaje comercial, como el promedio de los números de octano de investigación (RON) y el octano del motor (MON). En la tabla 1 se muestra algunas de las especificaciones de la gasolina de acuerdo a la NOM-086-SEMARNAT (SEMARNAT 2006).

Tabla 1 Especificaciones de la gasolina  
**ESPECIFICACIONES ADICIONALES DE GASOLINAS**

Nombre del producto:			Pemex Premium	Pemex Magna
Propiedad	Unidad	Método de Prueba		
Azufre	ppm en peso	Determinación de S en productos de petróleo por espectroscopia de rayos X de fluorescencia por dispersión de energía. Determinación de azufre total en hidrocarburos ligeros.	250 promedio 300 máximo Octubre 2006: 30 promedio/80 máximo	300 promedio 500 máximo ZMVM, ZMG, ZMM Octubre 2008: 30 promedio / 80 máximo Resto del País Enero 2009: 30 promedio/ 80 máximo
Número de octano (RON: Research Octane Number)		Número de octano de investigación de combustible para motores de encendido por chispa (ASTM D 2699-04a)	95 mínimo	Informar
Número de octano (MON: Motor Octane Number)		Número de octano. Motor de combustibles para motores de encendido por chispa (ASTM D 700-04a)	Informar	82 mínimo
Índice de octano (RON+MON)/2		(ASTM D 2699-04a) (ASTM D 2700-04a)	92 mínimo	87 mínimo
Color		Visual	Informar (1)	Rojo (2)

(1) No se agrega anilina ni otro colorante a la gasolina Pemex Premium.

(2) El color rojo de la gasolina, logrado con 2 mg de anilina por cada litro de gasolina debe igualar al de una muestra patrón que se prepara en solución acuosa como sigue:

Compuesto	Concentración
CoCl <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	5.3 kg/m <sup>3</sup>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1N	2.0 dm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>

A manera de resumen de lo anterior se concluye que:

1. La demanda de combustibles en el sector transporte irá en aumento y por tanto es necesaria la creación de soluciones prontas y eficientes de manera sustentable para obtener óptimas condiciones de la gasolina
2. Se han implementado normas ambientales como medidas para combatir los efectos causados por el azufre presente en los combustibles. Ya debió realizarse una disminución de 500 ppm a un promedio de 30 ppm. A pesar de lo anterior, se espera la implementación de normas todavía más severas.
3. También se requiere que la gasolina posea una calidad óptima, para la operación de los motores de alta tecnología. Y entre los parámetros de calidad destaca el índice de octanaje.

Se han realizado grandes esfuerzos de encontrar el tratamiento adecuado de los diferentes productos provenientes de las corrientes del proceso de refinación principalmente la corriente de la nafta de FCC mediante el *hidrotratamiento*, en el cual por lo regular se utilizan *catalizadores* de HDT para así obtener las condiciones óptimas de nuestro producto que es la gasolina.

Por ello, uno de los objetivos de este trabajo es la modificación del catalizador convencional utilizado en el hidrotratamiento de la nafta para la eliminación del azufre y a la vez conseguir el octanaje adecuado de acuerdo a lo mencionado en el punto dos.

Para cumplir con estos retos simultáneamente, es necesario conocer exactamente de donde proviene el azufre y como se elimina. Además la descripción de las tecnologías utilizadas y el proceso de la refinación para aclarar las relaciones entre los puntos dos y tres se presenta en el siguiente capítulo.

## 2. Antecedentes

### 2.1 Proceso de Refinación

El proceso de refinación (PEMEX s.f.) se inicia en la **torre de destilación atmosférica**, donde a partir del crudo se obtienen nafta ligera, nafta pesada, queroseno, gasóleo ligero primario, gasóleo pesado primario y residuos. A su vez, los residuos son procesados en la sección de **destilación al vacío** donde se produce gasóleo ligero de vacío, gasóleo pesado de vacío y residuo de vacío.

El proceso de una planta de refinación se resume en la figura 4 con sus diferentes plantas que la componen, además de los procesos de hidrotratamiento que la mayoría de ellas tienen posteriormente.

De acuerdo a la figura 4, en las refinerías, la mezcla antecedente de la gasolina se conoce como nafta. La nafta ligera y pesada, proveniente de la destilación atmosférica, se alimenta a la unidad hidrotratamiento (**HDT**), la cual incluye la hidrodesulfuración (proceso muy importante porque aquí se le elimina el azufre, además de eliminar compuestos nitrogenados y contaminantes metálicos).

El producto desulfurado va al proceso de **reformado** de naftas y se obtiene gasolina reformada. Otro proceso es el de **isomerización**, donde se obtiene isopentano, pentanos, butanos, propanos. De las unidades de reformado e isomerización provienen cortes con pequeñas cantidades o ausencia de azufre.

Las corrientes intermedias (queroseno, gasóleo ligero primario y gasóleo pesado primario) de la torre atmosférica se envían a la hidrodesulfuradora donde se eliminan los compuestos de azufre. Al salir, son cargados a la unidad de **fraccionadora** donde mediante destilación se les separa en turbosina (aromáticos), queroseno y diesel y son enviados a tanques de almacenamiento.

Los gasóleos de vacío obtenidos se envían a la planta de **desintegración de catalítica fluida (FCC)** donde se produce el rompimiento de sus estructuras moleculares. Es importante señalar que la corriente producto del FCC (conocida como nafta de FCC o gasolina catalítica) es una corriente que produce un alto número de octano, debido a la cantidad de olefinas que contiene.

En el proceso FCC además se obtienen aceite ligero, propano-propileno y butano-butileno, productos básicos para la producción de gas licuado de baja presión y propileno para uso en la petroquímica; sin embargo, la nafta de FCC contiene grandes cantidades de azufre, las cuales necesitan ser tratadas en otra unidad de HDT.

El residuo de la torre de vacío, se divide en dos corrientes. Una de ellas se envía a la planta **reductora de viscosidad** o a la hidrodesulfuradora de residuales H-Oil para la producción de combustóleo y la otra parte a la planta preparadora de asfalto.

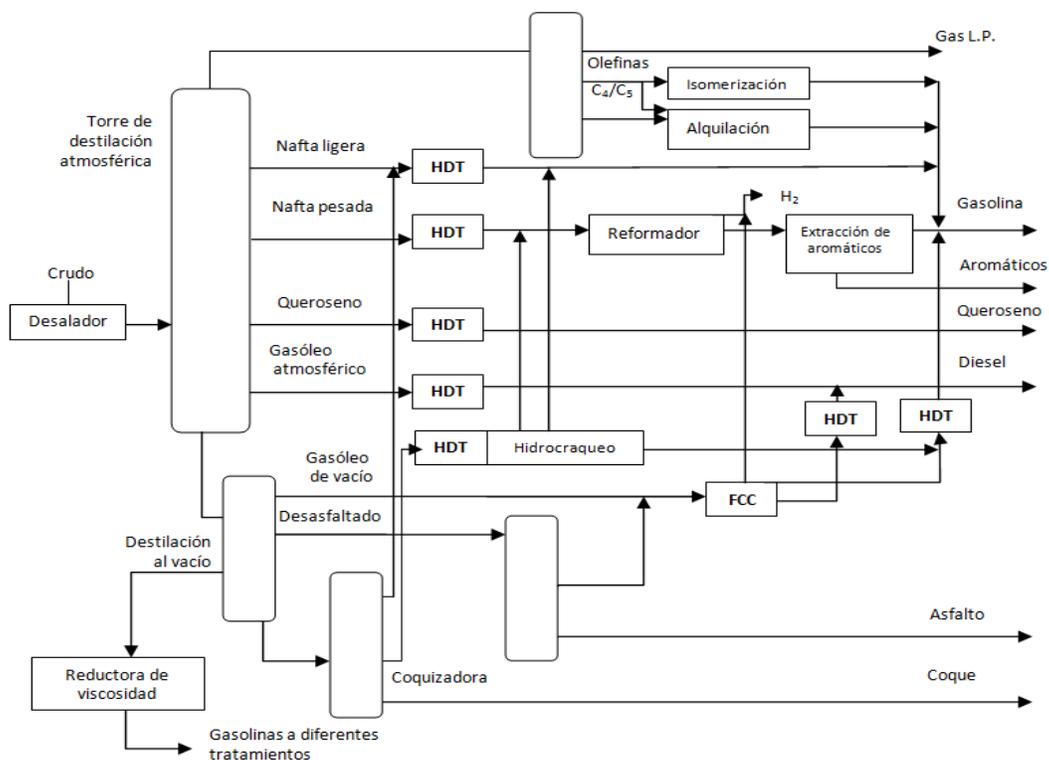


Figura 4 Proceso de refinación, adaptación planta PEMEX.

De la descripción general de la operación de una refinería se destacó el **proceso de FCC**, Por su importancia en la producción de gasolinas. Por lo tanto, se hablara de éste con más detalle.

### 2.1.1 Proceso de desintegración catalítica (FCC)

Centrándonos en el proceso de desintegración catalítica o FCC por sus siglas en inglés (Fluid Catalytic Cracking), este proceso se alimenta de gasóleos de vacío mezclados con gasóleo pesado primario. El objetivo del proceso es el rompimiento de las moléculas grandes, pesadas o complejas de hidrocarburos para producir gas licuado, olefinas de cuatro (C4), cinco átomos de carbono (C5), gasolina y aceite cíclico ligero. La situación actual es que se limita su proporción en la gasolina final; porque cantidades mayores causarían un contenido mayor de azufre al valor límite especificado para este contaminante en las normas ambientales. Para reducir el contenido de azufre es necesario realizar un hidrotratamiento.

### **2.1.2 Gasolina de FCC**

La fracción de la gasolina producida por el proceso de FCC representa del 30-50% volumen del total del pool de la gasolina y es con mucho el corte con la contribución más importante de azufre en la gasolina, con un 85-95% (D. Mey 2004).

Esta gasolina catalítica contiene una gran cantidad de olefinas y aromáticos con 20-40 wt. % que proporcionan un número de octano mayor a 90 puntos RON, lo cual es un excelente componente para la mezcla final que formaría a la gasolina, propiamente dicha; salvo que su contenido de azufre es muy alto. La clase más importante de componentes de azufre presentes en la gasolina de FCC es de tiofeno y sus derivados alquilos en adición del benzotiofeno mayores a 5000 ppm.

#### ***Olefinas e Impurezas de azufre en la gasolina FCC***

##### **Olefinas**

La principal reacción envuelta en la desintegración catalítica es la transformación de cadenas largas de parafinas a través de la  $\beta$ -escisión de iones intermediarios de carbonios, que induce al rearrreglo de parafinas normales contenidas en la alimentación a olefinas ramificadas. Además, bajo las condiciones de desintegración catalítica se espera la isomerización de olefinas internas (con enlaces dobles di-, tri-, o tetrasustituido), ya que son termodinámicamente más estables que las terminales.

Dependiendo de las condiciones de reacción, sobre la naturaleza del catalizador de hidrotratamiento, así como en su propia estructura, las olefinas pueden sufrir diversas reacciones. Para los catalizadores débiles o no ácidos, se espera que las olefinas se sometan a isomerización y reacciones de hidrogenación. Por ejemplo, una olefina terminal, como 1-octeno se espera que experimente la migración de los dobles enlaces y la hidrogenación a n-octano. Dada la naturaleza de las olefinas presentes en la gasolina FCC, una olefina con un esqueleto ramificado y con enlaces internos, pueden dar lugar a un número limitado de isómeros.

## Impurezas de azufre

Datos recientes confirman que el azufre del tiofeno representa cerca del 60 wt% del total de azufre contenido en la gasolina de FCC. Entre los principales componentes de azufre de la corriente de FCC se encuentran: tioles, sulfuros, tiofeno, alquiltiofenos, tiofenoles y benzotiofenos.

Los compuestos encontrados en la gasolina de FCC resultan de un proceso complejo de formación. Este proceso incluye la recombinación de emisión de compuestos tanto de la descomposición de componentes de azufre presentes en la alimentación como de la desintegración de hidrocarburos (como olefinas y diolefinas).

Sin embargo, como propuso Corma et al. (A. Corma 2001), un gran número de otras reacciones deben ser tomadas en consideración para dar una representación más completa de estos compuestos azufrados. De acuerdo a Corma, si largas cadenas de alquilbenzotiofenos están presentes en la alimentación, éstas pueden transformarse a través de alquilación o por desintegración a benzotiofeno y en pequeñas cadenas de alquilbenzotiofeno.

Por otra parte, si largas cadenas de alquiltiofenos están presentes en la alimentación, pueden transformarse en derivados de benzotiofeno a través de la dehidrogenación y en tiofeno y cadenas cortas de alquiltiofenos a través de la dealquilación o por desintegración de la cadena corta.

En la figura 5 se puede ver una representación de los componentes de azufre presentes en la alimentación y las isomerizaciones que ocurren durante el proceso de FCC.

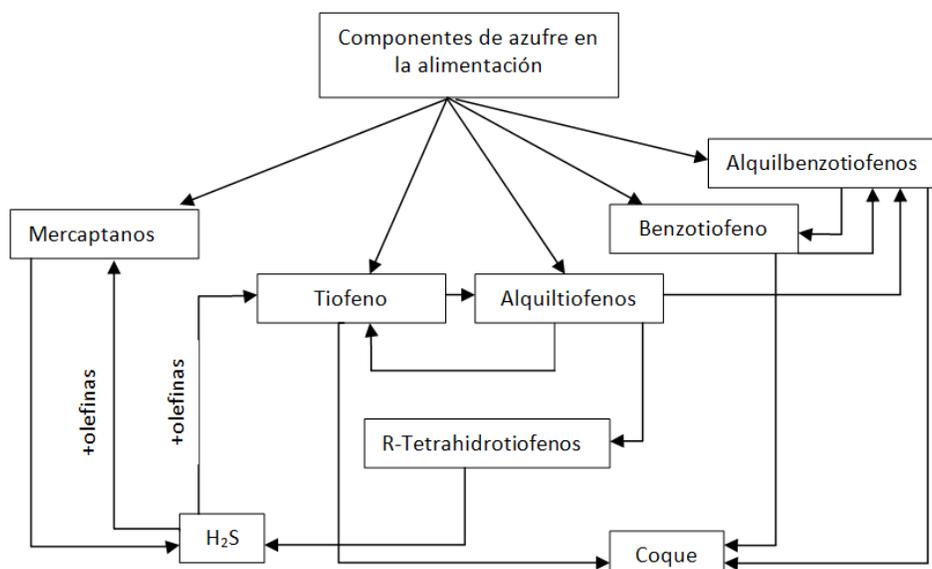


Figura 5 Esquema interconectado de reacciones de formación de impurezas de azufre bajo las condiciones de FCC, (A. Corma 2001).

Para purificar esta corriente de impurezas es necesario la selectividad de un hidrotratamiento (HDT) que corresponde en eliminar el máximo de impurezas de azufre y limitar la hidrogenación que provoque la saturación de las olefinas y por lo tanto la disminución del número de octano (Sylvette Brunet 2005).

## 2.2 Hidrotratamiento (HDT)

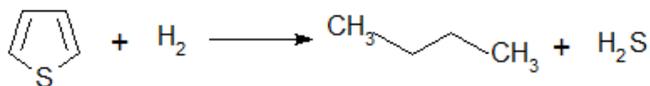
El hidrotratamiento (HDT) de la nafta de FCC, también llamado hidrodesulfuración, es un proceso, que implica la remoción de productos no deseables, principalmente compuestos con la presencia de heteroátomos (átomos diferentes del hidrógeno y carbono), como el azufre (S), el nitrógeno (N), el oxígeno (O) y algunos metales.

El hidrotratamiento a su vez lo constituyen una serie de reacciones para eliminar dichos heteroátomos. Estos procesos son la Hidrodesulfuración (HDS), Hidrodenitrogenación (HDN), Hidroxigenación (HDO), Hidrometalización (HDM) y al mismo tiempo también se llevan a cabo reacciones de Hidrogenación (HYD), Hidrocracking (HCG) e isomerización (ISO).

A continuación se muestran las principales reacciones que se llevan a cabo dentro del hidrotratamiento, para la eliminación de heteroátomos (azufre (S), el nitrógeno (N), el oxígeno (O) y metales).

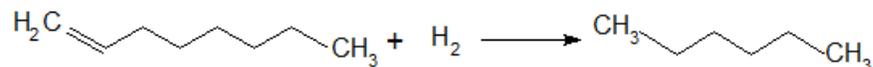
- HIDRODESULFURACIÓN (HDS)

Tiofeno + hidrógeno → butano + ácido sulfhídrico



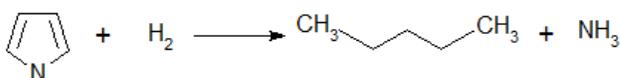
- HIDROGENACION (HYD) para remover compuestos aromáticos (HDA) y origina la saturación de olefinas (HYDO)

1-octeno + hidrógeno → n-octano



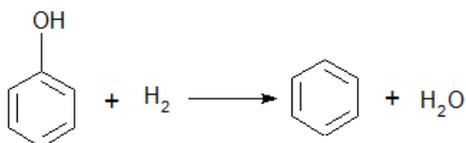
- HIDRODENITROGENACION (HDN)

Piridina + hidrógeno → pentano + amoníaco



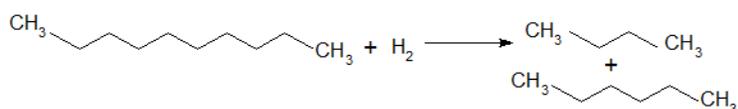
- HIDROXIGENACION (HDO)

Fenol + hidrógeno → benceno + agua



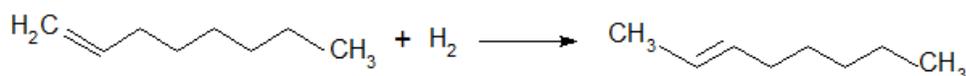
- HIDROCRACKING (HCG)

Decano + hidrógeno → butano + hexano



- ISOMERIZACIÓN (ISO)

1-octeno + hidrógeno → 2-octeno



- HIDROMETALIZACION (HDM)

Entonces, el desafío de un hidrotratamiento selectivo (HDT) de la nafta de FCC consiste en eliminar un máximo de impurezas de azufre, es decir que corresponda a un aumento en la hidrodesulfuración (HDS) y una actividad limitada de hidrogenación (HYD) de tal forma que se evite la saturación de las olefinas y así mantener el octanaje deseado (David J. Pérez Martínez 2009).

Para ello, nos enfocamos a la preparación de catalizadores más selectivos para remover azufre de la gasolina, mediante la hidrodesulfuración (HDS) y a la vez que evitar la saturación de olefinas (HYD).

## 2.3 Hidrodesulfuración (HDS) de nafta FCC

Para la eliminación de los compuestos azufrados de la nafta de FCC, principalmente tioles, sulfuros, tiofeno, y alquiltiofenos; se utiliza el proceso de hidrodesulfuración (HDS) mediante una serie de reacciones utilizando hidrógeno y un catalizador selectivo.

Estos catalizadores llevan a cabo dos tipos de reacciones; la hidrogenólisis que se encarga del rompimiento de enlaces C-S y la reacción de hidrogenación (HYD), siempre presente en el mecanismo de reacción en el hidrotratamiento.

Este tipo de catalizadores deben controlar la hidrogenación (HYD), pues de lo contrario se pierde una gran concentración de olefinas y aromáticos que contribuyen a la disminución del número de octano que como se había explicado anteriormente, es el parámetro relacionado con el poder antidetonante del combustible y así mismo con la durabilidad del motor y el equipamiento.

Centrándonos en el problema ocurrido con la hidrodesulfuración, es necesario mantener un equilibrio entre las reacciones de HDS y los compuestos que se hidrogenen y causen la pérdida del número de octano; es decir contar con una alta actividad de hidrodesulfuración (HDS) y simultáneamente tener baja actividad de hidrogenación de olefinas (HYD), llamada selectividad en el HDT HDS/HYD.

## 2.4 Catalizadores de HDT

En el área de gasóleo la reducción de azufre se consigue vía HDT con catalizadores muy activos, los cuales son especies sulfuradas, encargados de remover heteroátomos diferentes al hidrógeno y carbono de la HDS selectiva.

Dentro del campo de la investigación se encuentran los catalizadores de hidrotratamiento, encargados de obtener mayor actividad de hidrodesulfuración frente a la de hidrogenación de olefina al mínimo coste posible. Los catalizadores convencionales también han sido modificados con el fin de mejorar la selectividad de HDS.

### 2.4.1 Soporte de Alúmina

La gamma alúmina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) es un soporte mayormente utilizado en catalizadores de hidrotratamiento. Este soporte actúa como una superficie estable, sobre la cual, el componente activo se encuentra disperso de tal manera que se impide la aglomeración de las partículas. El soporte utilizado en el presente trabajo fue  $\gamma$ -Alúmina Versal 200, la cual cumple con las características propuestas por Knözinger (Knözinger 1978):

- Tener un área superficial alta, de 200 a 370  $\text{m}^2/\text{g}$  (V-200=310 $\text{m}^2/\text{g}$ ).
- Tener grupos hidroxilo en la superficie.
- El calor de inmersión es significativo mas alto para la  $\gamma$ -alúmina, que para la modificación de  $\eta$ -alúmina, por lo tanto la pérdida de agua por gramo de óxido es mayor.
- Alta pureza para una buena formación de fase activa.
- Tener una densidad de empacamiento de oxígenos más ordenada y compacta en comparación con la  $\eta$ -alúmina.

Se han hecho diversas investigaciones acerca de la  $\gamma$ -alúmina; que demostraron claramente que el porcentaje de pérdida en peso incrementa pronunciadamente entre 400-500  $^\circ\text{C}$ , correspondiendo a una disminución pronunciada en la concentración superficial de hidroxilos, y de forma paralela la constante de rapidez específica de la reacción de conversión aumenta, lo cual demuestra que la remoción de agua y/o grupos hidroxilos de las superficies de alúmina es esencial para el desarrollo de la actividad catalítica.

Como consecuencia de la remoción de agua y/o grupos hidroxilos (ligandos de superficie), se crean cationes coordinadamente insaturados ( $\text{Al}^{3+}$  expuestos, vacantes aniónicas o cus) y aniones, también, coordinadamente insaturados (iones oxígeno CUS) y Estos sitios parecen estar involucrados como sitios de quimisorción o sitios catalíticamente activos.

De acuerdo a Knözinger y Ratnasamy (H. Knözinger 1978), en la  $\gamma$ -alúmina se han observado 5 tipos de configuraciones OH, las cuales se muestran a continuación:

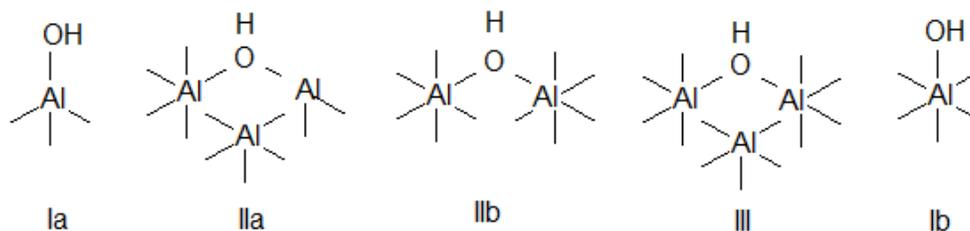


Figura 6 Tipos de configuraciones OH en la alúmina.

Estas configuraciones de diferentes distribuciones de los cationes  $Al^{3+}$  se encuentran en los 4 tipos de capas (A, B, C y D) cristalinas diferentes, los cuales a su vez se encuentran en los planos ideales de la superficie de la alúmina (100), (110), (111).

En particular, se esperaría que la configuración OH tipo III sea la más ácida, ya que la extracción de un protón ( $H^+$ ) daría lugar a un oxígeno teniendo una carga negativa neta de sólo -0.5 que todavía está próximo al valor de cero, necesario para la electroneutralidad. Por el mismo argumento, la acidez protónica de los grupos OH disminuirá a media que la carga neta sobre ellos se hace más negativa.

**La facilidad de eliminación de los grupos OH debe ser paralela a su basicidad**, ya que la carga neta positiva restante en el "hueco" o la vacante aniónica es menor cuanto mayor es la carga negativa del grupo saliente OH.

El proceso regular de dehidroxilación, lleva a la formación de oxígenos CUS (sitio básico de Lewis, dona electrones,  $e^-$ ) y de vacantes aniónicas (sitios ácido de Lewis, acepta  $e^-$ ) que exponen iones de aluminio  $Al^{3+}$ . Las configuraciones de los oxígenos y las vacantes corresponden a la configuración del grupo OH del cual el protón fue abstraído y de la configuración del grupo OH saliente, respectivamente.

Durante la dehidroxilación regular propuesta, una vacante aniónica y un átomo de oxígeno CUS son formados por cada dos hidroxilos que dejan la superficie como agua.

Entonces, la geometría de la cara de cristal (plano 100,110 ,111) determina la coordinación de los grupos OH (Ia, Ib, IIa, IIb, III) la cual a su vez determina la orientación del enlace O-H y los orbitales pares de electrones en la relación a la superficie, lo cual es un factor importante durante la dehidroxilación, ya que la unión del enlace hidrogeno entre grupos OH cercanos adyacentes bien pueden facilitar la condensación de OH.

Se ha concluido que los sitios ácidos y bases de Lewis producidos durante el proceso de dehidroxilación regular pueden relacionarse a reacciones catalíticas como sitios activos.

Carter et. al. (J.L.Carter 1965), encontraron que a temperaturas muy altas los grupos OH más básicos del Tipo Ia intercambiaron más rápidamente que los otros grupos más ácidos. El intercambio de diversas moléculas (deuterio, CO, nitrilos, cetonas, piridinas y olefinas) con los hidroxilos; de nuevo con la configuración tipo Ia fue la preferentemente perturbada debido a la geometría favorable de esta configuración y la situación energética de la molécula, y que por lo tanto contiene un sitio particular llamado sitio X.

Por lo tanto este tipo de configuración con el sitio X, tiene un grupo OH que actúa como un sitio donador de electrones para absorber moléculas de suficientemente alta afinidad electrónica (Knözinger 1978).

El soporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  utilizado en este trabajo, presenta las 5 configuraciones de los grupos OH de la alúmina de acuerdo a la literatura (Knözinger 1978) y a trabajos realizados anteriormente (Vázquez 2011). Estas configuraciones se encontraron por Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR) en diferentes bandas.

#### 2.4.2 Efecto del promotor de Cobalto

Se ha reportado que con la presencia de cobalto o níquel en los catalizadores Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , proporcionan un efecto sinérgico para el aumento de la actividad de HDS. De acuerdo con los resultados observados anteriormente, el efecto promotor de níquel es más significativo que el cobalto en la hidrogenación de olefinas, mientras que la diferencia no es tan pronunciada en la hidrodesulfuración selectiva de la gasolina de FCC.

**Makoto et. al** (Toba M. 2005) también encontraron que los catalizadores NiMoP/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y CoMoP/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mostraron actividades de HDS altas; sin embargo, el primer catalizador aportó igualmente mayor hidrogenación, por lo que la pérdida de octano fue mayor.

**Hatanaka et. al** (S. Hatanaka 1997) estudiaron el efecto de Co en catalizadores CoMo de alúmina en las principales reacciones envueltas en el HDT de la FCC. Ellos utilizaron mezclas hechas de tiofeno y olefinas; como se esperaba encontraron que el Co tenía un efecto promotor en la HDS del tiofeno, un efecto inhibitorio moderado en la HYD de iso-olefinas y un efecto inhibitorio pronunciado en la HYD de n-olefinas, por lo tanto para ellos fue una confirmación de la existencia de 3 diferentes categorías de centros catalíticos como se mencionó anteriormente:

- Una categoría de los centros es supuesto que se activa la HDS y para adsorber las n-iso-olefinas.
- Una segunda categoría de los centros se suponía que eran activos en las n-olefinas.
- Una tercera categoría para ser activos los centros en la hidrogenación de las iso-olefinas.

Hatanaka indicó que además del efecto de inhibición del Co en la HYD de olefinas, los resultados indicaron que el promotor mejoraba la rapidez de la etapa de rompimiento de los enlaces C-S, más que la etapa de HYD de olefinas.

Como se describirá más adelante, la HDS es promovida por la formación de la estructura Co-Mo-S y la hidrogenación de olefinas ocurre en sitios coordinadamente insaturados de Mo o CUS Mo (por sus siglas en inglés Coordinated Unsaturated Sites of molybdenum). De acuerdo a estas hipótesis Makoto et. al (Toba M. 2005), Hatanaka entre otros, reportaron que la HYD de olefinas disminuye con el aumento de la relación Co/Mo. Ellos han explicado el fenómeno de que los iones de Co bloquean los CUS Mo en los bordes del  $\text{MoS}_2$ .

### 2.4.3 Estructuras tipo Co-Mo-S en los catalizadores CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Diversos modelos han sido propuestos para la descripción del estado activo de CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; mediante la técnica de MES (Mössbauer Emission Spectroscopy), algunos de los modelos son:

#### Modelo de la Monocapa

El cobalto está presente en la red de alúmina (Co:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

#### Modelo de contacto sinérgico

El cobalto sulfurado como Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, ya que representa el compuesto de cobalto termodinámicamente estable.

#### Modelos de intercalación

El cobalto se intercala dentro de la estructura de la capa de MoS<sub>2</sub>.

#### Modelo de la fase CoMoS

Cobalto presente con una mezcla de cristales de sulfuro de Mo (MoS<sub>2</sub>), formando la fase CoMoS, la cual se identificó como la fase activa.

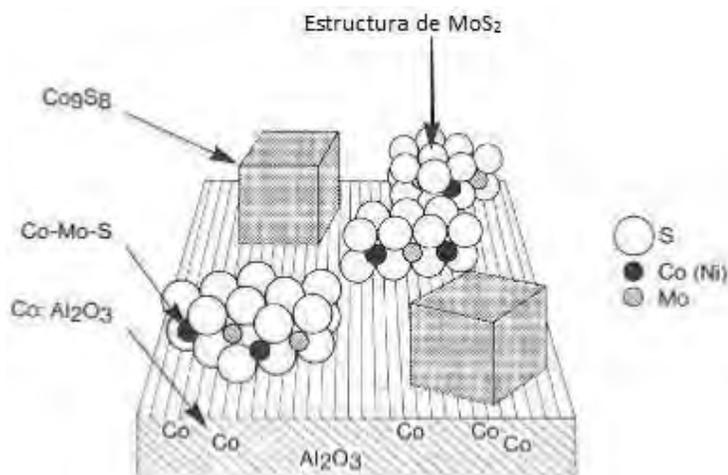


Figura 7 Representación de las fases químicas existentes en la superficie de la alúmina.

Con la combinación de estudios MES de los catalizadores CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de diferente carga (cantidad) de Co y misma carga de Mo con la medición de la actividad HDS, fue posible observar que:

- Con contenido bajo de Co, éste se encuentra presente como fase Co-Mo-S.
- Cuando el contenido de Co incrementa, la fase Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> comienza a formarse y se presenta como fase dominante.

- La cantidad de cobalto presente en la red de alúmina ( $\text{Co}:\text{Al}_2\text{O}_3$ ) es baja para todos los catalizadores.

De acuerdo a los resultados entre la comparación de la distribución de las fases de cobalto con la actividad de HDS, existe un efecto de promoción relacionado al Co presente como CoMoS aunque la actividad de  $\text{Co}_9\text{S}_8$  también tenga un efecto de promoción pero mucho más bajo.

Además se encontró que la actividad por átomo de cobalto presente como CoMoS difiere en los diversos catalizadores, dependiendo de la temperatura de sulfuración, con la cual se puede dar a conocer dos tipos de estructuras CoMoS.

De acuerdo a Candia et. al (R. Candia 1984) a temperaturas altas (875K) con un espectro MES, una especie conocida como **CoMoS II** podría ser formada y similar a una CoMoS I pero con una **mayor actividad de HDS de tiofeno**.

Las estructuras CoMoS de capas sencilla (CoMoS I) y múltiple (CoMoS II) se han observado dependiendo de la preparación, los parámetros de activación, presencia de aditivos, tipo de soporte, cantidad de metal, entre otras.

En el caso de los catalizadores soportados en alúmina, las estructuras de capa sencilla (CoMoS Tipo-I) muestran una fuerte interacción con el soporte debido a enlaces que existen Mo-O-Al. Nótese que este Mo; está unido al oxígeno y por lo tanto no puede considerarse “completamente” sulfurado.

Para las capas gruesas múltiples (Co-Mo-S Tipo II) estas interacciones son débiles; es decir, las capas S-Mo-S están sostenidas juntas por fuerzas de Van der Waals relativamente débiles (véase figura 8).

En estudios realizados in-situ se encontró que la alúmina no era inerte y que los iones promotores de Co pueden reaccionar con el soporte y ocupar sitios octaédricos o tetraédricos en la superficie externa o incluso formar  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  dependiendo de las condiciones de preparación.

El  $\text{MoS}_2$  cristaliza en una estructura de capa, dicha capa consiste de un bloque de S-Mo-S compuesto por una capa de Mo apretada con capas de azufre en ambos lados.

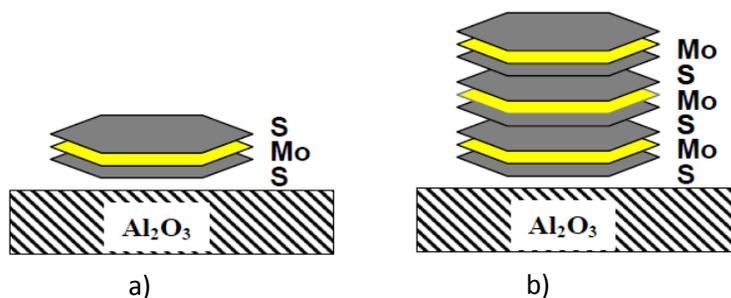


Figura 8 Estructura CoMoS, a) tipo I y b) tipo II (Ulin Avila 2008).

Se encontró que los átomos de cobalto están limitados y relativamente débilmente unidos a la estructura del  $\text{MoS}_2$ . Con diversos estudios se puede concluir que el cobalto presente en la fase CoMoS está asociado con los sitios borde (sitios EDGE) del  $\text{MoS}_2$ .

De acuerdo a Yu Fan (Yu Fan 2007), en la siguiente figura se puede observar a los sitios de una molécula  $\text{MoS}_2$ , que son:

- Sitios basales, que se definen como los sitios catalíticamente inactivos.
- Sitios de borde (sitios EDGE) donde solo se lleva a cabo la HDS.
- Sitios de las orillas (RIM) donde se lleva a cabo ambas actividades, HDS y HYD.

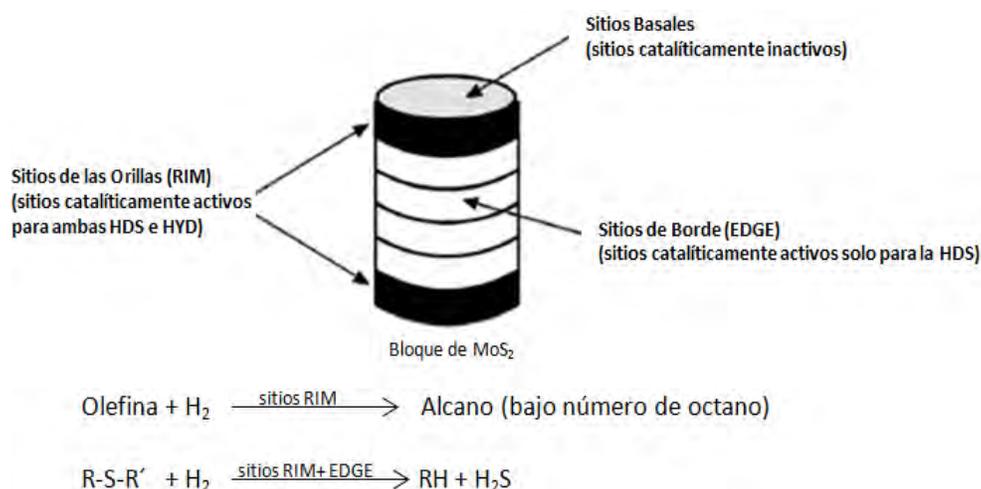


Figura 9 Sitios catalíticamente activos basados en  $\text{MoS}_2$  de catalizadores HDS, Y. Fan et al. 2007.

#### 2.4.4 Efecto de la activación del catalizador

Es conocido que el Co y Ni se localizan a los bordes de sitio de  $\text{MoS}_2$  (estructura Co-Mo-S) y promueven la actividad de HDS de catalizadores sulfurados con molibdeno soportados; pero la fuerte interacción del soporte- $\text{MoS}_2$  disminuye la actividad de HDS ( $\text{MoS}_2$  tipo I).

Los sitios activos de hidrogenación de olefinas propuestos, ocurren en sitios coordinadamente insaturados de Mo (sitio CUS Mo); por lo tanto, la efectiva coordinación de promotores (formaciones efectivas de la estructura Co-Mo-S y eliminación del número de sitios Mo no promovidas) y la eliminación de la interacción del soporte del Mo contribuyen a la selectividad de HDS.

**Makoto et al.** (Toba M. 2005) indicó que antes de la reacción, el catalizador ( $\text{CoMoP/Al}_2\text{O}_3$ ) se presulfura con  $\text{H}_2\text{S}$  o compuestos de azufre para transformarlo a un estado sulfurado activo pero sitios coordinadamente insaturados de Mo se forman en el borde de  $\text{MoS}_2$  y sugieren que la temperatura de sulfuración tiene

una influencia más grande en los sitios activos de la hidrogenación de olefinas más que en los sitios activos de HDS.

Los residuos orgánicos<sup>2</sup> parecen tener una influencia en la formación de cristallitos de sulfuros de molibdeno y sitios CUS Mo; sin embargo, la formación de éstos últimos en el catalizador sulfurado a 319 °C parece eliminada.

#### 2.4.5 Estudio del efecto de la adición de potasio a catalizadores CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La saturación de alquenos puede ocurrir durante el proceso de HDS, lo cual lleva a la disminución del número de octano en el producto final. Consecuentemente es necesario modificar los catalizadores convencionales de hidrotratamiento para evitar la saturación de olefinas.

Se sabe que los soportes ácidos son conocidos para promover la actividad de hidrogenación de la actividad de metales y de sulfuros. Por el contrario, se espera que los soportes básicos puedan inhibir la hidrogenación. Este efecto por tanto requerido en la selectividad de HDS/HYD se puede lograr con la ayuda de los metales alcalinos como el potasio, de acuerdo a diversos estudios que se muestran a continuación.

**Hatanaka et al.** (Hatanaka S 1998), (Hatanaka S. 1996) demostraron que la presencia de potasio ya sea depositado en el soporte o introducido al mismo tiempo que el cobalto y el molibdeno en un catalizador de HDS inhibía la deposición de coque a través de la polimerización y por lo tanto mejoraba la actividad de HDS.

Además afirmaron que el potasio podía minimizar la pérdida de octano probablemente debido a que la hidrogenación (HYD) de olefinas también se inhibió por medio de la inducción de efectos electrónicos. Por lo que se puede asumir que las reacciones (HDS e HYD) ocurren en sitios discretos<sup>3</sup>, de lo contrario la HYD se estabilizaría igualmente.

**Muralidhar et al.** (G. Muralidhar 1984) encontraron que con el uso de sodio y potasio existía una disminución notable en ambas actividades de HDS e HYD de catalizadores CoMo, pero que ésta última era menos afectada. Esto por supuesto no sería el efecto deseable en el caso de la gasolina de FCC; sin embargo él midió la actividad de HDS y HYD por separado, lo cual podría haber afectado la selectividad.

**Zhao et al.** (R.Zhao 2001) reportaron un efecto favorecedor con el efecto de metales alcalinos, utilizando gasolina sintética hecha de tiofeno y 1-hexeno en ciclohexano. Encontraron que el potasio mejoraba la selectividad de HDS/HYD de catalizadores CoMo soportados en alúmina e hidrotalcita.

<sup>2</sup> Residuos orgánicos: derivados de los ligandos coordinados de molibdeno y cobalto

<sup>3</sup> HDS, HYD de n-olefinas y HYD de iso-olefinas

**Mey et al.** (D. Mey 2004) observaron un efecto positivo del potasio (3 wt%) de un catalizador comercial CoMo, pero este efecto se logró con una conversión de HDS relativamente baja. Utilizó un modelo de gasolina FCC de 2-metiltofenos, 2,3-dimetilbut-2-eno y ortoxileno en una solución de n-heptano.

Los autores concluyeron que:

- El potasio inhibía menos la HDS que la HYD y esto mejoró en la selectividad de HDS/HYD.
- La modificación de las propiedades ácido-base del soporte llevó a modificaciones análogas del número de sitios en la fase sulfuro, así como de sus propiedades electrónicas, lo cual ocasiona cambios en la actividad de los catalizadores.
- La adición de potasio llevó a la desaparición casi completa de la formación de alquiltiofenos.
- La actividad de isomerización de olefinas internas con el catalizador modificado, disminuyó.

Mey concluyó que la fuerte disminución en la actividad de hidrogenación, mejora la selectividad de HDS/HYD, en parte debido a la modificación de propiedades electrónicas del sulfuro después de la adición de potasio; sin embargo, el hecho de que la HDS implica pasos de hidrogenación antes de la ruptura del enlace C-S hace cuestionable esta explicación, a menos que se suponga una de las dos propuestas:

- **Propuesta 1**

Supongamos como varios autores hicieron que las reacciones ocurran en diferentes centros catalíticos, y que el potasio inhiba estos centros catalíticos, los cuales envuelven la HYD de olefinas.

- **Propuesta 2, hecha por Mey**

La disminución en la hidrogenación de olefinas del catalizador con potasio comparado con el que no modificado, podría ser debido a la consecuencia de la inhibición de la isomerización del doble enlace de olefinas internas a terminales, las cuales diversos reportes son más fáciles de hidrogenar, ya que entre más sustituido esté el doble enlace habrá mayor impedimento estérico para que el H<sub>2</sub> tenga acceso a éste.

De acuerdo a Mey, la adsorción de CO demostró la disminución y número de sitios ácidos de Lewis y la adsorción de CO<sub>2</sub> confirmó que las propiedades básicas se promovieron.

Otro autor que ha estudiado con potasio es **Pérez-Martínez et. al** (David J. Pérez Martínez 2009) quienes demostraron que existe una gran disminución de propeno e isopropiléter, los cuales son productos a partir de la conversión del 2-propanol que suelen llevarse a cabo en sitios ácidos.

Esta disminución ocurre cuando se introduce el potasio, por lo que ocurre una disminución de los sitios ácidos, seguramente a que es en estos sitios donde el potasio se inclina en el catalizador.

El potasio se adsorbe selectivamente en los sitios ácidos de Lewis  $Al^{3+}$  coordinados tetraédricamente de la alúmina, lo que conduce a la formación de un complejo  $[≡Al-OH]^-K^+$  y entonces se produce un doble efecto: se envenenan los sitios ácidos más fuertes y a la vez la formación de ese complejo conduce a un incremento en la basicidad del sitio. Esto se ha demostrado gracias a estudios de los grupos OH de la alúmina, donde se muestran que la introducción del potasio produce una disminución de la configuración de sitios OH tipo Ia de la alúmina, los cuales están asociados con el  $Al^{3+}$  tetraédrico según Knözinger y Ratnasamy (Knözinger 1978).

Pérez también encontró que la selectividad de HDS hacia la HYD de las olefinas totales disminuyó para los catalizadores con potasio comparada con la del catalizador no modificado. Sin embargo, la selectividad de hidrodesulfuración hacia la hidrogenación de olefinas internas (HYD-Oi) aumenta al incrementar el contenido de K en el catalizador (HDS/HYD-Oi), esto es importante, ya que este tipo de olefinas son las que se encuentran en mayor cantidad en la nafta de FCC. Por lo que esta de acuerdo a lo que propuso Mey; quien atribuye la disminución de la isomerización debido a la neutralización de los sitios ácidos del soporte por el metal alcalino.

Sin embargo la disminución en la selectividad de los catalizadores al incrementar el contenido de K no es favorable; se ha reportado que la introducción de metales alcalinos causa importantes modificaciones en la estructura de las especies de Co y Mo en la superficie del catalizador, así como la formación de especies monoméricas en lugar de polimolibdatos. La formación de estas especies disminuye la reducción del Mo causando la disminución en la actividad de HDS del catalizador.

Como se puede observar los efectos mostrados en las actividades de HDS e HYD por los diferentes autores, quizás sean causa de las diferencias en los métodos y las condiciones experimentales y también puede depender del contenido de azufre de la alimentación. Es por esto que diferentes propuestas se han hecho para tomar en cuenta el efecto de los elementos alcalinos.

#### 2.4.6 Estudio del efecto de la adición de fósforo a catalizadores CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Debido a los altos costes de los catalizadores y las crecientes mejoras de catalizadores, vale la pena mejorar la actividad y selectividad y así reducir los costes del catalizador. Agregar un segundo promotor secundario a los sistemas catalíticos ha sido probado para ser una de las formas de alcanzar este resultado. Por ejemplo, la adición del fósforo (casi siempre agregado como fosfato) puede ser un efecto benéfico en la hidrodesulfuración (HDS) y especialmente en la hidrogenación (HDN) (P.J. Mangnus 1990).

Se ha demostrado que la adición de fósforo como aditivo mejora la HDS, entre estas mejoras se encuentran:

- a) Aumento en la dispersión de los metales cobalto (níquel) y molibdeno (P.J. Mangnus 1990), (J.M.Lewis 1992), (V. Sundaramurthy 2007), (V.Sundaramurthy 2008) .
- b) Generación de nuevos sitios activos con mayor actividad (V. Sundaramurthy 2007).
- c) Incremento en el apilamiento del MoS<sub>2</sub> (J. Ramirez 1992) .
- d) Promoción de la producción de polimolibdatos los cuales son fáciles de sulfurar. (Yu Fan 2007), (S.K. Maity 2008).
- e) Restricción de la formación de espinelas, tal como Co-Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, la cual no es favorable para la formación de la fase activa Co (Ni) -Mo-S. (J.M. Lewis 1992).
- f) Formación de las fases CoMoS o fases NiMoS tipo II (P. Atanasova 1997).
- g) Conservación de un alta área de superficie durante la reacción de hidrotratamiento (HDS y HDN) (V.Sundaramurthy 2008).
- h) Cambios en la acidez, a través de sitios asociados a los fosfatos (Yu Fan 2007).

**Mangnus et. al** (P.J. Mangnus 1990) observaron que debajo de los 1000K en catalizadores P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, todo el fosfato está presente como especies de AlPO<sub>4</sub> y no existe P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> libre, este fósforo se puede encontrar en forma de un enlace P-OH, ya que simultáneamente las especies hidroxilo de la alúmina fueron reducidas fuertemente, indicando que el fósforo estaba principalmente presente como monocapa de AlPO<sub>4</sub>.

Para el catalizador CoP/Al por co-impregnación e impregnación por pasos, se encontró que la dispersión del cobalto aumentó debido a la formación de la fase Co-P, lo que impide la sinterización<sup>4</sup> de especies de cobalto.

En los catalizadores MoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados por co-impregnación, la reducibilidad de una parte de las especies de Mo disminuye con el incremento de P debido a la formación de especies Mo-O-P y por medio de la impregnación por pasos, una parte del Mo estuvo presente como en cristalitas de MoO<sub>3</sub>.

<sup>4</sup> Sinterización: formación de partículas grandes a partir de pequeños cristales aglomerados que resulta en la pérdida de área superficial.

Para el catalizador Mo-P/P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la adición de Mo-P al fósforo, aparentemente, la adsorción de las especies de fosfomolibdato inhiben la sinterización de MoO<sub>3</sub> debido a dos posibles explicaciones:

- 1) Porque este complejo de fosfomolibdato reacciona con el AlPO<sub>4</sub> y las especies de Al-O-Mo.
- 2) Parte del Mo que es adsorbido en el complejo y no se descompone tras la calcinación.

También se encontró que a altas concentraciones de fósforo, absorben sin descomposición lo que causa la distribución del molibdeno sobre el soporte. Para los catalizadores Co-Mo-P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por co-impregnación e impregnación por pasos, se encuentran las siguientes especies:

- 1) monocapa de MoO<sub>3</sub>
- 2) bicapa de MoO<sub>3</sub>
- 3) fase Co-Mo-O-P, donde el Co esta en interacción con especies de MoO<sub>3</sub> y AlPO<sub>4</sub>.

Debido a la fuerte polarización del enlace Co-O por el P<sup>5+</sup>, la reducibilidad de los iones Co<sup>2+</sup> en la fase Co-Mo-O-P es disminuida, comparada con la reducibilidad de estos iones en la fase Co-Mo-O y por lo tanto esto mostro mejoría en la dispersión del cobalto.

**Lewis** et. al (J.M.Lewis 1992) mediante espectroscopia FT-IR mostraron que el molibdeno reacciona preferencialmente con la superficie de los grupos P-OH, lo que resulta en un incremento de la dispersión de Mo para los catalizadores P-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Además se indica que el molibdeno en la superficie P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es más fácilmente sulfurado y reducido que en la superficie de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; en particular, el molibdeno enlazado a los grupos P-OH. Estos factores podría explicar el aumento en la HDS del tiofeno de tales catalizadores.

Otro estudio por **Sundaramurthy** et al. (V. Sundaramurthy 2007), mostró que las absorciones de CO con el fósforo agregado a las series de NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de carburo (preparados por el método de co-impregnación de humedad incipiente), aumentaban rápidamente con el aumento de la carga de fósforo de 0% a 2,5%wt. como resultado de una dispersión mejorada.

La superficie de los sitios en los catalizadores de carburo fueron caracterizados por espectroscopia DRIFT y mostraron que la adición de fósforo no solo incrementaba el número de sitios de superficie accesibles sino que además alteraba la naturaleza de los sitios de superficie, los cuales mejoraron en gran medida, la actividad de HDN y en menor proporción la actividad de HDS. En este caso, el fósforo no tuvo gran efecto en la HDS, debido a que la hidrogenación precedente a la etapa de eliminación del azufre es determinante de la rapidez y en la HDN, el enlace roto C-N es determinante de la rapidez, por lo tanto la adición de fósforo en la HDN tiene un efecto benéfico en la adición de fósforo al catalizador NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Sundaramurthy et. al** (V.Sundaramurthy 2008) en los catalizadores NiMoP/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, preparados por co-impregnación sugirieron un mejoramiento en la dispersión de los metales activos debido a que existe una mejor interacción de las especies de molibdeno con la superficie de los grupos hidroxilos de la alúmina; los cuales están unidos al fósforo agregado a ésta (alúmina) como grupos P-OH.

Esto se mostró, al no haber un cambio significativo en el área de superficie en los catalizadores promovidos con fósforo en comparación con el catalizador no promovido.

Se encontró además un incremento en las actividades de HDN y HDS (aunque para esta última actividad no tan significativa), debido a la formación de una superficie de sitios activos; es decir la formación de la fase NiMoS (especies de molibdeno Mo<sup>2+</sup>) y también Mo<sub>2</sub>S como resultado de una sulfuración parcial.

Los resultados de **J. Ramírez et. al** (J. Ramirez 1992) mostraron que la adición de fósforo (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>> 4% wt.) con la adición simultánea de contenido bajo de molibdeno (8% wt. MoO<sub>3</sub>) promovieron la formación de capas simples y dobles. En contraste, con la adición de fósforo previo a la impregnación de molibdeno lleva a un mayor apilamiento de cristalitas de MoS<sub>2</sub> y promueve la formación de partículas de MoO<sub>3</sub> parcialmente sulfuradas, además se encontró que el fósforo en presencia de altos contenido de molibdeno (8% wt. MoO<sub>3</sub>), previene la aglomeración de partículas de MoS<sub>2</sub> inducidas por alta temperatura de sulfuración.

**Maity et al.** (S.K. Maity 2008) estudiaron el efecto del contenido de fósforo y con diferentes métodos de preparación de los catalizadores encontraron que:

- El efecto de promoción de HDS del tiofeno y del crudo pesado es similar sin importar el método de impregnación, alcanzando un máximo de 1% wt. fósforo.
- Durante la impregnación del molibdeno en presencia de ácido fosfórico, se adsorben los aniones de molibdeno como aniones poliméricos de molibdeno (polimolibdatos), los cuales son sitios activos para llevar a cabo la HDS; sin embargo:
- A carga muy alta de fósforo (3%wt. fósforo), estas especies de molibdeno se aglomeran y forman un volumen de MoO<sub>3</sub> que no son sitios activos y por tanto la actividad de HDS disminuye.
- La formación de polimolibdatos coordinados octaédricos es favorable en catalizadores que contienen fósforo para la HDS, debido a que no hay interacción directa ni fuerte entre el metal activo y el soporte. Sin embargo, si la interacción es demasiado débil, estos polimolibdatos pueden ser aglomerados en las fases de volumen de MoO<sub>3</sub>. Estas especies pueden formarse cuando los catalizadores son preparados por el método de impregnación por pasos.
- Es posible también que cuando la carga de P incrementa de 0.3%wt a 1%wt. algunos de las multicapas de molibdatos mal enlazados puedan reaccionar con el fosfato y formen un complejo, (P<sub>2</sub>Mo<sub>5</sub>O<sub>23</sub>)<sup>6-</sup> el cual sea difícil de reducir.

- El fósforo contenido en el catalizador, mostró actividades de hidrotratamiento muy altas a largo plazo, ya que la desactivación por coque es menor en este catalizador comparado con el catalizador CoMo.

Por lo tanto, se puede decir que el P incrementa el número de sitios de polimolibdatos, así bien como sitios fuertes y es por esta razón que ellos observaron la más alta actividad en el catalizador PCoMo (co-impregnación). Aunque los catalizadores P-CoMo y CoMo-P tienen mucho menos sitios, debido a que la fuerza de estos sitios es modificada por el P, entonces estos catalizadores muestran ligeramente alta actividad de HDS.

En otro estudio de **J.M. Lewis et. al.** (J.M.Lewis 1992) encontraron un efecto promotor del fósforo en los catalizadores NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la HDS del tiofeno, sin tomar en cuenta el método de preparación, con un máximo en la actividad de 1%wt. P. Esto es más significativo si el fósforo es impregnado antes de los metales y lleva a la sugerencia de que un efecto promocional del fósforo es debido a:

- La presencia de bajas cargas de fósforo en la superficie de alúmina que incrementan la dispersión del metal y se bloquean los sitios de adsorción de níquel en la alúmina, reduciendo así la fracción de aluminato de níquel (AlNiO<sub>4</sub>), permitiendo que más níquel sea incorporado dentro de los sitios de borde de los cristalitas de MoS<sub>2</sub> durante la sulfuración para formar la fase activa.
- Existe una influencia favorable tanto para la impregnación y facilidad de reducción/sulfuración del molibdato.

Se encontró además que el catalizador con fósforo reduce la cantidad de coque depositado en el catalizador de hidrotratamiento y ayuda a mantener un catalizador de alta área de superficie.

**Atanasova et. al.** (P. Atanasova 1997) han investigado el efecto del contenido del fósforo y el método de preparación con el catalizador NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y señala que la actividad de HDS del catalizador preparado por impregnación por pasos con la introducción primero de fósforo y después con la co-impregnación de Ni-W es favorecida, ya que el fósforo inhibe la fuerte interacción de los metales con el soporte y reduce la formación de especies difícilmente sulfurables como NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y Al<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> en la forma oxidada de los catalizadores. La máxima actividad HDS se alcanza con un 2-3 wt% de una concentración de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, pero a mayor incremento de contenido de P la actividad decrece rápidamente.

Estos hallazgos, una vez más apoyan la sugerencia de que el efecto promotor de fósforo en la actividad de HDS podría solo ser observado cuando la presencia de fósforo induce la inclusión de Ni en posiciones octaédricas (débil interacción) (Ni<sup>2+</sup>(Oh)) lo cual impide la formación de espinelas de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, cuando las estructuras de superficie mixta (Ni, W, P en la superficie) formadas tienen una buena dispersión (preferentemente por el método de impregnación por pasos NiW-P) y cuando existe un grado de polimerización óptimo para la formación de sitios activos donde la reacción de HDS se lleva a cabo.

Los autores señalaron entonces, que la cantidad de contenido de fósforo, introducía cambios simultáneamente en:

- La dispersión de los componentes activos, observado mediante el cambio de un tamaño de partícula muchos mayores.
- Coordinación del níquel, mediante la formación de especies de níquel octaédricas.
- Grado de polimerización del tungsteno, a través de los enlaces W-O-W.

Cada una de estas características de los catalizadores en su forma oxida tiene su influencia en la estructura de la fase activa sulfurada. Por lo tanto el fósforo pudo mejorar las propiedades óptimas del precursor para la formación de la fase activa y el rendimiento de la actividad catalítica HDS.

#### **2.4.7 Estudio del efecto de la adición de potasio y fósforo a catalizadores CoMo**

**Yu Fan** et. al estudiaron una serie de catalizadores de hidrotratamiento de la gasolina de FCC Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, los cuales fueron modificados con potasio y/o fósforo y preparados por *impregnación húmeda incipiente por pasos*. Para el catalizador modificado con potasio y fósforo se utilizó el mismo método, pero en la primera impregnación por paso se utilizó la solución de fósforo.

De acuerdo a Yu Fan, el potasio y el fósforo tienen desempeño catalítico, en la morfología y acidez. Los autores mostraron que se puede tener un mejor balance entre actividad de HDS y saturación de olefinas, debido a la buena dispersión y apilado de cristalitas de MoS<sub>2</sub> en el soporte y por lo tanto, una mejor selectividad e hidrodesulfuración (Yu Fan 2007).

##### ***Propiedades de acidez***

Un incremento del contenido de potasio debido a sus propiedades alcalinas y a la adición del contenido de fósforo con un ajuste de la relación de K/P en los catalizadores provoca que el número y fuerza de los **sitios ácidos** de Lewis y Brönsted disminuyan en el soporte, lo cual es favorable para formar sitios de borde (sitios EDGE) y por lo tanto que se lleve a cabo la HDS.

##### ***Dispersión de la fase activa y apilado de cristalitas MoS<sub>2</sub>***

En cuanto a la dispersión de las partículas soportadas, se sugirió que el ajuste de la relación K/P puede efectivamente controlar la dispersión de MoO<sub>3</sub> y adaptar la fase de dispersión MoS<sub>2</sub> para promover la fase activa CoMoS. En la tabla 2 se muestran los resultados que obtuvieron de acuerdo a la relación de K/P.

De acuerdo a **Payen** et. al. (E.Payen 1994) la longitud del cristalito puede ser tomada como una medida adecuada de la dispersión de MoS<sub>2</sub>, entonces el ajuste de la relación K/P quizás proporcione una salida viable para balancear la **dispersión de MoS<sub>2</sub> con una longitud balanceada de los cristalitos de MoS<sub>2</sub> y apilamiento de los mismos** llevado a cabo por la interacción débil entre las especies activas y el soporte de alúmina **con el número de capas** de especies de molibdeno octaédricamente coordinadas.

De acuerdo a la tabla 2, con la adición del potasio al catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CMK), no hubo cambios de número de capas con respecto al catalizador sin modificar (CM), pero si hubo cambio en la longitud de los cristales de MoS<sub>2</sub>, lo que indica una interacción relativamente más débil entre el soporte modificado con potasio y las especies ácidas de MoS<sub>2</sub>.

Cuando el potasio y el fósforo se incorporan simultáneamente al catalizador CM, la longitud y el número de capas de los cristales de MoS<sub>2</sub> disminuyen cuando incrementa la relación de K/P. Sin embargo, el catalizador CMKP2 con relación K/P=2.0 obtuvo buena dispersión y apilamiento de cristales MoS<sub>2</sub> como se demuestra por su adecuada longitud de cristalito y número de capas en la siguiente tabla.

Tabla 2 Dispersión y apilamiento de cristales MoS<sub>2</sub> en los catalizadores con diferente relación K/P, datos tomados del artículo (Yu Fan 2007)

Catalizador	Relación K/P	Promedio de longitud de cristales MoS <sub>2</sub> (nm)	Dispersión de MoS <sub>2</sub>	Promedio No. Capas	Apilamiento de cristales MoS <sub>2</sub>
CM	-	~2.08	Alta	~1.12	Pobre
CMK	-	~2.66	Alta	~1.40	Pobre
CMKP1	1.0	~3.86	Pobre	~3.59	Alto
CMKP2	2.0	~3.12	Moderada	~3.38	Moderado
CMKP3	3.0	~2.86	Alta	~2.11	Pobre

Este método para controlar la morfología de los cristales de MoS<sub>2</sub> por el ajuste de la relación K/P en los catalizadores reportados en este artículo arroja una luz en la optimización de la estructura de las fases activas.

### **Evaluación de desempeño catalítico**

**Con el incremento del contenido del potasio o la disminución del contenido de fósforo** la HYD de los catalizadores disminuyó y lo mismo ocurrió con la actividad de HDS de los catalizadores; por lo tanto, se puede concluir desde el punto de vista de los catalizadores evaluados que existe un óptimo en la relación K/P para lograr una selectividad más alta.

De acuerdo a la figura 9 y a la teoría del RIM-EDGE, los sitios RIM (sitios de las orillas) de un cristal de  $\text{MoS}_2$  pueden catalizar ambas reacciones HDS e HYD, pero los sitios EDGE (sitios de borde) pueden solo catalizar la reacción de HDS.

Considerando la relación entre la morfología de los catalizadores, se observó que:

- La adición de fósforo en el catalizador CM disminuye la acidez del catalizador (los sitios de las orillas, RIM; son reducidos; sin embargo, no son reducidos del todo).
- La adición de fósforo en el catalizador CM aumenta el grado de apilamiento de las especies activas de los cristales de  $\text{MoS}_2$  para promover la fase CoMoS II y por lo tanto son formados más sitios de borde (sitios EDGE) favorables para la actividad de HDS.
- El efecto de neutralización del metal alcalino de potasio en las especies ácidas de sulfuros de molibdeno disminuye considerablemente la acidez de los sitios de las orillas (sitios RIM), lo cual provoca que la actividad de HYD sea *menor* en los catalizadores CMKP que en los CMP.
- La estructura de apilamiento de cristales  $\text{MoS}_2$  con baja relación K/P puede promover la formación de la fase CoMoS II, la cual tiene un débil interacción entre las especies activas y el soporte (y por ende, *es más activa para la HDS que la estructura CoMoS I*); sin embargo, una baja dispersión conduce a una selectividad de HDS baja, ya que ocasiona el difícil acceso a los sitios activos en la superficie del catalizador.
- Una elevada relación K/P no puede cumplir con el requerimiento de una alta selectividad debido a la adsorción competitiva de componentes de azufre y olefinas en los sitios activos, llamados sitios RIM.

Visto el trabajo de Yu Fan et. al se concluye que la adición de fósforo y potasio pueden moderar la actividad de HYD para reducir la pérdida de RON y mejorar la HDS de los catalizadores  $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ . Para lograr esto, una dispersión y apilamiento de cristales  $\text{MoS}_2$  balanceados, así como una relación K/P apropiada, garantiza el óptimo de la selectividad de HDS/HYD.

## 2.5 Gasolina Sintética

Los estudios realizados en la hidrodesulfuración de la gasolina en el presente contexto de las limitaciones de las emisiones de azufre intentan identificar los factores que rigen la selectividad de la desulfuración con respecto a la hidrogenación de olefinas (HDS/HYD) con el fin de mejorar esta selectividad. Para ello, ciertos grupos han usado alimentaciones reales o gasolina enriquecida, mientras que otros han usado un modelo de gasolina sintética.

### 2.5.1 Diseño de una reacción muestra para la evaluación de los catalizadores de la HDS de la gasolina de FCC

Se han utilizado diversos métodos con catalizadores de hidrotratamiento para medir la selectividad HDS/HYD.

La primera posibilidad consiste en medir por separado la actividad del catalizador en la hidrogenación de las olefinas, por una lado y la actividad de un compuesto de azufre como el tiofeno o benzotiofeno (HDS) por el otro. Esto permite realizar determinaciones cinéticas con relativa facilidad, pero este procedimiento, por supuesto no es representativo de las condiciones actuales en la refinería ya que no toma en cuenta los fenómenos de competencia posible entre olefinas y compuestos de azufre.

En principio, un método más fiable es el medir simultáneamente ambas actividades (HDS-HYD) mediante la mezcla de compuestos de azufre elegidos y olefinas (gasolina sintética). Esto es sin duda el método más preciso aunque no es todavía representativa de los que se obtendría con la materia prima real debido a que se complicaría en cierta medida el estudio cinético.

Lo más cercano a lo real es medir la actividad HDS/HYD de olefinas usando una alimentación de gasolina real de FCC, pero no siempre es fácil estimar parámetros precisos, por ejemplo coeficientes cinéticos, debido a la cantidad de compuestos que contiene esta alimentación (Sylvette Brunet 2005).

En este trabajo los experimentos realizados fueron sobre una mezcla modelo de gasolina con los reactivos más representativos de la gasolina de FCC. Los componentes incluidos fueron elegidos para representar los compuestos presentes en las alimentaciones reales de la FCC, principalmente tiofeno y alquiltiofenos, así como pequeñas cantidades de benzotiofeno como compuestos de azufre. Además de estos compuestos azufrados, la mezcla modelo también contiene hidrocarburos saturados y aromáticos, en este caso representados por el 1-octeno y ciclohexeno respectivamente en solución de n-heptano.

Dependiendo de las condiciones de reacción, la naturaleza del catalizador de hidrotratamiento, así como en su propia estructura, las olefinas pueden sufrir diversas reacciones, por ejemplo una olefina terminal, como el 1-octeno se espera que experimente la migración de los dobles enlaces y la hidrogenación a n-octano y una olefina con esqueleto ramificado y/o enlaces internos, puede dar lugar a un número limitado de alquiltiofenos pueden ser considerados como principales impurezas de la gasolina FCC. Además la desulfuración y las reacciones consecutivas de los productos primarios (tiofeno y benzotiofeno), pueden sufrir reacciones como la migración del metilo.

Las respectivas cantidades por compuesto de la mezcla modelo de gasolina utilizadas en este trabajo se encuentran detalladas en el Anexo A.

### 3. Objetivos

De acuerdo a lo anterior los objetivos del presente trabajo fueron:

- Preparar catalizadores Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, donde el soporte se modifica con diferentes contenidos bajos de potasio (representado como K<sub>2</sub>O) y fósforo (representado como P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) con potasio y fósforo en catalizadores en diferentes porcentajes de concentración.
- Utilizar un modelo de gasolina con moléculas representativas que contengan azufre y olefinas, las cuales son encontradas en la gasolina de FCC con la finalidad de encontrar una cantidad óptima de potasio y fósforo en los catalizadores, capaz de proporcionar la mejor selectividad HDS/HYD.
- Caracterizar los prototipos de catalizadores preparados, con la finalidad de encontrar una relación entre las características y la selectividad de HDS/HYD.

## 4. Desarrollo Experimental

### 4.1 Preparación de catalizadores

Se prepararon catalizadores Co-Mo soportados en alúmina modificada con potasio (K) y fósforo (P) en varias concentraciones y mediante dos métodos de preparación.

La intención de preparar los catalizadores con estos dos métodos se debe a que en estudios anteriores se ha demostrado que el método de preparación y concentración de fósforo y potasio son de gran importancia para la estructura y la actividad catalítica de las muestras.

El catalizador  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  es para tenerlo como referencia y compararlo con aquellos que tienen potasio y/o fósforo como aditivos al soporte.

También se prepararon catalizadores  $\text{CoMo}/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{K}(\text{x}\%))$  y  $\text{CoMoP}(\text{x}\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$  para obtener una medida de los efectos de cada modificador por separado.

Finalmente, el catalizador  $\text{CoMoPK}(\text{x}\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$  fue preparado por *impregnación simultánea o co-impregnación* y el  $\text{CoMoP}/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{K}(\text{x}\%))$  por *impregnación por pasos o sucesiva*. Para todos los casos, x% es la concentración utilizada de potasio y/o fósforo que se muestra en la tabla 3.

Tabla 3 Composición y área de superficie de las muestras

Muestra	Designación	CoO (wt%)	MoO <sub>3</sub> (wt%)	K <sub>2</sub> O (wt%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (wt%)	%OH sust.
CoMo/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoMo	5.15	17.46	-	-	-
CoMoP(0.11%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoMoP(0.11%)	5.15	17.46	-	0.11	3
CoMoP(0.16%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoMoP(0.16%)	5.15	17.46	-	0.16	5
CoMoP(0.32%)/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoMoP(0.32%)	5.15	17.46	-	0.32	10
CoMo/(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +K(0.11%))	CoMo+K(0.11%)	5.15	17.46	0.11	-	3
CoMo/(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +K(0.16%))	CoMo+K(0.16%)	5.15	17.46	0.16	-	5
CoMo/(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +K(0.32%))	CoMo+K(0.32%)	5.15	17.46	0.32	-	10
CoMoPK(0.11%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoMoPK(0.11%)	5.15	17.46	0.11	0.11	3
CoMoPK(0.16%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoMoPK(0.16%)	5.15	17.46	0.16	0.16	5
CoMoPK(0.32%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoMoPK(0.32%)	5.15	17.46	0.32	0.32	10
CoMoP/(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +K(0.11%))	CoMoP+K(0.11%)	5.15	17.46	0.11	0.11	3
CoMoP/(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +K(0.16%))	CoMoP+K(0.16%)	5.15	17.46	0.16	0.16	5
CoMoP/(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +K(0.32%))	CoMoP+K(0.32%)	5.15	17.46	0.32	0.32	10

Los catalizadores preparados por los 2 tipos de métodos de impregnación húmeda incipiente en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (área de superficie  $316\text{ m}^2/\text{g}$ , volumen de poro  $2.18\text{ mL/g}$ ) utilizaron soluciones acuosas de los siguientes compuestos:

<b>Metal Base</b>	Heptamolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ tetrahidratado (Sigma-Aldrich)	
<b>Metal promotor</b>	Cristales de Nitrato de cobalto hexahidratado (J. T. Baker)	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
<b>Aditivo</b>	Carbonato de potasio (Merck)	$\text{K}_2\text{CO}_3$
<b>Aditivo</b>	Ácido fosfórico 85% (J.T. Baker)	$\text{H}_3\text{PO}_4$

Previamente 6 g de alúmina fueron calcinados en aire en condiciones estáticas con el fin de realizar una limpieza del soporte.

Para los catalizadores **CoMo/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+K(x%))**, el soporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se impregna con  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , seguido de una calcinación y después de la impregnación con  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y seguido de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Para los catalizadores **CoMoP(x%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, el soporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se impregna en una solución simultánea de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en cantidades respectivas, seguido de una calcinación.

Para los catalizadores **CoMoP/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+K(x%))**, el soporte  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O}$  se impregna en una solución de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Para los catalizadores **CoMoPK(x%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**, el soporte  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se impregna de manera simultánea con una solución acuosa de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Después de cada impregnación, el catalizador pasa por un proceso de:

- 1) **Maduración** durante 2 horas a temperatura ambiente con la finalidad de tener una uniformidad de la concentración de las especies impregnadas en el soporte.
- 2) **Secado** a  $100^\circ\text{C}$  en una estufa Binder modelo IP 2 horas para eliminar el agua utilizada para la soluciones con las que fue impregnado el catalizador además de fijar las especies metálicas.
- 3) Y por último el catalizador es **calcinado** en una mufla (VULCAN 3-550) durante 4 horas a  $550^\circ\text{C}$  donde los metales se convierten en óxidos.

Los cálculos se muestran en el Anexo B.

A continuación se muestra la serie de pasos que se hará para cada catalizador.

La preparación del catalizador **CoMo/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+K(x%))** es el siguiente:

- 1 • Impregnación de potasio (KCO<sub>3</sub>) sobre el soporte de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- 2 • Maduración por 2 horas y secado en el horno 2 horas a una temperatura de 100°C.
- 3 • Calcinación intermedia en la mufla durante 4 horas a 550 °C
- 4 • Impregnación con Mo
- 5 • Maduración por 2 horas y secado en el horno 2 horas a una temperatura de 100°C
- 6 • Calcinación intermedia en la mufla durante 4 horas a 550 °C
- 7 • Impregnación con Co
- 8 • Maduración por 2 horas y secado en el horno 2 horas a una temperatura de 100°C
- 9 • Activación del catalizador (véase sección 4.3)

Para la preparación de los catalizadores de **CoMoP/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+K(x%))** (impregnación por pasos) se seguirá el mismo procedimiento hasta el punto 3 y se continúa con el siguiente:

- 4 • Impregnación con una solución de fósforo (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) con Mo y Co
- 5 • Maduración por 2 horas y secado en el horno 2 horas a una temperatura de 100°C
- 6 • Calcinación final en la mufla durante 4 horas a 550 °C
- 7 • Activación del catalizador (véase sección 4.3)

Para la preparación de los catalizadores de **CoMoPK(x%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** (co-impregnación) se sigue el siguiente procedimiento. Y en los catalizadores de **CoMoP(x%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** serán los mismos pasos, a diferencia de que no llevará el potasio en la solución de fósforo:

- |   |  |
|---|--|
| 1 | • Impregnación del soporte con una solución de fósforo con potasio, Mo y Co sobre el soporte de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 2 | • Maduración por 2 horas y secado en el horno 2 horas a una temperatura de 100°C   |
| 3 | • Calcinación intermedia en la mufla durante 4 horas a 550 °CC   |
| 4 | • Activación del catalizador (véase sección 4.3)   |

## 4.2 Determinación del volumen de impregnación

Inicialmente se pesaron 0.5 g de soporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y se hizo una impregnación húmeda incipiente con agua hasta que la alúmina se observara lo suficientemente húmeda de cualquier parte. Esto se repitió 4 veces y se obtuvo un promedio del volumen impregnado con agua, el cual se representa como:

$$V_{imp} = \frac{mL \text{ agua impregnada}}{g \text{ Al}_2\text{O}_3} = \frac{1.09 \text{ mL}}{0.5 \text{ g Al}_2\text{O}_3} = 2.18 \frac{mL}{g \text{ Al}_2\text{O}_3}$$

## 4.3 Activación del catalizador

Antes de su evaluación catalítica, es necesario activar o sulfurar al catalizador, el cual es un paso que consiste en pasar los óxidos precursores a los correspondientes sulfuros, donde el catalizador interactúa con un flujo de H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> para llevar a cabo el acceso de determinados reactivos y la salida de los productos deseados. En nuestro caso, la fase activa que se desea es la fase CoMoSII (véase sección 2.4.3).

El proceso de activación los catalizadores fue el siguiente:

- 1) Se pesaron 0.08g de cada catalizador y fue colocado sobre un reactor de “U” de vidrio.
- 2) La muestra de catalizador se sulfuró “in situ” a 400°C a una rapidez de calentamiento de 10°C/min con un flujo de 20 mL/min de H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> a presión atmosférica durante 4 horas y luego se enfrió a temperatura ambiente.

- 3) Las mediciones de actividad catalítica se llevaron a cabo en un reactor de lecho fijo de alta presión, donde previamente se colocaron 55 mL de la mezcla modelo de la gasolina.
- 4) Se añadió  $H_2$  para remover el oxígeno que se encuentra disuelto en la mezcla y dentro del reactor.
- 5) El catalizador activado se trasvasó al reactor evitando el posible contacto con la atmósfera para que el aire no oxide de nuevo el catalizador.
- 6) Se cierra el reactor y se vuelve a purgar con  $H_2$ , después se eleva a una presión de 200 psig y se verifica que no haya fugas en un recipiente de agua (sino hay burbujas, no hay fugas).
- 7) El reactor se coloca en un sistema que realiza la agitación.

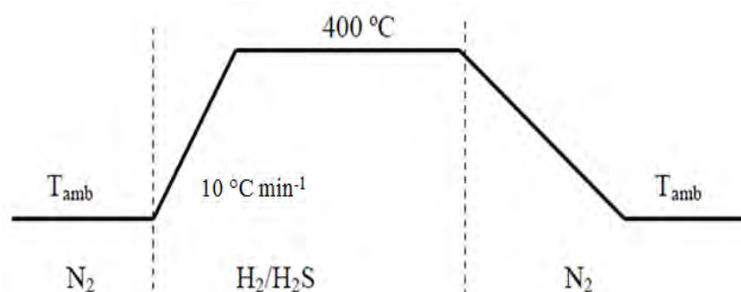


Figura 10 Procedimiento de sulfuración.

#### 4.4 Evaluación catalítica en un reactor por lotes

El proceso para la evaluación catalítica fue el siguiente:

- 1) Las mediciones de actividad catalítica se llevaron a cabo en un reactor intermitente de alta presión donde previamente se colocaron 55 mL de la "gasolina" (mezcla modelo) con  $H_2$  a una presión de 200 psig.
- 2) El reactor se coloca en un sistema que realiza la agitación.
- 3) Para las evaluaciones catalíticas se comenzó la reacción con un calentamiento constante hasta llegar a una temperatura de  $260\text{ }^{\circ}\text{C}$  (o  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$  según sea el caso) a una presión de 600 psig con agitación de 1200 rpm donde se tomó la primera muestra en un vial.
- 4) Cada hora se tomaba muestra hasta cumplir 7 horas; tiempo en que se lleva a cabo la reacción y estas muestras se analizan en el cromatógrafo de gases para obtener los resultados de los reactivos y productos convertidos.

Los productos obtenidos fueron analizados por medio de un cromatógrafo de gases Agilent Technologies 6890A GC System, equipado con un inyector de muestreo automático y una columna capilar de 105 m (con diámetro interior de 0.530 mm). A partir del método cromatográfico de la mezcla modelo de gasolina desarrollado por Pantoja (Pantoja 2010) se obtuvo el área de cada reactivo y se calcularon las conversiones de éstos. En el Anexo C se muestra un cromatograma de los compuestos detectados.

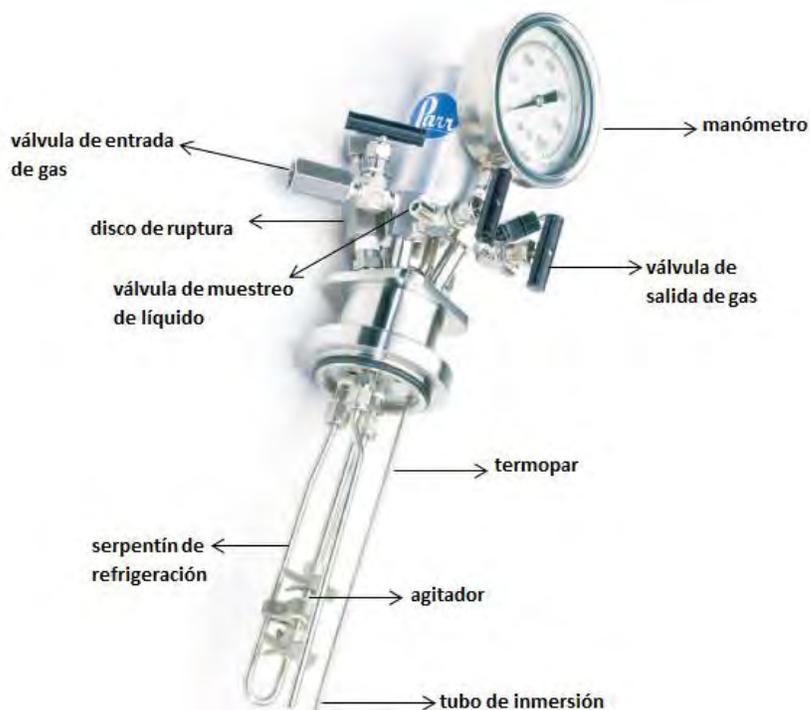


Figura 11 Partes del reactor intermitente utilizado



Figura 12 Reactor intermitente

#### 4.4.1 Preparación de la mezcla modelo de la gasolina

La contribución de este escrito se limita al estudio del comportamiento del catalizador para procesar una mezcla modelo. Ésta trata de representar el comportamiento de la gasolina proveniente de la FCC, utilizando 4 compuestos a la vez, todos ellos representativos de compuestos de azufre y olefinas. Éstos se muestran a continuación:

- Heptano (99% Sigma Aldrich), utilizado como disolvente, pero con una constitución típica de la gasolina.
- Ciclohexeno (99% Sigma Aldrich) 1% v/v, que representan las olefinas y cíclicos, además se ha identificado como una olefina que inhibe la HDS.
- 1-octeno (98% Sigma Aldrich) 1% v/v, que representa las olefinas y es una de las más reactivas.
- Tiofeno (98% GC Fluka) 2500 ppm, que representa las moléculas de azufre y es una de las menos reactivas en la gasolina.
- Benzotiofeno (99% Sigma Aldrich) 2500 ppm que representan las moléculas de azufre que provienen del FCC.

Se prepararon 500 mL de una mezcla modelo de gasolina con dichos compuestos y se guardó en un frasco bien cerrado para evitar su evaporación. Los cálculos de la preparación de esta muestra se muestran en el Anexo A.

#### 4.5 Caracterización fisicoquímica de los catalizadores.

Las técnicas de caracterización son una herramienta útil para el estudio de la estructura, morfología, textura y química superficial de diferentes tipos de materiales. En este apartado se describen brevemente los fundamentos teóricos y procedimientos experimentales de las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo y posteriormente para el análisis de ellas.

#### 4.5.1 Isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno a 77K

La adsorción de gases representa la técnica más empleada para evaluar la superficie específica de materiales sólidos y caracterizarla. La superficie está definida por diferentes variables entre las que deben destacarse (Jiménez 2008):

- 1) Área específica, superficie por unidad de masa del sólido.
- 2) Volumen específico de poro, volumen de la totalidad de poros por unidad de masa del sólido.
- 3) Distribución de radio de poros: representado por las derivadas ( $dA_p/dr_p$ ) o ( $dV_p/dr_p$ ), como una función de  $r_p$ , donde  $A_p$ ,  $V_p$  y  $r_p$  son el área de las paredes de los poros, el volumen y el radio de los poros.

##### ***Descripción técnica***

El procedimiento más extendido para analizar la estructura porosa se basa en la determinación de la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno a su temperatura de ebullición (77 K).

La isoterma de adsorción consiste en una representación de adsorción de nitrógeno por gramo de material frente a la presión de equilibrio, normalmente expresada como presión relativa ( $P/P_0$ ), donde  $P_0$  es la presión de saturación del  $N_2$  a temperatura de referencia de 77 K.

La cantidad de gas adsorbido a la presión de equilibrio corresponde a la diferencia entre la cantidad de gas introducido y la requerida para llenar el espacio alrededor del adsorbente; es decir, el volumen muerto, a la presión de equilibrio el cual se conoce por admisión de un gas cuya adsorción es despreciable como lo es el helio.

La isoterma de adsorción se construye punto a punto mediante introducción de cargas sucesivas de moléculas de este gas que son físicamente adsorbidas, primero como una monocapa sobre el adsorbente, con la ayuda de una técnica volumétrica de dosificación y la aplicación de las leyes de los gases.

Antes de la determinación de una isoterma de adsorción, la muestra se degasifica para eliminar especies físisorbidas de la superficie de la misma. Para llevar a cabo la determinación de la isoterma de adsorción se usa una línea de vacío para alcanzar una cierta presión.

La adsorción se define como el proceso de unión de una molécula procedente de otra fase sobre la superficie de un sólido.

De acuerdo al modelo propuesto por BET (Brunauer, Emmett y Teller), para la deducción del comportamiento de la isoterma de adsorción se parte de tres supuestos (ver figura 13):

- i) Todos los sitios de adsorción son iguales (tienen la misma energía de adsorción), entre las moléculas adsorbidas no hay interacciones laterales, cada capa puede llenarse hasta la capa completa.
- ii) Como se forman varias adsorciones al mismo tiempo, se tienen sitios libres que tienen una molécula adsorbida, sitios con dos moléculas adsorbidas, etcétera.
- iii) La capacidad de adsorción de un sitio no depende del grado de ocupación de los centros vecinos.

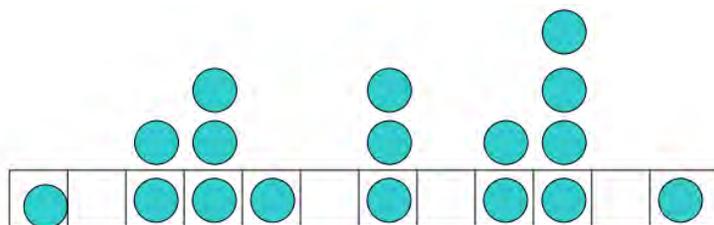


Figura 13 Formación de multicapas.

La cantidad adsorbida de  $N_2$  por unidad de masa del sólido a cada una de las presiones de equilibrio se obtiene la isoterma de adsorción. Las isotermas de adsorción pueden variar en su forma, ya que la cantidad de gas adsorbido de  $N_2$  por unidad de masa del sólido depende de la presión de equilibrio ( $P/P_0$ ), de la temperatura de adsorción, del tipo de porosidad que contenga el material, y en general, de la naturaleza del sistema “sólido-gas” para cada caso de estudio.

La mayoría de las isotermas, resultantes de una adsorción física, se agrupan en una de las seis clases dadas por la IUPAC, figura 14.

De acuerdo a la figura 14:

- **Isoterma tipo I** la adsorción se produce a presiones relativas bajas y es la que muestran los sólidos microporosos (diámetro de poro 2 nm).
- **Isoterma tipo II** es característica de sólidos macroporosos (diámetro de poro >50 nm) o no porosos.
- **Isoterma tipo III** es característica de materiales no porosos y materiales con interacción adsorbato-adsorbente baja.
- **Isoterma tipo IV** es característica de sólidos mesoporosos (2-50 nm). Presenta un incremento de la cantidad adsorbida a presiones relativas intermedias y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas.
- **Isoterma tipo V** al igual que la isoterma tipo III es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico.
- **Isoterma tipo VI** es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme.

- El **punto B** (el punto donde comienza la sección cuasilineal de la isoterma) indica que se ha completado la formación de la capa monomolecular (*monocapa*) y comienza la formación de las capas multimoleculares (*multicapas*).

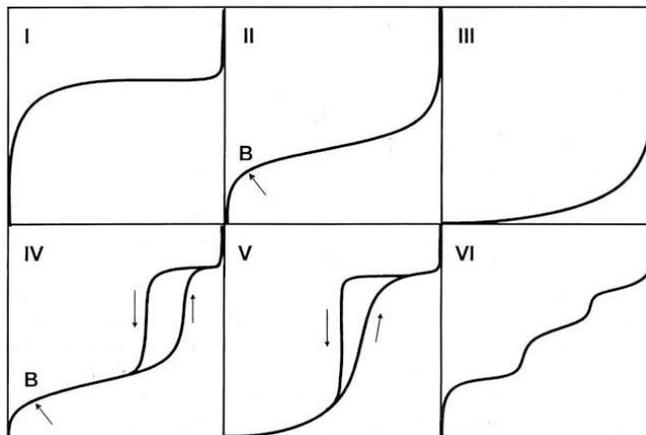


Figura 14 Clasificación de isotermas según IUPAC.

La superficie específica se determina por el método conocido como BET (**Brunauer, Emmett y Teller**) (Jiménez 2008). Este método consiste en calcular el volumen de monocapa ( $V_m$ ) del adsorbato, y a partir de este valor, la superficie específica BET ( $S_{BET}$ ) se puede deducir fácilmente según la ecuación:

$$S_{BET} = \left( \frac{V_m}{22414} \right) N_A \sigma \dots (1)$$

Donde:

**V<sub>m</sub>**: volumen de monocapa,

**N<sub>A</sub>**: número de Avogadro ( $6.022 \times 10^{23}$  átomos/mol),

**σ**: área ocupada por una molécula de adsorbato en la monocapa.

Para el caso del N<sub>2</sub> líquido, el valor de  $\sigma$  es de  $0.162 \text{ nm}^2$  según la IUPAC. El valor de  $V_m$  se obtiene del ajuste de los datos experimentales de adsorción a la isoterma BET:

$$\frac{P}{V_{ads}(P_o - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \frac{P}{P_o} \dots (2)$$

Donde:

**P**: presión parcial del gas que se adsorbe.

**P<sub>o</sub>**: presión de vapor del gas a la temperatura que se realiza la adsorción.

**V<sub>m</sub>**: volumen de gas adsorbido cuando se ha formado una monocapa.

**C**: constante dependiente del calor de condensación y adsorción del adsorbato (cuanto más elevado sea su valor, mayor es la interacción adsorbente-adsorbato).

**V<sub>ads</sub>**: volumen de gas adsorbido a la presión P.

La distribución de tamaño de poro se calculó por el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) a partir de las isothermas de adsorción-desorción. El método BJH considera que un poro pierde su líquido condensado adsorbido, conocido como el “core” del poro, a una presión relativa particular que está relacionada con el radio de dicho core.

Una vez que el core se ha evaporado, una capa de adsorbato permanece en la pared de poro, y el grosor de esta capa se calcula para una presión relativa determinada. Esta capa será cada vez más delgada con los sucesivos decrecimientos de presión y la cantidad medida de gas desorbido en cada paso, es un cantidad equivalente de líquido evaporado en el core más la cantidad desorbida en las paredes del poro.

La desorción del adsorbato después de que se alcanza la saturación, es un mecanismo distinto al de la adsorción, llamada histéresis que se produce por la evaporación desde los mesoporos llevada a cabo a presiones menores a las de la condensación capilar.

Esta propiedad está ligada a la forma del poro y de acuerdo a la IUPAC existen cuatro diferentes tipos de histéresis que son:

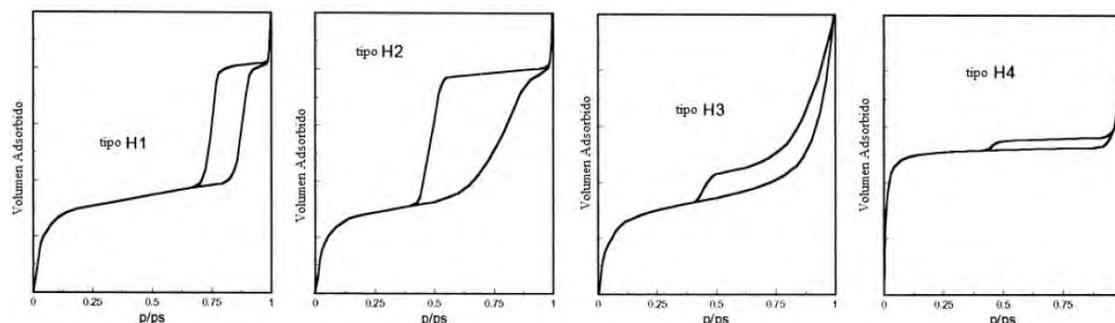


Figura 15 Formas de las histéresis de absorción de  $N_2$  obtenidas por la fisisorción de  $N_2$ .

H1: Característica de poros abiertos en ambos extremos y forma cilíndrica, con forma de bote de tinta, son de tamaño y forma uniformes.

H2: Característica de poros en forma cilíndrica y cuello estrechos (forma de botella o embudo), son de tamaño y forma no uniforme

H3 y H4: Característicos de sólidos con poros en forma de placas. El tamaño y forma son uniformes en el tipo H4 y no uniformes en el tipo H3.

### **Procedimiento experimental**

- 1) Se pesaron 0.12 g de muestra de cada catalizador y 0.12 g de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> V-200 para tener ésta como referencia.
- 2) Se pesó el porta muestra con tapa y se agregó el catalizador.
- 3) Se conectó al dispositivo y se hizo vacío por 12 horas para no tener impurezas como el H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub>.
- 4) Posteriormente se aumentó la temperatura poco a poco hasta 270 °C y durante 3 horas aproximadamente se mantuvo esta temperatura.
- 5) Después de este tiempo, se hizo una degasificación con N<sub>2</sub> para que las moléculas de este compuesto se desorban en la superficie sólida. Se vuelve a pesar el matraz para obtener el peso real de la muestra.
- 6) Se colocó en el Sistema de Degasificación Simple Micromeritics TriStar SAPA (Superficial and Porosimetry Analyser) donde hay N<sub>2</sub> durante un tiempo aproximado de 12 horas para observar los resultados del BET.

#### **4.5.2 Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Visible**

La espectroscopia UV-Vis se basa en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética (en el rango de longitudes de onda ultravioleta y visible) que puede absorber o transmitir una muestra en función de la cantidad de sustancia presente. Estos espectros proporcionan información sobre el tipo de coordinación (tetra (IV) y octaédrica (VI)) y naturaleza de las especies oxidadas de Co y Mo presentes en los catalizadores.

#### **Descripción técnica**

Los espectros UV-Vis fueron obtenidos en un espectrómetro (CARY 500 SCAN UV-VIS NIR). Esta técnica de absorción supone que cuando una radiación incide sobre una muestra se produce una absorción parcial de esta radiación, lo que hace que se produzca una transición entre los niveles energéticos de la sustancia X (átomo, molécula o ion), pasando al estado excitado X\* y el resto de la radiación es transmitida. La excitación corresponde a los electrones de enlace, por ello los picos de absorción pueden correlacionarse con los tipos de enlaces (Open Course Ware s.f.).

La región del espectro electromagnético que corresponde a las transiciones que involucran a electrones de la capa de valencia se extiende por longitudes de onda de 100 a 1000 nm (regiones ultravioleta-visible e infrarroja cercana).

La región por debajo de 200 nm, conocida como ultravioleta lejano, presenta características que hacen complicada su utilización.

La región entre 200 y 400 nm, llamada ultravioleta cercana, es de gran utilidad en la determinación estructural de insaturación conjugada, aromaticidad o de ciertos grupos insaturados con pares electrónicos libres (carbonilo, nitro, etc.).

La región visible, de 400 hasta cerca de 800 nm, es la única del espectro electromagnético detectable por el ojo humano. Las transiciones que se presentan en esta zona corresponden a transiciones electrónicas de muy baja energía. Todos los compuestos coloreados absorben en esta región. Los compuestos fuertemente conjugados y ciertos complejos de metales de transición absorben significativamente en esta región.

Ciertas transiciones electrónicas pueden presentarse a longitudes de onda superiores a 800 nm; pero estas no son comunes en los compuestos orgánicos.

Se requieren materiales ópticos de cuarzo si se quiere acceder a la zona de longitudes de onda inferiores a 350 nm, mientras que el vidrio es utilizable en el resto de la región ultravioleta cercana y toda la región visible:

- Cuarzo o sílice fundida (región UV y VIS).
- Vidrios de silicato (región VIS).

En la figura 16 se muestra la región Ultravioleta Visible del espectro electromagnético, así como sus características.

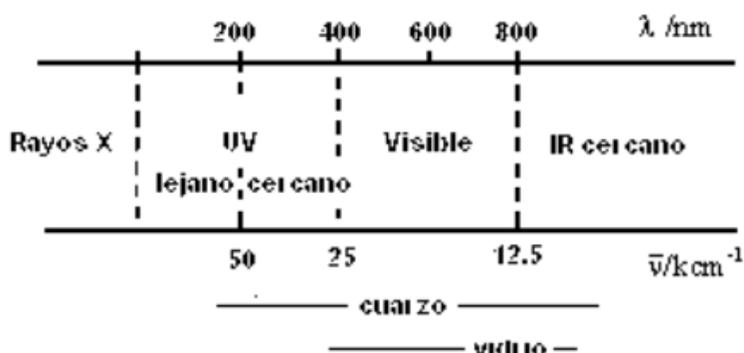


Figura 16 Región Ultravioleta visible.

La radiación electromagnética al **incidir** sobre la materia puede sufrir los siguientes procesos:

1. Absorción
2. Transmisión
3. Reflexión
4. Refracción
5. Dispersión

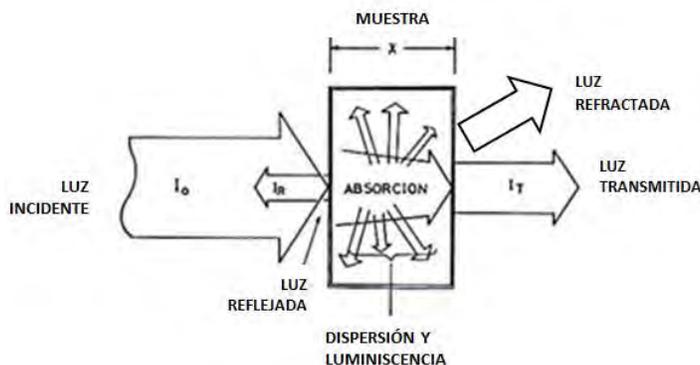


Figura 17 Radiación electromagnética en Espectroscopia UV-visible.

La reflectancia difusa se define como un proceso complejo producido al chocar un haz de radiación con la superficie de un polvo finamente dividido y que tiene lugar en todas las direcciones como consecuencia de los procesos de absorción y dispersión como se muestra en la figura 17 y predomina cuando los materiales de la superficie reflectante son débiles absorbentes a la longitud de onda incidente (Keller R. 1998).

Normalmente los catalizadores son polvos opacos los cuales reflejan la radiación; la reflectancia de la muestra  $R_{\infty}$  está definida por:

$$R_{\infty} = \frac{I_R}{I_o} \quad (0 < R < 1)$$

Donde:

$I_o$  = Intensidad de la radiación antes de atravesar la muestra.

$I_R$  = Intensidad de la radiación después de atravesar la muestra, menor a  $I_o$ .

Los datos de reflectancia se presentan, aplicando la función de Kubelka-Munk, frente a la longitud de onda. Esta función asume que la radiación que incide en un medio dispersante sufre simultáneamente un proceso de absorción y dispersión, de forma que la radiación reflejada puede describirse en función de las constantes de absorción molar ( $k$ ) y de dispersión ( $s$ ).

En el caso de muestras opacas y de espesor infinito se tiene que, (Flores 2008):

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s}$$

Donde:

$R_{\infty}$  = Reflectancia difusa relativa en el infinito de la muestra, que es la fracción de radiación incidente reflejada.

### ***Procedimiento experimental***

- 1) Se prepara una línea base con teflón PTF (politetrafluoroetileno) para tenerla como referencia en la medición de la longitud de onda.
- 2) Se agrega el catalizador correspondiente en forma de pastilla por la que pueda pasar la luz en una celda de teflón PTF (politetrafluoroetileno) y se cubre con una ventana de cuarzo.
- 3) Se coloca en el espectrofotómetro CARAY 500 con el programa SCAN UV-Vis NIR.
- 4) Se evalúa cada catalizador con este equipo utilizando el software del equipo, el programa SCAN™.

### 4.5.3 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)

La HRTEM en catálisis ha sido utilizada para el análisis de estructuras cristalinas para medir la distribución de los cristales, conocer su tamaño y morfología de materiales soportados y no soportados en una escala atómica en la que dos o más haces de electrones pueden interferir en una muestra para formar una imagen bidimensional.

#### *Descripción técnica*

Para el funcionamiento de este microscopio se utiliza un haz de electrones, obtenido desde una fuente especial de tungsteno. La muestra se coloca en una rejilla que se coloca en un tubo que tiene ultra alto vacío en su interior, para facilitar el paso de los electrones.

Luego de ser enfocados por las lentes electromagnéticas para incrementar la señal de transmisión electrónica; los electrones difractados inciden sobre la muestra de solido delgado, formando la imagen que se obtiene en blanco y negro, sobre una pantalla, (Educa Madrid s.f.) (ver figura 18). El contraste de la imagen se presenta debido a que los electrones muestran características tanto de onda como de partícula.

Cuando se atiende a su comportamiento ondulatorio se pueden observar variaciones tanto en la amplitud como en la fase de la onda al atravesar la muestra y ambos tipos de variación ocasionan dicha imagen.

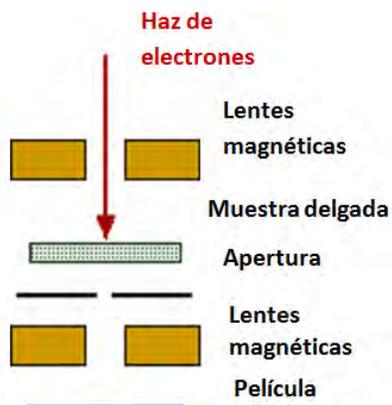


Figura 18 Representación del HRTEM.

### ***Procedimiento experimental***

Para obtener la máxima resolución de la imagen, la muestra de catalizador debe tener un grosor entre 50 y 200 nm de espesor, la cual es molida en un mortero de ágata para la trituración y molienda óptima seguida de una sulfuración y colocada en heptano y  $N_2$  para evitar que el aire oxide dicho catalizador.

En esta investigación las muestras se evaluaron en el microscopio electrónico de transmisión marca JEOL modelo JEM-2010, el cual puede trabajar en los modos de tensión de aceleración 100, 120, 160, 200 kV. Se utilizó un filamento de tungsteno para producir el haz de electrones.

La muestra sulfurada y pulverizada se esparce sobre un portaobjetos que esta conformado por una rejilla de Cu, y se coloca en el microscopio para obtener las imágenes.

## 5. Resultados y Análisis de resultados

### 5.1 Preparación de los catalizadores

Como se había mencionado anteriormente, los catalizadores fueron preparados con diferentes cantidades de potasio y fósforo, sustituyendo los grupos hidroxilo al 3.5%, 5% y 10% que se encuentran en el soporte de la alúmina. Además los catalizadores que contienen ambos aditivos se prepararon por dos diferentes métodos de preparación: co-impregnación e impregnación por pasos, ya que en estudios anteriores éstos han demostrado la influencia en la dispersión, estructura y actividad de los catalizadores.

La nomenclatura para los catalizadores fue la siguiente (ver tabla 4); el número que se encuentra entre paréntesis (x%) es el porcentaje en peso, ya sea del óxido de potasio, pentóxido de fósforo o de ambos, si es el caso:

Tabla 4 Catalizadores preparados con diferente concentración de  $K_2O$  y  $P_2O_5$  y diferente método de preparación

Muestra CoMoP(x%)K(x%)	Designación	%OH sustituidos
CoMo/ $Al_2O_3$	CoMo	-
CoMoP(0.11%)/ $Al_2O_3$	CoMoP(0.11%)	3
CoMoP(0.16%)/ $Al_2O_3$	CoMoP(0.16%)	5
CoMoP(0.32%)/ $Al_2O_3$	CoMoP(0.32%)	10
CoMo/( $Al_2O_3$ +K(0.11%))	CoMo+K(0.11%)	3
CoMo/( $Al_2O_3$ +K(0.16%))	CoMo+K(0.16%)	5
CoMo/( $Al_2O_3$ +K(0.32%))	CoMo+K(0.32%)	10
CoMoPK(0.11%)/ $Al_2O_3$	CoMoPK(0.11%)	3
CoMoPK(0.16% / $Al_2O_3$	CoMoPK(0.16%)	5
CoMoPK(0.32%)/ $Al_2O_3$	CoMoPK(0.32%)	10
CoMoP/( $Al_2O_3$ +K(0.11%))	CoMoP+K(0.11%)	3
CoMoP/( $Al_2O_3$ +K(0.16%))	CoMoP+K(0.16%)	5
CoMoP/( $Al_2O_3$ +K(0.32%))	CoMoP+K(0.32%)	10

## 5.2 Evaluación catalítica a temperatura 260°C

En este apartado se presentan los datos de conversión de hidrodesulfuración (HDS) en el modelo de gasolina representados por el benzotiofeno y tiofeno. Esta conversión para ambos componentes, depende de la concentración de los catalizadores, ya sea por el método de co-impregnación o impregnación por pasos.

Posteriormente se presenta la conversión de hidrogenación (HYD) en función del tiempo, evaluada en el mismo modelo de gasolina y simbolizada por los componentes de ciclohexeno y 1-octeno.

Se obtuvieron los coeficientes de reacción para los compuestos mencionados; sin embargo, un estudio especial fue para el 1-octeno el cual sufre diversas isomerizaciones las cuales fueron analizadas en un estudio anterior y en el cual se apoyó, y por lo cual se hará un ajuste previo para obtener dichos coeficientes cinéticos.

Adicionalmente también se muestra el catalizador de  $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$  utilizado como referencia en la evaluación.

Se evaluó entonces, la relación que tiene la HDS y la HYD; es decir la selectividad, además del efecto de los aditivos de potasio y fósforo en el número de octano.

Como se mencionó anteriormente ambas actividades son evaluadas en conjunto, por lo que las condiciones de reacción para éstas son las siguientes:

Tabla 5 Condiciones de reacción

Reactor	Intermitente
Temperatura	260°C
Grado de agitación	2300 rpm
Tiempo total de reacción	7 horas
Toma de muestra	1 hora
Cantidad de muestra/vial	Aprox. 1 mL

### 5.2.1 Efecto del potasio y fósforo en la HDS: conversión del tiofeno y benzotiofeno

#### **Catalizadores con porcentaje en peso de 0.11wt% (sustitución de grupos OH al 3.5%)**

Para la cantidad de potasio y/o fósforo que se adicionó a los catalizadores CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se puede observar que existe una mayor conversión de tiofeno y benzotiofeno que para el catalizador no modificado. En el caso del tiofeno (fig.19a) el catalizador CoMoPK (0.11%) tendrá la menor conversión aproximadamente con un 50% en comparación con el catalizador no modificado. Para el caso del benzotiofeno (fig. 19b) se puede observar que en la mayoría de los catalizadores se llega a una conversión completa; sin embargo el catalizador no modificado llega en menor tiempo de conversión.

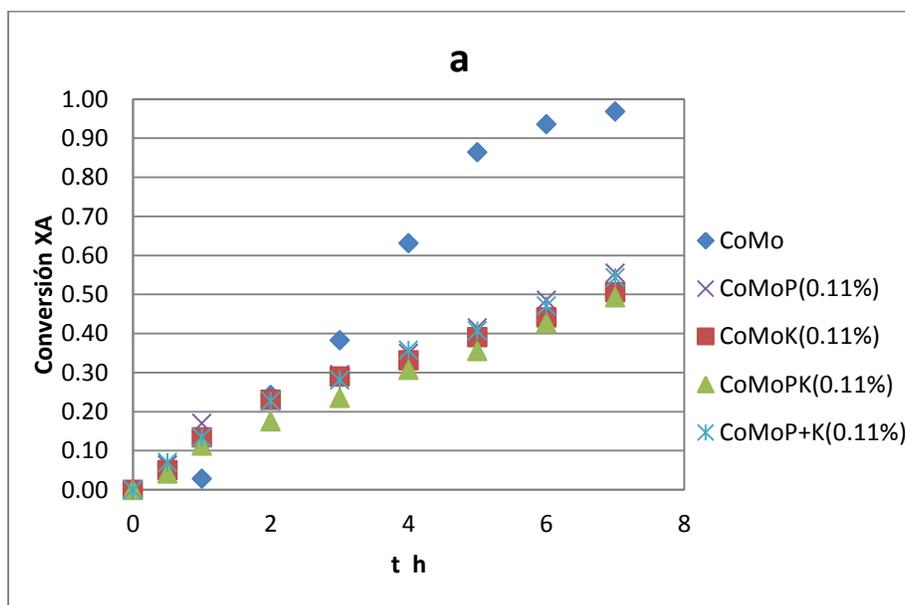


Figura 19 Conversión vs tiempo (h) para catalizadores modificados al 0.11% wt. de fósforo y/o potasio a) tiofeno.

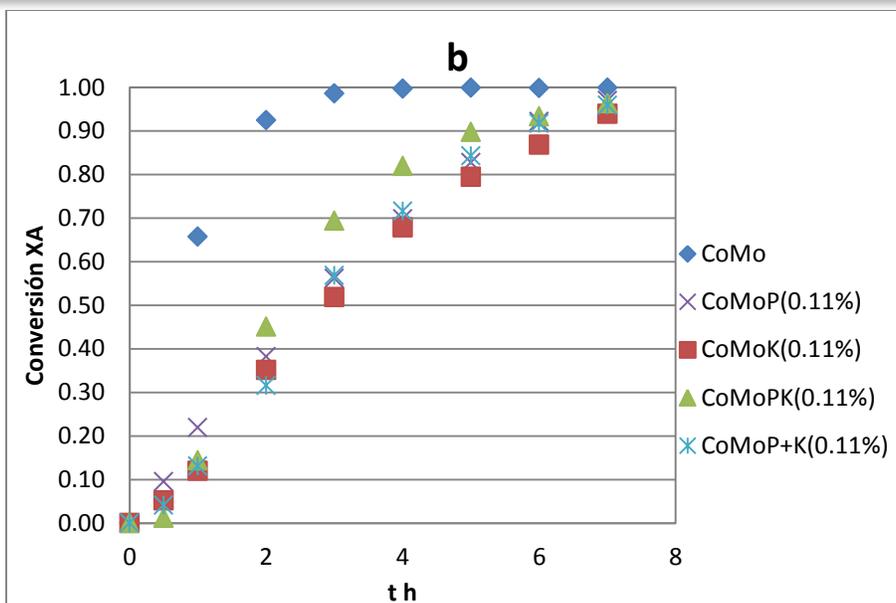


Figura 19 (continuación) Conversión vs tiempo (h) para catalizadores modificados al 0.11% wt. de fósforo y/o potasio b) benzotiofeno.

### **Catalizadores con porcentaje en peso de 0.16wt% (sustitución de grupos OH al 5%)**

En el caso del porcentaje de potasio y/o fósforo sustituido con un 0.16% wt.; es decir 5% OH's sustituidos para los catalizadores modificados en el tiofeno (fig.20a), se alcanzó una conversión de entre el 45-55%; sin embargo, es mucho menor a la del no modificado donde se alcanza un conversión casi completa. En el benzotiofeno (fig. 20b) para los diversos catalizadores la conversión se alcanzó entre el 97-100% a las 7 horas, alcanzando el catalizador no modificado una conversión completa casi desde las 3 horas.

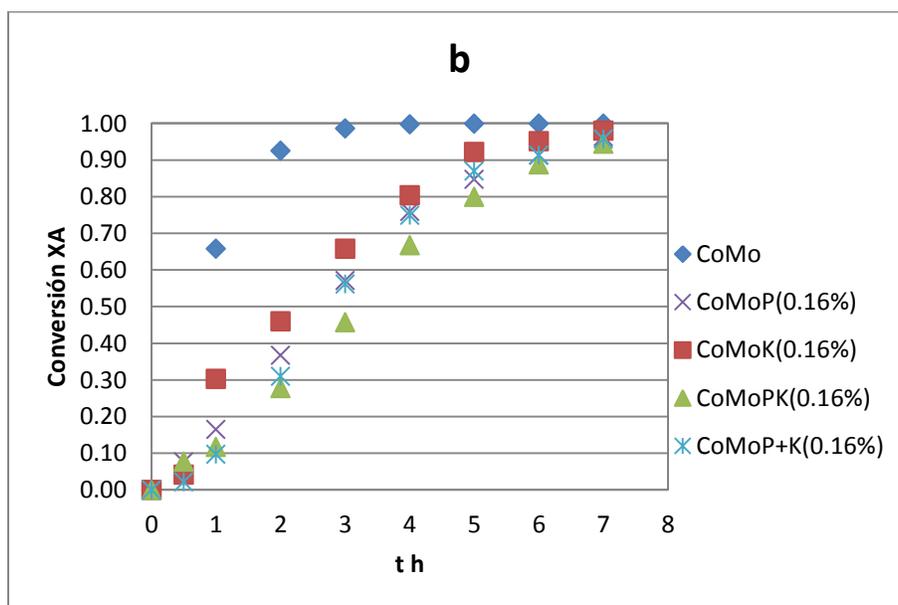
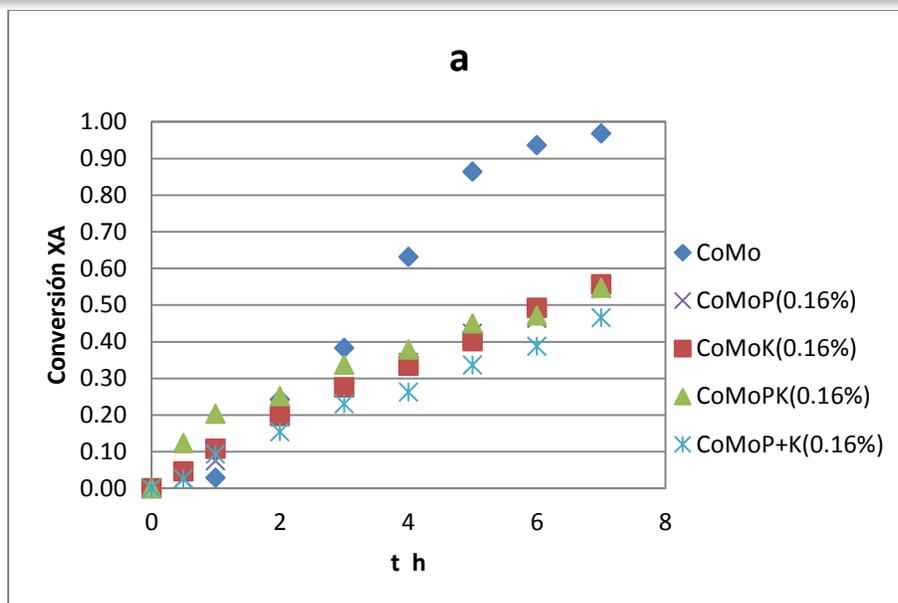


Figura 20 Conversión vs tiempo (h) para catalizadores modificados al 0.16% wt. de fósforo y/o potasio a) tiofeno b) benzotiofeno.

### Catalizadores con porcentaje en peso de 0.32wt% (sustitución de grupos OH 10%)

Como se puede observar, la tendencia para estas gráficas será la misma que en las anteriores, ya que el catalizador CoMo; es decir el no modificado, en el caso del tiofeno (fig. 21a) alcanza una conversión del 97%, seguido del CoMoP(0.32%) con 56% y los demás catalizadores de potasio y fósforo o potasio únicamente con una conversión aproximada del 42%. La disminución de la actividad con la adición de K, esta ampliamente reportada en la literatura (ver capítulo antecedentes).

Para el benzotiofeno (fig. 21b) igual que en los demás catalizadores (con sustitución 0.11%wt. y 16%wt. de potasio y/o fósforo) el catalizador no modificado alcanzó casi una conversión total desde el tiempo de 3 horas; sin embargo, aquí el catalizador CoMoP(0.32%wt.) logra máximo una conversión del 94% seguido de CoMoP+K(0.32%wt.) (91%)>CoMoPK(0.32%wt.) (88%)>CoMoK(0.32%wt.) (81%), esto probablemente la formación de enlaces Al-O-P que pueden mejorar la dispersión del Mo y Co y favorecer la fase CoMoSII.

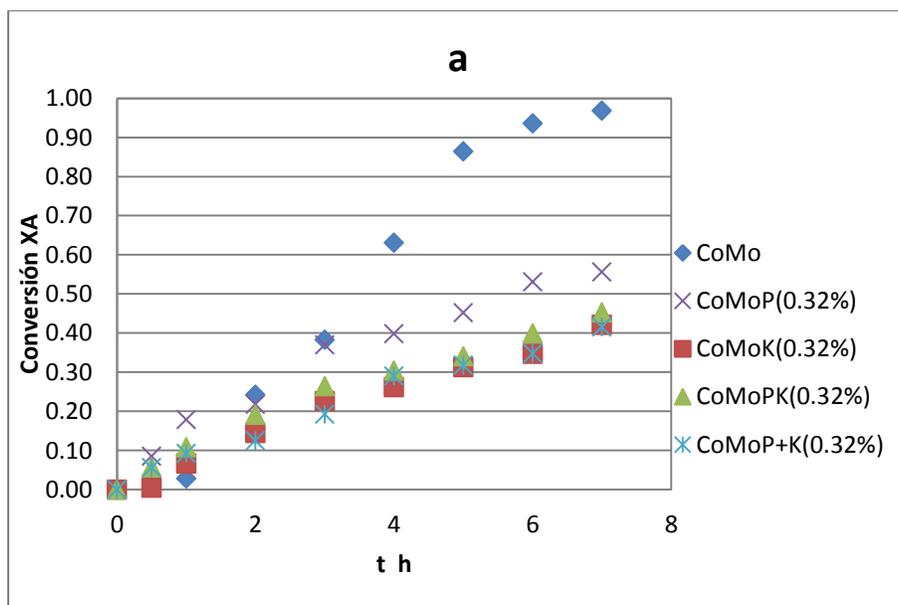


Figura 21 Conversión vs tiempo (h) para catalizadores modificados al 0.32% wt. de fósforo y/o potasio a) tiofeno.

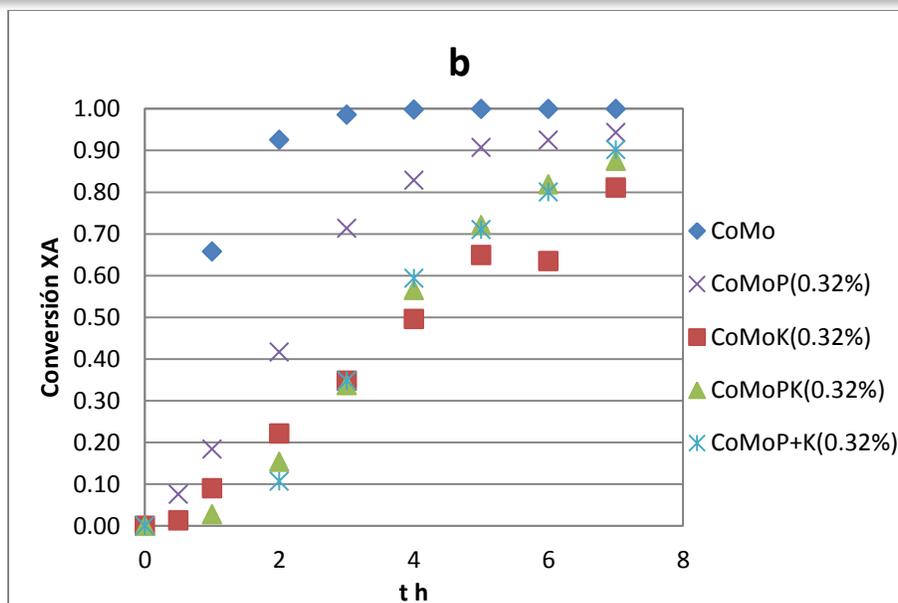


Figura 21 (continuación) Conversión vs tiempo (h) para catalizadores modificados al 0.32% wt. de fósforo y/o potasio b) benzotiofeno.

### Ajuste de datos cinéticos

Los esquemas de reacción de los reactivos de tiofeno, ciclohexeno y benzotiofeno, se grafican  $\ln(Ca/Cao)$  vs  $t$  (h) donde la pendiente  $k$  será el valor del coeficiente cinético. De acuerdo a la literatura, para tiofeno se esperaba un orden de reacción uno; los resultados confirmaron esto. En el Anexo D se muestran las reacciones llevadas a cabo para los compuestos propuestos y el procedimiento para la obtención de sus coeficientes cinéticos.

Para todas las reacciones se pudo observar que el benzotiofeno tiene una mayor conversión que el tiofeno. Esto indica que los coeficientes cinéticos son mayores ya que se considera que el anillo de BT que contiene el grupo de azufre reacciona más rápido que el anillo aromático del tiofeno (Pantoja 2010).

Para el caso de los catalizadores con un porcentaje de 0.32% wt. de fósforo y/o potasio (10% OH's sustituidos) los coeficientes cinéticos disminuyen para el tiofeno y benzotiofeno, lo que muestra que un exceso de estos dos aditivos no es favorable para la hidrodesulfuración.

En la tabla 6 y 7 se muestran los coeficientes del tiofeno y benzotiofeno respectivamente (ver Anexo D).

Tabla 6 Coeficientes cinéticos y conversión final de los catalizadores @260°C del tiofeno

Catalizador	k tiofeno (L/h*g <sub>cat</sub> )	% Conversión t=7h
CoMo	0.284	97
CoMoP(0.11%)	0.073	55
CoMoP(0.16%)	0.076	55
CoMoP(0.32%)	0.078	56
CoMoK(0.11%)	0.065	51
CoMoK(0.16%)	0.077	56
CoMoK(0.32%)	0.053	42
CoMoPK(0.11%)	0.064	49
CoMoPK(0.16%)	0.070	55
CoMoPK(0.32%)	0.057	45
CoMoP+K(0.11%)	0.071	54
CoMoP+K(0.16%)	0.058	46
CoMoP+K(0.32%)	0.051	42

Tabla 7 Coeficientes cinéticos y conversión final de los catalizadores @260°C del benzotiofeno

Catalizador	k benzotiofeno (L/h*g <sub>cat</sub> )	% Conversión t=7 h
CoMo	0.595	100
CoMoP(0.11%)	0.319	97
CoMoP(0.16%)	0.312	96
CoMoP(0.32%)	0.304	94
CoMoK(0.11%)	0.265	94
CoMoK(0.16%)	0.381	98
CoMoK(0.32%)	0.163	81
CoMoPK(0.11%)	0.338	96
CoMoPK(0.16%)	0.276	94
CoMoPK(0.32%)	0.213	88
CoMoP+K(0.11%)	0.310	96
CoMoP+K(0.16%)	0.314	96
CoMoP+K(0.32%)	0.227	90

## 5.2.2 Efecto del potasio y fósforo en la HYD: conversión del ciclohexeno y 1-octeno

### **Catalizadores con porcentaje en peso de 0.11wt% (sustitución de 3.5% grupos OH)**

Para la conversión del ciclohexeno (fig. 22a) la conversión fue mayor en el orden siguiente: CoMo>CoMo+K>CoMoP+K>CoMoP>CoMoPK, lo que indica que la hidrogenación e isomerizaciones pueden inhibirse por la adición previa del potasio y que puede bloquear los sitios ácidos de Brönsted, donde se lleva a cabo la reacción de hidrogenación.

Respecto a la conversión para el 1-octeno (fig. 22b) en los catalizadores modificados con fósforo y potasio al 0.11%wt. fue similar en las 7 horas de reacción, llegando a una conversión máxima de 95%, a excepción del catalizador CoMo, donde la conversión fue mayor. El fósforo pudo influenciar en la dispersión del molibdeno para la formación de la fase activa CoMoSII para mayor HDS.

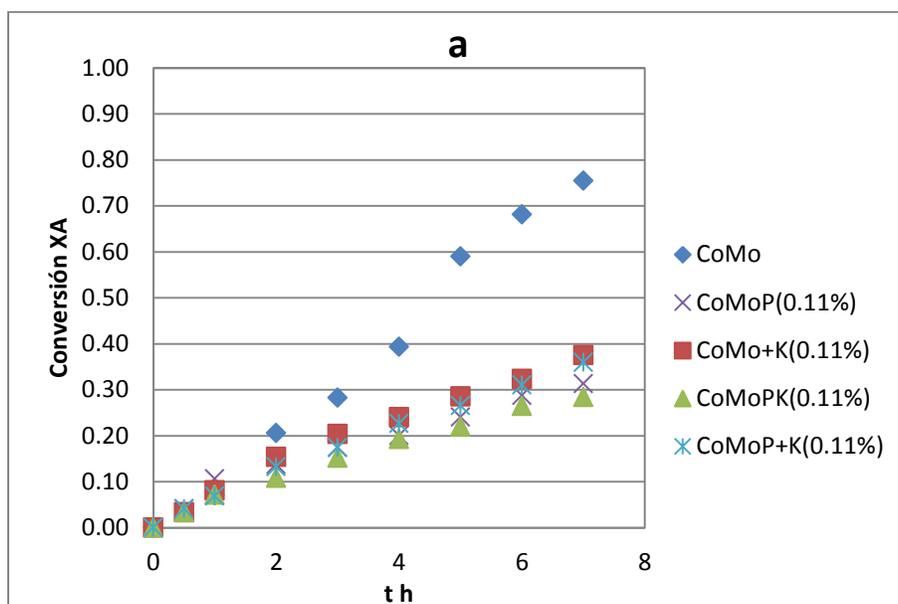


Figura 22 Conversión vs tiempo (h) para catalizadores modificados al 0.11% wt. de fósforo y/o potasio a) ciclohexeno.

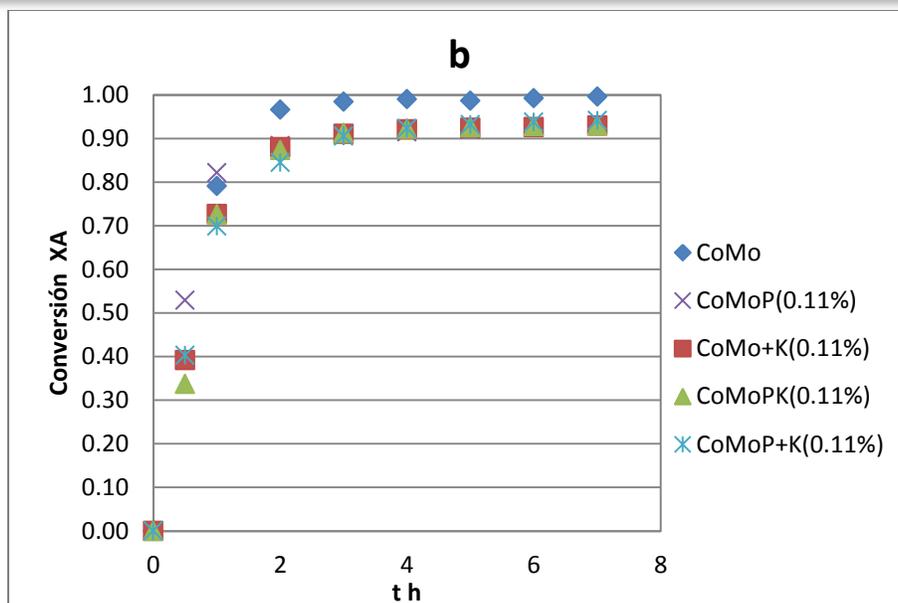


Figura 22 (continuación) Conversión vs tiempo (h) para catalizadores modificados al 0.11% wt. de fósforo y/o potasio b) 1-octeno.

### **Catalizadores con porcentaje en peso de 0.16wt% (sustitución de 5% grupos OH)**

En este caso los catalizadores modificados con un 0.16%wt. de fósforo y potasio la conversión del ciclohexeno (fig. 23a) también fue menor al agregar únicamente el potasio; pero con la adición simultánea de potasio y fósforo (método de co-impregnación) y la adición únicamente de fósforo tuvieron la misma conversión, como se muestra en el siguiente orden:  $\text{CoMo} > \text{CoMo} + \text{K} > \text{CoMoPK} > \text{CoMoP} + \text{K} = \text{CoMoP}$  (conversión del 23%), lo que puede deberse al efecto de neutralización del metal alcalino de potasio en las especies ácidas de sulfuros de molibdeno que disminuye considerablemente la acidez de dichos sitios, lo cual provoca que la actividad de HYD sea menor en los catalizadores  $\text{CoMoP} + \text{K}$  y que en los  $\text{CoMoP}$ , sean formados más sitios de borde (EDGE) donde se favorece la HDS (Yu Fan 2007).

La conversión del 1-octeno (fig. 23b) fue igualmente completa para todos los catalizadores, por lo que esto puede deberse a la hidrogenación a n-octano e isomerización de este compuesto a 2-octeno, 3-octeno, 4-octeno, como se verá más a fondo en el siguiente apartado del 1-octeno.

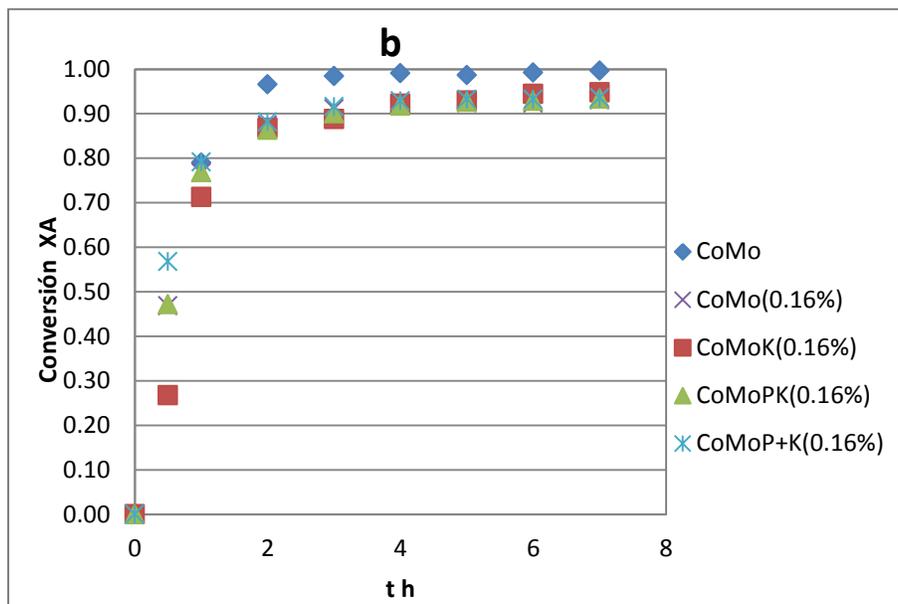
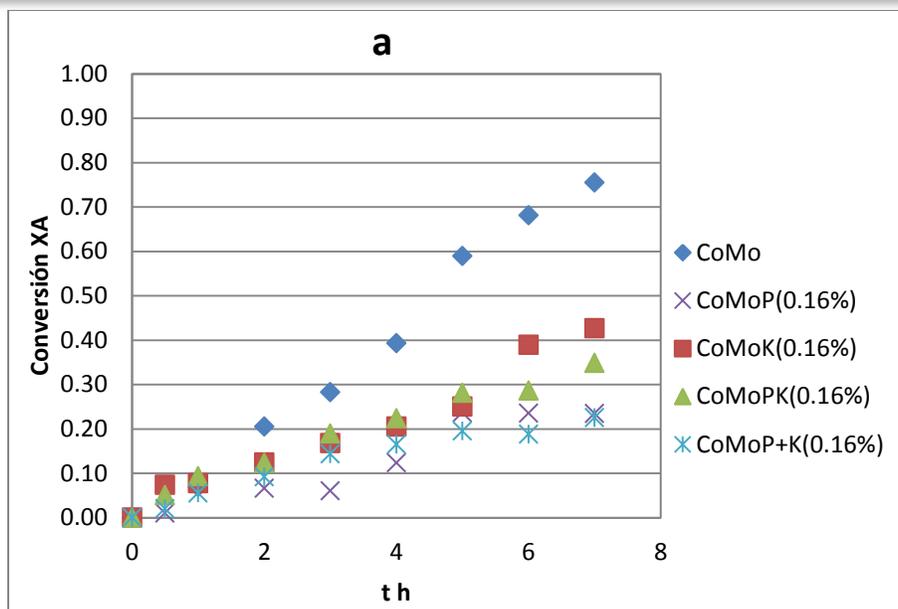


Figura 23 Conversión vs tiempo (h) para catalizadores modificados al 0.16% wt. de fósforo y/o potasio a) ciclohexeno b) 1-octeno.

### Catalizadores con porcentaje en peso de 0.32wt% (sustitución de 10% grupos OH)

Se observa para el ciclohexeno (fig. 24a) una conversión de este compuesto en el siguiente orden: CoMo>CoMoP=CoMoP+K>CoMoPK>CoMoK (conversión del 11%); se observa que existe ahora una menor conversión del ciclohexeno con un exceso de potasio el cual inhibe más los sitios ácidos del soporte y provoca menor hidrogenación. Con la adición del fósforo y potasio simultáneamente (método de co-impregnación) con 29% de conversión es menor en comparación con el preparado por el método de impregnación por pasos; esto puede ser debido a que el P y K compiten por los sitios de las orillas para la HDS e HYD y los sitios borde para la HDS, además debido a la mejora de la dispersión de los iones de cobalto por la adición de fósforo, estos iones bloquean los sitios coordinadamente insaturados (sitios CUS de Mo) en los bordes del MoS<sub>2</sub>, para formar la fase activa CoMoS II.

Sobre la conversión del 1-octeno (fig. 24b), se puede observar que el CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tuvo la mayor conversión; sin embargo, con los catalizadores modificados con fósforo y/o potasio hubo un efecto menor, ya sea por el efecto inhibitor del potasio que convierte el 1-octeno a olefinas internas y no a octano, que no es favorecedor.

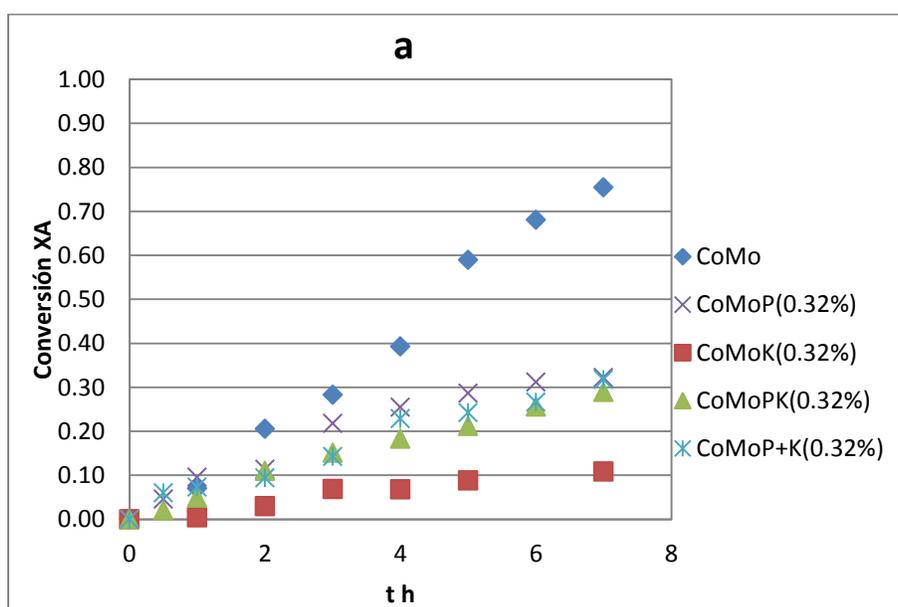


Figura 24 Conversión vs tiempo (h) para catalizadores modificados al 0.32% wt. de fósforo y/o potasio a) ciclohexeno.

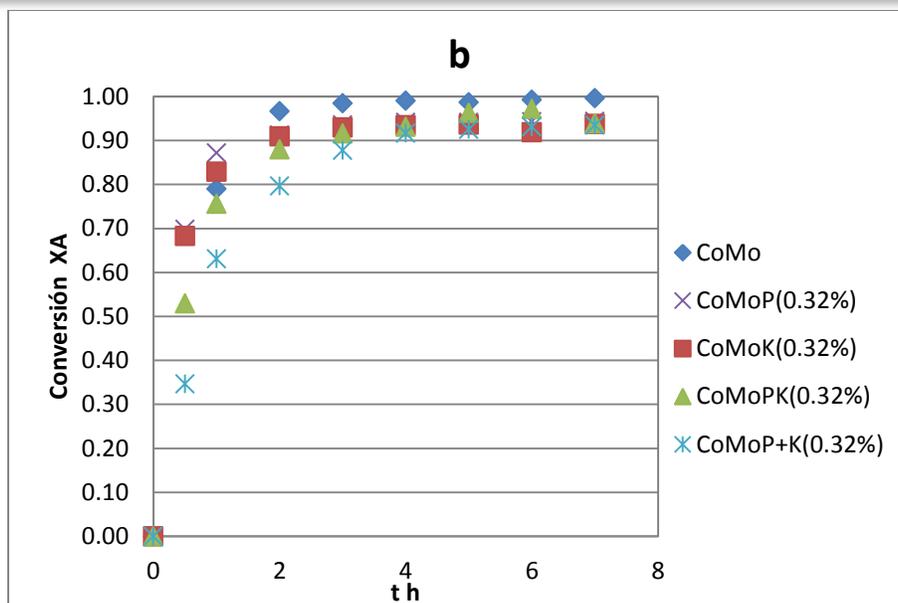


Figura 24 (continuación) Conversión vs tiempo (h) para catalizadores modificados al 0.32% wt. de fósforo y/o potasio b) 1-octeno.

## Ajuste de datos cinéticos

### Ciclohexeno

Como se ha observado, la adición en mayor cantidad de potasio (0.32%wt.) en el catalizador CoMoK disminuyó la hidrogenación del ciclohexeno en comparación con el catalizador no modificado CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Con la adición de fósforo en una concentración únicamente del 0.16%wt. (CoMoP), la HYD (conversión 23%) también fue disminuida.

El catalizador CoMoP+K con una cantidad de P y K al 0.32%wt. igualmente mostró una conversión del 23% lo cual puede entonces deberse a la sinergia de estos dos aditivos para inhibir los sitios ácidos de Lewis (por el potasio) y conducir a un incremento de la basicidad del sitio para disminuir la HYD y que el fósforo aumente la dispersión de cobalto y molibdeno para aumentar la HDS de acuerdo a la literatura (Yu Fan 2007).

Los coeficientes cinéticos obtenidos bajo un pseudo primer orden (ver anexo D) de los catalizadores modificados con fósforo y potasio y por lo tanto la conversión fueron variando, sin seguir algún orden, ya que depende esto del método de impregnación y la concentración de estos aditivos.

Tabla 8 Coeficientes cinéticos y conversión final de los catalizadores @260°C del ciclohexeno

Catalizador	k ciclohexeno (L/h*g <sub>cat</sub> )	%Conversión t=7 h
CoMo	0.114	75
CoMoP(0.11%)	0.035	31
CoMoP(0.16%)	0.031	23
CoMoP(0.32%)	0.039	32
CoMo+K(0.11%)	0.045	38
CoMo+K(0.16%)	0.050	43
CoMo+K(0.32%)	0.013	11
CoMoPK(0.11%)	0.032	28
CoMoPK(0.16%)	0.040	35
CoMoPK(0.32%)	0.033	29
CoMoP+K(0.11%)	0.042	36
CoMoP+K(0.16%)	0.026	23
CoMoP+K(0.32%)	0.036	32

### 1-octeno

De acuerdo a Pantoja (Pantoja 2010), el 1-octeno que representa a las olefinas se sugirió el siguiente esquema de reacción y se obtuvieron los siguiente coeficientes de reacción mediante un ajuste de datos (ver Anexo D) de sus isómeros 2-octeno, 3-octeno, 4-octeno y n-octano (ver figura 25), los cuales tienen unidades de L/h\*g<sub>cat</sub>, adicionalmente se muestra la conversión de los diversos catalizadores.

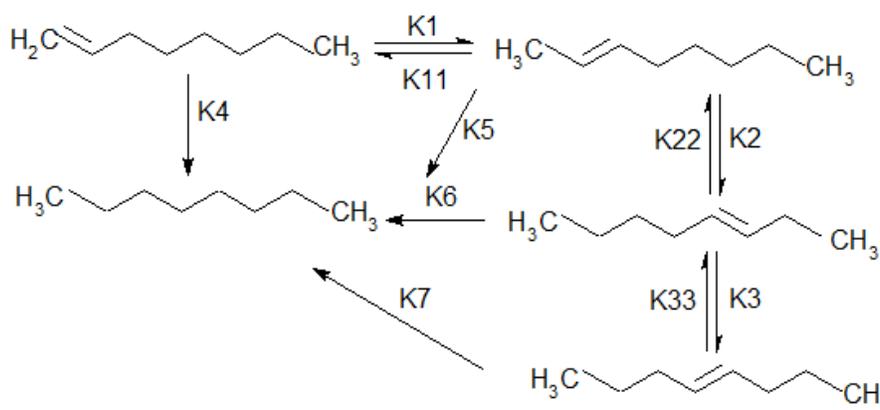


Figura 25. Esquema de reacción del 1-octeno para obtener los coeficientes cinéticos.

En la tabla 9 se puede observar que la formación de los isómeros 3-octeno y 4-octeno se formaron en mayor proporción ( $k_2$  y  $k_3$ ) y con el fósforo y el potasio impregnados por pasos, se favorecen más estas isomerizaciones debido a la neutralización de los sitios ácidos por la previa impregnación del metal alcalino.

Es de observarse que la hidrogenación del 1-octeno, es decir la olefina con enlace terminal, en los catalizadores CoMoP(0.11%wt.), CoMoPK(0.11%wt.) y CoMoP+K(0.11%wt.) presentan menor coeficiente de rapidez de reacción ( $k_4$ ) que el catalizador sin modificar CoMo ( $0.2 \text{ L/h} \cdot \text{g}_{\text{cat}}$ ) por lo que se puede observar que en este caso, la presencia del fósforo y del potasio ayuda a inhibir la hidrogenación independientemente del método de preparación. Este efecto también se observa en los coeficientes  $k_5$ ,  $k_6$  y  $k_7$ , correspondientes a la hidrogenación de las olefinas internas, que son termodinámicamente más estables que las terminales y en menor cantidad la conversión del 1-octeno.

Tabla 9 Coeficientes cinéticos de los catalizadores @260°C del 1-octeno

Catalizador	$k_1$	$k_{11}$	$k_2$	$k_{22}$	$k_3$	$k_{33}$	$k_4$	$k_5$	$k_6$	$k_7$	Error*
CoMo	0.7	0.2	1.6	1.2	1.6	2.8	0.2	0.0	0.3	0.0	0.057
CoMoP(0.11%)	0.3	0.12	1.74	1.48	1.75	2.62	0.14	0.07	0.00	0.00	0.086
CoMoP(0.16%)	0.97	0.21	0.89	0.88	0.41	0.88	0.17	0.10	0.00	0.00	0.068
CoMoP(0.32%)	1.49	0.44	1.39	1.30	0.89	1.78	0.33	0.01	0.06	0.00	0.049
CoMo+K(0.11%)	0.88	0.16	1.01	0.84	0.62	1.30	0.19	0.00	0.11	0.00	0.122
CoMo+K(0.16%)	0.62	0.12	0.65	0.60	0.25	0.51	0.17	0.03	0.00	0.00	0.101
CoMo+K(0.32%)	1.46	0.75	1.53	1.52	1.95	3.44	0.27	0.00	0.00	0.00	1.080
CoMoPK(0.11%)	0.66	0.14	0.62	0.55	0.30	0.57	0.14	0.00	0.08	0.05	0.037
CoMoPK(0.16%)	0.84	0.11	0.51	0.38	0.46	0.81	0.19	0.00	0.00	0.30	0.105
CoMoPK(0.32%)	0.91	0.21	0.69	0.64	0.40	0.79	0.15	0.00	0.06	0.00	0.061
CoMoP+K(0.11%)	0.69	0.18	0.80	0.74	0.39	0.78	0.14	0.00	0.11	0.00	0.033
CoMoP+K(0.16%)	1.06	0.34	0.86	0.80	0.52	1.06	0.19	0.00	0.07	0.00	0.105
CoMoP+K(0.32%)	0.60	0.14	0.48	0.41	0.30	0.61	0.10	0.00	0.10	0.00	0.036

\*Error cuadrático que corresponde a la suma de los cuadrados, dado por el programa *Scientist*.

Tabla 10 Conversión final de los catalizadores @260°C del 1-octeno

Catalizador	Conversión 1-octeno
CoMo	100
CoMoP(0.11%)	94
CoMoP(0.16%)	93
CoMoP(0.32%)	93
CoMoK(0.11%)	93
CoMoK(0.16%)	95
CoMoK(0.32%)	94
CoMoPK(0.11%)	93
CoMoPK(0.16%)	93
CoMoPK(0.32%)	94
CoMoP+K(0.11%)	94
CoMoP+K(0.16%)	94
CoMoP+K(0.32%)	93

### 5.2.3 Efecto del potasio y fósforo en el número de octano a temperatura 260°C en función de la cantidad de azufre

El efecto del fósforo y/o potasio tuvieron una influencia en los catalizadores modificados, lo cual se puede observar en la pérdida del número de octano debido a la HYD de olefinas, sin embargo, entre menos conversión de la olefinas insaturadas, puede mejorarse el RON (ver figura 26).

El número de RON obtenido a partir de la fracción volumétrica, así como las ppm de azufre se pueden ver en el Anexo E. Este RON se obtuvo bajo ciertas normas de la mezcla modelo de gasolina donde la mayor parte de la mezcla está conformada por heptano, por lo que es de tomar en cuenta, ya que tiene un número de octano reportado en la literatura de cero y esto afecta el RON total.

Se puede observar que el catalizador  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , alcanzó la menor cantidad de azufre a las 7 horas; desafortunadamente el número RON también decayó en una proporción demasiado alta. Por lo que la selectividad no se vio favorecida en este catalizador. Para los catalizadores  $\text{CoMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CoMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{K}$ , el RON es muy parecido y se mantuvo entre 1.10-1.15 con una cantidad de 0.11%wt. y 0.16%wt.; pero una mayor cantidad de estos aditivos, lo disminuye. La cantidad de azufre se mantiene en 150 y 200 ppm de S, por lo que se observa un diminuto cambio agregando el potasio previamente en el soporte.

Los catalizadores modificados con potasio ( $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3+\text{K}$ ) únicamente se observó un máximo de RON de 1.40 en el  $t=3$  h con 0.11%wt. lo cual puede indicar mayor formación de isómeros que a n-octano, pero con concentraciones mayores de este compuesto éste disminuyó y respecto a la cantidad de azufre se mantuvo alta. En los catalizadores  $\text{CoMoPK}/\text{Al}_2\text{O}_3$  con 0.16% wt. a las 7 horas se obtuvieron 133 ppm de azufre y un RON de 1.19.

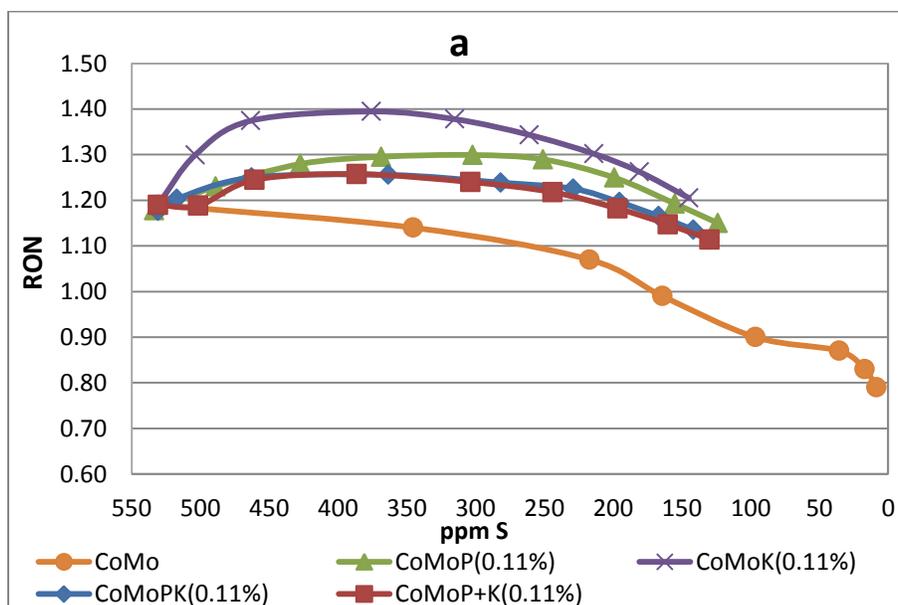


Figura 26 RON vs ppm S para diversos contenidos de fósforo y/o potasio a) 0.11%wt.

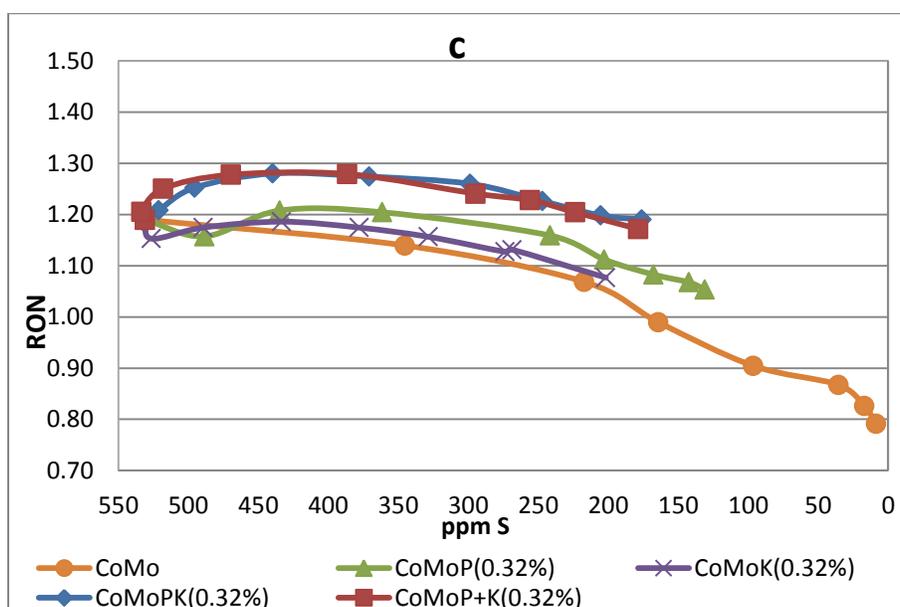
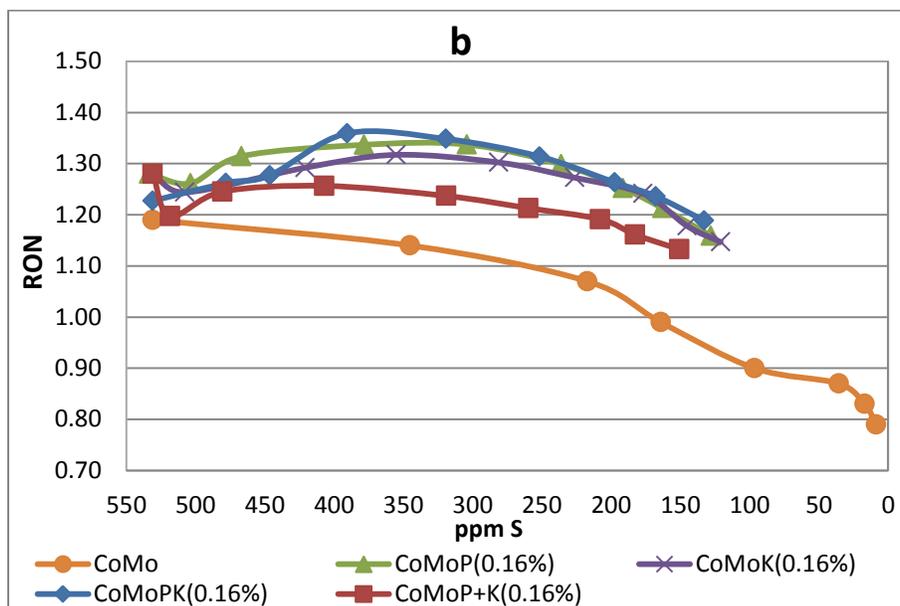


Figura 26 (continuación) RON vs ppm S para diversos contenidos de fósforo y/o potasio b) 0.16%wt. y c) 0.32% wt.

### 5.3 Elección de los mejores catalizadores en función del número de octano y selectividad.

Estos catalizadores se eligieron con la condición de cumplir con: la selectividad (Ver Anexo F), RON más alto y ppm de azufre que fueran menores de acuerdo a la concentración de fósforo y/o potasio adicionado a los catalizadores CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los resultados se muestran en la tabla 11, donde se encuentran sombreados los 3 mejores catalizadores seleccionados para probarlos a condiciones de reacción de temperatura 280°C con la mezcla modelo de la gasolina.

Para los catalizadores CoMoP(x%) se puede observar que existe mayor selectividad con 0.16%wt sustituido de fósforo además de número de RON mayor de fósforo sustituido; sin embargo, la cantidad de azufre se obtiene una menor HDS, ya que las ppm de azufre aumentan.

Para los catalizadores CoMo+K(x%) se puede observar que la selectividad permanece casi constante en las dos primeras concentraciones de potasio (S HYD/HDS=1.12). El número de RON, así como las partes por millón de los catalizadores CoMo+K (con 0.11%wt. y 0.32%wt. sustituido) son mayores respecto a los catalizadores CoMoP (con 0.11%wt. y 0.32%wt. sustituido).

Los catalizadores CoMoPK(x%); tienen una selectividad de entre 1.08 y 1.20 que aumenta al tener menor cantidad de potasio y fósforo, el RON permanece en 1.19 para los catalizadores de 0.16-0.32% wt lo que indica que la adición de fósforo y potasio ya no tendría un efecto adicional en la hidrogenación; sin embargo, hay un cambio en la adición de estos compuestos en la HDS, ya que se obtiene menor ppm de S con una cantidad media de K y P (0.16wt%).

Finalmente para los catalizadores CoMoP+K(x%); el catalizador con 0.16%wt tiene la mayor selectividad. En cambio el que presenta una selectividad menor es aquel modificado con mayor cantidad de potasio y fósforo (0.32% wt.) y además más ppm de azufre; el catalizador modificado con 0.11% wt. tiene el RON más bajo en comparación con los otros catalizadores de esta categoría; sin embargo es el que alcanza menores ppm de azufre.

Tabla 11 Especificaciones de Selectividad (HYD/HDS), RON y ppm S de los  
@temperatura de 260 °C

Catalizador 260 °C	@t=7 h			
Co-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CoMo	Selectividad	1.12		
	RON	0.79		
	S, ppm	9		
	@t=7 h	0.11%wt.	0.16%wt.	0.32%wt.
CoMoP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CoMoP(x%)	Selectividad	1.23	1.29	1.18
	RON	1.15	1.16	1.05
	S, ppm	124	128	131
CoMoK/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CoMo+K(x%)	Selectividad	1.11	1.12	1.18
	RON	1.21	1.15	1.08
	S, ppm	145	121	202
CoMoPK/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CoMoPK(x%)	Selectividad	1.20	1.16	1.08
	RON	1.14	1.19	1.19
	S, ppm	142	133	176
CoMoP-K/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CoMoP+K(x%)	Selectividad	1.15	1.23	1.05
	RON	1.11	1.13	1.17
	S, ppm	130	151	179

Con esta información, entonces podemos generalizar que:

- Con una cantidad de potasio y/o fósforo sustituido demasiado alta, la selectividad no será la óptima, sin importar el método de impregnación. Por lo que tampoco se obtendría un RON adecuado, todo ello debido a una mayor actividad de hidrogenación.
- Para los mismos catalizadores, también se observa un alto contenido de azufre (180 ppm). Puede ser que la presencia de un ligero exceso de P favorezca la hidrogenación.
- Una selectividad alta se puede observar en los catalizados CoMoP(0.11%wt.) y CoMoP(0.16%wt.) HYD/HDS= 1.23 y 1.29 respectivamente aunque para el de 16% wt. con mayor selectividad se observa que existe una menor HYD con RON=1.16 alto.
- Respecto a los catalizadores que contienen potasio y fósforo, ya sea por el método de co-impregnación o impregnación por pasos, la selectividad se mantienen entre 1.16 y 1.23. El catalizador CoMoPK(16%wt.) tiene el número de RON más alto con 1.19 y 133 ppm de S, lo que es aceptable comparado con el catalizador CoMoP+K(0.16%) con 151 ppm S.

- Los catalizadores de CoMo modificados únicamente con potasio, fueron los de menor selectividad; sin embargo, el catalizador sustituido con 0.16% wt. obtuvo la menor cantidad de azufre remanente.

De acuerdo a un análisis de selección de los mejores catalizadores para llevar a cabo una reacción a una temperatura mayor con el propósito de disminuir la cantidad de azufre se eligió un rango con las condiciones de selectividad, número de octano y cantidad de azufre a cumplir. A continuación se muestran dichos rangos:

Tabla 12 Especificaciones de cumplimiento de condiciones de la gasolina a partir de los catalizadores @260°C, 500 psi

Selectividad	1.16-1.30
RON	1.13-1.21
ppm S	100-135

Los catalizadores que mayoritariamente cumplieron con estas características fueron CoMoP(0.16%) y CoMoPK(0.16%) y el tercer catalizador que a pesar de cumplir únicamente con dos características; de selectividad y RON fue CoMoP+K(0.16%), el cual también fue evaluado a 280°C, para comparar el método de impregnación, sin tener una variable más que sería la concentración de potasio y fósforo. El catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, fue evaluado también con el fin de tener una referencia al agregar potasio y/o fósforo.

#### 5.4 Evaluación catalítica a temperatura 280°C

Para los catalizadores elegidos previamente se realizó una evaluación catalítica con una mezcla modelo de gasolina (tiofeno, benzotiofeno, ciclohexeno y 1-octeno en heptano) a una temperatura de 280°C, para observar como influenciaba esta variable en las actividades HDS y HYD, de lo cual se espera una mejoría en la primera y que no haya aumento en la segunda. Se presentan además los coeficientes cinéticos de los compuestos ya mencionados.

Se discute primero la hidrodeshidrosulfuración, seguido de la hidrogenación. Los catalizadores a evaluar son:

- CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- CoMoP (0.16%wt)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- CoMoPK(0.16%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- CoMoP+K(0.16%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 5.4.1 Efecto del potasio y fósforo en la HDS: conversión del tiofeno y benzotiofeno

Para todos los catalizadores la hidrodesulfuración tanto del tiofeno como del benzotiofeno fue casi completa.

En el caso del tiofeno la conversión fue ligeramente menor para el catalizador no modificado CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con una conversión del 93% y la mayor conversión fue para los catalizadores CoMoP (0.16% wt.) y CoMoPK (0.16% wt.) con una del 98%; es decir el de impregnación simultánea. Esto puede ser que el fósforo mejora la formación polimolibdatos octaédricos coordinados como se puede observar más adelante en el aumento de la energía de borde en los catalizadores modificados con fósforo.

Así mismo el catalizador CoMoP+K (0.16% wt.) tuvo una conversión de HDS ligeramente menor en comparación con los demás catalizadores modificados, ya que la impregnación directa del potasio en la alúmina, podría llevar a la formación de especies monoméricas causando la disminución en la actividad HDS del catalizador.

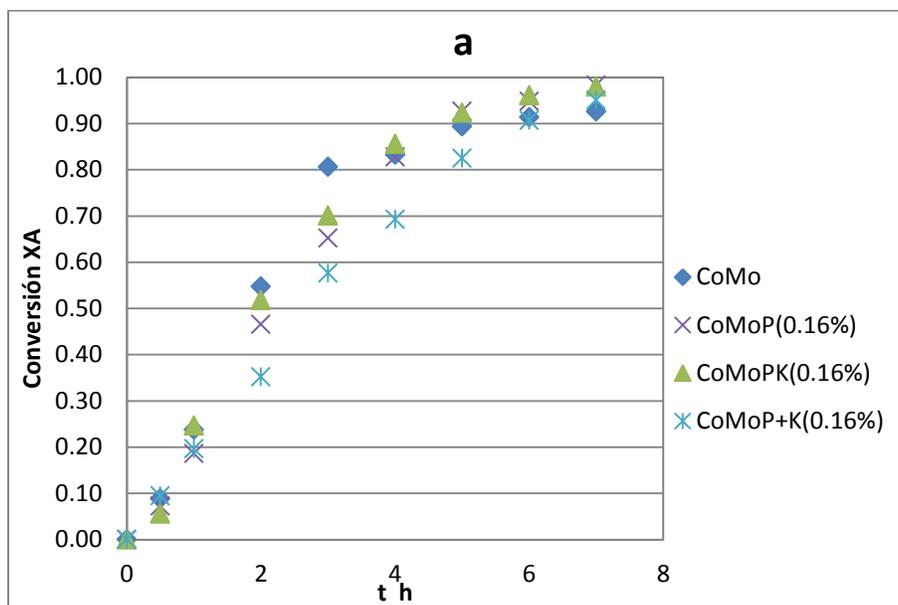


Figura 27 Conversión vs tiempo (h) para catalizadores modificados al 0.16% wt. de fósforo y/o potasio a) tiofeno

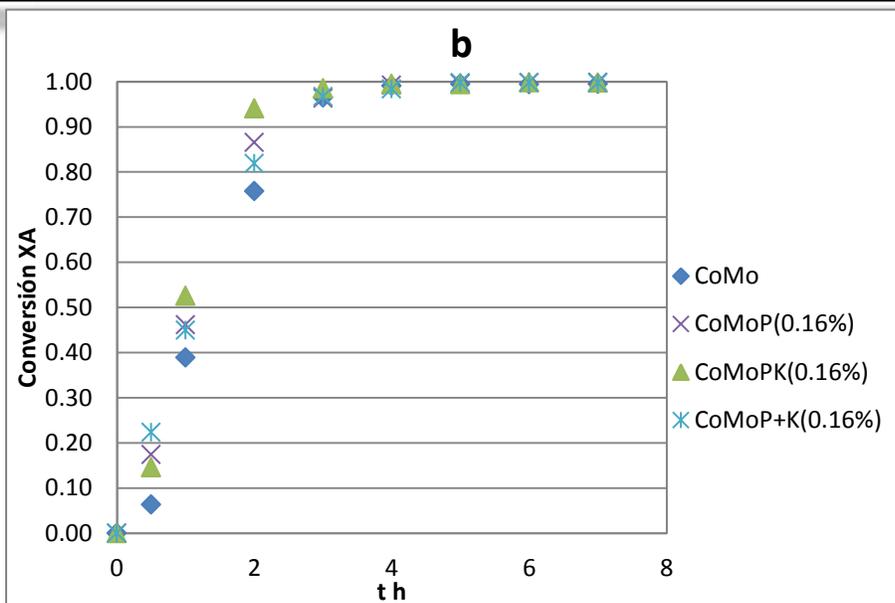


Figura 27 (continuación) Conversión vs tiempo (h) para catalizadores modificados al 0.16% wt. de fósforo y/o potasio b) benzotiofeno.

### Obtención de los coeficientes cinéticos

A continuación en las tablas 13 y 14 se muestran los valores de los coeficientes cinéticos obtenidos de los componentes utilizados en el modelo de la gasolina. Para el tiofeno y benzotiofeno, de acuerdo a un estudio previo (Pantoja 2010), se tiene un ajuste de pseudo primer orden (ver anexo D).

Se muestra que la conversión del benzotiofeno llega a una conversión más rápida y completa en comparación con el tiofeno, ya que este último puede formar más grupos alquilo y disminuir la HDS.

Tabla 13 Coeficientes cinéticos y conversión final de los catalizadores @280°C del tiofeno

Catalizador	k tiofeno (mol*cm <sup>3</sup> /h gcat)	%Conversión t=7h
CoMo	0.281	93
CoMoP(0.16%)	0.396	98
CoMoPK(0.16%)	0.390	98
CoMoP+K(0.16%)	0.286	95

Tabla 14 Coeficientes y conversión final de los catalizadores @280°C cinéticos del benzotiofeno

Catalizador	k benzotiofeno (mol*cm <sup>3</sup> /h gcat)	% Conversión t=7h
CoMo	0.623	100
CoMoP(0.16%)	0.702	100
CoMoPK(0.16%)	0.659	100
CoMoP+K(0.16%)	0.832	100

## 5.4.2 Efecto del potasio y fósforo en la HYD: conversión del ciclohexeno y 1-octeno

### Ciclohexeno

Respecto al cambio de temperatura, se tiene en la figura 28a, que la conversión de HYD aumenta. El aumento de actividad también se refleja en la conversión del 1-octeno (fig. 28b). A 280°C, se observa que la conversión ya es prácticamente completa para todos los catalizadores evaluados, lo cual se refleja, a su vez, en una selectividad menor, ver tabla 15.

Tabla 15 Coeficientes cinéticos y conversión final de los catalizadores @280°C del ciclohexeno

Catalizador	k ciclohexeno (mol*cm <sup>3</sup> /h g <sub>cat</sub> )	% Conversión t=7h
CoMo	0.097	72
CoMoP(0.16%)	0.155	80
CoMoPK(0.16%)	0.161	80
CoMoP+K(0.16%)	0.143	80

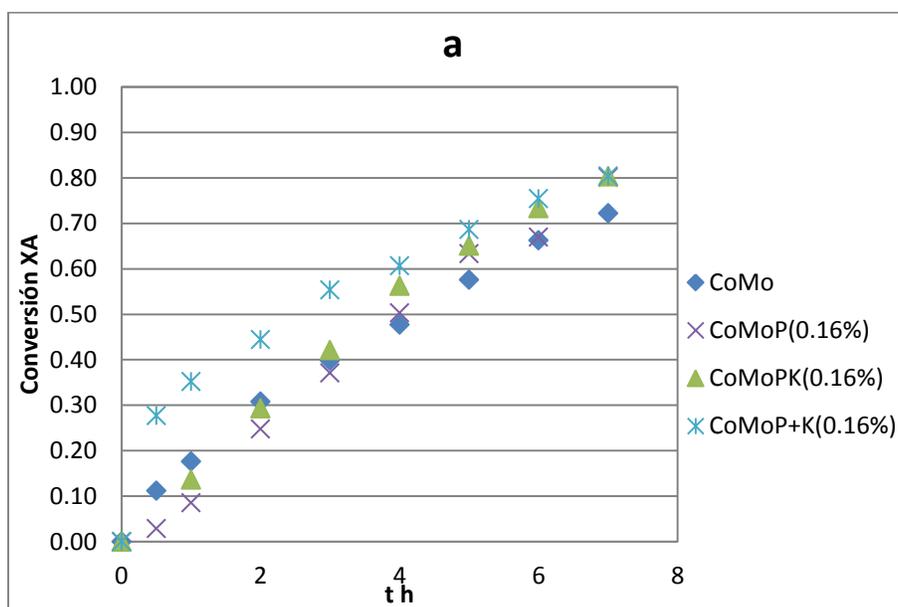


Figura 28 Conversión vs tiempo (h) para catalizadores modificados al 0.16% wt. de fósforo y/o potasio a) ciclohexeno.

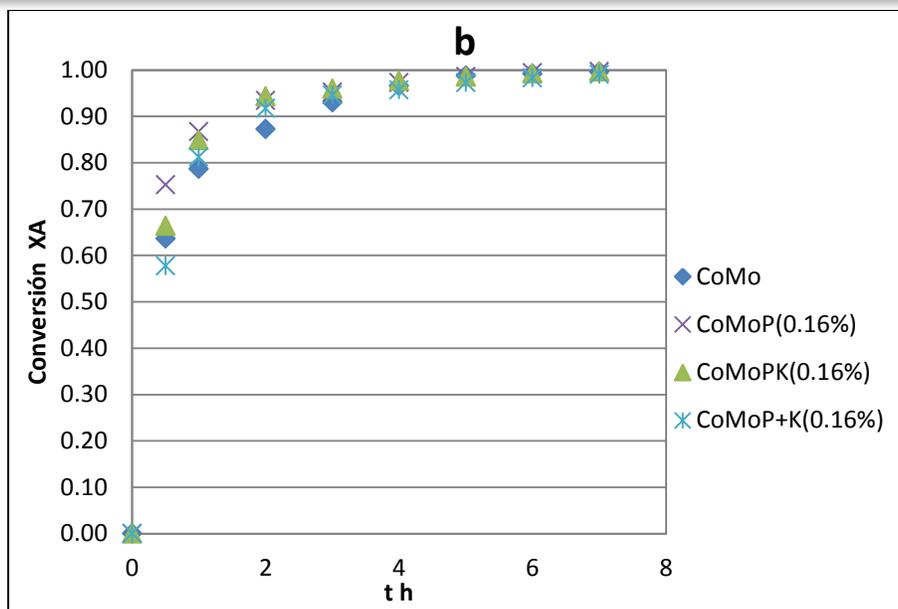


Figura 28 (continuación) Conversión vs tiempo (h) para catalizadores modificados al 0.16% wt. de fósforo y/o potasio b) 1-octeno.

El mejor catalizador para la HYD de ciclohexeno fue el  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , seguido del  $\text{CoMoP}+\text{K}$  (0.16%wt.). Este aumento de conversión puede deberse a que se favorecen los sitios ácidos de Brönsted que de acuerdo a la literatura pueden afectar la hidrogenación (Yu Fan 2007), provocado por el fósforo.

Como se observó en la evaluación catalítica, la HYD no fue favorable para la selectividad y esto disminuyó el número de octano en comparación con el de una temperatura de  $260^\circ\text{C}$ . En investigaciones anteriores (Toba M. 2005) se ha observado que con un aumento de la temperatura, la HDS aumenta; sin embargo aparentemente la energía de activación para la HYD es mayor.

## 1-Octeno

Para el 1-octeno, además de la hidrogenación de la olefina terminal a n-octano, se generan otros isómeros, que como ya se había mencionado fueron encontrados por Pantoja (Pantoja 2010).

Se puede observar que los coeficientes cinéticos relacionados con las isomerizaciones (ver tabla 16) del 2-octeno ( $k_1$  y  $k_{22}$ ) y 3-octeno ( $k_2$  y  $k_{33}$ ) fueron los más altos en el catalizador  $\text{CoMoP}$ (0.16%wt.) y  $\text{CoMoPK}$ (0.16%wt.). Los valores de los coeficientes caen para el catalizador  $\text{CoMoP}+\text{K}$ (0.16%) esta disminución puede deberse a igualmente a que la impregnación previa del potasio inhibe los sitios ácidos de Brönsted del soporte.

Respecto a la formación a n-octano (HYD), los coeficientes  $k_4$ ,  $k_5$ ,  $k_6$  y  $k_7$ , tienen una variación en todos los catalizadores. La hidrogenación a partir del 1-octeno ( $k_4$ ) fue menor con el catalizador  $\text{CoMoP}+\text{K}$ (0.16%wt.), para la hidrogenación del

2-octeno ( $k_5$ ) y 3-octeno ( $k_6$ ) se muestra que debido a la concentración tan pequeña de este compuesto, no hubo formación de n-octano con los catalizadores y para la hidrogenación del 4-octeno, el coeficiente cinético  $k_7$ , fue el menor para el catalizador CoMoPK(0.16%wt.), lo que indica que no hubo formación tan rápida de este isómero, donde el doble enlace interno es más difícil de hidrogenar.

Tabla 16 Coeficientes cinéticos de los catalizadores @280°C del 1-octeno

Catalizador	ISO						HYD				Error*
	$k_1$	$k_{11}$	$k_2$	$k_{22}$	$k_3$	$k_{33}$	$k_4$	$k_5$	$k_6$	$k_7$	
CoMo	1.37	0.71	1.22	0.74	0.72	0.00	0.28	0.00	0.00	1.47	0.089
CoMoP(0.16%)	1.81	0.72	1.33	1.05	0.88	0.85	0.37	0.00	0.00	0.72	0.093
CoMoPK(0.16%)	1.41	0.50	1.58	1.16	1.39	2.45	0.30	0.00	0.44	0.12	0.059
CoMoP+K(0.16%)	1.01	0.22	1.19	0.81	1.04	1.34	0.28	0.00	0.02	0.86	0.032

\*Error cuadrático que corresponde a la suma de los cuadrados, dado por el programa *Scientist*.

Tabla 17. Conversión final de los catalizadores @280°C del 1-octeno

Catalizador	% Conversión t=7h
CoMo	100
CoMoP(0.16%)	100
CoMoPK(0.16%)	100
CoMoP+K(0.16%)	99

#### 5.4.3 Efecto del potasio y fósforo en el número de octano a temperatura 280°C en función de la cantidad de azufre

En este apartado se analizó el efecto de una mayor temperatura en la selectividad HDS/HYD, ya que como se habrá visto en estudios anteriores sobre la hidrodesulfuración; una mayor temperatura es favorecedora.

Se realizó una evaluación catalítica a una temperatura de 280°C donde se evaluó la HDS y la HYD. Se espera que la HDS del tiofeno y benzotiofeno aumente más que a temperatura de 260°C, evitando que la hidrogenación del ciclohexeno y del 1-octeno sea alta, ya que esto provocaría un menor número de octano.

En la tabla 18 se observan los resultados obtenidos, de la selectividad de acuerdo al Anexo F donde se indica como se midió esta selectividad, y aunque no era de esperarse, el catalizador no modificado fue aquel que tuvo ligeramente mayor selectividad; sin embargo puede deberse a que tuvo la menor hidrogenación del ciclohexeno (fig. 28a), pero una gran hidrogenación de la olefina 1-octeno, lo cual puede verse en la pérdida del número de octano.

El RON total fue obtenido mediante el RON de cada uno de los compuestos de la mezcla modelo de la gasolina (Ver Anexo E), obtenidos por fracción volumétrica masa/volumen (Vázquez 2011). Se muestra que el catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, aunque llegó a una cantidad de ppm de azufre considerada, la curva alcanza un máximo de RON para después descender y que sea deficiente.

Lo mismo sucede para todos los catalizadores, donde en el  $t=1$  h, se alcanza el máximo RON entre 1.19 y 1.23 con 350 ppm de azufre aproximadamente, seguido de un descenso para todos los catalizadores (figura 29).

De acuerdo a las ppm de azufre requeridas por la norma NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, la cual exige 30 ppm de azufre en la gasolina Premium, se logró dicho objetivo con un aumento de temperatura de  $280^{\circ}\text{C}$  en la simulación de la reacción, pero el número de octano es demasiado bajo con respecto a los catalizadores evaluados a temperatura de  $260^{\circ}\text{C}$ , lo cual no es benéfico, pero se debe recordar que esto es tan solo un modelo de la mezcla de la gasolina.

Tabla 18 Selectividad HDS/HYD, RON y ppm S de los catalizadores

Catalizadores $280^{\circ}\text{C}$		
CoMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ CoMo	Selectividad	1.12
	RON	0.74
	S, ppm	7
CoMoP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ (0.16%) CoMoP	Selectividad	1.10
	RON	0.78
	S, ppm	5
CoMoPK/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ (0.16%) CoMoPK	Selectividad	1.10
	RON	0.77
	S, ppm	6
CoMoP+K/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ (0.16%) CoMoP+K	Selectividad	1.09
	RON	0.82
	S, ppm	13

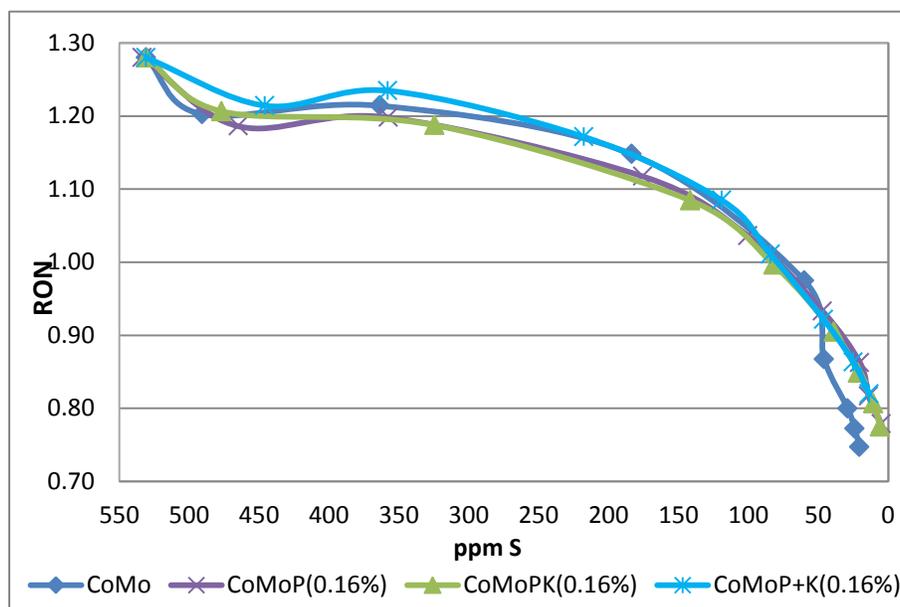


Figura 29 RON @ $280^{\circ}\text{C}$  vs ppm S para diversos contenidos de fósforo y/o potasio al 0.16% wt.

#### 5.4.4 Comparación de los catalizadores respecto al número de octano y selectividad a temperatura 260°C y 280°C.

Como ya se ha mencionado en los apartados anteriores, se realizaron reacciones catalíticas de los diferentes catalizadores a temperatura de 260 °C y 280 °C durante 7 horas en un reactor intermitente. En la tabla 19 se muestran los resultados de dichas reacciones a las dos temperaturas; respecto a selectividad, RON y partes por millón de azufre; los catalizadores mostrados son Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(x%), CoMoPK/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(x%) y CoMoP+K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(x%).

Con el fin de tener una mejor hidrodesulfuración (HDS) y menor hidrogenación (HYD), se propuso un aumento de la temperatura; sin embargo no fue satisfactorio, ya que indica que o bien no se logró una mayor HDS y/o la HYD fue mayor que a temperatura de 260°C. Para el catalizador no modificado y los modificados se puede observar a simple vista que a una temperatura mayor, la HDS/HYD disminuyó.

La hidrogenación se puede verificar mediante el número de RON, el cual disminuyó y puede deberse a que el ciclohexeno se hidrogeno más y/o que el 1-octeno se convirtió a n-octano que a isómeros favorables para el RON. Comparando el número de RON de todos los catalizadores, a ambas temperaturas se puede observar que los más altos fueron de 1.16 para el catalizador **CoMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** y 1.19 para **CoMoPK/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** (co-impregnación) a 260°C. A temperatura de 280°C, el RON fue 0.82 para **CoMoP-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** (impregnación por pasos), seguido del catalizador **CoMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** con RON 0.78.

La hidrodesulfuración se puede observar mediante la cantidad de azufre convertido a H<sub>2</sub>S (de acuerdo a las reacciones de hidrogenación del tiofeno y benzotiofeno). Aunque a temperatura de 260°C la reacción con el catalizador no CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se obtuvieron 9 ppm de S, la hidrogenación no es favorable.

Por lo que a temperatura de 260°C se observa que las menores partes por millón son de 128 y 133 ppm de S **CoMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** y **CoMoPK/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>** respectivamente a las 7 horas para las menores ppm de azufre restantes a 280°C, fueron de 5 y 6 ppm S con los mismos catalizadores de temperatura 260°C.

Estos nos lleva a decir que el fósforo y el potasio de los catalizadores en ambas temperaturas tuvieron una influencia para lograr estos resultados, ya que con el catalizador CoMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (únicamente modificado con fósforo), los resultados fueron muy satisfactorios, debido a que el fósforo tiene una gran cantidad de ventajas que logran que sea un buen catalizador (ver sección 2.4.7 como referencia).

El catalizador modificado con potasio y fósforo (CoMoPK/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), aunque con ppm de azufre ligeramente mayor que el CoMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tiene; sin embargo un mayor número de RON, lo que indica que el potasio ayuda efectivamente a tener una alúmina menos ácida que tiene como objetivo inhibir la hidrogenación y por lo tanto una mejoría en el número de octano.

Además el método de impregnación también influyó en estos resultados, ya que fue mejor pro co-impregnación que por impregnación por pasos.

Tabla 19 Selectividad, RON y ppm de los catalizadores seleccionados @ 280°C

Catalizadores	Especificación	260 °C	280 °C
Co-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CoMo	Selectividad	1.12	1.12
	RON	0.79	0.74
	S, ppm	9	7
CoMoP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CoMoP(0.16%wt.)	Selectividad	1.29	1.10
	RON	1.16	0.78
	S, ppm	128	5
CoMoPK/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CoMoPK(0.16%wt.)	Selectividad	1.16	1.10
	RON	1.19	0.77
	S, ppm	133	6
CoMoP-K/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2 CoMoP+K(0.16%wt.)	Selectividad	1.23	1.09
	RON	1.13	0.82
	S, ppm	151	13

En la figura 30 se muestra la comparación de los catalizadores respecto a la HDS/HYD a las dos temperaturas de reacción. El catalizador CoMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tiene una mayor selectividad seguido del catalizador CoMoP+K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ya que hay menos hidrogenación del ciclohexeno que en el catalizador de co-impregnación), después el catalizador CoMoPK/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y por último el CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 260°C.

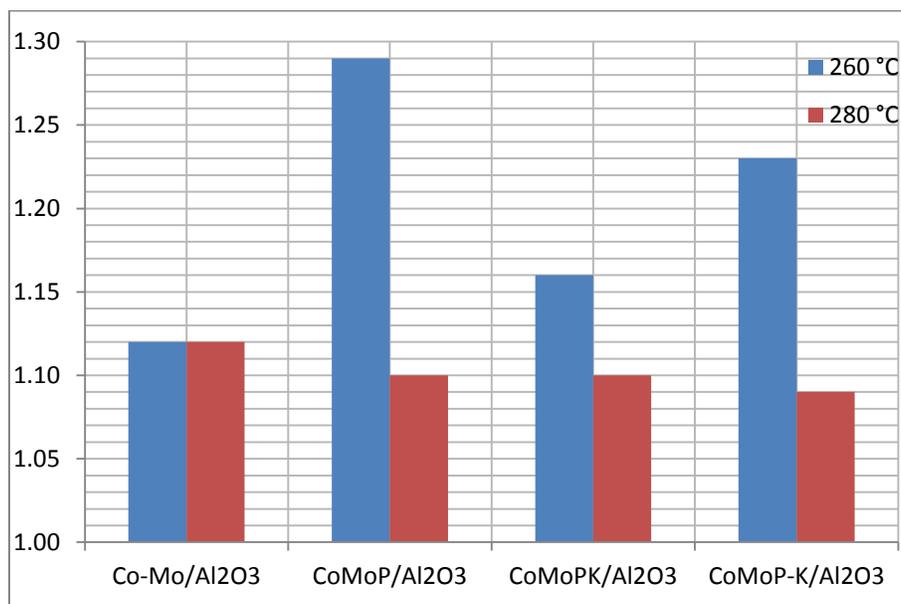


Figura 30 HDS/HYD de los catalizadores a temperatura 260°C y 280°C.

## 5.5 Caracterización de los catalizadores

### 5.5.1 Isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno BET

#### *Isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno a 77K*

En las figuras 31-34 se muestran las isotermas de adsorción de  $N_2$  a 77 K de los catalizadores obtenidos, ya sea preparados con fósforo ( $P_2O_5$ ) y/o potasio ( $K_2O$ ) en diferentes porcentajes de ellos. Las isotermas de adsorción y desorción determinadas para los catalizadores y el soporte de alúmina fueron de tipo IV, las cuales son características de los *mesoporos*; es decir poros de 2-50 nm.

La alúmina Versal 200 mostró mayor cantidad ( $600 \text{ cm}^3/\text{STP}$ ) adsorbida; en comparación con los demás catalizadores, lo que muestra que el cobalto y el molibdeno modifican la estructura porosa.

La forma de las isotermas de los catalizadores  $\text{CoMoP+K}/\text{Al}_2\text{O}_3$  con cualquier concentración de potasio y/o fósforo comparados con el catalizador  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  son similares; por lo que la cantidad de potasio y/o fósforo ni el método de impregnación afecta el sistema poroso.

Se observa en todas las isotermas que el fenómeno de histéresis son una combinación del tipo 1 (por la adsorción y desorción casi vertical) y 3 (porque las curvas de adsorción y desorción son paralelas) con un dominio entre 0.6 a 0.95 para los catalizadores  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CoMoP+K}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y entre 0.6 a 1.0 para la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Versal 200. Esto indica que hay poros que presentan la forma de botella y poros en forma de hendidura de tamaño no uniforme.

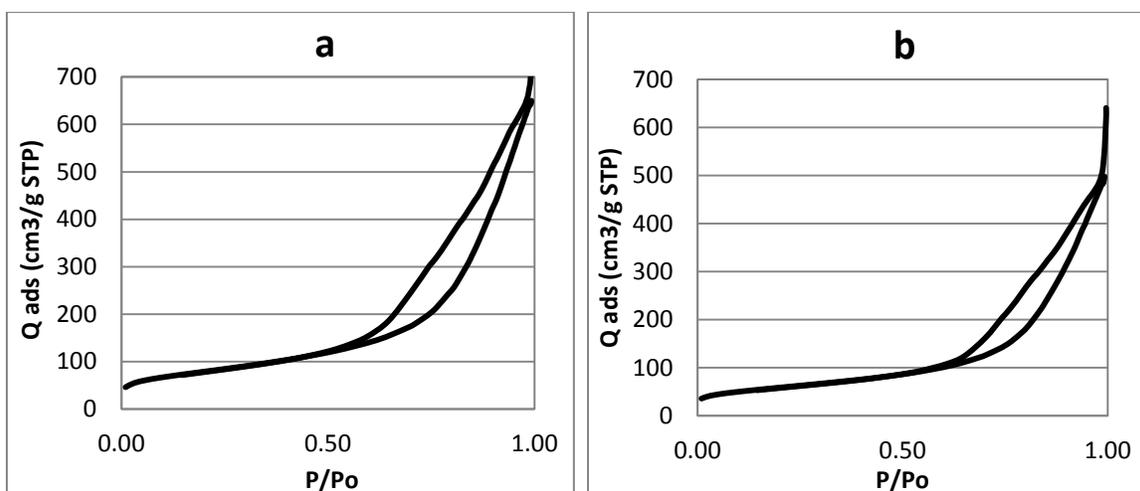


Figura 31 Isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno a 77 K para a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  V-200 y b) catalizador  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

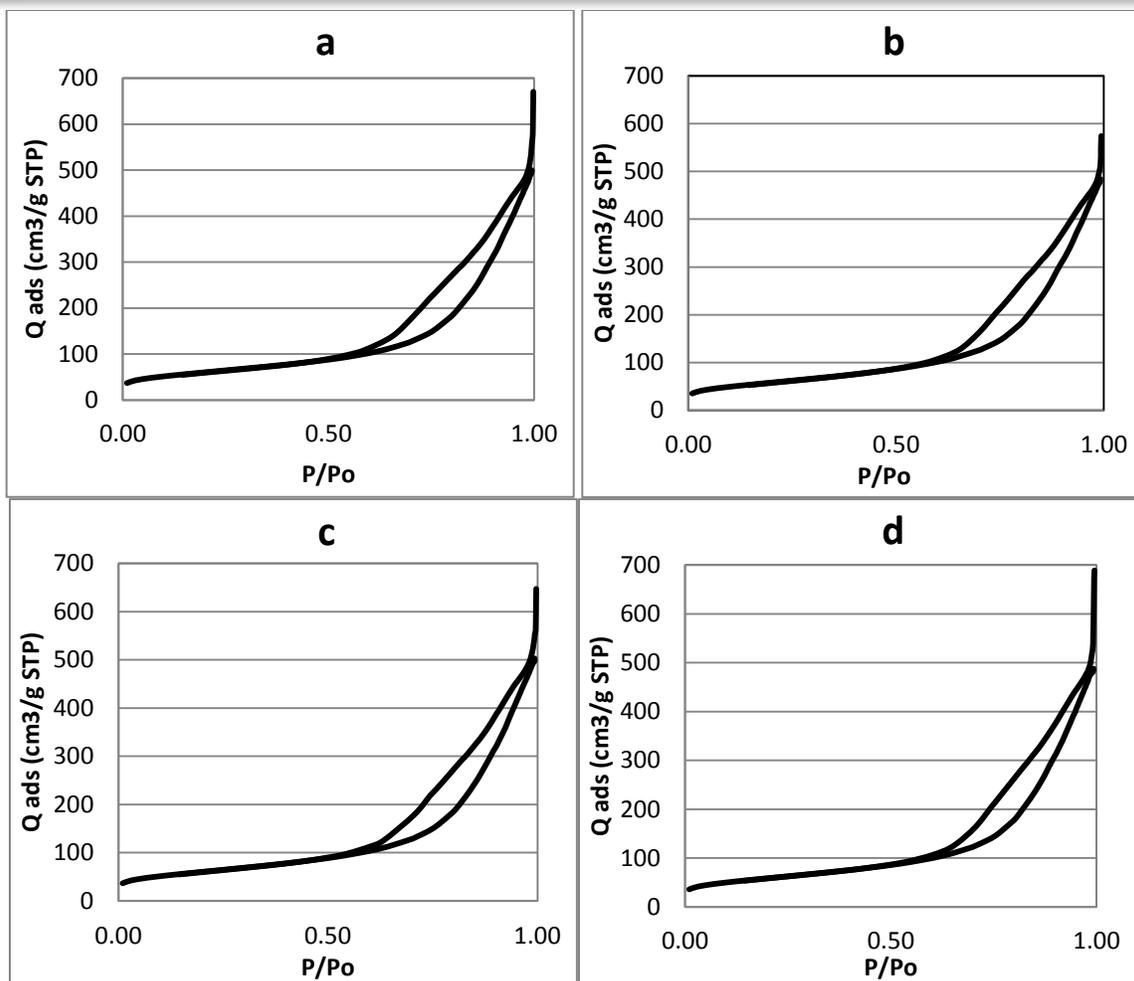


Figura 32 Isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno a 77 K para el catalizador a) CoMoP(0.11%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) CoMo+K(0.11%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, c) CoMoPK(0.11%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y d) CoMoP+K(0.11%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

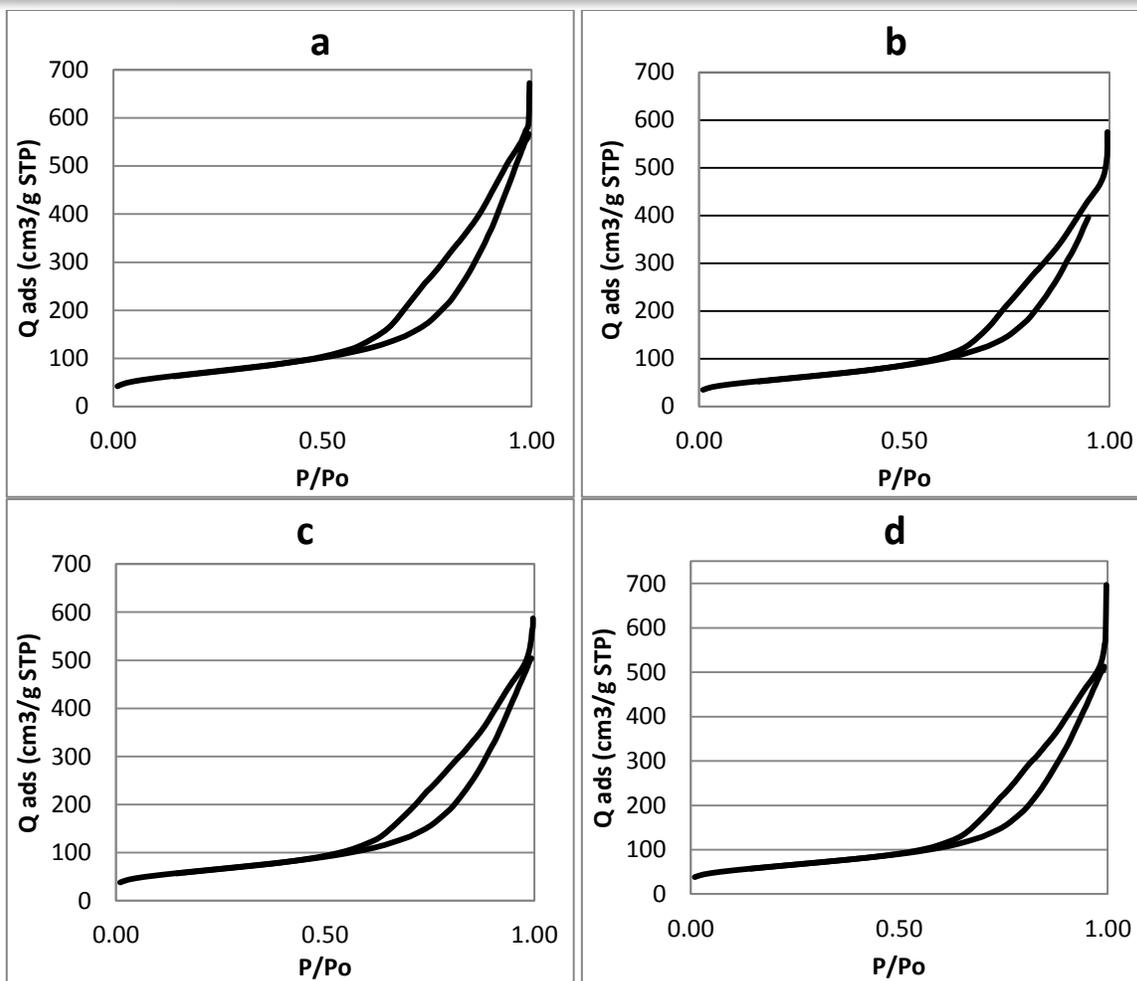


Figura 33 Isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno a 77 K para el catalizador a) CoMoP (0.16%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) CoMo+K(0.16%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, c) CoMoPK(0.16%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y d) CoMoP+K(0.16%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

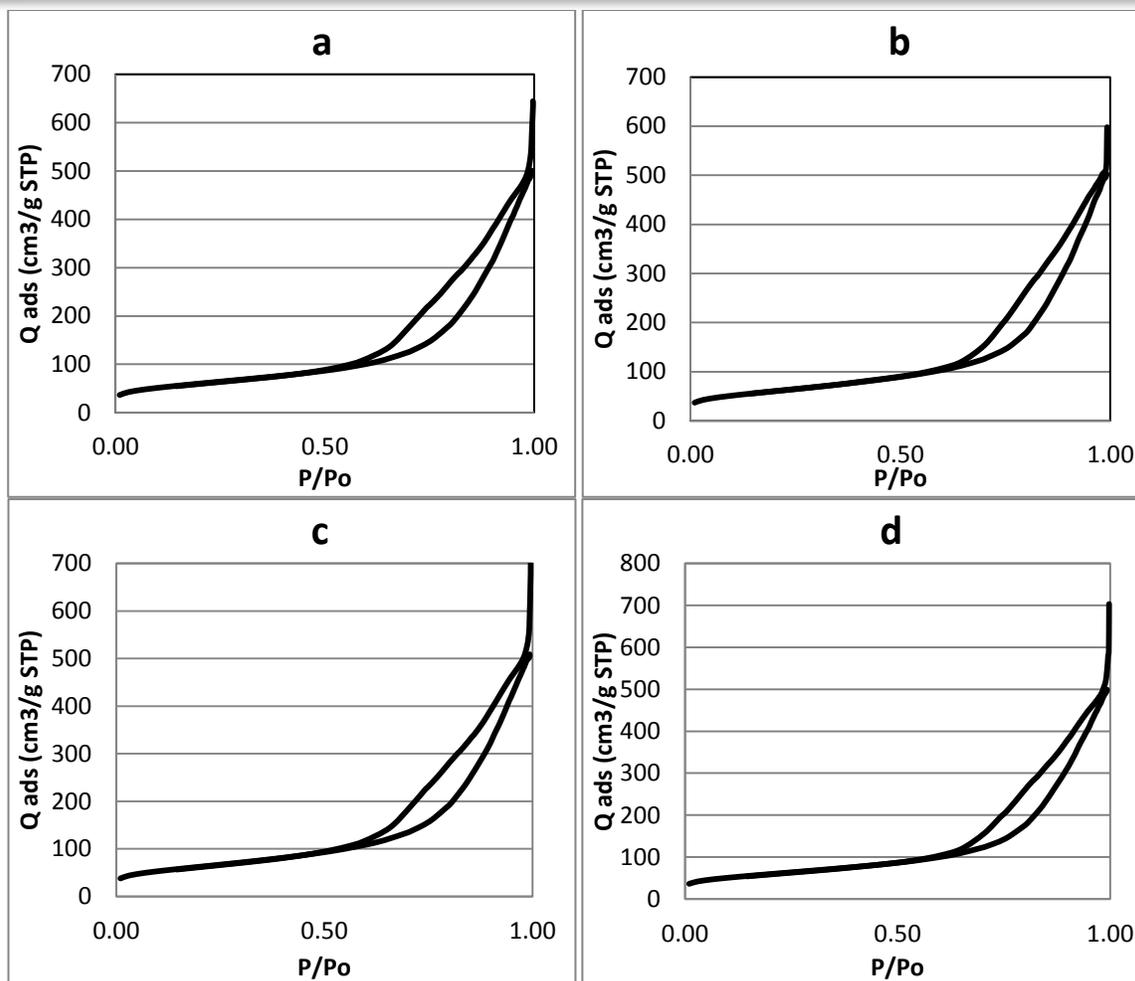


Figura 34 Isotherma de adsorción y desorción de nitrógeno a 77 K para el catalizador a) CoMoP(0.32%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) CoMo+K(0.32%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, c) CoMoPK(0.32%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y d) CoMoP+K(0.32%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### Área específica

En la tabla 20 se muestra el área específica de cada uno de los catalizadores, determinada por el método de BET. Al agregar cobalto y molibdeno a la alúmina se tiene una disminución en el área específica de 23% comparado con la alúmina. La disminución en el área específica es normal porque los óxidos metálicos resultantes ocupan un lugar en el espacio.

Para los soportes modificados, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K(x%), el área específica permanece similar al del soporte no modificado; por lo que la incorporación de potasio en diferentes cantidades no modifica la estructura porosa, recuérdese que se adicionaron cantidades pequeñas de potasio.

Con la adición de P, los catalizadores CoMo-P (x%) /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> muestran un aumento en el área; en especial el de 0.16%wt de con 249 m<sup>2</sup>/g. El aumento está claramente relacionado al método de preparación con P. Dado que se realizó una

impregnación en condiciones ácidas; es posible que exista un ataque a la alúmina; lo cual puede sugerir la buena dispersión del cobalto y molibdeno, debido a los grupos P-OH que se forman para así evitar la sinterización y favorecer la sulfuración del molibdeno enlazado a dichos grupos.

Los catalizadores CoMoPK(x%wt.), presentaron un aumento considerable en el aumento del área específica, respecto al catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, lo que significó que existe una modificación principalmente por la adición de fósforo pero existe un máximo con el 0.16%wt. Sin embargo en los catalizadores CoMoP+K(x%wt.), igualmente fue un máximo con el 0.16%wt., ya que con 0.32%wt. el área disminuye, probablemente a que el P, se deposita en forma de fosfato sobre los poros y la superficie activa del catalizador.

Tabla 20 Área Específica de catalizadores

Catalizador	Designación	Área específica m <sup>2</sup> /g
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	284
CoMo/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoMo	210
CoMo-P(0.11%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoMoP(0.11%)	217
CoMo-P(0.16%)/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoMoP(0.16%)	249
CoMoP(0.32%)/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoMoP(0.32%)	216
CoMo-K(0.11%)/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoMoK(0.11%)	209
CoMo-K(0.16%)/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoMoK(0.16%)	207
CoMo-K(0.32%)/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoMoK(0.32%)	216
CoMoPK(0.11%)/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoMoPK(0.11%)	217
CoMoPK(0.16% / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoMoPK(0.16%)	224
CoMoPK(0.32%)/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoMoPK(0.32%)	224
CoMoP+K(0.11%)/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoMoP+K(0.11%)	210
CoMoP+K(0.16%)/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoMoP+K(0.16%)	224
CoMoP+K(0.32%) / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CoMoP+K(0.32%)	214

### ***Volumen y distribución de tamaño de poro***

En la figura 35a, 35b y 35c se muestran los catalizadores para los diversos catalizadores de 0.11%wt, 0.16%wt. y 0.32%wt., respectivamente. Se observó que todas las distribuciones de tamaño de poro resultaron ser unimodal con tamaño promedio de poros de 6.6 y 6.8 nm (tabla 21), lo que muestra que estos catalizadores presentan una superficie conformada por **mesoporos**.

De acuerdo a la tabla 21, el volumen de poros es ligeramente mayor para los catalizadores CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificados con potasio al 0.16%wt; sin embargo una adición mayor de fósforo y/o potasio provocó un menor volumen de poros por lo que podría provocar que el molibdeno se aglomere y forme un volumen de MoO<sub>3</sub> los cuales no son sitios activos.

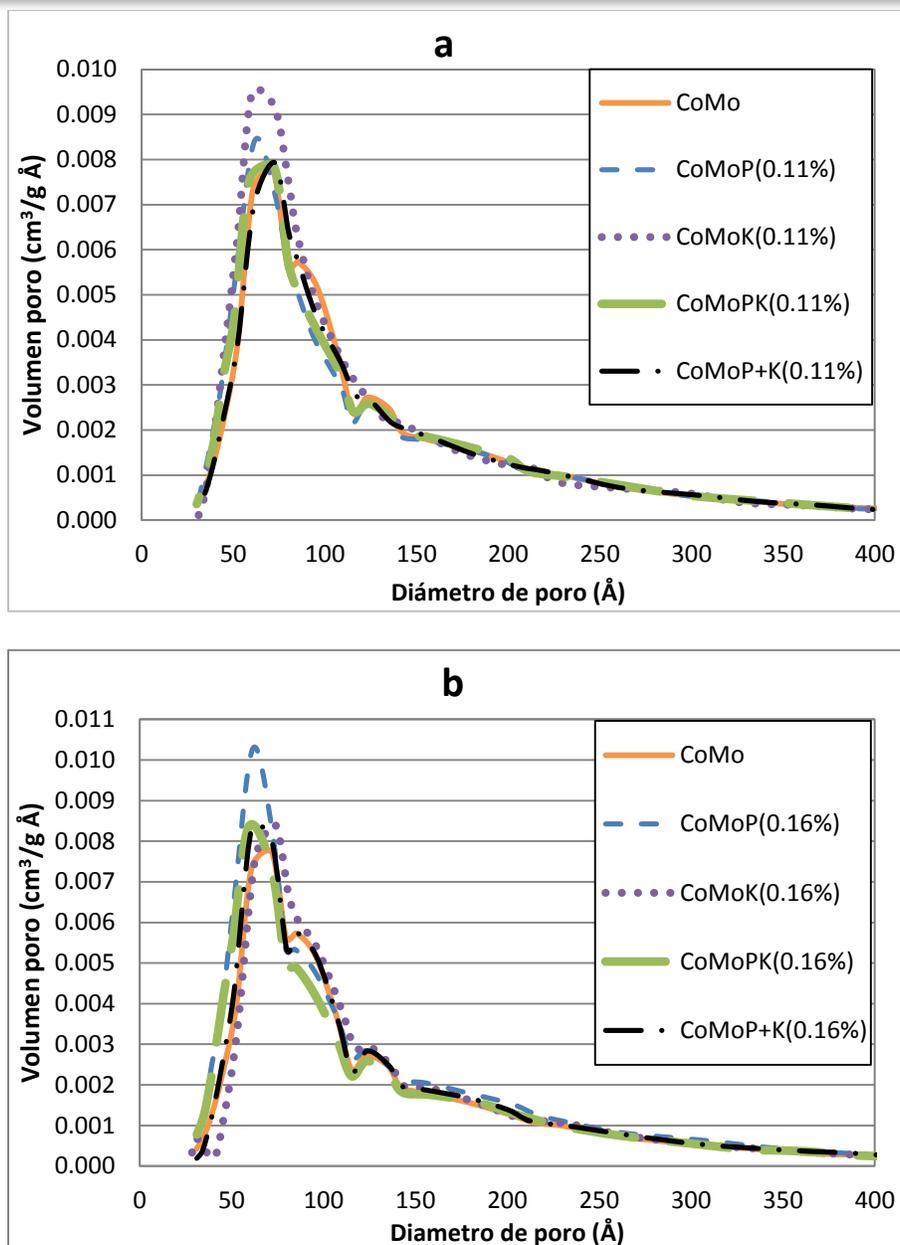


Figura 35 Distribución del tamaño de poro para los catalizadores  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoMo+K}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoMoPK}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{CoMoP+K}/\text{Al}_2\text{O}_3$  con diferentes concentraciones de fósforo y/o potasio a) 0.11% wt. y b) 0.16%wt.

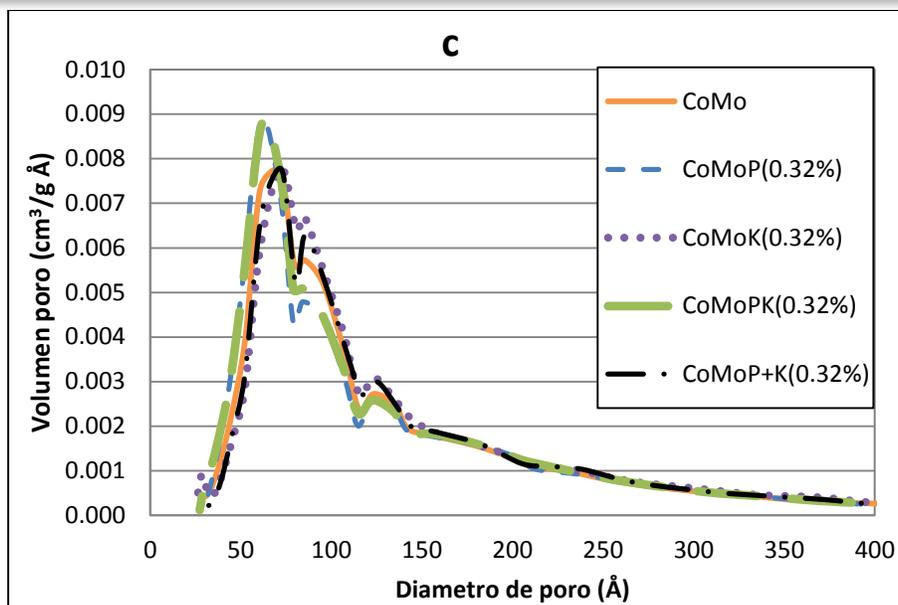


Figura 35 (continuación) Distribución del tamaño de poro para los catalizadores CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo+K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMoPK/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CoMoP+K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con diferentes concentraciones de fósforo y/o potasio c) 0.32% wt.

Tabla 21 Tamaño de poro de los catalizadores de acuerdo a la cantidad de sustitución de fósforo y/o potasio (0.11%wt., 0.16%wt. y 0.32%wt.)

x% wt. de fósforo y /o potasio	Tamaño promedio de poro (Å)	Tamaño promedio de diámetro poro (nm)	Volumen de poro cm <sup>3</sup> /g Å
CoMo	68	6.8	0.0080
(0.11% wt.)	68	6.8	0.0080-0.0095
(0.16% wt.)	66	6.6	0.0085-0.0100
(0.32% wt.)	68	6.8	0.0080-0.0090

### 5.5.2 Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Visible

Como se mencionó en el diseño experimental, la espectroscopia de reflectancia difusa es una técnica empleada para observar la simetría local de las especies de molibdeno y cobalto soportados. Para el estudio de ello y de acuerdo a la literatura, se muestra en la figura 36 un rango de **200-450 nm** para las **especies molibdénicas** y en la figura 37 los espectros de las especies de **cobalto dentro en un rango de 400-900 nm**.

## Especies de Mo

La técnica de DRS es bastante adecuada para la identificación de la simetría de coordinación del Mo (VI) en la superficie de los catalizadores, si se desea realizar una comparación de las especies típicas oxidadas de molibdeno en coordinación tetraédrica u octaédrica.

De acuerdo a la literatura, los datos para los catalizadores CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinados a 500 °C señalan que la mayoría<sup>5</sup> de los iones de molibdeno están en un estado de oxidación de VI<sup>+</sup>. Consecuentemente, será solo el estado de oxidación considerado en la atribución de las bandas de absorción del catalizador, ya que este ion permanece unido a la alúmina y brinda la dispersión al cobalto en la superficie (Gajardo P. 1980).

El Mo (VI) presenta dos tipos de coordinación, tetraédrica Mo (VI) (T) y octaédrica Mo (VI) (O), de los cuales favorece el molibdeno en coordinación octaédrica para la formación de polimolibdatos. En la tabla 22 se presentan las bandas características de las especies de Mo en DRS (Gajardo P. 1980).

En el caso del espectro del óxido de molibdeno soportado en la alúmina, la máxima absorción de las bandas de absorción está claramente situada entre 200-280 nm. Estas bandas fueron asociadas en su mayoría a las estructuras tetraédricas del molibdeno, Mo(VI) (T), aunque en el rango de 225-240 nm también existe la presencia de Mo(VI) (O) y después de los 260 nm comienza a descender el espectro.

En la figura 36 a, b y c los catalizadores CoMoP(x%wt.) presentan un máximo entre 225 y 250 nm lo cual mostró que con la presencia de fósforo se forman molibdatos (MoO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup> y polimolibdatos (Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>)<sup>6-</sup> por lo que esta zona no se puede comparar entre Mo(VI) (O) y Mo(VI) (T). Para ello se utilizará la energía de borde más adelante.

Los catalizadores CoMo+K(x%wt.) presentan un máximo entre 220 y 260 nm por lo que sugiere que aumenta la cantidad de molibdeno que se encuentra en coordinación tetraédrica. Se sugiere que de acuerdo a la literatura, la introducción de metales alcalinos causa modificaciones en la estructura de las especies de Co y Mo en la superficie del catalizador, así como a la formación de especies monoméricas en lugar de polimolibdatos

En el rango de 300-400 nm los catalizadores CoMo+K(x%wt.), lo cual lleva a la **posible** formación de óxidos de molibdeno, MoO<sub>3</sub>. Esta intensidad fue de menor tamaño conforme se aumentó el contenido de potasio, el cual podría haber inhibido la dispersión de los óxidos de molibdeno en la superficie del sólido.

Respecto a los catalizadores, CoMoPK(x%wt), se observa que la intensidad de la banda fue la de menor tamaño respecto a los catalizadores modificados y su rango de intensidad máximo, se encuentra aproximadamente entre 230 y 255 nm.

<sup>5</sup> Una de las especies que también puede existir es el ion Mo(V), pero en menor cantidad.

Esto de nuevo muestra la presencia de especies molibdénicas en su mayoría coordinadamente tetraédricas y ligeramente octaédricas.

Por último, para los catalizadores CoMoP+K(x%wt.) presentaron el rango máximo desde la región de 220 a 260 nm lo cual esta asociado a las estructuras tetraédricas de molibdeno Mo (VI) (T); sin embargo se puede asignar también dentro de 225 a 240 los polimolibdatos de molibdeno en coordinación octaédrica.

Tabla 22 Bandas de las especies de Mo en DRS-UV

Coordinación del Mo	Región espectro (nm)	Compuesto modelo
Mo(VI) (T)	225-240 250-280	$(\text{MoO}_4)^{2-}$
Mo(VI) (O)	225-240 290-330 300-400	$(\text{Mo}_7\text{O}_{24})^{6-}$ $\text{MoO}_3$

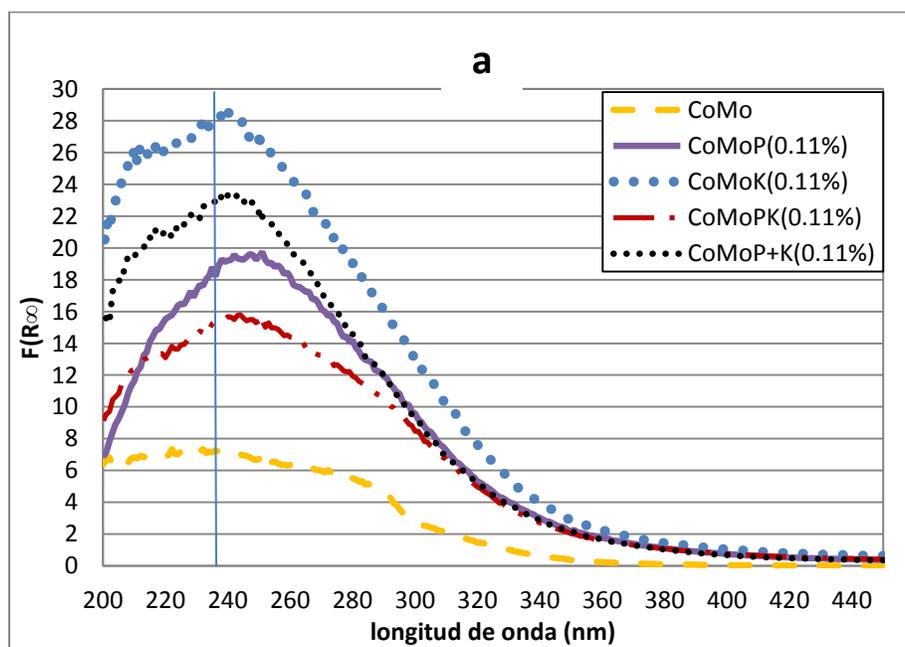


Figura 36 Espectro de UV-VIS, rango de especies de molibdeno para los catalizadores  
a) CoMoP+K(0.11%wt.)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

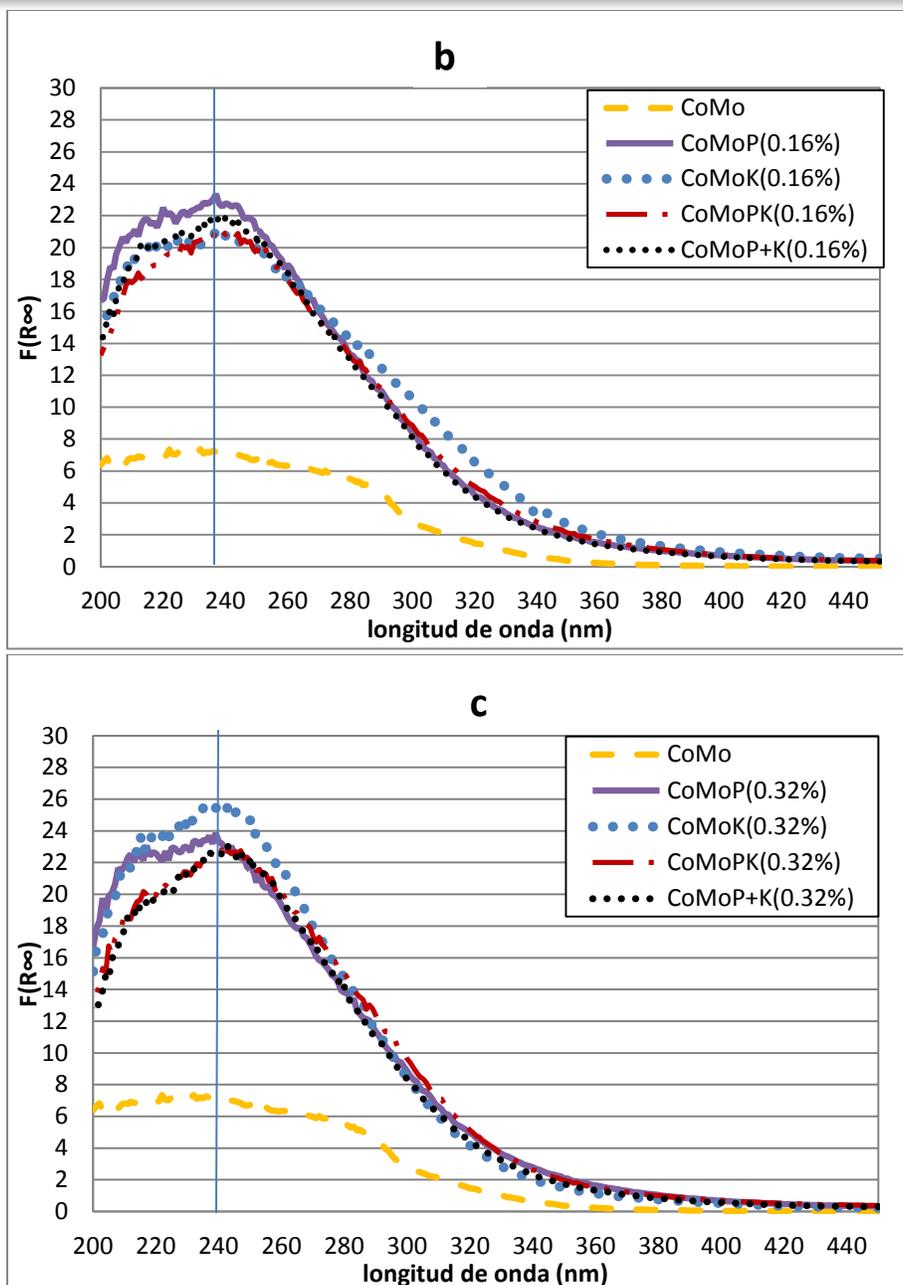


Figura 36 (continuación) Espectro de UV-VIS, rango de especies de molibdeno para los catalizadores b) CoMoP+K(0.16%wt.)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  y c) CoMoP+K(0.32%wt.)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### Energías de Borde

De acuerdo a Vázquez García, los catalizadores que tienen mayor energía de borde  $E_g$ , se les puede asignar una mayor dispersión del Mo (Vázquez 2011). En la siguiente tabla (tabla 23) se muestran las energías de bordes de los catalizadores, obtenidas mediante el procedimiento del Anexo G.

Se puede observar una tendencia de aumento de energía de borde con el aumento de la cantidad de fósforo o potasio en los catalizadores  $\text{CoMoP}(x\%wt.)$ ; siendo la mayor de 4.25 eV y en  $\text{CoMo+K}(x\%wt.)$  con una energía de borde mayor de 4.20 eV.

Esto quiere decir que en estos catalizadores se disminuyó su capacidad semiconductor al aumentar la cantidad de fósforo o potasio en la superficie (mayoritariamente con fósforo) y se aumentó la dispersión de molibdeno que como se ha dicho en el caso de fósforo se promovió la formación de polimolibdatos y en la adición de potasio a que éste cubrió los sitios coordinados tetraédricamente; por lo tanto se promovió más la formación de molibdeno.

Tabla 23 Energías de borde de los catalizadores

Designación	$E_g$ (eV)
$\text{Al}_2\text{O}_3$	
CoMo	4.00
CoMoP(0.11%)	4.05
CoMoP(0.16%)	4.20
CoMoP(0.32%)	4.25
CoMo+K(0.11%)	4.05
CoMo+K(0.16%)	4.05
CoMo+K(0.32%)	4.20
CoMoPK(0.11%)	3.90
CoMoPK(0.16%)	4.10
CoMoPK(0.32%)	4.10
CoMoP+K(0.11%)	4.15
CoMoP+K(0.16%)	4.20
CoMoP+K(0.32%)	4.20

La adición de fósforo y potasio en los catalizadores  $\text{CoMoPK}(x\%wt.)$  y  $\text{CoMoP+K}(x\%wt.)$  tuvieron una tendencia de aumento en la energía de borde en ambos métodos de impregnación y ésta fue mayor para el método de impregnación por pasos, con energía de borde de 4.20 eV en un máximo de 0.16%wt de fósforo y potasio, por lo tanto se mejoró la dispersión del molibdeno por la formación de polimolibdatos que acompañan la disminución de partículas semiconductoras.

## Especies de Co

En la tabla 24, de acuerdo a Gajardo et. al (Gajardo P. 1980) se muestran las bandas para las regiones de los espectros de  $\text{Co}^{2+}$  en coordinación tetraédrica (Co) (II) (T) y octaédrica Co (II) (O), así como para el  $\text{Co}^{3+}$  en coordinación octaédrica Co (III) (O) de los diferentes catalizadores sintetizados. Dentro del rango de la banda de 450 nm a 900 nm se observan estas especies mencionadas; los compuestos representativos son  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  y  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Tabla 24 Bandas de las especies de Co DRS-UV

Coordinación del Co	Región espectro (nm)	Compuesto modelo
Co(II) (T)	500-700	$\text{CoAl}_2\text{O}_4$ y $\text{Co}_3\text{O}_4$
Co(II) (T)	1000-1840	$\text{CoAl}_2\text{O}_4$
Co(II) (O)	300-700	$\text{Co}_3\text{O}_4$
Co(III) (O)	400	$\text{Co}_3\text{O}_4$
	650-960	
	1000-1840	

En el catalizador  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , se indica la presencia de Co (II) (T); es decir, se forma  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  y  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

De acuerdo a Vakros (Vakros J. 2002), la superficie de  $\gamma$ -Alúmina, está principalmente cubierta por especies  $\text{Co}^{2+}$  bien dispersas. Ellos mostraron que la banda a 425 nm y el hombro en casi 750 nm muestra la presencia de Co (II) (O), mientras que aproximadamente entre 580 y 600 nm, se encuentra el Co en simetría tetraédrica, Co (II) (T) que pertenece aluminato de cobalto ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ).

En los catalizadores  $\text{CoMo}+\text{K}$  con una concentración de potasio al 0.11%wt. y 0.16%wt. se observó una mayor intensidad del hombro a 580 nm, lo cual mostró la presencia de la espinela  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ .

Mientras que para los catalizadores  $\text{CoMoP}$ ,  $\text{CoMoPK}$  y  $\text{CoMoP}+\text{K}$  con una concentración de potasio al 0.11%wt. y 0.16%wt., la intensidad en 580 nm fue similar; sin embargo, menor comparada con el catalizador únicamente con potasio lo que puede atribuirse que la dispersión del cobalto aumentó debido a la formación de la fase Co-Mo-O-P.

Esto sugiere que el fósforo recubre ciertos sitios de la alúmina que impiden la interacción del cobalto con los iones  $\text{Al}^{3+}$  en coordinación tetraédrica ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ) y mejora la dispersión del cobalto.

Los catalizadores  $\text{CoMo}+\text{K}$ ,  $\text{CoMoP}$  y  $\text{CoMoP}+\text{K}$  con un porcentaje de sustitución al 0.32%wt. ya sea de fósforo y/o potasio tienen un incremento en la intensidad del hombro en 580 nm, por lo que se atribuye a que un exceso de estos aditivos puede modificar la estructura del soporte.

Las especies de Co (II) (O), que forman los compuestos  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , son las especies que favorecen la promoción de la fase CoMoS en la banda a 425 nm. Esto puede atribuirse fácilmente a la cobertura de la superficie relativamente grande de la muestra de la superficie del soporte por la fase de Mo soportado que inhibe el contacto de las especies de cobalto con la superficie de soporte y por lo tanto impedir la formación de la  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  (Vakros John 2007).

Por lo tanto, todos los catalizadores modificados, muestran una mayor cantidad de las especies Co (II) (O), en principio, disponibles para formar la fase activa CoMoSII.

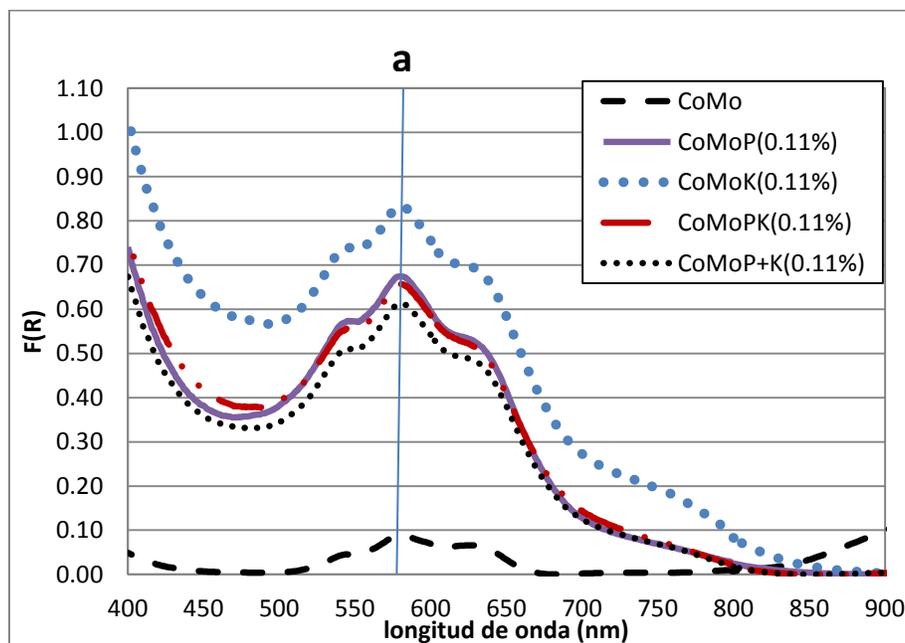


Figura 37 Espectro de UV-VIS, rango de especies de molibdeno para los catalizadores, a)  $\text{CoMoP+K}(0.11\% \text{wt.})/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

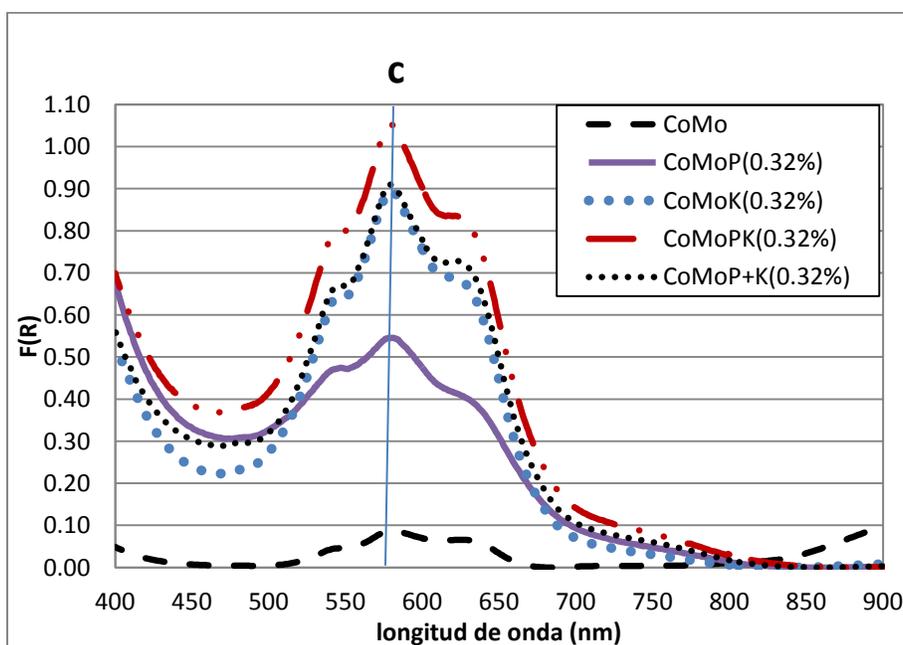
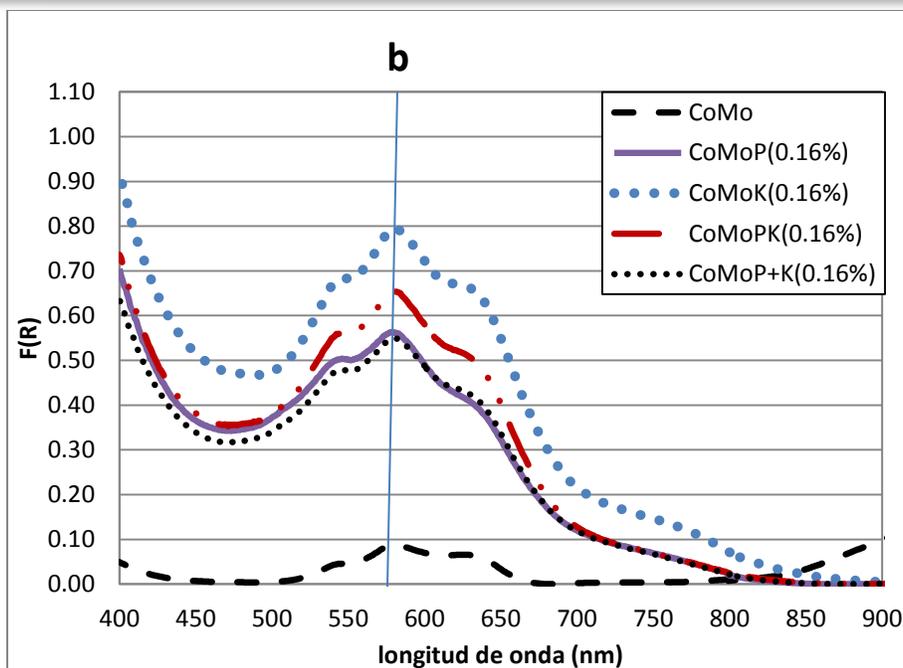


Figura 37 (continuación). Espectro de UV-VIS, rango de especies de molibdeno para los catalizadores b)  $\text{CoMoP+K}(0.16\% \text{wt.})/\text{Al}_2\text{O}_3$  y c)  $\text{CoMoP+K}(0.32\% \text{wt.})/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

La relación de las función Kubelka Munk de las bandas correspondientes puede ser considerada como una medición de la fracción del cobalto octaédrico en la muestras por el efecto del fósforo y/o potasio. Es decir, se observa la fracción máxima de cobalto octaédrico y la mínima concentración de especies de cobalto tetraédrico, de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$R_2 = \frac{Co(II)(O)_{425}}{Co(II)(O)_{425} + Co(II)(T)_{580}}$$

De acuerdo a la tabla 25, para todas estas series de catalizadores existe un máximo con la modificación de 0.11%wt. de fósforo y potasio. Esto indica que cuando el fósforo y el potasio son introducidos por el método de co-impregnación (CoMoPK), se impide una menor inclusión de Co en los sitios tetraédricos.

La disminución de la fracción con una concentración de 0.32%wt. de potasio y/o fósforo puede deberse a la formación previa de polimolibdatos, difíciles de sulfurar.

Tabla 25 Fracción de cobalto octaédrico

Designación	R2
CoMo	0.21
CoMoP(0.11%)	0.46
CoMoP(0.16%)	0.47
CoMoP(0.32%)	0.44
CoMo+K(0.11%)	0.50
CoMo+K(0.16%)	0.46
CoMo+K(0.32%)	0.26
CoMoPK(0.11%)	0.48
CoMoPK(0.16%)	0.43
CoMoPK(0.32%)	0.32
CoMoP+K(0.11%)	0.46
CoMoP+K(0.16%)	0.45
CoMoP+K(0.32%)	0.30

En la figura 38, se observa que la concentración del catalizador modificado con potasio CoMoK 0.11%wt. muestra un máximo de especies octaédricas; no obstante los catalizadores CoMoP, CoMoPK y CoMoP+K modificados con una concentración al 0.11%wt. y 0.16%wt. muestran también mayor concentración de especies Co(II)(O), con un aumento de la cantidad de P y K (0.32%wt.) la distribución de las especies de cobalto cambia, debido a la formación de espinelas.

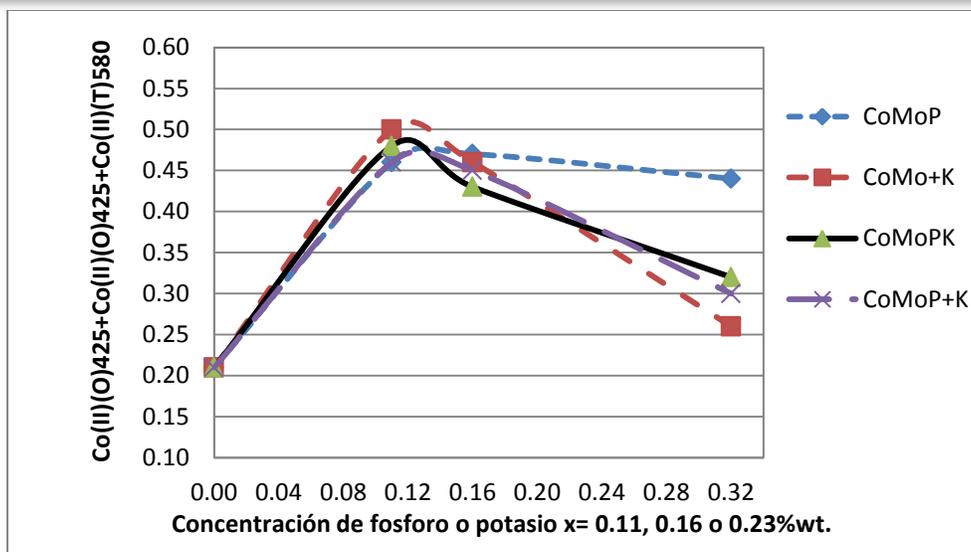


Figura 38 Especies octaédricas de cobalto para los catalizadores modificados con fósforo y/o potasio en diferentes concentraciones.

Por último, cabe mencionar que:

- Se ha reportado que la introducción de metales alcalinos ocasiona modificaciones en la estructura de las especies de Co y Mo en la superficie del catalizador. Con una concentración al 0.11%wt. de fósforo y/o potasio se observa que se favorecen las especies octaédricas, las cuales contienen enlaces que ocasionan una débil interacción y por lo tanto una buena dispersión de cobalto y molibdeno.
- La formación de estas especies monoméricas causa una disminución en la actividad de HDS del catalizador porque tienen una gran interacción con el soporte, lo cual desfavorece su sulfuración. Esto puede ocurrir para los catalizadores al 0.32% wt. con menor cantidad de especies octaédricas de cobalto y molibdeno.
- A carga muy alta de fósforo las especies de molibdeno se aglomeran y forman un volumen de  $\text{MoO}_3$  que no son sitios activos y por lo tanto la actividad de HDS disminuye.
- Es posible también que cuando la carga de P incrementa, algunos de las multicapas de molibdatos mal enlazados puedan reaccionar con el fosfato y formen un complejo,  $(\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23})^{6-}$  el cual sea difícil de reducir.
- Una dispersión de molibdeno inhibe el contacto del cobalto con las especies de la superficie del soporte, previniendo la formación de  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ . Por lo tanto la deposición del  $\text{Co(II)(O)}$  en la superficie de molibdeno es favorecida, teniendo en cuenta una relación K/P apropiada que garantiza el óptimo de la fase CoMoS tipo II.

### 5.5.3 Microscopia Electrónica de Transmisión Alta Resolución (HRTEM)

El rendimiento catalítico para los catalizadores de HDS depende de la estructura cristalina y la dispersión del MoS<sub>2</sub>. Se utilizó la microscopia electrónica de alta resolución (HRTEM), la cual es una técnica para el estudio de la morfología de fases activas. Las micrografías muestran el borde de esta estructura (MoS<sub>2</sub>) en los diferentes catalizadores, orientados a lo largo de la dirección del haz de electrones (Yu Fan 2007).

Esta técnica se realizó únicamente para los catalizadores seleccionados con una mejor selectividad HDS/HYD y con un mejor número de octano (RON) para la temperatura de reacción a 280°C.

A continuación se presentan las micrografías de cada uno de los catalizadores (figura 39), y en la tabla 26 se muestra el promedio de la longitud del MoS<sub>2</sub> y el promedio del número de capas.

Estas mediciones fueron calculadas mediante la siguiente ecuación propuesta por Yu Fan et. al (Yu Fan 2007):

$$\frac{\sum_i^n n_i M_i}{\sum_i^n n_i}$$

Donde  $M_i$  es la longitud del cristal o el apilamiento del número de capas de MoS<sub>2</sub>, y  $n_i$  es el número de cristales en un determinado rango de longitud o apilamiento de número de capas.

Respecto a la tabla 26 se puede observar que el promedio de la longitud de los cristales de MoS<sub>2</sub>, varía de acuerdo al aditivo agregado y al método de impregnación. Para el catalizador sin modificar se tiene la menor longitud; esto indica una buena dispersión de los cristales. Un menor número de capas de los cristales MoS<sub>2</sub>, indicando una débil interacción entre el MoS<sub>2</sub> y la alúmina para promover la fase CoMoSII.

Tabla 26 Promedio de la longitud y número de capas de MoS<sub>2</sub> en los diferentes catalizadores

Catalizador	Promedio de longitud cristal MoS <sub>2</sub> (nm)	Promedio del número de capas (nm)
CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.86	1.29
CoMoP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.16%wt.)	3.23	1.65
CoMoPK/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.16%wt.)	3.29	1.33
CoMoP+K/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0.16%wt.)	3.34	1.25

La adición de fósforo al catalizador  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , (fig. 39b) llevó a un aumento en la longitud del cristal y en el promedio del número de capas respecto al catalizador  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , lo que sugiere una alta dispersión y una probable disminución en la interacción entre el soporte y el  $\text{MoS}_2$  respectivamente; esto indica especies molibdénicas en coordinación octaédrica que favorecen la fase CoMoSII; aunque los sitios de las orillas (RIM) para la HDS y la HYD no son reducidos del todo.

En el catalizador  $\text{CoMoP}+\text{K}/\text{Al}_2\text{O}_3$  al 0.16%wt. (fig. 39d) la longitud de los cristales de  $\text{MoS}_2$  fue la mayor, lo que indica una pobre dispersión que ocasiona el difícil acceso a los sitios activos en la superficie del catalizador (sitios de borde). Respecto al número de capas de los cristales de  $\text{MoS}_2$ , también fue pobre, por lo que probablemente no cumpliría con una alta selectividad.

El catalizador  $\text{CoMoPK}/\text{Al}_2\text{O}_3$  al 0.16%wt. (fig. 39c) tiene una longitud de cristales  $\text{MoS}_2$  que no cambió respecto al  $\text{CoMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (0.16%wt.), por ende también tiene una dispersión alta. Pero hubo cambios en el número de capas de los cristales de  $\text{MoS}_2$ , lo cual puede considerarse como un apilamiento moderado que lleva a una interacción adecuada entre el soporte modificado con fósforo y potasio y la estructura de  $\text{MoS}_2$  para promover la fase CoMoSII.

Esto demostró que el catalizador  $\text{CoMoPK}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (0.16%wt.); por impregnación simultánea, favoreció una dispersión adecuada, que no genera la aglomeración de  $\text{MoO}_3$ , y por lo tanto no afecta la HDS. El apilamiento de capas también es balanceado, ya que se promueve la fase activa CoMoSII. Estas condiciones que mostró el catalizador se pueden observar en las ppm de azufre sulfuradas (HDS) y en el número de RON más alto; es decir menor HYD.

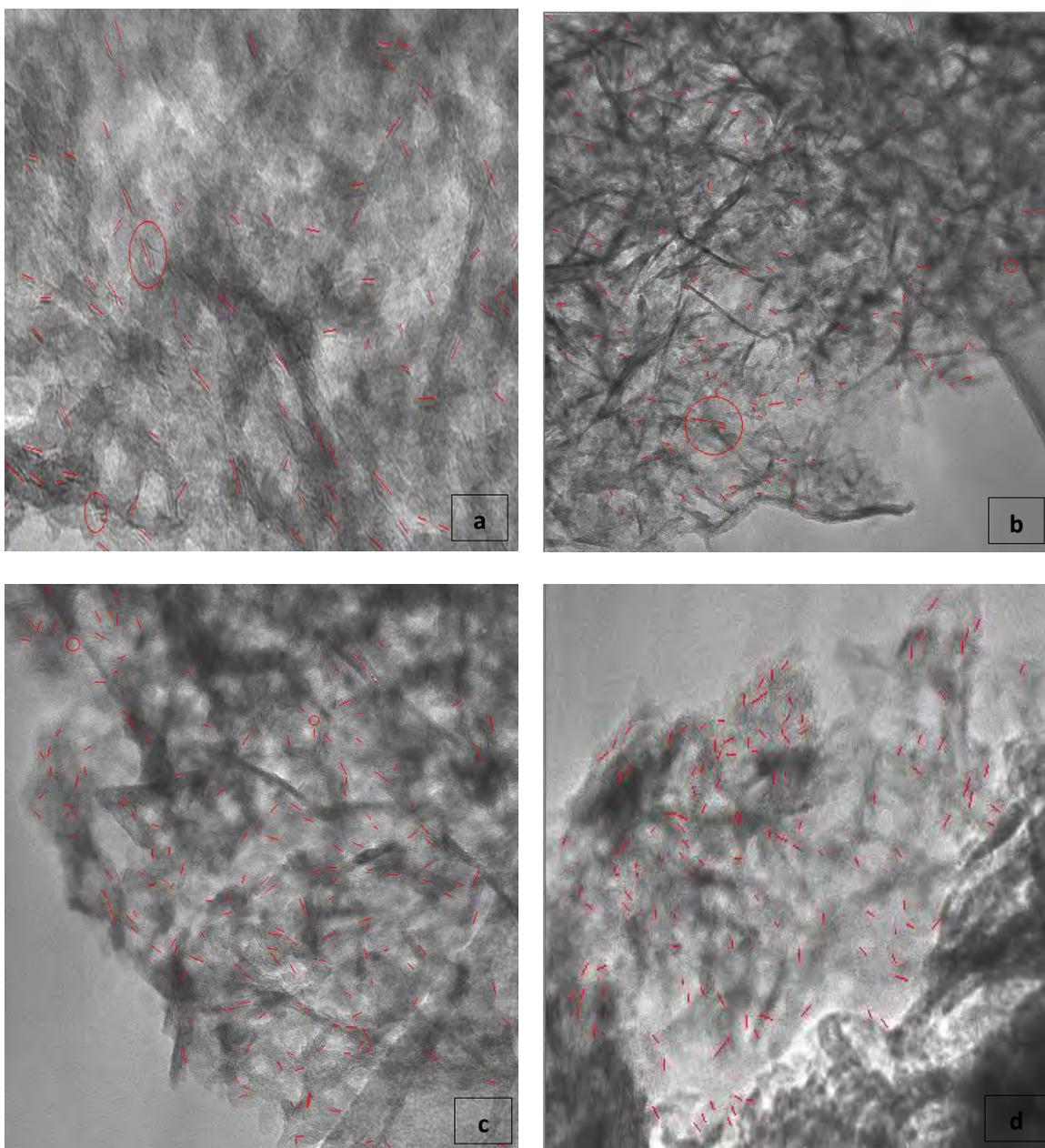


Figura 39 Micrografías de HRTEM para los catalizadores modificados con fósforo y/o potasio con concentración 0.16%wt.

Las líneas indican los cristales de  $\text{MoS}_2$ , donde a)  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , b)  $\text{CoMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , c)  $\text{CoMoPK}/\text{Al}_2\text{O}_3$  y d)  $\text{CoMoP}+\text{K}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## 6. Conclusiones

Respecto a la caracterización de los catalizadores, la inclusión de potasio no afectó el área específica, pero la adición de fósforo logra aumentarla con un máximo del 0.16%wt. de concentración, ya que si esta concentración es mayor, el área ya no aumenta o bien la disminuye debido que el fósforo puede formar especies no deseadas  $[(P_2Mo_5O_{23})^{6-}]$  que no favorecen la hidrodesulfuración.

Para la técnica de DRS, el estudio de la energía de borde muestra una buena dispersión de especies de molibdeno octaédricas, asociadas a la formación de polimolibdatos (favorables para promover la fase CoMoS tipo II), presentaron mayor formación de estas especie, los catalizadores de fósforo y potasio con 0.16% wt. de concentración; independientemente del método de preparación.

Se observó por HRTEM que para el catalizador CoMoPK/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.16%wt.), los cristales de MoS<sub>2</sub> tuvieron una longitud balanceada que indica que puede formarse la fase CoMoSII, ya que puede controlar la dispersión de MoO<sub>3</sub>. Además, el número de apilamiento de cristales permite que la interacción sea débil para formar la fase activa. Las características anteriores en la mejora de la selectividad de HDS/HYD.

En relación a la actividad catalítica, en la HDS la cantidad de azufre disminuyó de 2500 ppm hasta un promedio de 130 ppm de S a temperatura de 260°C; alcanzando valores menores en los catalizadores modificados con fósforo y potasio con una concentración al 0.16%wt. independientemente del método de preparación. En la HYD, para el número de RON se encontró un máximo y después un decaimiento hacia las 7 horas de reacción (a temperatura 260°C y 280°C). De nuevo los catalizadores modificados con 0.16%wt. con fósforo y potasio muestran el mayor número de RON. El estudio de las cinéticas muestra que esto es causado porque el 1-octeno fue menos convertido a n-octano.

Se pudo observar que una mayor cantidad (0.32%wt.) ó una menor cantidad (0.11%wt.) de fósforo y potasio no logran una selectividad adecuada. Se tiene entonces que la adición de ambos aditivos: fósforo y potasio con una cantidad al 0.16%wt. en los catalizadores de HDT mejoran la hidrodesulfuración e inhiben la hidrogenación en comparación del catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no modificado.

Se llevó a cabo otra reacción catalítica a temperatura de 280°C con el fin de comparar que ocurría con la selectividad HDS/HYD; con la elección de 3 catalizadores seleccionados con la mayor selectividad a temperatura de 260°C.

Desafortunadamente, la hidrogenación para el 1-octeno como para el ciclohexeno aumentaron, entonces el número de RON disminuyó considerablemente; y respecto a la hidrodesulfuración del tiofeno y benzotiofeno fue benéfica, ya que se logró reducir hasta 13 ppm de azufre.

El catalizador preparado por co-impregnación CoMoPK/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0.16%wt.) mostró las características más adecuadas para lograr una mejor selectividad HDS/HYD.

## Bibliografía

- A. Corma, C. Martinez, G. Ketley, G. Blair. «On the mechanism of sulfur removal during catalytic cracking.» *Applied Catalysis A: General*, 2001: 135.
- D. Mey, S. Brunet, C. Canaff, F. Maugé, C. Bouchy, F. Diehl. «HDS of a model FCC gasoline over a sulfided CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: Effect of the addition of potassium.» *Journal of Catalysis*, Septiembre 2004: 436-447.
- David J. Pérez Martínez, Sonia A. Giraldo, Aristóbulo Centeno. «Efecto del potasio en catalizadores CoMo/gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-K(x) sobre el hidrotratamiento de naftas.» *Información tecnológica*, 2009: 11-20.
- E. Payen, R. Hubaut, S. Kasztelan, O. Poulet, J. Grimblot. «Morphology Study of MoS<sub>2</sub>- and WS<sub>2</sub>-Based Hydrotreating Catalysts by High Resolution Electronic Microscopy.» *Journal of Catalysis* 147 (1994): 123-132.
- Educa Madrid. s.f. [http://www.educa2.madrid.org/cms\\_tools/files/0e8a6919-7eeb-423f-9fa8-b9c866aab3ff/Microscopio.pdf](http://www.educa2.madrid.org/cms_tools/files/0e8a6919-7eeb-423f-9fa8-b9c866aab3ff/Microscopio.pdf) (último acceso: Lunes 9 de Abril de 2012).
- Flores, Luis R. Hernández. *Oxidación en fase húmeda de 2-cloro fenol con catalizadores CuO/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para disminuir clorofenoles en aguas residuales*, Instituto Ciencias B., UAEH. Hidalgo: tesis de licenciatura, 2008.
- G. Muralidhar, F.E. Massoth, J. Shabtai. «Catalytic functionalities of supported sulfides: I. Effect of support and additives on the CoMo catalyst.» *Journal of Catalysis* 85 (January 1984): 44-52.
- Gajardo P., Grange P, Delmon B. «Structure of oxide CoMo/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Hydrodesulfurization Catalysts: An XPS and DRS Study.» *Journal of Catalysis*, 1980: 201-216.
- H. Knözinger, P. Ratnasamy. «Catalytic Aluminas: Surface Models and Characterization of Surface Sites.» *Catalysis Reviews: Science and Engineering* 17 (1978): 31-70.

- Hatanaka. «Hydrodesulfurization of Catalytic Cracked Gasoline. 3. Selective Catalytic Cracked Gasoline Hydrodesulfurization on the Co-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst Modified by Coking Pretreatment.» *Industrial & Engineering Chemical Research* (American Chemical Society) 37, n° 5 (May 1998): 1748–1754.
- Hatanaka S, Sadakane O, Hikita S, Miyama T. Process for desulfurizing catalytically cracked gasoline. Japan Patente 5853570. 29 de December de 1998.
- Hatanaka S., Asahi-ku, Yokohama-shi, Kanagawa. Process for desulfurizing a catalytically cracked gasoline. Japan Patente 0736589 A1. 9 de October de 1996.
- J. Ramirez, V.M. Castaño, C. Leclerq, A. López Agudo. «High-resolution electron microscopy study of phosphorus-containing MoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrotreating catalysts.» *Applied Catalysts*, 1992: 251-261.
- J.L.Carter, P. J. Lucchesi, P. Corneil, D. J. C. «Exchange of Deuterium with the Hydroxyl Groups of Alumina.» *Journal of Physical Chemistry* 69 (September 1965): 3070–3074.
- J.M. Lewis, R.A. Kydd, P.M. Boorman, P.H. Van Rhyen. «Phosphorus promotion in nickel-molybdenum/alumina catalysts: model compound reactions and gas oil hydroprocessing.» *Applied Catalysis A: General* 84 (May 1992): 103-121.
- J.M.Lewis, Ronald A.Kydd. «The MoO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interaction: Influence of phosphorus on MoO<sub>3</sub> impregnation and reactivity in thiophene HDS.» *Journal of Catalysis* 136 (August 1992): 478-486.
- Jiménez, Inés D. González. *Estructura y Reactividad de catalizadores soplados de Pt en la reacción de desplazamiento*, Fac. Ciencias UAM. Madrid: tesis de doctorado, 2008.
- John C. Kotz, Paul M. Treichel, Gabriela C. Weave. *Química, Química y Reactividad*. Thomson, 2005.
- Keller R., Mermet J.M., Otto M., Widmer H.M. *Analytical Chemistry*. New York: John Wiley and Sons, 1998.

Knözinger, Ratnasamy. «Catalytic Aluminas: Surface Models and Characterization of Surface Sites.» *Catalysis Reviews* 17, nº 1 (1978): 33-70.

Open Course Ware. s.f. <http://ocw.uc3m.es/> (último acceso: Noviembre de 2011).

P. Atanasova, T. Tabakova, Ch Vladov, T Halachev, A. Lopez Agudo. «Effect of phosphorus concentration and method of preparation on the structure of the oxide form of phosphorus-nickel-tungsten/alumina hydrotreating catalysts.» *Applied Catalysis A:General* 161 (1997): 106-119.

P.J. Mangnus, J.A.R. Van Veen, S. Eijsbouts, V.H.J. de Beer, J.A. Moulijn. «Structure of Phosphorus Containing CoO-MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts.» *Applied Catalysis* (Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam) 61 (1990): 99-122.

Pantoja, Mayorga. Lidia. *Hidrodesulfuración Selectiva de la gasolina: desarrollo de un método de evaluación catalítica con gasolina sintética, Tesis de Licenciatura*. México, Facultad de Química, UNAM: Tesis de Licenciatura de Ing. Química, 2010.

PEMEX. [www.pemex.com](http://www.pemex.com). s.f. [www.pemex.com](http://www.pemex.com) (último acceso: Octubre de 2011).

R. Candia, H. Topsoe, and B.S. Clausen. «Proceedings of the 9th Ibero-american Symposium on Catalysis.» *Proceedings of the 9th Ibero-american Symposium on Catalysis*. Lisbon, Portugal, 1984. 211.

R.Zhao. «Selective HDS catalysts for FCC gasoline with oxides from hydrotalcite-like compounds as supports.» *American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry* 46 (2001).

S. Hatanaka, M. Yamada, O. Sadakane,. «Hydrodesulfurization of Catalytic Cracked Gasoline. 2. The Difference between HDS Active Site and Olefin Hydrogenation Active Site.» *Industrial and Engineering Chemistry Research* 36 (December 1997): 5110-5117.

S.Energía. «Prospectiva de petrolíferos 2006-2015.» Informe de petrolíferos, México, 2006, 139.

S.Hatanaka. «Hydrodesulfurization of Catalytic Cracked Gasoline. 1. Inhibiting Effects of Olefins on HDS of Alkyl(benzo)thiophenes Contained in Catalytic

- Cracked Gasoline.» *Industrial Engineering Chemistry Research* (American Chemical Society) 36 (5 1997): 1519-1523.
- S.K. Maity, G.A. Flores, J. Ancheyta, Mohan S. Rana. «Effect of preparation methods and content of phosphorus on hydrotreating activity.» *Catalysis Today* 130 (2008): 374-381.
- S.P.A. Louwers, R. Prins. «An EXAFS Study on the Ni and W Environment in Carbon-Supported, Sulfided W and Ni-W Catalysts.» *Journal of Catalysis* 139 (February 1993): 525-539.
- SEMARNAT. *NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005*. 30 de Enero de 2006.  
[http://www.ordenjuridico.gob.mx/Federal/PE/APF/APC/SEMARNAT/Normas/Oficiales/2006/30012006\(1\).pdf](http://www.ordenjuridico.gob.mx/Federal/PE/APF/APC/SEMARNAT/Normas/Oficiales/2006/30012006(1).pdf) (último acceso: Junio de 2011).
- Sylvette Brunet, Damien Meya, Guy Pérota, Christophe Bouchyb, Fabrice Diehlb. «On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: a review.» *Applied Catalysis A: General* 278 (Noviembre 2005): 143–172.
- Toba M., Yasuo Miki, Yukio Kanda, Takashi Matsui, Masura Harada, Yuji Yoshimura. «Selective hydrodesulfurization of FCC gasoline over CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfide catalyst.» *Catalysis Today*, 2005: 64-69.
- Ulin Avila, Carlos Antonio. «Síntesis, Caracterización y Evaluación Catalítica de los catalizadores Mo y Co-Mo soportados en alúminas modificadas con Titania-Circonia.» México, Ciencias Básicas e Ingeniería, UAM Iztapalapa: Tesis de Maestría en Ciencias de Ing. Química, 2008.
- V. Sundaramurthy, A.K. Dalai, J. Adjaye. «Effect of phosphorus addition on the hydrotreating activity of NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> carbide catalyst.» *Catalysis Today* 125 (March 2007): 239-247.
- V.Sundaramurthy, A.K.Dalai, J.Adjaye. «The effect of phosphorus on hydrotreating property of NiMo/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nitride catalyst.» *Applied Catalysis A: General A* 335 (2008): 204-210.
- Vakros J., Christos K., Alexis Lycourghiotis. «Cobalt Oxide Supported  $\gamma$ -Alumina Catalyst with very High Surface Area Prepared by Equilibrium Deposition Filtration.» *Langmuir* 18 (2002): 417-422.

- Vakros John, Papadopoulou Christina, Voyiatzis George A, Lycourghiotis A., Kordulis C. «Modification of the preparation procedure for increasing the hydrodesulfurization activity of the CoMo/g-Alumina catalysts.» *Catalysis Today* 127 (March 2007): 85-91.
- Vázquez, García G. *Hidrodesulfuración selectiva de la gasolina FCC con catalizadores CoMo sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modificada con MgO*, Tesis de licenciatura. México, Facultad de Química, UNAM: Tesis de licenciatura de Ing. Química, 2011.
- Weber, R.S. «Effect of local structure on the UV visible absorption edges of molybdenum Oxide Clusters and Supported Molybdenum Oxides.» *Journal of Catalysis*, 1995: 470-474.
- Yamada, S. Hatanaka and M. «Hydrodesulfurization of Catalytic Cracked Gasoline. 2. The Difference between HDS Active Site and Olefin Hydrogenation Active Site.» *Industrial and Engineering Chemical Research* (American Chemical Society) 36, n° 12 (December 1997): 5110–5117.
- Yu Fan, Jun Lu, Gang Shi, Haiyan Liu, Xiaojun Bao. «Effect of synergism between potassium and phosphorous on selective hydrodesulfurization performance of Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> FCC gasoline hydro-upgrading catalyst.» *Catalysis Today*, 2007: 220-228.

## Anexos

### Anexo A Preparación de la mezcla modelo de gasolina

Los componentes de la gasolina sintética son:

Componente	Pureza	Peso molecular (g/mol)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )
Heptano (C <sub>7</sub> H <sub>16</sub> )	99%	100.20	0.683
Tiofeno (C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> S)	98%	84.14	1.063
Ciclohexeno (C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> ),	99%	82.15	1.16
1-octeno (C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> )	98%	112.22	0.715
Benzotiofeno (C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> S)	99%	134.20	1.15

Se preparó la gasolina sintética con una composición de ciclohexeno (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>), 1-octeno (C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>), tiofeno (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S) y benzotiofeno (C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>S) con las siguientes cantidades en 500 mL de solvente de heptano (C<sub>7</sub>H<sub>16</sub>).

$$500 \text{ mL } C_7H_{16} \left| \frac{0.683 \text{ g}}{\text{mL}} \right| = 341.5 \text{ g } C_7H_{16} \text{ con un } 0.25\% \frac{v}{v} \text{ de } S$$

$$0.0025 = \frac{S}{S + 341.50 \text{ g } C_7H_{16}}$$

*despejando*

$$0.0025(S + 341.50 \text{ g } C_7H_{16}) = S$$

$$0.0025 S + 0.8538 = S$$

$$0.8538 = 1 S - 0.0025 S$$

$$S = \frac{0.8538}{0.9975} =$$

$$0.8559 \text{ g } S$$

$$0.8559 \text{ g } S \times \frac{1 \text{ mol } S}{32.066 \text{ g } S} \times \frac{1 \text{ mol } C_4H_4S}{1 \text{ mol } S} \times \frac{84.14 \text{ g } C_4H_4S}{1 \text{ mol } C_4H_4S} = 2.2458 \text{ g } C_4H_4S$$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{2.2458 \text{ g } C_4H_4S}{1.063 \frac{\text{g}}{\text{mL}} C_4H_4S} = 2.1127 \text{ mL } C_4H_4S$$

Para el cálculo de ciclohexeno (1% v/v), se toma en consideración la cantidad de tiofeno ya añadida:

$$500 \text{ mL } C_7H_{16} + 2.1127 \text{ mL } C_4H_4S = 502.1127 \text{ mL } TH$$

$$1\% \text{ v/v} = 5.0211 \text{ mL } C_6H_{10}$$

De igual manera para el 1% v/v de 1-Octeno ( $C_8H_{16}$ ):

$$502.1127 \text{ mL} + 5.0211 \text{ mL} = 507.1338 \text{ mL } THC$$

$$1\% \text{ v/v} = 5.0713 \text{ mL } C_8H_{16}$$

Para la adición de 2500 ppm de benzotiofeno:

$$507.1338 \text{ mL} + 5.0713 \text{ mL} = 512.2051 \text{ mL } THCO$$

Densidad de la mezcla tiofeno + n-heptano + ciclohexeno + 1-octeno:

$$\rho_{THCO} = \frac{\left| 2.1127 \text{ mL } C_4H_4S \times 1.063 \frac{g}{ml} \right| + \left| 500 \text{ mL } C_7H_{16} \times \frac{0.683g}{ml} \right| + \left| 5.0211 \text{ mL } C_6H_{10} \times 1.16 \frac{g}{ml} \right| + \left| 5.0713 \text{ mL } C_8H_{16} \times 0.715 \frac{g}{ml} \right|}{512.2051 \text{ THCO}}$$

$$= 0.6895 \frac{g}{ml \text{ THCO}}$$

$$512.2051 \text{ mL } THCO \times 0.6895 \frac{g}{ml \text{ THCO}} = 353.1962 \text{ g } THCO$$

$$0.0025 = \frac{S}{S + 353.1962 \text{ g } THCO}$$

despejando

$$0.0025(S + 353.1962 \text{ g } C_7H_{16}) = S$$

$$0.0025 S + 0.8830 = S$$

$$0.8830 = 1 S - 0.0025 S$$

$$S = 0.8852 \text{ g}$$

$$0.8852 \text{ g } S \times \frac{1 \text{ mol } S}{32.006 \text{ g } S} \times \frac{1 \text{ mol } C_8H_6}{1 \text{ mol } S} \times \frac{134.2 \text{ g } C_8H_6S}{1 \text{ mol } C_8H_6S} = 3.7116 \text{ g } C_8H_6S$$

## Anexo B Preparación de catalizadores $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificada con potasio y promovidos con fósforo

**Cantidad de heptamolibdato de amonio (HMA)  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  para impregnar la alúmina.**

$$\frac{2.8 \text{ átomos Mo}}{\text{nm}^2} \left| \frac{1 \times 10^{18} \text{ nm}^2}{1 \text{ m}^2} \right| \left| \frac{1 \text{ mol Mo}}{6.022 \times 10^{23} \text{ átomos Mo}} \right| = 4.65 \times 10^{-3} \frac{\text{mol Mo}}{\text{m}^2}$$

$$\left| 4.65 \times 10^{-3} \frac{\text{mol Mo}}{\text{m}^2} \right| \left| \frac{316 \text{ m}^2}{\text{g Al}_2\text{O}_3} \right| = 1.47 \times 10^{-3} \frac{\text{mol Mo}}{\text{g Al}_2\text{O}_3}$$

El volumen de impregnación es de 1.09 mL por 0.5 g de alúmina, con esto se calcula la concentración de HMA.

$$1.47 \times 10^{-3} \frac{\text{mol Mo}}{\text{g Al}_2\text{O}_3} \left| \frac{0.5 \text{ g Al}_2\text{O}_3}{1.09 \text{ mL}} \right| \left| \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \right| \left| \frac{1 \text{ mol HMA}}{7 \text{ mol Mo}} \right| = 0.096 \text{ M}$$

A continuación se prepara 5 mL de solución de HMA 0.096 M en un matraz aforado de 5 mL.

$$\frac{0.096 \text{ mol HMA}}{1 \text{ L}} \left| \frac{1235.86 \text{ g HMA}}{1 \text{ mol HMA}} \right| 0.005 \text{ L} = \mathbf{0.595 \text{ g HMA en 5 mL solución}}$$

### Porcentaje de sustitución de $\text{MoO}_3$

Se sabe que existen 2.8 átomos Mo/nm<sup>2</sup> y a partir de esto se tienen los moles de Mo por gramo de alúmina para obtener el porcentaje de  $\text{MoO}_3$  como se presenta a continuación:

$$1.47 \times 10^{-3} \frac{\text{mol Mo}}{\text{g Al}_2\text{O}_3} \left| \frac{1 \text{ mol MoO}_3}{1 \text{ mol Mo}} \right| \left| \frac{143.94 \text{ g MoO}_3}{1 \text{ mol MoO}_3} \right| = 0.2116 \frac{\text{g MoO}_3}{\text{g Al}_2\text{O}_3}$$

$$\% \text{ Sustitución MoO}_3 = \frac{\text{g MoO}_3}{\text{g MoO}_3 + \text{g Al}_2\text{O}_3} * 100 = \frac{\frac{\text{g MoO}_3}{\text{g Al}_2\text{O}_3}}{\frac{\text{g MoO}_3}{\text{g Al}_2\text{O}_3} + \frac{\text{g Al}_2\text{O}_3}{\text{g Al}_2\text{O}_3}} * 100$$

$$= \frac{0.2116 \frac{\text{g MoO}_3}{\text{g Al}_2\text{O}_3}}{0.2116 \frac{\text{g MoO}_3}{\text{g Al}_2\text{O}_3} + 1 \frac{\text{g Al}_2\text{O}_3}{\text{g Al}_2\text{O}_3}} * 100 =$$

$$\% \text{ Sustitución MoO}_3 = \mathbf{17.46 \%}$$

**Cantidad de nitrato de cobalto  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  para impregnar la alúmina.**

A partir de una relación molar de CoMo se realizan los siguientes cálculos:

$$\begin{aligned}\frac{Co}{Co + Mo} &= 0.33 \\ Co &= 0.33Co + 0.33Mo \\ Co - 0.33Co &= 0.33Mo \\ 0.67Co &= 0.33Mo \\ Co &= \frac{0.33}{0.67} Mo \\ Co &= 0.4925 Mo\end{aligned}$$

$$Co = 0.4925 \left| \frac{1.47 \times 10^{-3} \text{ mol Mo}}{\text{g Al}_2\text{O}_3} \right| = \frac{7.24 \times 10^{-4} \text{ mol Co}}{\text{g Al}_2\text{O}_3}$$

$$\frac{7.24 \times 10^{-4} \text{ mol Co}}{\text{g Al}_2\text{O}_3} \left| \frac{1 \text{ mol Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Co}} \right| = \frac{7.24 \times 10^{-4} \text{ mol Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{\text{g Al}_2\text{O}_3}$$

El volumen de impregnación es de 1.09 mL por 0.5 g de alúmina, con esto se calcula la concentración de nitrato de cobalto.

$$\frac{7.24 \times 10^{-4} \text{ mol Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{\text{g Al}_2\text{O}_3} \left| \frac{0.5 \text{ g Al}_2\text{O}_3}{1.09 \text{ mL}} \right| \left| \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \right| = 0.332 \text{ M}$$

A continuación se prepara una solución de nitrato de cobalto 0.332 M en un matraz aforado de 5 mL.

$$\begin{aligned}\frac{0.332 \text{ mol Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ L}} \left| \frac{291.052 \text{ g Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \right| \left| \frac{0.005 \text{ L}}{1} \right| \\ = \mathbf{0.483 \text{ g Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O en 5 mL de solución}}\end{aligned}$$

### Porcentaje de sustitución de CoO

$$\frac{7.24 \times 10^{-4} \text{ mol Co}}{\text{g Al}_2\text{O}_3} \left| \frac{1 \text{ mol CoO}}{1 \text{ mol Co}} \right| \frac{74.93 \text{ g CoO}}{1 \text{ mol CoO}} = 0.054 \frac{\text{g CoO}}{\text{g Al}_2\text{O}_3}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ Sustitución CoO} &= \frac{\text{g CoO}}{\text{g CoO} + \text{g Al}_2\text{O}_3} * 100 = \frac{\frac{\text{g CoO}}{\text{g Al}_2\text{O}_3}}{\frac{\text{g CoO}}{\text{g Al}_2\text{O}_3} + \frac{\text{g Al}_2\text{O}_3}{\text{g Al}_2\text{O}_3}} * 100 \\ &= \frac{0.054 \frac{\text{g CoO}}{\text{g Al}_2\text{O}_3}}{0.054 \frac{\text{g CoO}}{\text{g Al}_2\text{O}_3} + 1 \frac{\text{g Al}_2\text{O}_3}{\text{g Al}_2\text{O}_3}} * 100 = \end{aligned}$$

$$\% \text{ Sustitución CoO} = 5.15 \%$$

### Cantidad de carbonato de potasio $\text{K}_2\text{CO}_3$ para impregnar la alúmina a partir de 3.5% OH sustituidos

A partir de la cantidad de OH superficiales reportados por Knözinger y Ratnasamy et. al. (Knözinger 1978), se calcula la cantidad de grupos OH por  $\text{m}^2$  de alúmina.

$$1.32 \times 10^{14} \frac{\text{grupos OH}}{\text{cm}^2 \text{ Al}_2\text{O}_3} \left| \frac{100 \text{ cm}}{1 \text{ m}} \right|^2 = 1.32 \times 10^{18} \frac{\text{grupos OH}}{\text{m}^2 \text{ Al}_2\text{O}_3}$$

Un mol de K sustituye un mol de OH; se requiere sustituir 3.5% de los OH por potasio, por lo tanto:

$$1.32 \times 10^{18} \frac{\text{grupos OH}}{\text{m}^2 \text{ Al}_2\text{O}_3} \left| \frac{1 \text{ mol OH}}{6.022 \times 10^{23} \text{ grupos OH}} \right| \frac{1 \text{ mol K}}{1 \text{ mol OH}} = 2.199 \times 10^{-6} \frac{\text{mol K}}{\text{m}^2 \text{ Al}_2\text{O}_3}$$

$$2.199 \times 10^{-6} \frac{\text{mol K}}{\text{m}^2 \text{ Al}_2\text{O}_3} |0.035| = 7.697 \times 10^{-8} \frac{\text{mol K}}{\text{m}^2 \text{ Al}_2\text{O}_3}$$

Se transforma el número de mol de K/  $\text{m}^2$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  a mol K/ g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , teniendo en cuenta el área de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

$$7.697 \times 10^{-8} \frac{\text{mol K}}{\text{m}^2 \text{ Al}_2\text{O}_3} \left| \frac{316 \text{ m}^2}{\text{g Al}_2\text{O}_3} \right| = 2.432 \times 10^{-5} \frac{\text{mol K}}{\text{g Al}_2\text{O}_3}$$

Se obtiene el porcentaje de sustitución en peso de  $K_2O$ , teniendo en cuenta su peso molecular y donde 2 mol de K corresponde a 1 mol de  $K_2O$ .

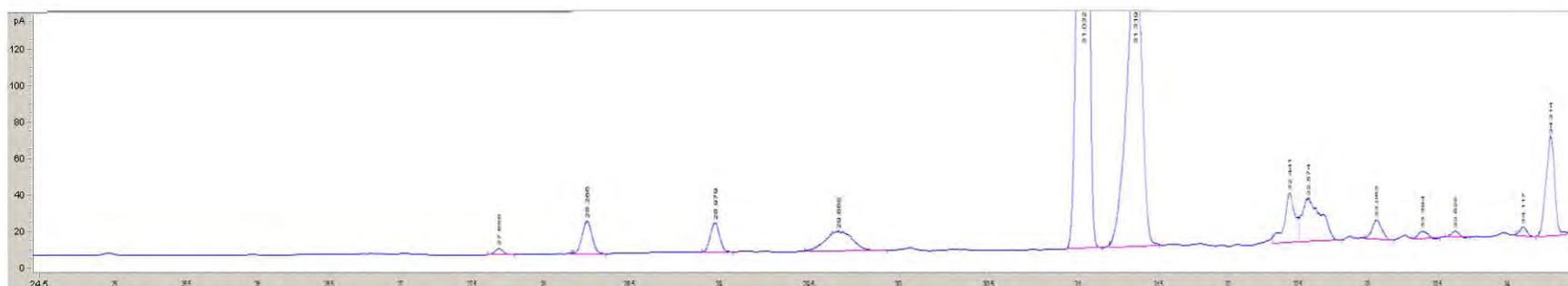
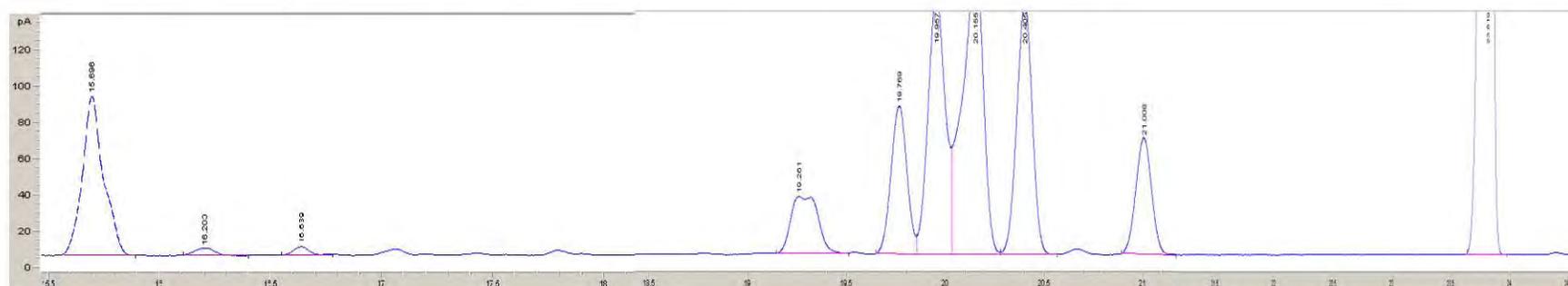
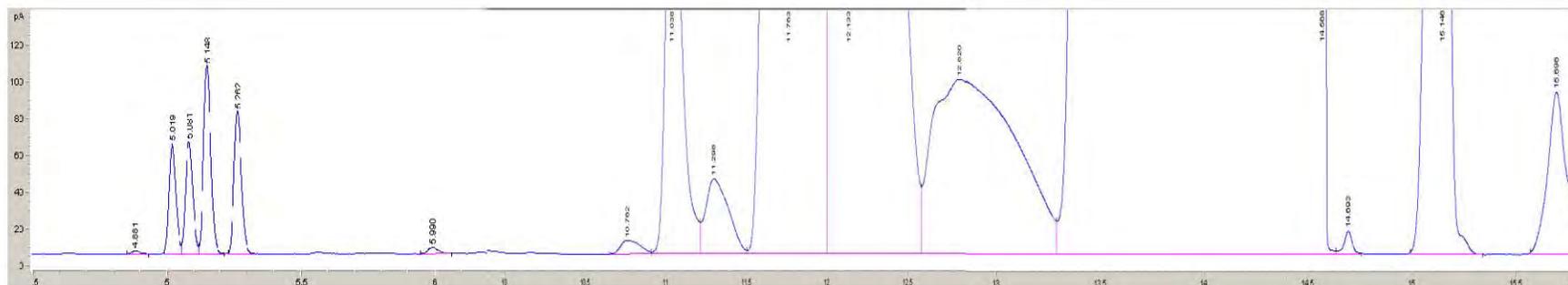
$$2.432 \times 10^{-5} \frac{\text{mol K}}{\text{g Al}_2\text{O}_3} \left| \frac{1 \text{ mol OH}}{2 \text{ mol K}} \right| \frac{1 \text{ mol K}_2\text{O}}{1 \text{ mol OH}} \left| \frac{94.197 \text{ g K}_2\text{O}}{1 \text{ mol K}} \right| = 1.145 \times 10^{-3} \frac{\text{g K}_2\text{O}}{\text{g Al}_2\text{O}_3}$$

### Porcentaje de sustitución de $K_2O$

$$\begin{aligned} \% \text{ Sustitución } K_2O &= \frac{\text{g } K_2O}{\text{g } K_2O + \text{g } Al_2O_3} * 100 = \frac{\frac{\text{g } K_2O}{Al_2O_3}}{\frac{\text{g } K_2O}{\text{g } Al_2O_3} + \frac{\text{g } Al_2O_3}{\text{g } Al_2O_3}} * 100 = \\ &= \frac{1.145 \times 10^{-3} \frac{\text{g } K_2O}{\text{g } Al_2O_3}}{1.145 \times 10^{-3} \frac{\text{g } K_2O}{\text{g } Al_2O_3} + 1 \frac{\text{g } Al_2O_3}{\text{g } Al_2O_3}} * 100 = \end{aligned}$$

**% Sustitución  $K_2O$  = 0.1144 %  
para sustituir 3.5% de OH<sup>-</sup>s del soporte**

## Anexo C Cromatograma



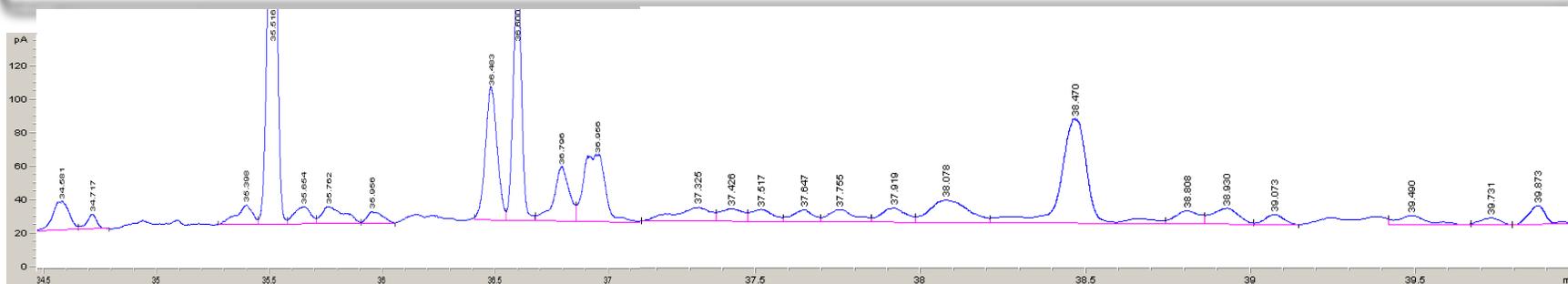


Figura 40 Cromatograma del catalizador CoMoP+K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3.5%wt.), t=4 h @ T=260°C.

De acuerdo a Pantoja (Pantoja 2010), los *principales* tiempos de retención obtenidos por el cromatógrafo de gases para los principales compuestos de interés de esta investigación, son los siguientes:

Tabla 27 Tiempos de retención de la mezcla modelo de la gasolina

Compuesto	tiempo(min)
Butano	5.010
1-Buteno	5.010
Tiofeno	11.04
1,3 cis-dimetilciclopentano	11.943
1,3 trans-dimetilciclopentano	12.678
ciclohexeno	12.129
n-heptano	14.576
1-2 cis-dimetilciclopentano	14.885
tetrahidrotiofeno	19.085

Compuesto	tiempo(min)
1-octeno	19.339
4-octeno	19.771
3-octeno	19.961
n-octano	20.18
2-octeno	20.410
benzotiofeno	35.510
1,3 hidrobenzotiofeno	36.873
2,4,6-trimetilbenzaldehído	37.129
4-metilbenzotiofeno	37.245
5-metilbenzotiofeno	37.456

## Anexo D Coeficientes cinéticos

### Esquemas de reacción

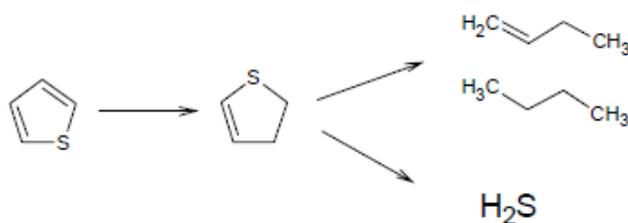


Figura 41 Esquema de reacción para la hidrodesulfuración de tiofeno.

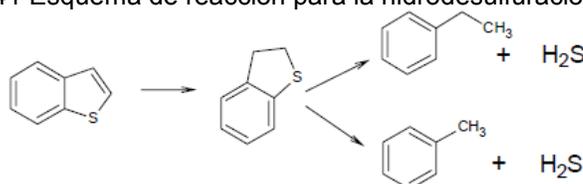


Figura 42 Esquema de reacción para la hidrodesulfuración de benzotiofeno.

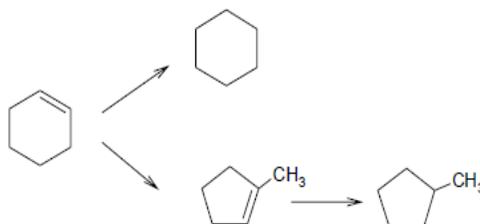


Figura 43 Esquema de reacción para la hidrodesulfuración de ciclohexeno.

Conociendo la concentración y los tiempos en los que se llevó a cabo la reacción, se puede obtener un valor del coeficiente cinético ( $k$ ) para el tiofeno, benzotiofeno y ciclohexeno; de acuerdo a la siguiente ecuación cinética se tiene:

$$r = kC_a^\alpha C_{H_2}^\beta$$

Donde:

$C_a$  = concentración de tiofeno, BZT o ciclohexeno.

$\alpha$  = orden parcial del tiofeno, BZT o ciclohexeno.

$\beta$  = orden parcial del  $H_2$ .

$C_{H_2}$  = reactivo de  $H_2$  en exceso, el cual no presentará un cambio significativo durante la reacción.

Suponiendo entonces el H<sub>2</sub> en exceso, entonces la reacción no dependerá de su concentración y la expresión de rapidez de reacción será como una reacción de pseudo primer orden:

$$\frac{dC_a}{dt} = -r; \text{ donde: } -r = kC_a$$

Por lo tanto:

$$-\frac{dC_a}{dt} = kC_a$$

Integrando la ecuación:

$$\int_{C_{ao}}^{C_a} \frac{dC_a}{C_a} = \int_{t=0}^{t=t} -k dt$$

Se obtiene la ecuación que corresponde a la ecuación de una línea recta:

$$\ln \frac{C_a}{C_{ao}} = -k * t$$

$$y = mx + b$$

Donde  $y = \ln \left( \frac{C_a}{C_{ao}} \right)$ ,  $-m = k$ ,  $x = t$  y b es la ordenada al origen.

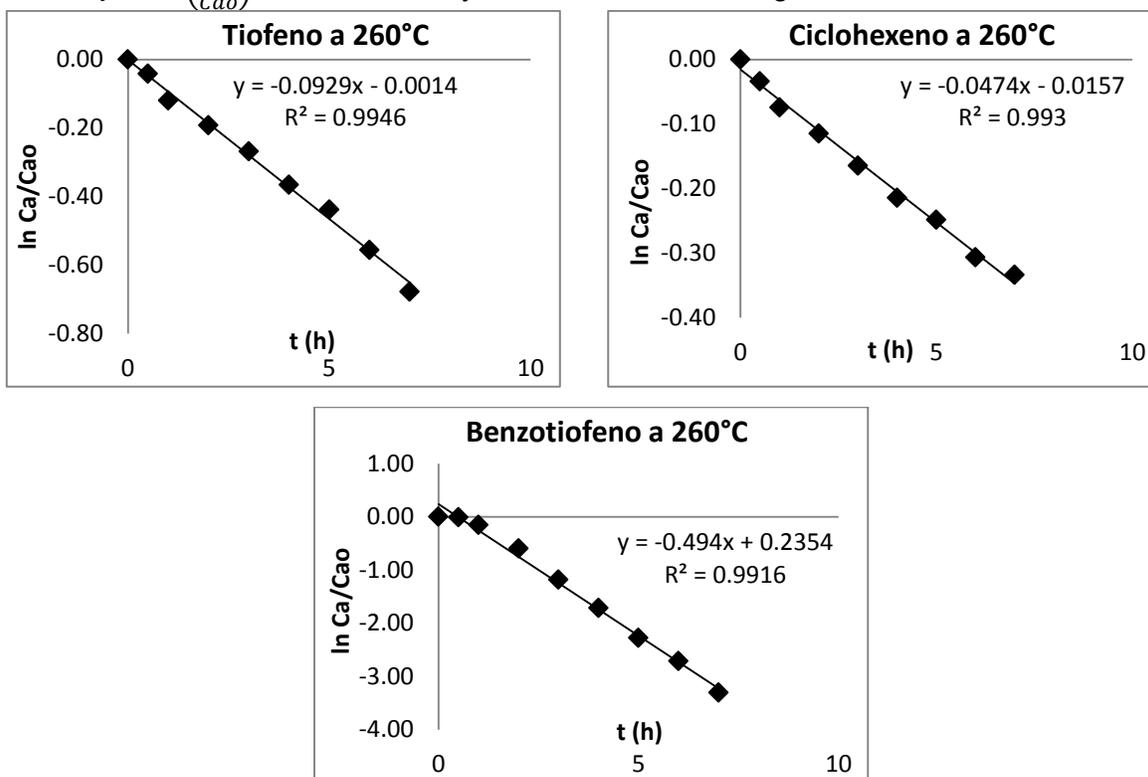


Figura 44 Gráficas de lnCa/Cao vs t para obtener el coeficiente de reacción del catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+K (3.5%wt.)

## Herramienta para ajuste de los coeficientes cinéticos del 1-octeno

En el siguiente esquema de reacción se observa que el 1-octeno es una molécula que sufre isomerizaciones. Para lograr un ajuste adecuado el esquema nos obliga a resolver las ecuaciones diferenciales reportadas líneas debajo de manera simultánea; para ello se usó el programa *Scientist de Micromath*, el cual incorpora gráficos, manipulación simbólica, operaciones con matrices u hojas de cálculo para los cálculos de ingeniería, pero su función principal es obtener el ajuste a los datos experimentales. Con este programa, se obtienen los coeficientes cinéticos de dicha molécula y sus isomerizaciones, (Pantoja 2010).

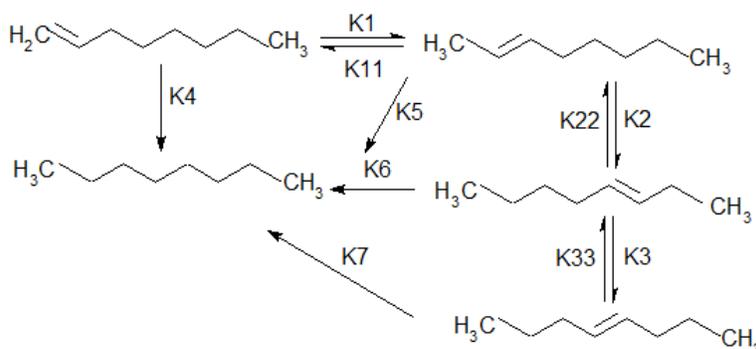


Figura 45 Esquema de reacción del 1-octeno para obtener los coeficientes cinéticos.

A continuación se muestran las ecuaciones diferenciales simultáneas de conversión de isómeros y reversibles para el modelo del 1-octeno que se utilizaron para obtener los coeficientes cinéticos, considerando los valores de frontera.  $\{t=0, C=C_0\}$ ,  $\{t=t, C=C\}$ :

$$\begin{aligned}
 -\frac{dC_{1-oct}}{dt} &= (k_1 + k_4)C_{1-oct} - k_{11}C_{2-oct} \\
 \frac{dC_{2-oct}}{dt} &= k_1C_{1-oct} + k_{22}C_{3-oct} - (k_2 + k_5 + k_{11}C_{2-oct})C_{2-oct} \\
 \frac{dC_{3-oct}}{dt} &= k_2C_{2-oct} + k_{33}C_{4-oct} - (k_3 + k_6 + k_{22})C_{3-oct} \\
 \frac{dC_{4-oct}}{dt} &= k_3C_{3-oct} - (k_7 + k_{33})C_{4-oct} \\
 \frac{dC_{n-oct}}{dt} &= k_4C_{1-oct} + k_5C_{2-oct} + k_6C_{3-oct} + k_7C_{4-oct}
 \end{aligned}$$

Los coeficientes cinéticos se ajustaron por el método de **Levenberg-Marquardt** con el programa *Scientist*. Este método es usado para resolver problemas con ecuaciones no lineales por mínimos cuadrados, y surgen cuando se requiere ajustar una función parametrizada a un conjunto de puntos de datos medidos, minimizando la suma de los cuadrados de los errores entre los puntos de datos y la función.

El algoritmo de Levenberg-Marquardt, realizado por el ajuste de una curva es una combinación de dos métodos de minimización: el método de descenso de gradiente y el método de Gauss-Newton. En el primer método, la suma de los errores cuadráticos se reduce mediante la actualización de los parámetros para mayor reducción de esta suma. En el segundo método, la suma de los errores cuadráticos es reducida asumiendo que la función de los mínimos cuadrados, es localmente cuadrática, y encuentra el mínimo de la cuadrática.

El método de Levenberg-Marquardt actúa más como un método de gradiente de descenso cuando los parámetros están lejos de su valor óptimo, y actúa más como el método de Gauss-Newton cuando los parámetros están cerca de su valor óptimo. La siguiente figura muestra la gráfica antes y después del ajuste:

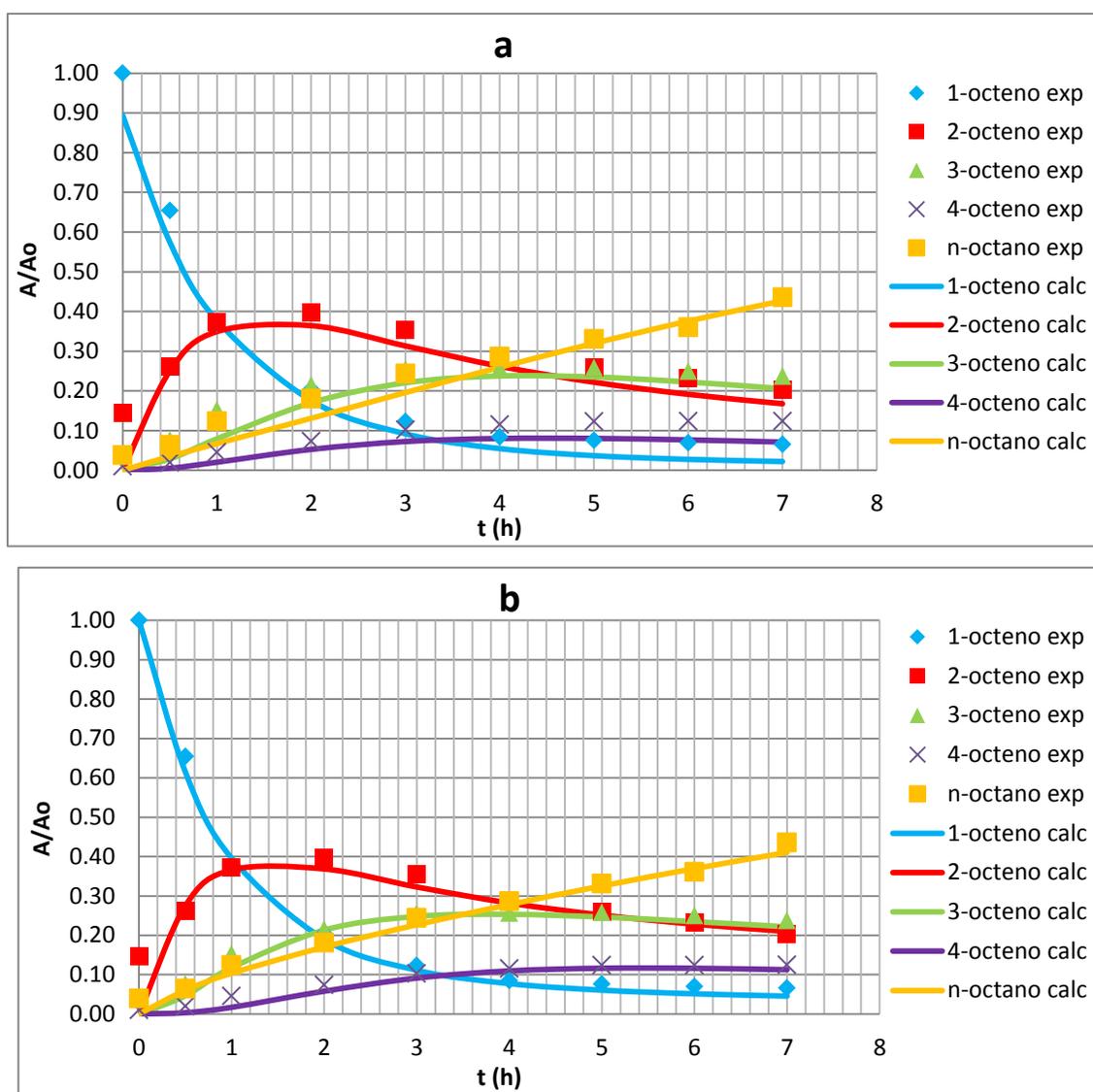


Figura 46 Relación  $A/A_o$  contra tiempo (h), catalizador  $\text{CoMoP+K/Al}_2\text{O}_3$  (10%wt.) @260°C  
a) Antes de ajustar con el programa Scientist b) Después de ajustar los coeficientes cinéticos.

## Anexo E Obtención del número de octano y partes por millón de azufre

A continuación se muestran los cálculos para el catalizador CoMoP (0.16) K(0.16)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a temperatura de 280 °C.

Para los compuestos de tiofeno y benzotiofeno se tiene los siguientes datos en un tiempo final de 7 horas.

### Partes por millón de azufre

#### Tiofeno

$$X_{Tiofeno} = 0.98$$

$$masa_{tiofeno} = 2.2468 \text{ g}$$

$$mol_{tiofeno} = \frac{masa_{tiofeno}}{peso\ molecular_{tiofeno}} = \frac{2.2468 \text{ g}}{84.14 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0.0267 \text{ mol}$$

$$[Tiofeno]_o = \frac{mol_{tiofeno}}{V_{gasolina\ total}} = \frac{0.0267 \text{ mol}}{512.20 \text{ mL} \left| \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \right|} = 0.0521 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$[Tiofeno]_{t=7h} = |[Tiofeno]_o| |1 - X_{Tiofeno}| = 0.0521 \frac{\text{mol}}{\text{L}} |1 - 0.98| = 0.001 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$mol_{tiofeno\ @t=7h} = |[Tiofeno]_{t=7h}| V_{gasolina\ reacción} = \left| 0.001 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right| 55 \text{ mL} \left| \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \right|$$

$$= 5.7 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$masa_{azufre\ @t=7h} = |5.7 \times 10^{-5} \text{ mol}_{tiofeno}| \frac{1 \text{ mol S}}{1 \text{ mol}_{tiofeno}} \left| \frac{32 \text{ g S}}{1 \text{ mol S}} \right| = 0.00183 \text{ g S}$$

$$ppm\ azufre = \frac{masa_{azufre\ @t=7h}}{V_{gasolina\ total}} = \frac{0.00183 \text{ g S} \left| \frac{1 \times 10^6 \mu\text{g}}{1 \text{ g}} \right|}{512 \text{ mL gasolina}} = 3.581 \text{ ppm S}$$

## Benzotiofeno

$$X_{BT} = 0.99$$

$$masa_{BT} = 3.7393 \text{ g}$$

$$mol_{BT} = \frac{masa_{BT}}{peso\ molecular_{BT}} = \frac{3.7393 \text{ g}}{134.20 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0.0279 \text{ mol}$$

$$[BT]_o = \frac{mol_{BT}}{V_{gasolina\ total}} = \frac{0.0279 \text{ mol}}{512.20 \text{ mL} \left| \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \right|} = 0.0544 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$[BT]_{t=7h} = |[BT]_o |1 - X_{BT}| = 0.0544 \frac{\text{mol}}{\text{L}} |1 - 0.99| = 0.0001 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$mol_{BT} @t=7h = |[BZ]_{t=7h} |V_{gasolina\ reacción}| = \left| 0.0001 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \right| 55 \text{ mL} \left| \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \right|$$

$$= 5.5 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

$$masa_{azufre} @t=7h = |5.5 \times 10^{-6} \text{ mol}_{BT}| \frac{1 \text{ mol S}}{1 \text{ mol}_{BT}} \left| \frac{32 \text{ g S}}{1 \text{ mol S}} \right| = 0.000176 \text{ g azufre}$$

$$ppm \text{ S} = \frac{masa_{BT} @t=7h}{V_{gasolina\ total}} = \frac{0.000176 \text{ g BT} \left| \frac{1 \times 10^6 \mu\text{g}}{1 \text{ g}} \right|}{512 \text{ mL gasolina}} = 0.343 \text{ ppm S}$$

### Partes por millón totales

$$ppm \text{ S}_{total} = ppm \text{ S}_{tiofeno} + ppm \text{ S}_{benzotiofeno}$$

$$ppm \text{ S}_{total} = 3.581 \text{ ppm} + 0.343 \text{ ppm}$$

$$ppm \text{ S}_{total} = 3.924 \text{ ppm}$$

## RON

El número de octano a tiempo=7 h se obtuvo de la siguiente forma, utilizando los datos de número de octano de los componentes de la mezcla modelo:

Tabla 28 RON de los compuestos de la mezcla modelo de la gasolina

Compuesto	RON
1-octeno	29.0
2-octeno (estimado)	51.0
3-octeno	73.0
4-octeno (estimado)	95.0
ciclohexeno	83.9
ciclohexano	83.0
n-octano	-10.0
n-heptano	0

### Ciclohexeno y ciclohexano

$$masa_{ciclohexeno} = 5.02 \text{ g}$$

$$X_{ciclohexeno} = 0.80$$

*Fracción volumétrica*

$$V_{ciclohexeno} = \frac{masa_{ciclohexeno}(1 - X_C)}{V_{gasolina \text{ total}}} = \frac{5.02 \text{ g} (1 - 0.80)}{512.20 \text{ ml}} = 0.0019 \frac{\text{g}}{\text{ml}}$$

**RON ciclohexeno @t = 7h**

$$RON_{ciclohexeno} = |V_{ciclohexeno}|RON| = \left|0.0019 \frac{\text{g}}{\text{ml}}\right| 83.9| = 0.16$$

*Fracción volumétrica*

$$V_{ciclohexano} = |V_{ciclohexeno}|X_{ciclohexeno}| = |0.0019|0.80| = 0.0078 \frac{\text{g}}{\text{ml}}$$

**RON ciclohexano @t = 7h**

$$RON_{ciclohexano} = |V_{ciclohexano}|RON| = \left|0.0078 \frac{\text{g}}{\text{ml}}\right| 83| = 0.65$$

## 1-octeno y sus isomerizaciones

$$masa_{1-oct} = 5.0713 \text{ g}$$

$$X_{1-oct} = 0.99$$

*Fracción volumétrica*

$$V_{1-oct} = \frac{masa_{1-oct}(1 - X_{1-oct})}{V_{gasolina \text{ total}}} = \frac{5.0713 \text{ g} (1 - 0.99)}{512.20 \text{ ml}} = 0.0001 \frac{\text{g}}{\text{ml}}$$

**RON 1 – octeno @t = 7h**

$$RON_{1-oct} = |V_{1-oct}|RON| = \left|0.0001 \frac{\text{g}}{\text{mL}}\right| 29| = 0.002$$

Los isómero 2-octeno, 3-octeno, 4-octeno y n-octano tendrán una concentración en relación a la conversión del 1-octeno; es decir área del isómero/(área del 1-octeno) (A/Ao). A partir de esta se obtendrá la fracción volumétrica de cada uno de ellos.

$$\frac{A_{2-oct}}{A_{1-oct}} = 0.040$$

*Fracción volumétrica*

$$V_{2-oct} = |V_{1-oct}| \frac{A_{2-oct}}{A_{1-oct}}| = \left|0.0001 \frac{\text{g}}{\text{mL}}\right| 0.040| = 0.00039 \frac{\text{g}}{\text{mL}}$$

**RON 2 – octeno @t = 7h**

$$RON_{2-oct} = |V_{2-oct}|RON| = \left|0.00039 \frac{\text{g}}{\text{mL}}\right| 51| = 0.02$$

$$\frac{A_{3-oct}}{A_{1-oct}} = 0.049$$

*Fracción volumétrica*

$$V_{3-oct} = |V_{1-oct}| \frac{A_{3-oct}}{A_{1-oct}}| = \left|0.0001 \frac{\text{g}}{\text{mL}}\right| 0.049| = 0.00048 \frac{\text{g}}{\text{mL}}$$

**RON 3 – octeno @t = 7h**

$$RON_{3-oct} = |V_{3-oct} \widehat{RON}| = \left| 0.00048 \frac{g}{mL} \right| 72 = 0.035$$

$$\frac{A_{4-oct}}{A_{1-oct}} = 0.029$$

*Fracción volumétrica*

$$V_{4-oct} \widehat{RON} = |V_{1-oct} \widehat{RON} \frac{A_{4-oct}}{A_{1-oct}}| = \left| 0.0001 \frac{g}{mL} \right| 0.029 = 0.00029 \frac{g}{mL}$$

**RON 4 – octeno @t = 7h**

$$RON_{4-oct} = |V_{4-oct} \widehat{RON}| = \left| 0.00029 \frac{g}{mL} \right| 95 = 0.035$$

$$\frac{A_{n-oct}}{A_{1-oct}} = 1.525$$

*Fracción volumétrica*

$$V_{n-oct} \widehat{RON} = |V_{1-oct} \widehat{RON} \frac{A_{n-oct}}{A_{1-oct}}| = \left| 0.0001 \frac{g}{mL} \right| 1.525 = 0.0151 \frac{g}{mL}$$

**RON n – octeno @t = 7h**

$$RON_{n-oct} = |V_{n-oct} \widehat{RON}| = \left| 0.0151 \frac{g}{mL} \right| -10 = -0.1510$$

## Anexo F Selectividad

Se denomina selectividad a la propiedad que tiene el catalizador de favorecer la obtención de un producto en una reacción. Esto se pone de manifiesto sobre todo en sistemas heterogéneos, donde la acción selectiva está asociada con la composición química, estructura de la superficie sólida y por el tipo de material soportado.

La selectividad HDS/HYD se calcula a partir de la cantidad de un producto determinado que se desee hidrodesulfurar en relación al reactante hidrogenado. El catalizador con mejor selectividad será aquel que hidrodesulfure más e hidrogene menos los reactantes de la mezcla modelo; por lo tanto la HDS será mayor, la fórmula para calcular la selectividad es la siguiente:

$$\%S = \frac{X \text{ HDS}}{X \text{ HYD}} * 100$$

Donde:

X HDS= Conversión reactivo hidrodesulfurado

X HYD =Conversión reactivo hidrogenado

Con las conversiones de tiofeno, benzotiofeno, ciclohexeno y 1-octeno definimos la selectividad HDS/HYD. La HDS corresponde a la  $X_{\text{tiofeno}} + X_{BT}$  en el tiempo de 7 horas de reacción, y la HYD es  $X_{\text{ciclohexeno}} + X_{1\text{-octeno}}$ . La desventaja de tomar al 1-octeno en este caso, es que no todo el 1-octeno es hidrogenado, ya que existen isómeros que no se toman en cuenta en la conversión. Para tomar en cuenta la influencia de los isómeros que ayudan a evitar la HYD se evalúa el número de RON.

## Anexo G Espectroscopia UV-Visible, Energía de Borde

En un metal, los orbitales moleculares diseminados sobre muchos átomos dan lugar a una banda de orbitales moleculares, con energías muy cercanas dentro de determinado rango. La idea de que los orbitales moleculares de la banda están deslocalizados, sobre todo los átomos del metal, explica el enlace en los sólidos metálicos. Esta teoría del enlace metálico se llama teoría de bandas.

Un metal se caracteriza por una estructura de bandas en la cual la banda más alta ocupada, llamada banda de valencia, sólo está parcialmente llena por los electrones. En contraste, un aislante eléctrico, como lo es el diamante; los niveles energéticos se encuentran divididos en dos bandas: una **banda de valencia** totalmente llena de orbitales moleculares y una banda no llena de mayor energía de orbitales moleculares que se llama **banda de conducción** que en consecuencia, no conduce electricidad. La diferencia de energía que separa a las dos bordes de las bandas se llama **banda de borde**.

Los semiconductores, es decir, materiales capaces de conducir pequeñas cantidades de corriente, cuando un electrón es promovido de la banda de valencia a la banda de conducción y para lograrlo necesita una energía lo suficientemente fuerte para romper la fuerza de atracción que siente por el núcleo. Esa energía que necesita atravesar es la cantidad de energía que representa la banda energética y que rodea a la banda de conducción. Por lo tanto la energía de borde es menor que en los aislantes, lo cual permite conductividad eléctrica. (John C. Kotz 2005)

Como se mencionó anteriormente, la banda de energía de borde se refiere generalmente a la diferencia de energía (eV) entre la parte superior de la banda de valencia y la banda de conducción en aislantes y semiconductores. Esto es equivalente a la energía requerida para liberar un electrón de su órbita alrededor de su núcleo.

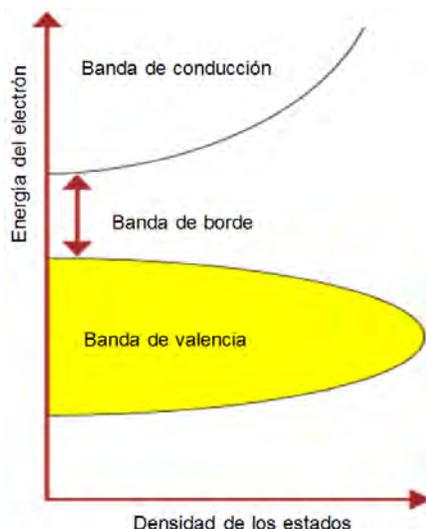


Figura 47 Estructura de la banda de brecha.

Las energía de los bordes de absorción se determinaron al encontrar la intersección de energía de una línea recta provista a través del aumento de baja energía en las gráficas de  $F(R) \cdot hv$ , donde  $F(R)$  es la función de Kubelka Munk para una muestra de espesor infinito y  $hv$  es la energía del fotón incidente (Weber 1995).

A continuación se muestra el ajuste de un catalizador para obtener la energía de borde de acuerdo a la ecuación propuesta por Weber.

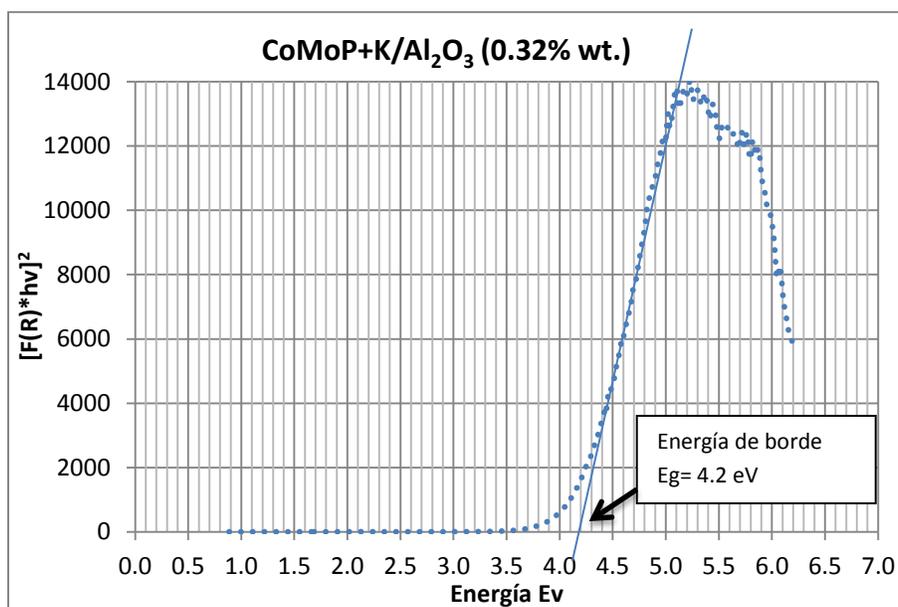


Figura 48 Ajuste para determinar energía de borde.