



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“HDS SELECTIVA DE NAFTA FCC UTILIZANDO AGENTES
DISPERSANTES”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

SERGIO TENOCH MEDINA DEL VALLE



MÉXICO, D.F.

AÑO 2013



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. LUIS CEDEÑO CAERO.

VOCAL: Profesor: DR. ROGELIO CUEVAS GARCIA.

SECRETARIO: Profesor: DRA. AIDA GUITIERREZ ALEJANDRE.

1er. SUPLENTE: Profesor: DR. MARIO GONZALO VIZCARRA MENDOZA.

2° SUPLENTE: Profesor: DR. RODOLFO ZANELLA SPECIA.

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

UNICAT. Laboratorio 225. Conjunto E. Facultad de Química. Ciudad
Universitaria. UNAM

ASESOR DEL TEMA: DR. ROGELIO CUEVAS GARCIA.

SUSTENTANTE: SERGIO TENOCH MEDINA DEL VALLE.



“Tanto conocer y solo una vida para aprender”

Sergio Medina

“La gente no gana por lo que sabe, si no lo que logra hacer con lo que sabe”

Helios Herrera



Contenido

NOMENCLATURA	7
1. INTRODUCCION	8
1.1 Contaminación atmosférica.....	8
1.2 Principales contaminantes atmosféricos.....	9
1.2.1 Efectos de la contaminación por compuestos azufrados.....	10
1.3 Energía primaria en México.	11
1.3.2 Hidrocarburos.....	13
1.4 Demanda de productos petrolíferos en México.	13
1.5 Normatividad en México.	16
2. ANTECEDENTES	20
2.1 Refinación del petróleo	20
2.1.1 Reforma	23
2.1.2 Isomerización	24
2.1.3 Polimerización.....	24
2.1.4 Alquilación	24
2.1.5 FCC (fluid catalytic cracking).....	24
2.2 Hidrotratamiento.....	27
2.2.1 Reacciones de hidrodesulfuración (HDS).	27
2.2.2 Reacciones de hidrodesnitrificación. (HDN).....	29
2.2.3 Hidrogenación de los compuestos oxigenados (HDO).	30
2.2.4 Hidrogenación de compuestos insaturados (HYDO).....	31
2.2.5 Hidrocracking (HYC).....	32
2.2.6 Reacciones de Demetalización	33
2.3 Hidrotratamiento de nafta FCC.....	33
2.4 Catalizadores para hidrotratamiento.....	35
2.4.1 Alúmina como soporte	36
2.4.2 Efecto promotor de cobalto en catalizadores Mo/Al ₂ O ₃ para hidrotratamiento. .	38
2.4.3 Efecto de magnesio como modificador de soporte en catalizadores para hidrotratamiento.....	44
2.4.4 Efecto de fosforo como segundo promotor en catalizadores para hidrotratamiento.....	46



2.4.5 Efecto de TEG como aditivo orgánico en catalizadores para hidrotreatmento.	47
2.5 Gasolina sintética.....	50
3. OBJETIVOS E HIPOTESIS.....	52
3.1 Objetivo general.....	52
3.1.1 Objetivos particulares.	52
3.2 Hipótesis.....	52
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	53
4.1 Preparación de catalizadores.	53
4.1.1 Determinación del volumen de poro.....	53
4.1.2 Catalizadores preparados.	53
4.2 Activación catalítica.	62
4.2.1 Activación catalítica estándar (catalizador en ausencia de TEG).....	62
4.2.2 Activación catalítica lenta (catalizador en presencia de TEG)	63
4.3 Carga al reactor.	63
4.4 Modelo de gasolina sintética utilizado.....	64
4.5 Evaluación de actividad catalítica	64
4.6 Caracterización fisicoquímica	65
4.6.1 Isotherma de adsorción de nitrógeno método BET.....	65
4.6.2 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Visible.....	66
4.6.3 Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).....	66
5. RESULTADOS Y ANALISIS.	68
5.1 Caracterización fisicoquímica.	68
5.1.1 Isotherma de adsorción de nitrógeno método BET.....	68
5.1.2. Área específica	71
5.1.3 Distribución del tamaño de poro.	72
5.2 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Visible.	73
5.2.1 Especies de Molibdeno.	73
5.2.2 Especies de Cobalto	78
5.3. Evaluación de actividad catalítica.	81
5.3.1 Reacciones involucradas en HDS.	81
5.3.2 Reacciones involucradas en HYDO.	85
5.4 Selectividad de reacción.....	89



5.5. Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).....	92
5.6 Análisis general de resultados.....	95
6. CONCLUSIONES.....	97
ANEXOS.....	98
Anexo 1. Determinación de volumen de impregnación.....	98
Anexo 2. Cálculos de sales impregnantes depositadas en γ -Al ₂ O ₃	99
Anexo 3. Preparación de gasolina sintética.....	108
Anexo 4. Cromatografía de gases.....	111
Anexo 5. Isotermas de adsorción y modelo de Brunauer, Emmett y Teller (BET)	114
Anexo 6. Principio de espectroscopia de reflectancia difusa UV-Visible.....	121
Anexo 6.1 Energía de borde.....	123
Anexo 7. Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).....	125
Anexo 8: Cálculo de coeficientes cinéticos.....	127
Anexo 9. Selectividad del sistema.....	133
Anexo 10. Obtención de número de octano (RON) y partes por millón de azufre (PPM) en gasolina sintética.....	134
REFERENCIAS.....	140



NOMENCLATURA

% V/V: Por ciento volumen /volumen

DFT: Density functional theory (Teoría del Funcional Densidad)

DRIF: Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy (Reflectancia difusa infrarroja por espectroscopia de transformada de Fourier)

FCC: Fluid Catalytic Cracking

HDN: Hidrodesnitrogenación.

HDO: Hidrogenación de compuestos oxigenados.

HDS: Hidrodesulfuración.

HDT: Hidrotratamiento.

HYDO: Hidrogenación de olefinas.

MON: Motor Octane Number.

PCZ: Point Charge zero (punto de carga cero)

PPM: Partes por millón.

Q: Cantidad

RON: Research Octane Number.

STM: Scanning tunneling microscopy

TEG: Trietilenglicol.

γ -Al₂O₃: Gama alúmina



1. INTRODUCCION

1.1 Contaminación atmosférica.

La contaminación atmosférica se aplica por lo general a las alteraciones que tienen efectos perniciosos en los seres vivos y los elementos materiales. Los principales mecanismos de contaminación atmosférica son los procesos industriales que implican combustión, tanto en industrias como en automóviles y calefacciones residenciales, que generan dióxido y monóxido de carbono, óxidos de azufre y nitrógeno, entre otros contaminantes. Igualmente, algunas industrias emiten gases nocivos en sus procesos productivos, como cloro o hidrocarburos que no han realizado combustión completa.

La contaminación atmosférica puede tener carácter local, cuando los efectos ligados a la fuente se sufren en las inmediaciones del mismo, cuando por las características del contaminante, se ve afectado el equilibrio del planeta. Pero, también a zonas alejadas a las que contienen los focos emisores. Los contaminantes se elevan o flotan lejos de sus fuentes sin acumularse hasta niveles peligrosos. El viento afecta la rapidez con que los contaminantes se alejan de una zona. Los patrones climáticos que atrapan la contaminación atmosférica en valles o la desplazan por la tierra pueden dañar ambientes limpios distantes de las fuentes originales.

Se considera que la contaminación del aire se produce por toda sustancia no deseada que llega a la atmósfera. A pesar de que la contaminación del aire es generalmente un problema peor en las ciudades, los contaminantes afectan el aire en todas partes. Estos contaminantes incluyen varios gases y partículas minúsculas o materia de partículas que pueden ser perjudiciales para la salud humana y el ambiente [1].

Los contaminantes atmosféricos se dividen en primarios y secundarios. Los contaminantes primarios son los que se emiten directamente a la atmósfera, como el dióxido de azufre SO_2 , que daña directamente la vegetación y es irritante para los pulmones. Los contaminantes secundarios son aquellos que se forman mediante procesos químicos atmosféricos que actúan sobre los contaminantes



primarios o sobre especies no contaminantes en la atmósfera. Son contaminantes secundarios importantes: el ácido sulfúrico, H_2SO_4 , que se forma por la oxidación del SO_2 , el dióxido de nitrógeno NO_2 , que se forma al oxidarse el contaminante primario NO y el ozono, O_3 , que se forma a partir del oxígeno O_2 . Aunado a éstos, el bióxido de carbono es un gas de efecto invernadero que es causa del calentamiento global [2].

1.2 Principales contaminantes atmosféricos.

Los contaminantes gaseosos más comunes son el dióxido de carbono, el monóxido de carbono, los hidrocarburos, los óxidos de nitrógeno, los óxidos de azufre y el ozono. El tipo más comúnmente reconocido de contaminación del aire es la niebla tóxica (smog). La niebla tóxica generalmente se refiere a una condición producida por la acción de la luz solar sobre los gases de escape de automotores y fábricas. En la tabla 1 se presentan los distintos tipos de contaminantes [3].

Tabla 1. Diferentes tipos de contaminantes atmosféricos

TIPO DE CONTAMINANTE	EJEMPLOS
Óxidos	Monóxido de carbono (CO) Anhídrido de carbono (CO_2) Dióxido de azufre (SO_2) Trióxido de azufre (SO_3) Óxido nítrico (NO) Dióxido de nitrógeno (NO_2) Óxido nitroso (N_2O)
Compuestos orgánicos volátiles	Hidrocarburos: metano, etileno, benceno, benzopireno. Otros componentes orgánicos: formaldehído, tetracloruro de carbono, cloroformo, cloruro de metileno, dicloruro de etileno, tricloroetileno, cloruro de



	vinilo, oxido de etileno.
Gotas y partículas en suspensión	Polvo, hollín, plomo, cadmio, asbestos, cromo, arsénico, nitratos, sulfatos, ácido sulfúrico, ácido nítrico, aceite, pesticidas.
Contaminantes secundarios	Ozono (O ₃), acetaldehído, peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂), radical hidroxilo (OH*), ácido sulfúrico, peroxianilnitratos.

1.2.1 Efectos de la contaminación por compuestos azufrados.

El SO₂ cuando está en la atmósfera reacciona con la humedad y forma aerosoles de ácido sulfúrico y sulfuroso que luego forman parte de la llamada lluvia ácida. La intensidad de formación de aerosoles y el período de permanencia de ellos en la atmósfera depende de las condiciones meteorológicas reinantes y de la cantidad de impurezas catalíticas (sustancias que aceleran los procesos) presentes en el aire. Pero, en general, el tiempo medio de permanencia en la atmósfera es de 3 a 5 días, de modo que puede ser transportado hasta grandes distancias.

La contaminación del aire por SO₂ (dióxido de azufre) causa los siguientes efectos:

- Opacamiento de la córnea (queratitis).
- Dificultad para respirar.
- Inflamación de las vías respiratorias.
- Irritación ocular por formación de ácido sulfuroso sobre las mucosas húmedas.
- Edema pulmonar.
- Paro cardíaco.
- Colapso circulatorio.



El dióxido de azufre (SO_2) también se ha asociado a problemas de asma y bronquitis crónica, aumentando la morbilidad y mortalidad en personas mayores y niños.

Los compuestos de azufre son venenos altamente nocivos para la salud de las personas, aunque podemos ser más resistentes que otras criaturas que cohabitan con nosotros. Por ejemplo, el nivel de $0.3 \mu\text{g}$ por metro cúbico de aire es un valor que implica potencial riesgo para la salud humana, pero para los árboles, un valor de $0.2 \mu\text{g}$ ya es muy grave. Por lo mismo, tanto los óxidos de azufre (SO_x) como el ácido sulfúrico (H_2SO_4) están relacionados con el daño y la destrucción de la vegetación, deterioro de los suelos, materiales de construcción y cursos de agua. Es por ello que es de vital importancia emitir lo menos posible estos gases a la atmósfera, mejorando así la calidad de aire [4].

1.3 Energía primaria en México.

Una fuente de energía primaria es toda forma de energía disponible que se obtienen directamente de la naturaleza. Como los casos de: energía solar, hidráulica, eólica, leña, productos de caña y otros combustibles de origen vegetal y animal, o bien, después de un proceso de extracción como el petróleo, gas natural, carbón mineral, entre otros.

La producción nacional de energía primaria contribuye aproximadamente en un 2.2% de la demanda mundial, con lo que queda claro que nuestro país es un actor menor en el escenario energético mundial, a pesar de ser un gran exportador de petróleo crudo.

La principal energía utilizada a nivel mundial es el petróleo, a pesar de los diferentes métodos de obtención de energía (aún no son fiables económicamente hablando). Esto se puede observar en la figura 1 que muestra la producción de energía primaria a nivel mundial. En la figura 2 se muestra la producción de energía primaria a nivel nacional. Ésta, muestra la magnitud de contaminantes que se emiten a la atmósfera.



Producción mundial de energía primaria, 2010 12,789.3 Mtep

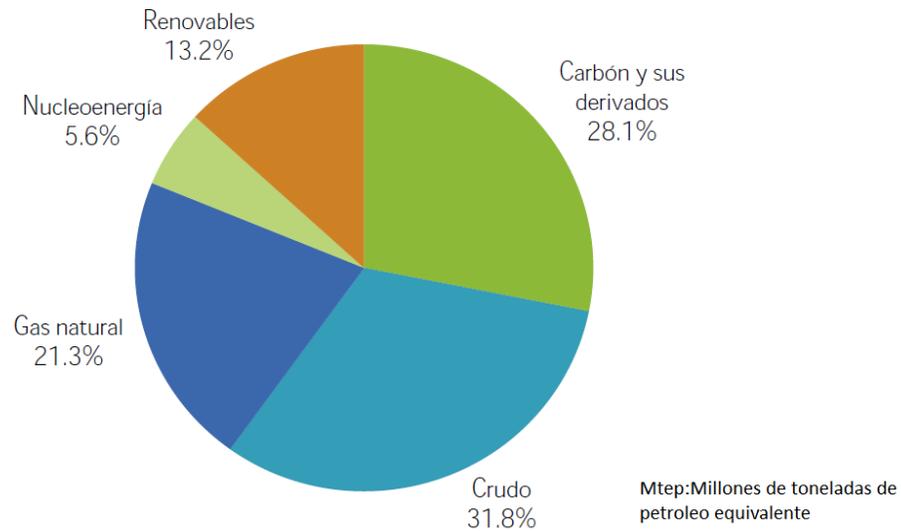
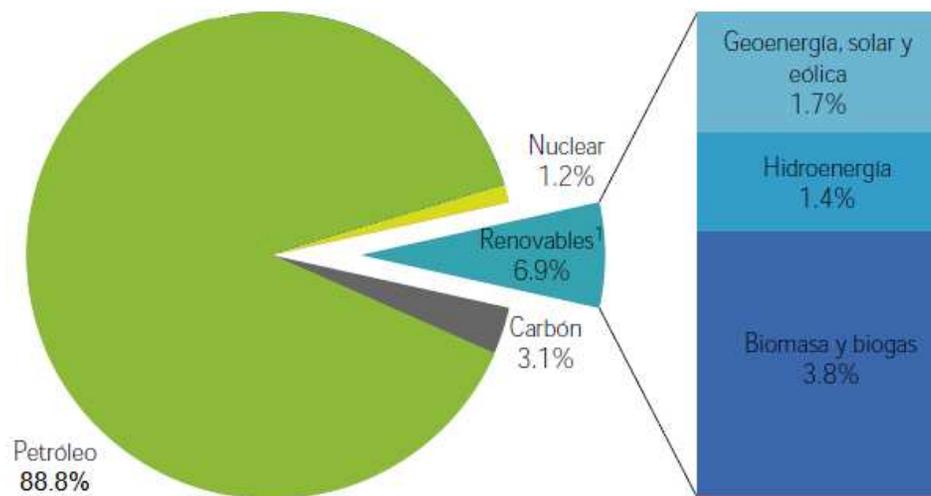


Figura 1. Producción de energía primaria a nivel mundial. Renovables incluye energía hidráulica, eólica, solar, geotérmica, biomasa y desechos [5].

Estructura de la producción de energía primaria, 2011 9,190.76 PJ



¹ Incluye grandes hidroeléctricas.

Figura 2. Producción de energía primaria en el país [6].



Las cifras de producción nacional de la energía primaria en México, en la que resalta que la producción está orientada primordialmente a la producción de hidrocarburos ~ 90%, por lo que es necesario regular las emisiones contaminantes asociadas a estas fuentes con el fin de disminuir el impacto ambiental. A continuación se verá dónde y cómo están los posibles contaminantes distribuidos en los hidrocarburos.

1.3.2 Hidrocarburos

Los hidrocarburos son compuestos de gran abundancia en la naturaleza y están formados por átomos de carbono e hidrógeno. La estructura molecular consiste en un armazón de átomos de carbono a los que se unen los átomos de hidrógeno. Las cadenas de átomos de carbono pueden ser lineales o ramificadas y abiertas o cerradas. Los que tienen en su molécula otros elementos químicos (heteroátomos), se denominan hidrocarburos sustituidos.

De las fuentes de energía utilizadas por el hombre, los hidrocarburos tienen un papel relevante. Los hidrocarburos se encuentran en formaciones geológicas, tanto en estado líquido (denominado comúnmente con el nombre de petróleo) como en estado gaseoso (gas natural). Así es como estos hidrocarburos estipulan una actividad económica de primera importancia, además sirven de materia prima para todo tipo de plásticos, ceras y lubricantes. Pero, son estas formas de elevado valor económico (petróleo y sus derivados), las responsables de graves problemas de contaminación en el medio natural, a nivel de superficie e incluso afectan a grandes reservas de agua subterránea.

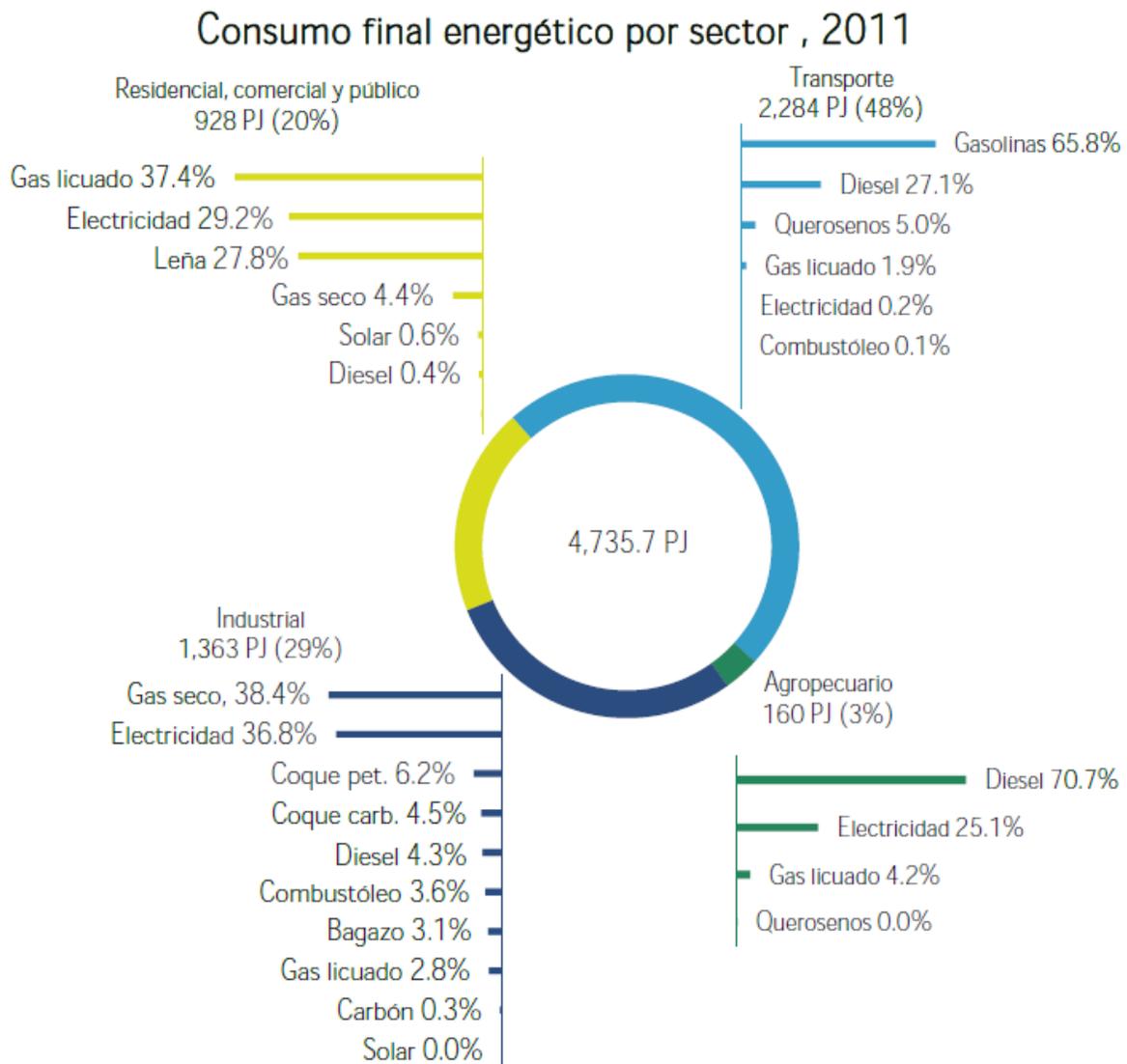
1.4 Demanda de productos petrolíferos en México.

Situando a México como el segundo productor más importante de petróleo de América Latina, el petróleo es la principal fuente de suministro de energía en el país. Dicha energía es demandada por cuatro sectores: residencial, industrial, agrícola y transporte. De acuerdo a algunos datos de la Secretaría de Energía, el 48% del consumo de energía en México corresponde al sector transporte (Figura 3). Esto puede deberse a una demanda de gasolina por parte de un parque



vehicular que ha venido creciendo en los últimos años. El incremento al número de vehículos puede derivarse de:

- 1) Un mejor nivel de ingresos per cápita de la población.
- 2) El sistema de transporte público ineficiente.
- 3) Las facilidades del sistema de financiamiento por las auto-agencias.



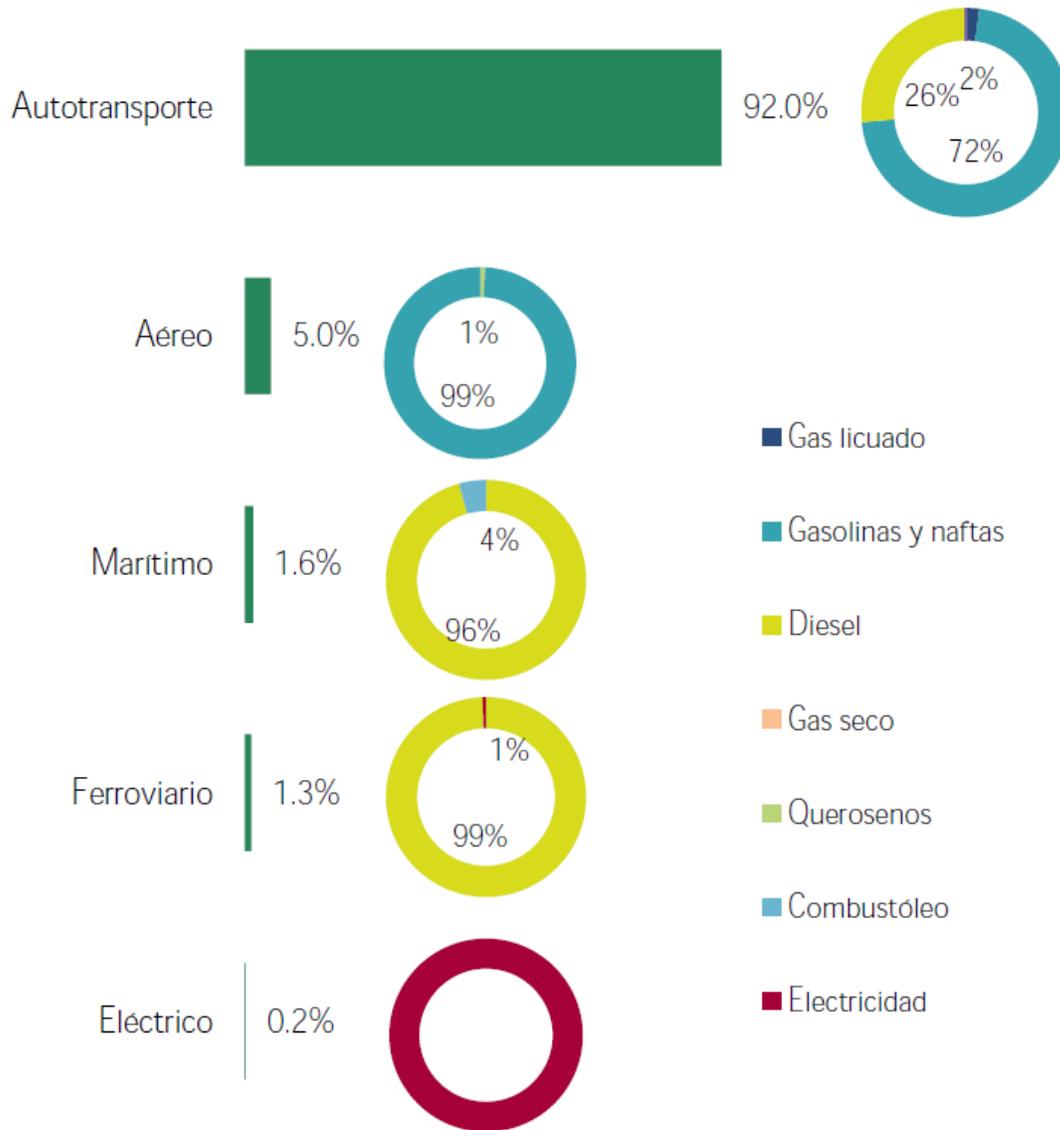
Fuente: Sistema de Información Energética, con cálculos propios.

Figura 3. Consumo de energía a nivel nacional [6].



La contaminación del aire proveniente del sector transporte tiene una relevancia especial, ya que los problemas de salud que genera el transporte motorizado han conducido a que se implanten niveles máximos de emisión (ver figura 4). Aunque hay una mayor conciencia a este respecto, aún no ha llevado, con escasas excepciones, a políticas de restricción al uso del coche en las ciudades. Como se puede observar en la figura 4, del total de energía consumida, el 92% de la energía se utiliza en autotransportes, de las cuales el 72% son gasolinas y naftas, estas contienen altos niveles de azufre, nitrógeno, y generan en la combustión grandes cantidades de óxidos de azufre, de óxidos de nitrógeno monóxido de carbono, ozono y material particulado, siendo los dos primeros los más perjudiciales para los seres vivos en general; por lo cual no es de extrañarse la implementación de normas ecológicas para su control.

Consumo de energía del sector transporte, 2011 (Estructura porcentual por subsector y energético)



Fuente: Sistema de Información Energética

Figura 4. Distribución de la energía consumida por sector [6]

1.5 Normatividad en México.

En materia de normatividad de aire, nuestro país cuenta con varios instrumentos jurídicos que permiten prevenir y controlar la contaminación atmosférica. Entre ellas están las Normas Oficiales Mexicanas (NOM).

La SEMARNAT emite una serie de Normas Oficiales Mexicanas que regulan las emisiones de contaminantes provenientes de fuentes fijas (como por ejemplo, la



industria química, la industria del vestido, la industria mineral metálica, etc.) y fuentes móviles (como por ejemplo, autos particulares, camiones, etc.); dichas normas están dirigidas a restringir a ciertos niveles las emisiones de óxidos de azufre, óxido de nitrógeno, partículas suspendidas, ozono, plomo, compuestos orgánicos volátiles y monóxido de carbono. También establece la normatividad que regula la calidad de los combustibles y establece los requerimientos técnicos de los métodos empleados para medir los contaminantes más comunes en el aire.

La NOM-086-SERMARNAT-SENER-SCFI-2005. Establece las especificaciones sobre protección ambiental que deben cumplir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se comercializan en el país. Con el fin de disminuir el impacto ambiental. Estas normas se presentan en la tabla 2.

Tabla 2 Especificaciones generales de las gasolinas [7]

NOMBRE DEL PRODUCTO:			Pemex Premium	Pemex Magna
Propiedad	Unidad	Método de Prueba ⁽⁷⁾		
Prueba Doctor o Azufre Mercaptánico	ppm PESO	Análisis cualitativo de especies activas de azufre en combustibles y solventes (Prueba Doctor). (ASTM D 4952-02) Determinación de azufre mercaptánico en gasolina, queroseno, combustibles destilados para aviones de turbina (Método potenciométrico). (ASTM D 3227-04 ⁸)	Negativa 20 máximo	Negativa 20 máximo
Azufre	ppm EN PESO	Determinación de S en productos de petróleo por espectroscopia de rayos X de fluorescencia por dispersión de energía. (ASTM D 4294-03) Determinación de azufre total en hidrocarburos ligeros (ASTM D 5453-05)	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 ⁽¹⁾ Enero 2009: 30 promedio 80 máximo
Número de octano (RON)		Número de octano Research de combustible para motores de encendido por chispa (ASTM D 2699-04a)	95 mínimo	Informar
Número de octano (MON)		Número de octano Motor de combustibles para motores de encendido por chispa (ASTM D 2700-04 ⁹)	Informar	82 mínimo
Índice de octano (RON+MON)/2		(ASTM D 2699-04a) (ASTM D 2700-04 ⁹)	92 mínimo	87 mínimo
Color ⁽²⁾		Visual	Informar ⁽³⁾	rojo ⁽⁴⁾

(1) Se considera resto del país toda la extensión del territorio nacional excluyendo las Zonas metropolitanas del Valle de México, Guadalajara y Monterrey.



(2) Para fines de comparación se colocan la muestra tipo y la gasolina en botellas de 120mL (aproximadamente 4 onzas)

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

(4) El color de 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
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	5.3 Kg/m ³
H_2SO_4	2.0 dm ³ /m ³

En la tabla 2, debemos señalar que existen propiedades de las gasolinas que son importantes, entre ellas: El octanaje o número de octano que es una medida de la calidad y capacidad antidetonante del carburante (gasolinas) cuando se comprime dentro del cilindro de un motor, de tal manera que se libere o se produzca la máxima cantidad de energía útil.

Para determinar la calidad antidetonante de una gasolina, se efectúan corridas de prueba en un motor, de donde se obtienen dos parámetros diferentes:

El Número de Octano de Investigación (RON: Research Octane Number) que se determina efectuando una velocidad de 600 revoluciones por minuto (rpm) y a una temperatura de entrada de aire de 125°F (51.7°C). Es el que suele figurar en las estaciones de servicio. Representa, de manera aproximada, el comportamiento en ciudad es decir bajo régimen con numerosas aceleraciones.

El Número de Octano del Motor (MON: Motor Octane Number) se obtiene mediante una corrida de prueba en una máquina operada a una velocidad de 900 revoluciones por minuto y con una temperatura de entrada de aire de 300°F (149°C). Octanaje probado en un motor estático. Intenta reproducir la situación en carretera, alto régimen y conducción regular.

Para propósitos de comercialización y distribución de las gasolinas, los productores determinan el octanaje comercial, como el promedio de los números de octano de investigación (RON) y el octano del motor (MON), de la siguiente forma [8]:



$$\text{Numero de octano comercial} = \frac{RON + MON}{2}$$

Este numero de octano comercial es de primordial importancia pues durante el trabajo del motor la mezcla de aire y vapores de gasolina se comprime y luego quema de manera controlada para obtener la energía mecánica, esta mezcla de gasolina-aire debe resistir determinada compresión sin auto inflamarse o de lo contrario la combustión será descontrolada e ineficiente y el rendimiento del motor muy bajo, aumentando emisiones contaminantes. **Entonces, la gasolina de calidad debe de cumplir una serie de condiciones ya mencionadas, unas para que el motor funcione bien y otras de tipo ambiental con la finalidad de reducir las emisiones contaminantes tales como NO y SO₂ principalmente, ambas reguladas por ley.**



2. ANTECEDENTES

2.1 Refinación del petróleo

El petróleo llega a las refinerías en su estado natural para su procesamiento. El petróleo contiene una gran variedad de compuestos, al punto de que de él se pueden obtener por encima de 2000 productos. Una refinería es un enorme complejo donde ese petróleo crudo se somete en primer lugar a un proceso de destilación o separación física (es suficiente obtener fracciones, de composición y propiedades aproximadamente constantes, destilando entre dos temperaturas prefijadas con más de 350 °C en el fondo, menos de 100°C en su cabeza) como se muestra a continuación

Tabla 3. Fracciones de petróleo

*se destila al vacío.			
Fracción	Promedio nº de átomos de C	Intervalo de puntos de ebullición	Usos
Gas	$C_1 - C_4$	0 a 30 °C	Gas combustible
Éter de petróleo	$C_5 - C_6$	35 - 60	Solvente
Nafta; Gasolina	$C_5 - C_{14}$	30 a 200°C	Combustible para automóviles $\rho = 0.75 \text{ g/mL}$
Queroseno	$C_{12} - C_{16}$	180 a 300°C	Combustible para aviones a reacción y motores diesel $\rho = 0.8 \text{ g/mL}$
Gasóleo	$C_{16} - C_{18}$	más de 325°C	Combustible para motores diesel, materia prima para pirólisis $\rho = 0.9$ g/mL
Materia prima para lubricantes	$C_{18} - C_{20}$	más de 350°C	Aceite lubricante, materia prima para pirólisis



Cera parafínica	$C_{20} - C_{40}$	Sólidos de bajo punto de fusión	Velas, papel encerado
Combustóleo	más de C_{40}	Residuos pegajosos	Asfalto para carretera, alquitrán para techos*
Coque	Cadenas largas	--	Combustible, fundiciones, altos hornos, reductor.*

De lo visto en la tabla 3 queda un residuo que no destila, combustóleo que se extrae de la base de la torre. Es un líquido negro y viscoso de excelente poder calorífico: 10 000 cal/g. Una alternativa es utilizarlo como combustible en recintos de especialidades industriales de grandes proporciones tales como termoeléctricas, barcos, fábricas de cemento y de vidrio, etc. La otra, es someterlo a una segunda destilación fraccionada: la destilación conservativa, o destilación al vacío, que se practica a presión muy reducida, del orden de pocos milímetros de mercurio. Como resultado **se obtienen gasolina de alto octano**, aceites lubricantes, livianos, medios y pesados. El residuo final es el asfalto, imposible de fraccionar [9].

Después de la destilación se someten las fracciones a procesos químicos en donde se tratan más a fondo para convertirlas en mezclas de productos junto con los derivados del petróleo netamente comerciables y más útiles por diversos y diferentes métodos, tales como craqueo (FCC), reformado, alquilación, polimerización e isomerización. Cada uno de estos procesos contribuye con cierta medida al pool de gasolina, variando la cantidad entre ellos, figura 5. Esto fue necesario pues las cantidades de gasolina disponibles de la destilación eran insuficientes para satisfacer la demanda de los consumidores y se comenzaron a buscar maneras de producir más gasolina y de mejor calidad. En la figura 6 se muestra el porcentaje de aportación de cada proceso.



en la refinería pues esta corriente presenta la siguiente composición: 40% vol. alcanos, 30% vol. aromáticos y 30% vol. alquenos (que son los que proporcionan a esta gasolina un alto índice de octano), y alrededor de 5000 ppm de compuestos de azufre entre los que destacan los tioles, sulfuros, tiofeno y alquiltiofenos, tetrahidrotiofeno, tiofenoles y benzotiofeno. Aunque los principales componentes son el tiofeno y sus derivados, que representan alrededor del 60% de azufre en la gasolina del FCC. [10]. Este comportamiento se observa en la figura 6.



Figura 6. Aportación de cada proceso en pool de gasolina.

A continuación se hablará de cada uno de los procesos con la finalidad de obtener un panorama general en cuanto a la conformación del pool de gasolina y la aportación de compuestos de cada uno de ellos:

2.1.1 Reforma

Las naftas extraídas directamente de la destilación atmosférica suelen tener moléculas lineales; por lo que tienden a detonar con la presión. Por eso el "reforming" se encarga de "reformar" dichas moléculas lineales en ramificadas y cíclicas (isoparafinas y aromáticos). Al ser más compactas no detonan por efecto de la presión, por lo que se eleva el octanaje. La reformación puede realizarse de dos maneras distintas, mediante calor (lo cual es muy poco usual y se realiza en menor medida; se denomina reformación térmica) o mediante calor y la asistencia de un catalizador generalmente de platino (reformación catalítica).



2.1.2 Isomerización

La Isomerización se refiere a la reorganización química de los hidrocarburos de cadena lineal (parafinas) a ramificadas (isoparafinas). La práctica es separar por destilación la corriente de nafta en dos cortes, ligero y pesado; el ligero que corresponde a moléculas de cinco y seis átomos de carbono se alimenta al proceso de isomerización, mientras que el pesado, con moléculas de siete a once átomos de carbono, es la carga al proceso de reformación antes descrito. Las reacciones de isomerización son promovidas por catalizador de platino.

2.1.3 Polimerización

La polimerización es el proceso que consiste en combinar dos o más moléculas orgánicas insaturadas (olefinas) para formar una sola más pesada con los mismos elementos y en la misma proporción que en la molécula original. Convierte las olefinas gaseosas, como el etileno, el propileno y el butileno en moléculas más pesadas y complejas, de mayor índice de octano, como la mezcla de gasolinas y las cargas petroquímicas.

2.1.4 Alquilación

El proceso de alquilación es una síntesis química por medio de la cual se une un alcano ramificado al doble enlace de un alqueno. Es un procedimiento para formar componentes isoparafínicos de un mayor peso molecular, se le denomina alquilado o gasolina alquilada. Este es un proceso muy importante en la refinación del petróleo porque produce compuestos con un número de octano superior a 87, además con características técnicas ambientales (bajas presión de vapor y reactividad fotoquímica). Esto hace a los compuestos alquilados hoy en día, uno de los componentes más importantes de la gasolina reformulada. La alquilación es un proceso catalítico que requiere de un catalizador de naturaleza ácida fuerte, y se utilizan para este propósito ya sea ácido fluorhídrico o ácido sulfúrico.

2.1.5 FCC (fluid catalytic cracking)

Dado que este proceso es el que contribuye con mayor medida a la contaminación por compuestos azufrados como se observa en la figura 6, se hablará con mayor detalle.



Actualmente el proceso FCC es la operación central y uno de los procesos de conversión más importantes de la industria del refino de petróleo. Tanto la tecnología de proceso como la del catalizador ácido (zeolitas) son objeto de constante evolución. Se usa el catalizador para convertir fracciones pesadas de petróleo y de bajo valor comercial en productos de alta calidad, como la gasolina de alto octano y las olefinas. El proceso consiste de varias etapas: precalentamiento de la alimentación, vaporización de la alimentación, reacción de desintegración, la separación de los productos del catalizador y regeneración del catalizador. En este proceso, la alimentación, comúnmente conocida como gasóleo, proviene de la destilación atmosférica o de vacío (en el rango C₂₀– C₅₀), la cual se inyecta en el fondo del riser y se vaporiza al ponerse en contacto con el catalizador regenerado, posteriormente se llevan a cabo las reacciones de desintegración catalítica en flujo ascendente. Las principales reacciones involucradas en el proceso FCC son la transformación de largas cadenas parafínicas a través de una ruptura en la posición β del ion intermediario carbenio. Generalmente esta reacción toma lugar vía ion carbenio terciario más estable, el cual resulta del reordenamiento de parafina normal contenida en la alimentación, obteniendo por tanto estructuras olefínicas ramificadas, este esquema se muestra en la figura 7. Además bajo las condiciones del proceso FCC, se espera isomerización de olefina interna (con dobles enlaces) di, tri o tetrasustituido (aproximadamente 75%) debido a que termodinámicamente son más estables que olefinas terminales [11]. El calor de reacción total de este sistema reaccionante es de tipo endotérmico.

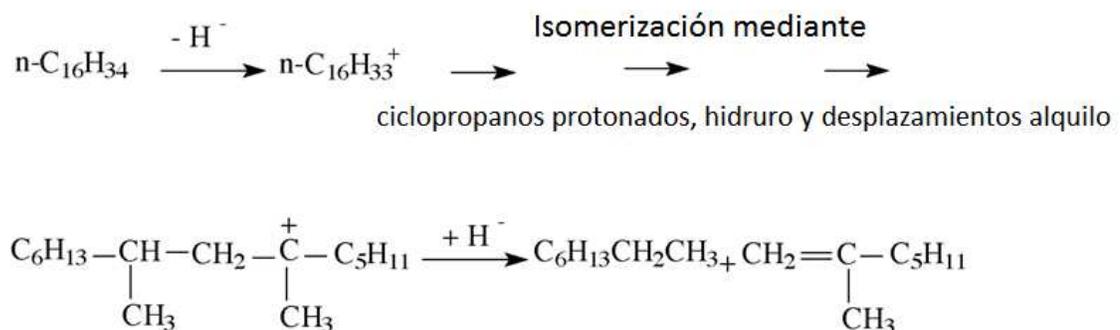


Figura 7. Esquema de reacción en FCC.



Después de la reacción, la corriente que sale del "riser" se transfiere a uno o más ciclones para separar los productos del catalizador. Los productos son enviados a una torre de destilación y el catalizador con aquellos hidrocarburos que aún se encuentran atrapados sobre la superficie catalítica son tratados con vapor en la unidad conocida como agotador. El coque es una especie que carece de hidrógeno y se deposita sobre la superficie del catalizador disminuyendo su actividad. Por ello, es necesaria la combustión del coque para restaurar la actividad catalítica. Este fenómeno eleva substancialmente la temperatura del regenerador y este calor es aprovechado para la desintegración catalítica en el riser. Una unidad típica donde se lleva a cabo el proceso de desintegración se muestra en la Figura 8 [12].

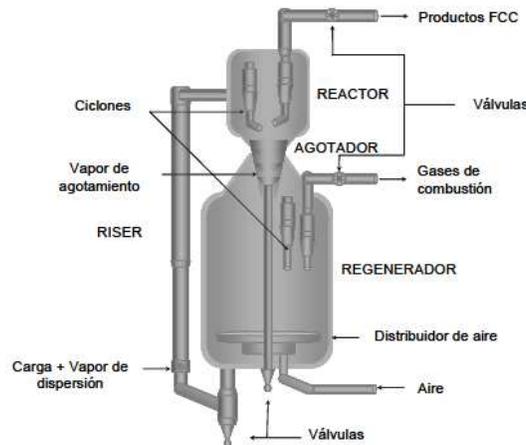


Figura 8. Unidad de desintegración catalítica.

Las Unidades de FCC brindan mayor nivel de conversión a productos de alta demanda y valor comercial:

- Son las productoras de naftas por excelencia, en calidad y cantidad (alto octanaje).
- Producen alta calidad de propano, propileno, butilenos, isobutanos y butanos. Estas corrientes son la materia prima para los procesos petroquímicos de alta demanda.



- Es el proceso de mayor producción de "LPG" Liquefied petroleum gas (Gas licuado de petróleo).
- Producción de aceites lubricantes pesados y livianos.
- Aportan en mayor medida compuestos azufrados y nitrogenados dentro del pool de gasolina.

Dado que existe una necesidad imperante para disminuir drásticamente la emisión de los contaminantes, es necesario mejorar los procesos que los extraen de los combustibles; entre éstos destaca el genéricamente llamado Hidrotratamiento (procesamiento de diversos cortes de crudos en presencia de hidrógeno del cual se hablará en la próxima sección). El Hidrotratamiento disminuye la cantidad de compuestos con azufre, hidrodesulfuración (HDS) y hidrodesnitrogenación (HDN). De aquí la necesidad de estudiar el proceso HDS y en específico la HDS de la nafta que proviene del FCC. La nafta es una mezcla compleja de hidrocarburos (rango de ebullición de 30 a 200°C) que contiene compuestos desde C₅-C₁₄ carbonos con una composición variable.

2.2 Hidrotratamiento

Se utiliza para eliminar el 90% de los contaminantes como el nitrógeno, azufre, oxígeno y metales presentes en las fracciones de petróleo líquido. Estos contaminantes, si no se eliminan de los diversos cortes, a medida que viajan a través de las unidades de procesamiento de la refinería, puede tener efectos perjudiciales en los equipos, los catalizadores y la calidad del producto terminado. En el hidrotratamiento, debido a las altas presiones de hidrógeno, se convierten olefinas y algunos aromáticos a compuestos saturados. En el proceso del hidrotratamiento, la materia prima que entra se mezcla con hidrógeno y se calienta a 300 – 450°C. El aceite combinado con el hidrógeno entra entonces en un reactor cargado con un catalizador donde se presentan varias reacciones: [9]

2.2.1 Reacciones de hidrodesulfuración (HDS).

Las reacciones de desulfuración son reacciones químicas entre los compuestos de azufre y el hidrógeno. En las siguientes fórmulas químicas la letra R y R´



corresponden a cadenas de hidrocarburos (carbón e hidrógeno). Solamente, veamos las reacciones principales:

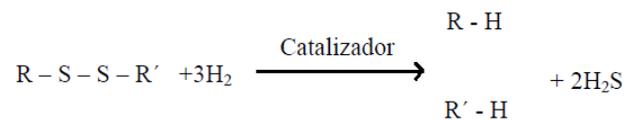
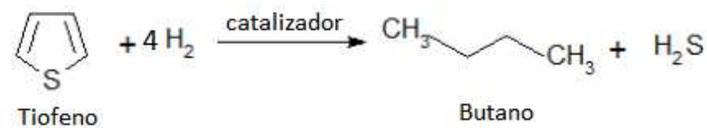
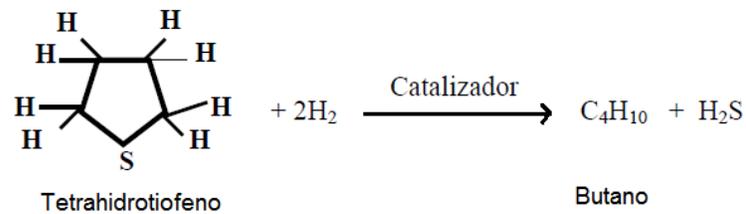
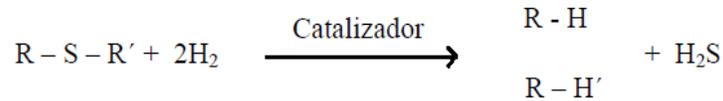
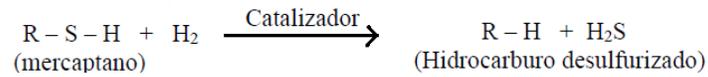


Figura 9. Reacciones de desulfuración (HDS)

De forma general estas reacciones se comportan de la siguiente forma:

- Estas reacciones presentan un consumo de hidrógeno particularmente más elevado si la alimentación es rica en compuestos de tiofeno.
- Producen H_2S .
- Son exotérmicas
- En condiciones de operación son reacciones completas



Desde el punto de vista cinético

- Se incrementa con la presión y mayormente con la presión parcial de hidrógeno.

Como los compuestos de dibenzotiofenos están mayoritariamente presentes en los cortes más pesados, la desulfuración de estos se comportan así:

- Son más difíciles
- Consumen más hidrógeno
- Son más exotérmicos

2.2.2 Reacciones de hidrodesnitrificación. (HDN)

Los compuestos de nitrógeno son principalmente las aminas y los compuestos de piridinas. En la reacción química con hidrógeno, el nitrógeno es removido como NH_3 y fácilmente eliminado en el tratamiento en la corriente de la sección de fraccionamiento, algunas reacciones se muestran en la figura 10.

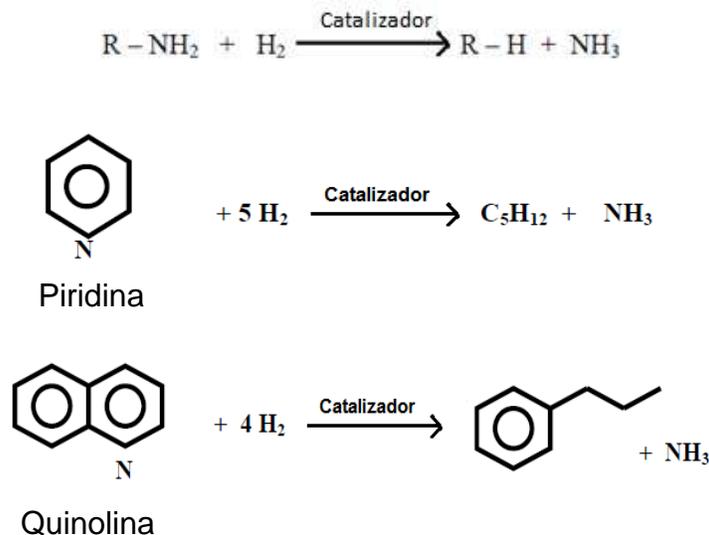


Figura 10. Reacciones de hidrodesnitrificación.

Las características generales de este tipo de reacciones son:

- Consumen hidrogeno
- Producen NH_3



- Son exotérmicas
- Son reacciones completas de acuerdo a las condiciones de operación de HDT
- De manera muy general son más lentas que las reacciones de HDS

Desde el punto de vista cinético encontramos que:

- Al incrementar la temperatura se acelera la reacción.
- Al incrementar la presión del sistema se acelera la reacción.
- Requiere de un catalizador selectivo específico.

2.2.3 Hidrogenación de los compuestos oxigenados (HDO).

Los compuestos oxigenados son principalmente ácidos nafténicos y fenoles, la reacción química de estos compuestos con hidrógeno produce agua fácilmente eliminada en el tratamiento por decantación en la separación.

Veamos ejemplos de este tipo de reacción:

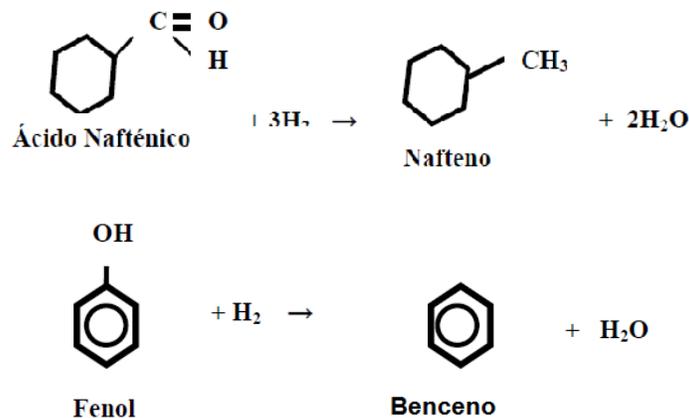


Figura 11. Reacciones de hidrogenación de compuestos oxigenados

De forma general la hidrogenación de los compuestos oxigenados responde a las siguientes características:

- Consumen hidrógeno
- Producen agua
- Son reacciones exotérmicas



2.2.4 Hidrogenación de compuestos insaturados (HYDO)

Los compuestos insaturados son las olefinas, las diolefinas y los aromáticos. En la figura 12 se presentan las principales reacciones.

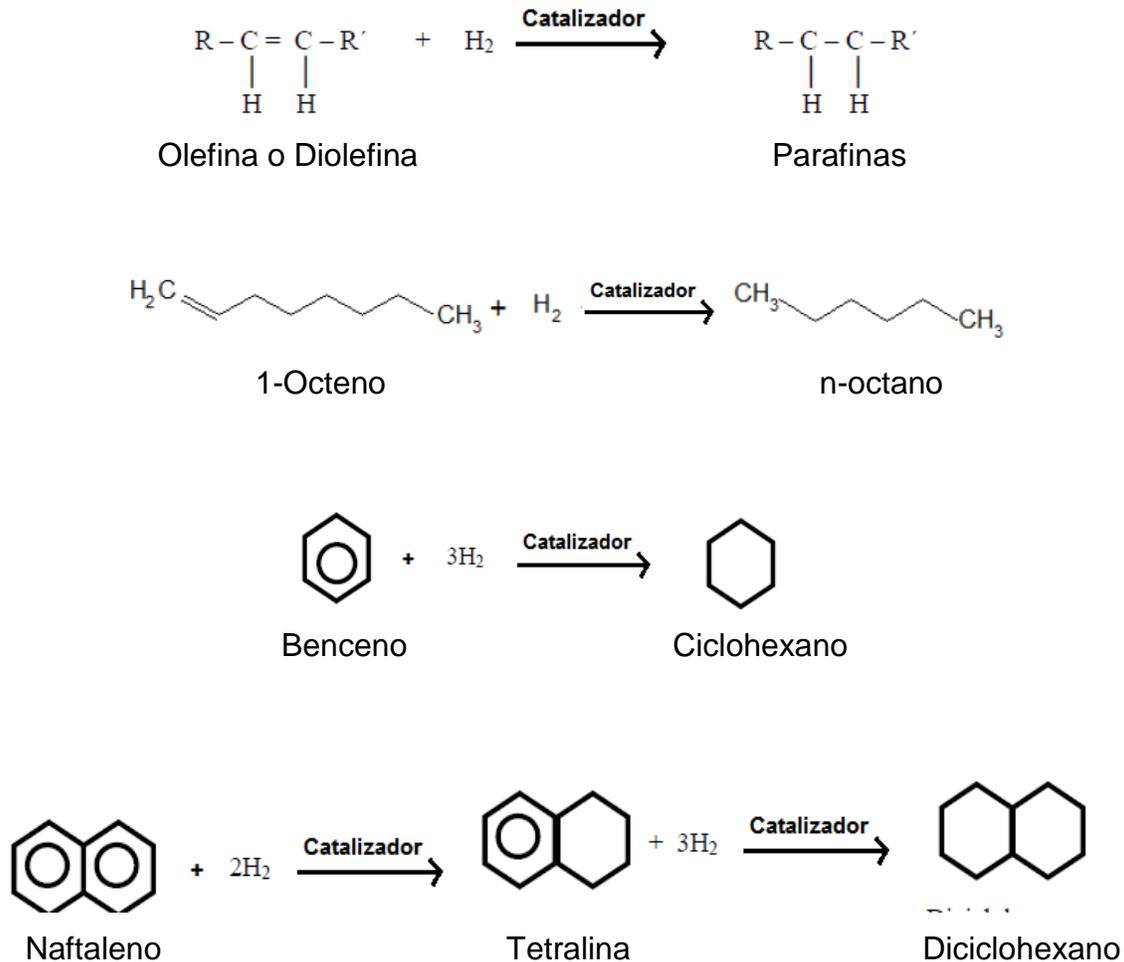


Figura 12. Reacciones de hidrogenación de compuestos insaturados.

La forma general de este tipo de reacciones es como sigue:

- Consumen hidrógeno
- Son exotérmicas
- Son más fáciles para las diolefinas y olefinas

Presentan mayor dificultad para los aromáticos en la medida que el número de anillos se incrementa.



- Las reacciones reversibles de aromáticos se favorecen a bajas temperaturas
- Las reacciones de hidrogenación son exotérmicas y reducen el volumen. Consecuentemente se favorecen desde el punto de vista termodinámico a bajas temperaturas y alta presión. El calor de reacción típico para algunas reacciones de hidrogenación, se muestra a continuación:

Compuesto	Kcal/mol
Diolefinas a olefinas	26
Alquil aromático	47
Aromático y naftenos	50

2.2.5 Hidrocracking (HYC).

Se lleva a cabo una división de una molécula grande a otra más pequeña, es decir, se divide:

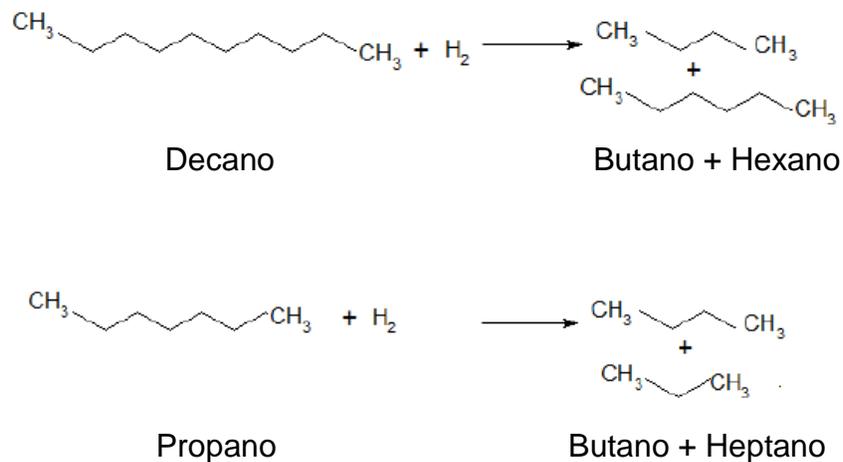


Figura 13. Reacciones hidrocracking.



Las reacciones de hidrocraqueo son indeseables porque consumen H_2 , producen compuestos ligeros disminuyendo los rendimientos, y reducen la pureza de hidrógeno en el gas de reciclo.

Estas reacciones pueden evitarse con un catalizador que no sea selectivo a este tipo de reacción.

2.2.6 Reacciones de Demetalización

Los metales (As, Pb, Cu, Ni, Va entre otros) están presente en compuestos orgánicos– metálicos y al reaccionar en presencia de hidrógeno craquean y se depositan sobre el catalizador. [10]

2.3 Hidrotratamiento de nafta FCC.

En el HDT de la gasolina FCC se presenta la saturación de olefinas, lo que reduce el octano. En este proceso la función principal es la HDS, se logra mediante la hidrogenación de los compuestos de azufre donde los mercaptanos, sulfuros y disulfuros reaccionan en forma exotérmica en contacto con el hidrógeno. Así, se producen los compuestos saturados o aromáticos correspondientes, que liberan sulfuro de hidrógeno y consumen hidrógeno.

El azufre dentro de los compuestos cíclicos de estructura aromática, son difíciles de eliminar en referencia al tipo de corte para hidrotratar, en nuestro caso, nos encontramos en el rango de gasolina, por lo que los compuestos en los que nos enfocaremos principalmente son los mostrados en la figura 14, es importante mencionar que esta figura 14 señala que el compuesto más difícil de hidrodesulfurar es el benzotiofeno; pero estudios recientes muestran que el tiofeno es el compuesto más refractario. Alcanzar bajos niveles de azufre se vuelve más complejo a medida que se llega a niveles por debajo de las 50 ppm. Además las especies de azufre más refractarias permanecen y tienden a formar coque. Dentro de la gasolina propicia el envenenamiento de los metales nobles, con la consecuente desactivación temporal de los convertidores catalíticos de los automóviles causando así una mayor cantidad de gases contaminantes.

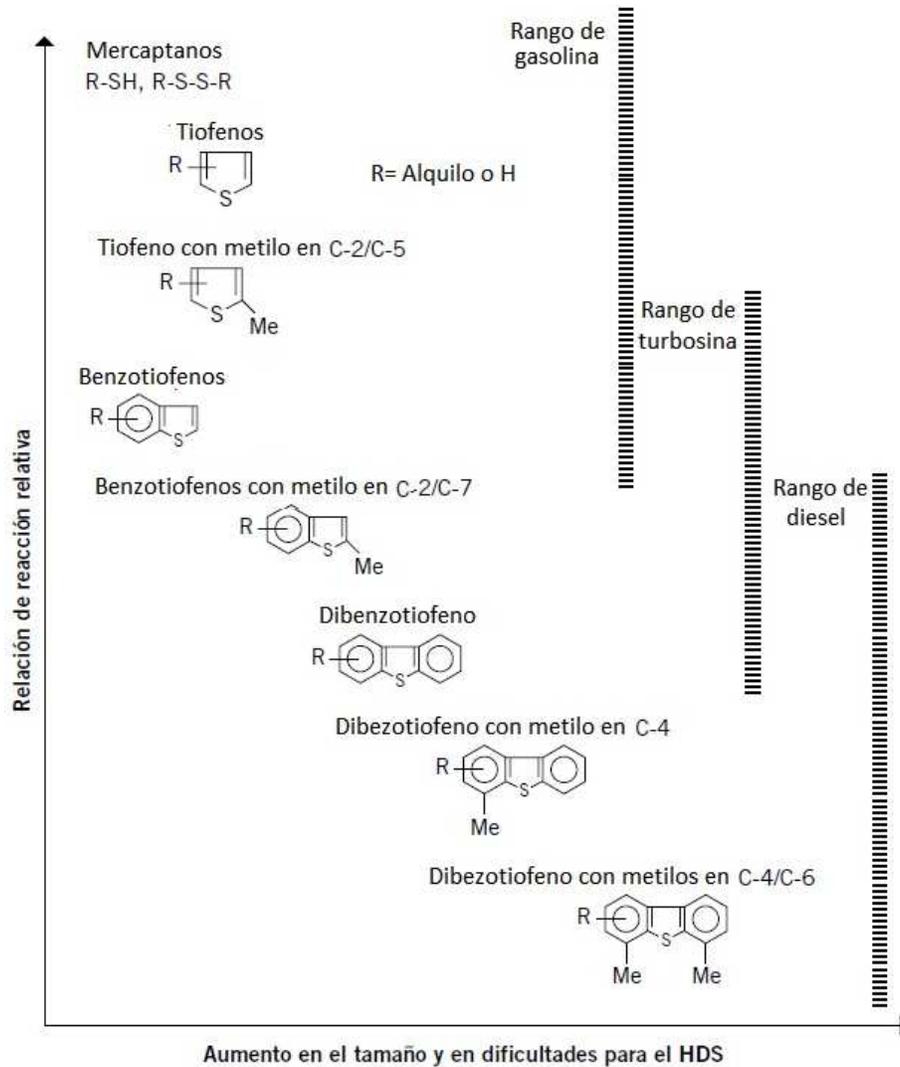


Figura 14. Dificultades de eliminación en HDS [13].

En el proceso de HDT generalmente se usan reactores de lecho fijo. La severidad del HDT depende del tipo de carga y las especificaciones de productos, con temperaturas de reacción que oscilan entre 350 y 440 °C y presiones entre 45 y 140 Kg/cm². Los valores de espacio-velocidad pueden estar entre 0.1 y 1.0 y los consumos de hidrógeno varían de 350 hasta 2500 pie³/h.

Si se quiere cumplir con lo estipulado en la **NOM-086-SEMARNAT**, 30 ppm de S en promedio en la gasolina; una buena opción es el hidrotratamiento de la gasolina de FCC ya que éste es un proceso conocido y más económico respecto a otros procesos como la destilación reactiva, proceso de adsorción, etc. Pero en este



caso, este hidrotreatmento sería una hidrodesulfuración del tipo convencional debido a que busca no solo remover el azufre, sino que tiene dos objetivos:

- 1) remover el azufre y
- 2) evitar hidrogenación de alquenos y aromáticos para que no disminuya el número de octano, por lo que hablamos de una hidrodesulfuración selectiva.

Entonces, el reto en el hidrotreatmento de la nafta de FCC es que se debe eliminar el azufre y nitrógeno; pero al mismo tiempo, sin disminuir el índice de octano (evitando la hidrogenación de olefinas (HYDO) y aromáticos (HDA)); Para evaluar esto se debe presentar una alta actividad en HDS y una baja actividad en la hidrogenación especialmente de olefinas (HYDO) y esto crea la selectividad HDS/HYDO. Por lo que se ha buscado modificar los catalizadores convencionales de hidrotreatmento para mejorar la selectividad HDS/HYDO, **esperando tener una selectividad HDS/HYDO lo más alta posible.**

2.4 Catalizadores para hidrotreatmento

Los principales catalizadores para hidrotreatmento están formados en general por átomos de metal (molibdeno) disperso sobre los poros donde se soportan, en nuestro caso γ -alúmina. A los catalizadores para hidrotreatmento se le agrega un promotor (cobalto) con la finalidad de aumentar sustancialmente la actividad catalítica (propiedades sinérgicas). La reacción tiene lugar entre el agente activo y los reactantes. Las características que deben estar presentes en el catalizador son:

- Área superficial del soporte alta
- Dispersión del agente activo en el soporte
- Distribución de poros en el soporte

Un factor esencial para que estos catalizadores sean activos, es someterlos a un proceso llamado activación, el cual consiste en hacer pasar una corriente de H_2S/H_2 con la finalidad de sulfurar los metales depositados (CoMo), solo así el catalizador es activo. Si el metal está en la forma de sulfuro este catalizador en



contacto con el aire reacciona. Es por eso que cuando el catalizador es nuevo y está en forma oxidada requiere un proceso inicial de sulfuración.

2.4.1 Alúmina como soporte

La alúmina es el soporte comercial más utilizado, debido a su excelente estabilidad térmica, estabilidad mecánica, gran área y su amplio espectro de propiedades físicas y químicas. Es empleada como soporte para catalizadores, puede modificar notablemente la función del catalizador aunque por si misma tenga poca actividad respecto a la reacción catalizada. Junto con promotores adquiere alta actividad para muchas reacciones; por ejemplo: cracking, isomerización **y como en nuestro caso la hidrosulfuración** [14].

La gama alúmina (γ) se forma cuando es calentada a temperatura suficientemente alta, los trihidratos de alúmina o el alfa-monohidrato, pierden agua, y a 300°C se forma una nueva variedad cristalina de alúmina llamada γ -alúmina. Calentando la alúmina a más de 1000°C, se convierte en α -alúmina. En consecuencia la γ -alúmina es una forma cristalina intermedia del óxido. La formación de la γ -alúmina en la descomposición de un hidrato es progresiva, y la imagen de difracción de los rayos X cambia en complejidad y precisión de líneas al aumentarse la temperatura de calentamiento. Investigaciones muestran que el porcentaje de pérdida en peso de γ -alúmina, aumenta alrededor de 450-500°C, obteniendo una disminución en la concentración superficial de hidroxilos. En forma simultánea con la disminución de estos grupos hidroxilos, la constante de rapidez de reacción aumenta, esto nos indica que la eliminación de H₂O o grupos hidroxilo de superficie de alúmina es esencial para el desarrollo de la actividad catalítica. Una consecuencia de eliminar estos grupos (ligandos de superficie), es que se forman aniones coordinativamente insaturados (iones de oxígeno) y crean cationes expuestos Al³⁺ (vacantes de anión).

En γ -alúmina se encuentran dos arreglos principalmente. En el primero (I), números iguales de cationes están alineados dentro de intersticios de tetraedros y



octaedros, entre filas de átomos de oxígeno o hidroxilos, Figura 15, mientras en el segundo (II) sólo existen cationes dentro de intersticios octaédricos. Figura 16.

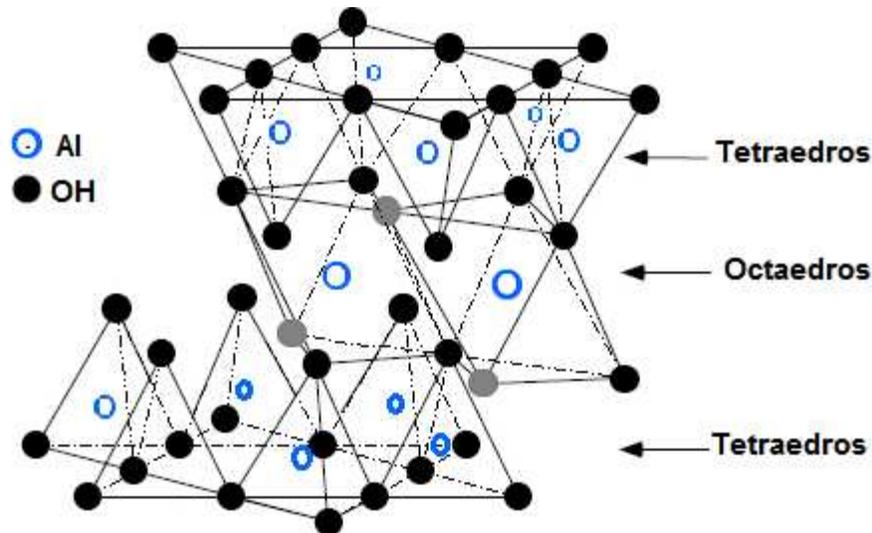


Figura 15. Estructura de alúmina formada de tetraedros y octaedros

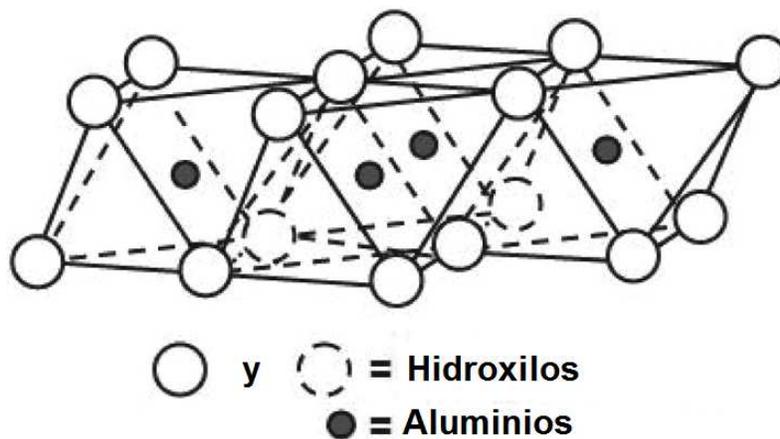


Figura 16. Estructura de alúmina formada de octaedros

Por razones energéticas, solo capas de aniones terminarán en cristales, estas capas en la superficie consisten en grupos OH. Dos tipos de configuración OH están presentes, ambas configuraciones consisten en puentes de grupos OH los cuales se enlazan a dos cationes dentro de posiciones octaédricas (figura 17a) mientras que el otro es coordinado con tres cationes dentro de intersticios octaédricos (Figura 17b)

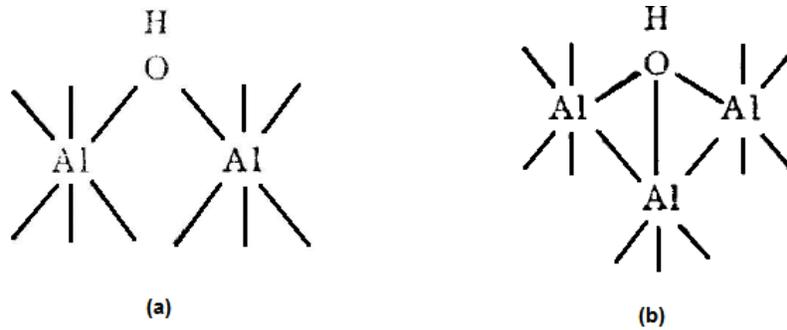


Figura 17. Configuraciones de grupos OH presentes (a) con dos cationes (b) con tres cationes.

La primera configuración ocurre tres veces más frecuente que la segunda configuración. Si existe una vacante el catión también puede tener una tercera configuración, en los cuales los grupos OH están coordinados por un simple catión dentro de intersticio octaédrico. También se puede obtener la configuración de la figura 18 a partir de figura 17a, esto se da si se elimina el catión octaédrico.

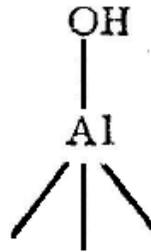


Figura 18. Tercera configuración formada por vacante o eliminación de catión.

Según Pauling una estructura iónica estable podría ser igual o cercana a cero. En estos casos la fuerza de enlace entre un anión y Al^{3+} catión octaédrico es igual a +0.5, mientras que para un anión y una Al^{3+} catión en tetraédrico es +0.75, lo que nos indica que muy probablemente se presenten más estructuras octaédricas [15].

2.4.2 Efecto promotor de cobalto en catalizadores $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ para hidrotratamiento.

Como se menciona anteriormente la adición de Co a catalizadores $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ presenta propiedades sinérgicas, aumenta de manera sustancial la actividad del catalizador. Se ha demostrado que la máxima sinergia entre cobalto y molibdeno



corresponde a $\frac{Co}{Co+Mo} = 0.3$, (relación atómica), además quizá depende de las condiciones de operación. Estudios mostraron [16] que el Co además de tener efectos de promotor en HDS, sorprendentemente tienen efectos de inhibición moderada respecto a la hidrogenación de iso-olefinas, y una inhibición pronunciada en n-olefinas (en nuestro caso es de suma importancia ya que mejora la selectividad HDS/HYDO y por tanto se espera que mantenga el número de octano o al menos que no disminuya drásticamente). Estudios realizados [17, 18] en donde se probaron de manera independiente HDS de tiofeno e hidrogenación de olefinas, muestran que la actividad de tiofeno incrementa 10 veces más en los catalizadores CoMo. En cuanto a hidrogenación de olefinas el incremento es solamente de 3 veces. Esto lleva a concluir que las reacciones se llevan a cabo en diferentes; pero, interrelacionados centros catalíticos [11].

La cuestión del número y naturaleza de los centros catalíticos que involucran HDS e hidrogenación de olefinas (de manera simultánea) no se ha elucidado definitivamente; por eso existen varias explicaciones para promover una reacción HDS las cuales se expondrán a continuación:

1) Hatanaka [19, 20, 21] sugiere la existencia de tres categorías de centros activos. Una categoría de centros activos fue supuesta para HDS y para absorber n e iso-olefinas, la segunda categoría de centros supone para ser activa en hidrogenación de n-olefinas y la tercera para ser activa en hidrogenación de iso-olefinas.

2) Otro modo de reacción HDS [22, 23] supone que la fase hecha por sulfuro de cobalto Co_9S_8 es necesaria para producir un exceso de hidrógeno para después migrar a la fase MoS_2 donde puede reaccionar con el compuesto orgánico o crear nuevos centros catalíticos. El Co_9S_8 por sí solo, también puede promover la actividad de HDS de manera escasa

3) El modelo basado en la fase mixta CoMoS la cual promueve las reacciones HDS, es el más aceptado dentro de la comunidad científica. Esta teoría se basa en que el promotor dona electrones al principal constituyente, provocando un



debilitamiento del enlace metal-azufre, de tal forma que brinda alta actividad para el HDS [24, 25]. Esto fue recientemente confirmado con ayuda de la teoría densidad funcional.

Estudios realizados HRTEM (High-resolution transmission electron microscopy) mostraron que el MoS_2 presenta forma hexagonal. Sin embargo, recientes investigaciones con STM (scanning tunneling microscopy) muestran que la forma de MoS_2 es triangular. Lauritsen y colaboradores [26] señalan que las placas de MoS_2 tiene dos tipos de extremos: extremos de azufre y extremos de Mo. Figura 19. La forma triangular es debida principalmente a que los extremos de S son más estables que los de Mo; esta afirmación se reforzó con cálculos teóricos de DFT (density functional theory). A pesar de los resultados espectroscópicos, no podemos perder de vista que las imágenes de STM representan una convolución complicada de las estructuras geométricas y electrónicas; además de que las imágenes se obtuvieron mediante un catalizador modelo de MoS_2 soportado en oro y no en alúmina que es el soporte normalmente utilizado en este catalizador con la finalidad de la observación propia del MoS_2 .

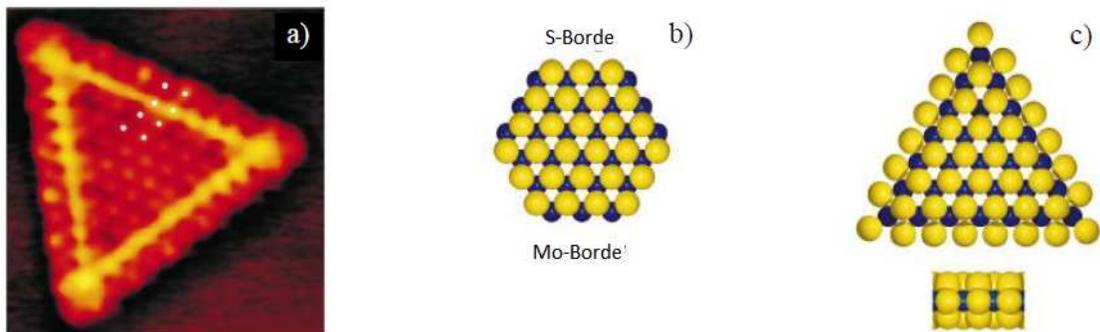


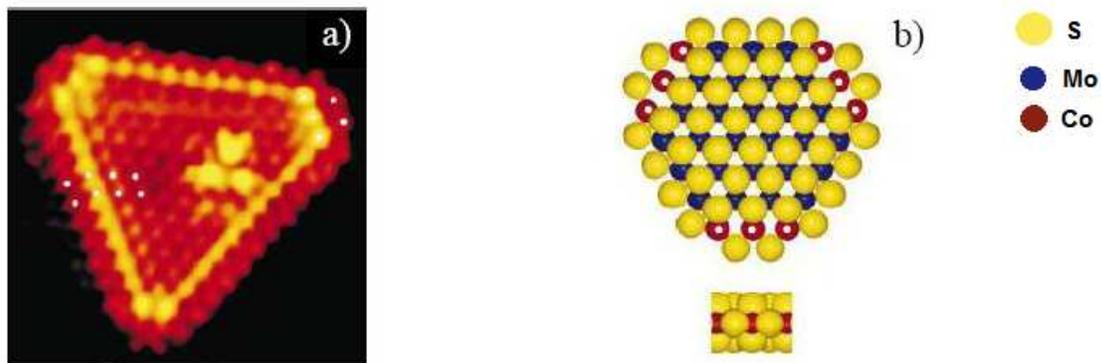
Figura 19. a) Imagen de STM de MoS_2 soportado en Au, b) Estructura hipotética del MoS_2 como hexágono mostrando el extremo de S y el extremo de Mo, c) Estructura triangular hipotética del MoS_2 a partir de STM.

Aparentemente, la morfología general y la fase en el catalizador de Mo no cambian sustancialmente cuando se agrega Co como promotor, el Mo se observa como MoS_2 y la forma de la placa es a grandes rasgos, la misma que cuando no se tiene promotor. Sin embargo, también se ha demostrado por STM que al



agregar Co al MoS₂ las placas pasan de forma triangular a forma hexagonal truncada como se observa en la figura 20.

Las imágenes de STM no sólo ayudaron a observar la morfología de la fase activa, sino que también ayudaron a observar la posición del promotor; algunos autores ya habían propuesto que el Co se posicionaba en los extremos de las placas del MoS₂. Las imágenes de STM son la primera evidencia directa de la posición del promotor. En todo caso se supone que la conformación del promotor y el sulfuro de molibdeno resultan en una combinación de fases que desarrollan mejor actividad [26].



**Figura 20. Forma hexagonal truncada. a) Imagen STM de MoS₂ con Co
b) Estructura hipotética de MoS₂ con Co**

Las “placas” están asociadas al soporte mediante enlaces Mo-O-Al en el plano “basal” o en los “extremos” y forma apilamiento como se muestra en la figura 21. [27]

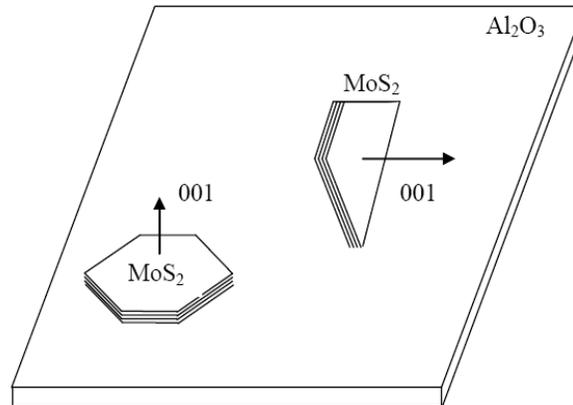


Figura 21. Orientación de las placas de bisulfuro de molibdeno en la superficie del catalizador de alúmina.

La actividad por átomo de cobalto presente como CoMoS difiere al modificar la temperatura de sulfuración (875K), flujo H_2/H_2S , velocidad de incremento de temperatura, velocidad de disminución de temperatura, modo de preparación, presencia de aditivos, tipo de soporte, cantidad de metal, así mismo, puede considerarse que la superficie no es estable en presencia de los reactantes y que la interconversión de sitios puede ocurrir dependiendo de la composición de la fase gas a hidrotratar. [11].

Con lo antes mencionado se pueden dar a conocer dos tipos de estructuras CoMoS, las cuales se explican a continuación: las estructuras de capas sencillas (CoMoS Tipo-I) muestran una fuerte interacción con el soporte debido a enlaces que existen Mo-O-Al. Este Mo está unido al oxígeno y por lo tanto no puede considerarse "completamente" sulfurado. La otra estructura es la llamada múltiple (CoMoS Tipo II), son capas gruesas múltiples, estas interacciones son débiles, es decir, las capas S-Mo-S están sostenidas juntas por fuerzas de Van der Waals relativamente débiles. Figura 22 [28].

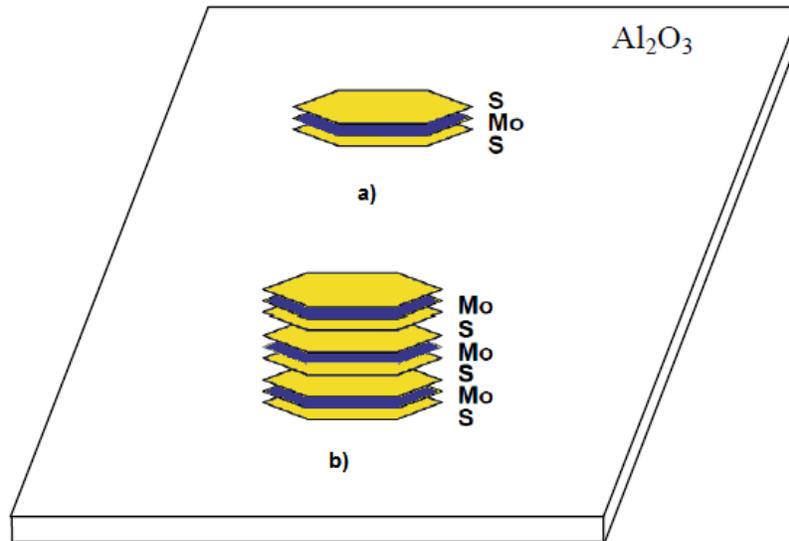


Figura 22. Estructuras CoMoS. a) Arreglo tipo I b) Arreglo tipo II

La formación de dichas estructuras puede variar, depende de la cantidad adicionada de Co y además se pueden dar lugar a diferentes estructuras, se ha observado lo siguiente:

- Contenido bajo de Co, se encuentra en estructuras CoMoS.
- Incremento de Co, se forma la fase Co_9S_8 , se puede presentar como fase dominante.
- Los iones promotores de Co pueden reaccionar con el soporte (la cantidad presente de Co en el soporte en general es baja) y ocupar sitios octaédricos o tetraédricos en la superficie externa o incluso formar CoAl_2O_4 dependiendo de las condiciones de preparación.
- Todo lo anterior se presenta en la figura 23 siguiente:

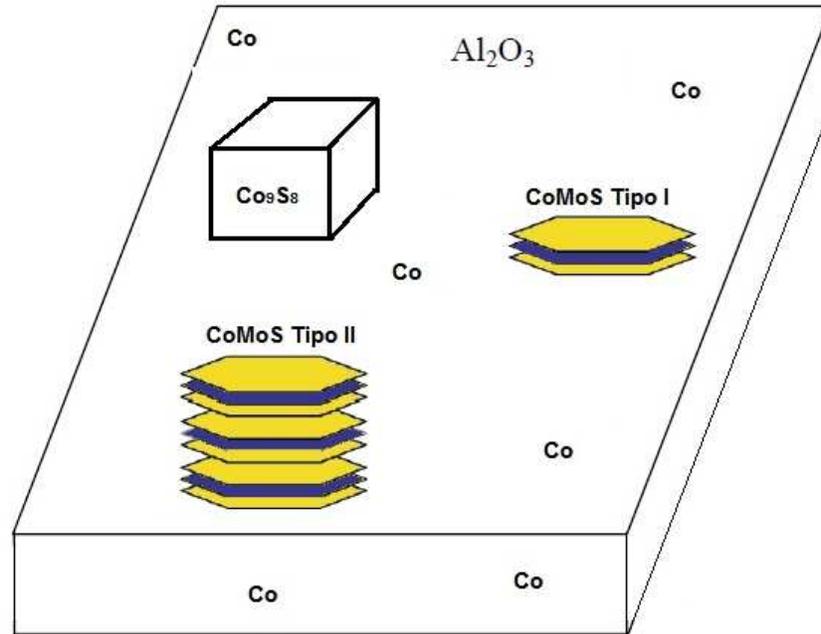


Figura 23. Principales estructuras soportadas sobre Al_2O_3 .

2.4.3 Efecto de magnesio como modificador de soporte en catalizadores para hidrotratamiento.

Como se recordará se requiere procesar la nafta que proviene de FCC, pero tratando de afectar mínimamente el número de octano. Uno de los caminos es disminuir la funcionalidad de hidrogenación; para no afectar a las olefinas y aromáticos presentes en dicho corte. Al mismo tiempo debemos conservar una buena actividad de HDS.

Diversos trabajos han estudiado el efecto que brinda la presencia de Mg para catalizadores en reacciones HDS, entre ellos se encuentran Klimova y colaboradores [29]. Sus estudios consistieron en preparar mezclas de óxidos $x = \frac{\text{MgO}}{\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3} = 0 - 1$ como soporte para Mo y NiMo¹. Se utilizó tiofeno como prueba de reacción de HDS y se estimó la actividad hidrogenante a través de la producción de butano (entre los productos resultantes de la reacción HDS). Los

¹ Níquel promotor muy similar al cobalto, se distinguen en cuanto a hidrogenación de olefinas, siendo mayor la actividad de hidrogenación del níquel en comparación con cobalto. Al incrementar la basicidad del soporte, disminuye la hidrogenación.



resultados indicaron que incluso en la adición de pequeñas cantidades de magnesio, la hidrogenación disminuía considerablemente, mientras la conversión del tiofeno fue débilmente afectada, provocando con esto un aumento en la selectividad de HDS/HYDO. Esta ganancia en selectividad fue atribuida a que la cantidad de cristalitas MoS_2 incrementaba, al incrementar la cantidad de magnesio. Esta interpretación implica que la hidrogenación toma lugar en las esquinas, la adición de magnesio conduce a un incremento en la proporción de sitios de borde contra sitios de esquina. Sin embargo en la catálisis promovida con níquel $\frac{\text{Ni}}{\text{Ni}+\text{Mo}} = 0.3$ hubo una continua y sustancial caída en actividad de HDS e hidrogenación con el incremento de magnesio. Este decaimiento es atribuido a la formación de molibdato de magnesio y de una interacción fuerte NiO-MgO, la cual impedía la incorporación de Ni a los bordes de MoS_2 . En consecuencia fue necesario el uso de $\frac{\text{Ni}}{\text{Ni}+\text{Mo}} = 0.6$ para recobrar el efecto promotor de Ni. La principal dificultad con soportes MgO es evitar la deterioración por contacto con la humedad durante la introducción de la fase activa precursora. Un punto clave es la tendencia de MgO a hidratarse $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y perder gran área específica, además de formar soluciones solidas con CoO en nuestro caso, en presencia de agua. El área específica puede ser recuperado o incluso mejorada con la calcinación [29, 30]

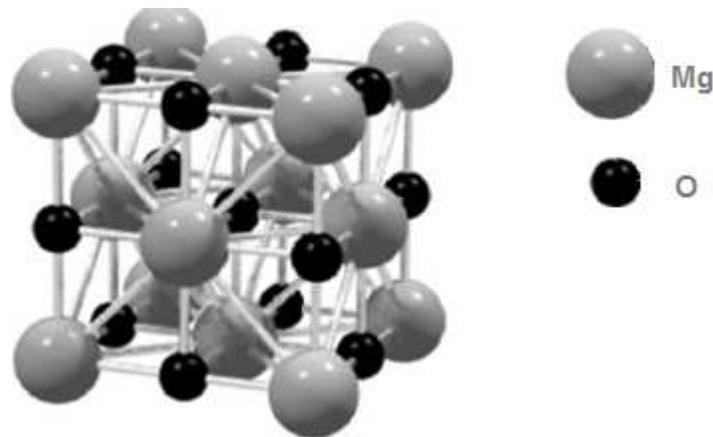


Figura 24. Celda unidad del MgO.



2.4.4 Efecto de fosforo como segundo promotor en catalizadores para hidrotratamiento.

El efecto positivo del fósforo en la actividad de reacciones de HDS, HDN y HYDO es conocido ampliamente. Se ha tratado de explicar el efecto positivo en la actividad catalítica por medio de distintas hipótesis, las cuales se muestran a continuación [27]:

- a) La presencia de fósforo incrementa la solubilidad del molibdato, además de que incrementa la estabilidad de impregnación, la térmica y mecánica de la alúmina mediante la formación de AlPO_4 esto puede explicar la mejor actividad de estos sistemas.
- b) Los fosfatos reaccionan preferentemente con la superficie de la alúmina y por tanto disminuyen la adsorción directa de los molibdatos en el soporte, de esta forma, las interacciones entre Mo y alúmina disminuyen, de tal forma que se modifica la dispersión, la sulfurabilidad y el grado de apilamiento de la fase MoS_2 . Una explicación adicional debido a los resultados en el efecto del P, indica que la mejoría se debe principalmente a que se generan más especies Co(Ni)MoS tipo II.
- c) El fósforo puede modificar la acidez del material, principalmente la acidez Brönsted lo cual puede modificar la capacidad para hidrocrqueo, HDN, isomerización y en ciertos casos modifica la deposición de coque.
- d) El P impide la formación de aluminatos de Cobalto de esta forma la cantidad de promotor realmente disponible para decorar las placas de MoS_2 es mayor.

No obstante, no se tienen ideas completamente claras acerca del origen del efecto de P en los catalizadores de hidrotratamiento, lo único que no se ha prestado a debate, en la mayoría de los casos, es el efecto positivo sobre la actividad catalítica.

Se han realizado estudios para tratar de elucidar los componentes que se forman en soluciones, se muestra que cuando el ion fosfato es agregado a la solución impregnante, ésta reacciona con el molibdeno precursor y dependiendo de las



condiciones de reacción, puede haber varios tipos de fosfomolibdatos, tales como, estructuras tipo Keggin ($\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ y $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{7-}$), Dawson ($\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$) y difosfopentamolibdatos $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{6-}$ [31, 32]. Dependiendo de la estructura de aniones fosfomolibdato, los promotores Co(Ni) pueden encontrarse en solución como en un aquo-complejo solvatado por el fosfomolibdato. Griboval reportó que el complejo $\text{Co}_x\text{H}_{(6-2x)}\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}$ como precursor, se favorece a altas relaciones atómicas Co/Mo (mayores relaciones atómicas que las formadas en las estructuras de Keggin o Dawson) y por tanto mejora la promoción de fase activa provocando, así, una mejor decoración del cobalto sobre MoS_2 [33, 34].

La absorción de fosfomolibdatos sobre el soporte, ha sido descrita por diversos autores, por ejemplo, Van Veen reportó que la adsorción de $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{6-}$ sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ provoca que el ion se descomponga en molibdato y AlPO_4 [35], mientras que Cheng y Luthra proponen que el $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ es adsorbido intacto [36].

2.4.5 Efecto de TEG como aditivo orgánico en catalizadores para hidrotratamiento.

Se ha determinado que los compuestos orgánicos retardan la sulfuración a temperaturas bastante altas para permitir una integración eficiente de especies de Co cuando las fases MoS_2 ya han sido formadas. Se argumenta que probablemente es debido a débiles interacciones de Co(Ni)- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, el Co(Ni) aumenta su movilidad sobre el soporte, por lo que el promotor puede alcanzar más fácilmente estructuras MoS_2 [37], optimizando y favoreciendo así la formación de fases CoMoS.

Se afirma que el TEG interactúa con grupos básicos de OH y sitios Al^{3+} coordinativamente insaturados sobre la superficie de alúmina, previniendo la descomposición de complejos Co-difosfopentamolibdato durante la decoración en el soporte. Al encontrarse próximos el Co y Mo podría facilitar la formación de sitios CoMoS durante la sulfuración [38].

Es importante señalar que la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tiene un PZC (valor de pH al cual la superficie es eléctricamente neutra) aproximadamente a un pH=8. El PZC seguramente tiene



efectos durante la impregnación, pues cuando la solución impregnante está en contacto con la alúmina se adsorbe $P_2Mo_5O_{23}^{6-}$ y el pH comienza a incrementar, al llegar a pH=6 [31] esta especie es inestable y reacciona con los grupos ácidos Al-OH para descomponerse en molibdato y fosfato ($AlPO_4$) [39]

Con la adición del TEG, se evita la descomposición del $P_2Mo_5O_{23}^{6-}$, debido a que se adsorbe primero por la superficie de la alúmina. Estudios DRIFT muestran una señal correspondiente a vibraciones Al-O-C [40], esto sugiere que existe una reacción entre los grupos OH de la alúmina y los grupos OH del TEG (reemplaza los grupos OH de $\gamma-Al_2O_3$), en la cual se libera H_2O , formando enlace Al-O-C. Cuando los sitios OH y Al^{3+} son bloqueados por el TEG, la interacción entre el $P_2Mo_5O_{23}^{6-}$ y $\gamma-Al_2O_3$ disminuye, evitando su descomposición.

EL rol del TEG puede ser visto como una capa entre los metales precursores y la superficie de la alúmina. Este induce a dispersar las partículas aumentando la actividad. También se registró incremento en la sulfuración de molibdeno en material impregnado $CoMo/Al_2O_3$ en presencia de trietilenglicol debido a mejor dispersión [41].

Estudios PNMR demuestran que el cobalto se encuentra cerca del fosforo. Se descarta existencia de $Co_3(PO_4)_2$ debido a la previa formación de $P_2Mo_5O_{23}^{6-}$ (forma de agregar los reactivos el cual se considera una especie irreducible, esto lo hace una especie muy vulnerable a acomplejarse con el Co^{2+} , pues es el contra ion, lo que sugiere la formación del complejo $Co_xHP_2Mo_5O_{23}^{(5-2x)}$ [33, 34].

Estudios revelan que el Co, Mo y fosfopentamolbdatos no forman quelatos con TEG. Es decir no afecta su ambiente. Por lo tanto, muy cerca de Co y Mo en los complejos impregnados podría resultar una mejor formación de la fase de los llamados CoMoS durante la sulfuración [41]. Se argumenta que con la adición del TEG la actividad se puede incrementar hasta en un 70% comparado con un catalizador $CoMo/\gamma-Al_2O_3$ sin aditivos [38]. En general las investigaciones que se han realizado se refieren a catalizadores NiMo con TEG y existe poco respecto a catalizadores CoMo. A partir de aquí nos referiremos al sistema NiMo.



Según José Escobar y colaboradores [38] concluyen en su publicación que la dispersión y la sulfurabilidad del Mo y Ni muestran tendencias opuestas al aumentar la cantidad de EG agregado en la preparación de catalizador. La sulfuración del Mo disminuyó progresivamente a mayor concentración de EG en la solución de impregnación, y se tuvo más cantidad de Ni sulfurado a mayores relaciones EG/Ni. También se generó mayor formación de la fase “NiMoS”.

El aumento en la actividad al agregar glicoles, en algunos artículos resultan ser controversiales. Geovani Laurrabaquio en sus investigaciones afirma lo siguiente [42]: “Autores han concluido que el glicol actúa como un inhibidor de sulfuración a baja temperatura ($T < 473\text{K}$) [43]. Mientras que otros estudios han reportado un incremento a baja temperatura de sulfuración para catalizadores que contienen aditivos [41]. Una de las posibles explicaciones del origen de estas discrepancias podría estar en la naturaleza del precursor utilizado [44, 45]. Esta situación podría estar muy ligada con la función que desarrollan los agentes quelantes, debido a su fuerte interacción con el promotor (Ni) para depositárselo”. Otras teorías establecen que el efecto de aditivos puede ser diferente para cada precursor ya que diversas especies están presentes en la superficie. Especialmente en catalizadores CoMo secos es decir sin el paso de calcinación.

Las propiedades físicas de los aditivos también influyen directamente en la dispersión, debido a que como el punto de ebullición de los aditivos es más alto que el del agua, cuando se realiza el proceso de secado en la síntesis del catalizador, la molécula orgánica continua en el catalizador, por lo tanto la presencia del etilenglicol podría evitar la aglomeración de precursores NiMoP en la superficie del catalizador. Investigadores que han realizado estudios con aditivos [46] establecen que los sólidos impregnados en catalizadores para hidrotratamiento y que son calcinados, excluye cualquier efecto del aditivo orgánico ya que la molécula se descompone.

De lo antes mencionado resulta evidente que al adicionar algún glicol a catalizadores para hidrotratamiento se mejora gradualmente la actividad catalítica de HDS mediante el aumento de la dispersión de la fase activa.



2.5 Gasolina sintética

La clase más importante de compuestos azufrados en proceso FCC está conformado principalmente por tiofeno y sus alquil derivados (aproximadamente 60% o más), además de benzotiofeno.

Estudios realizados sobre HDS de gasolina, dentro de la drástica limitación de emisiones de compuestos azufrados, se tiene como objetivo entender los factores, por los cuales se gobierna la selectividad de hidrodesulfuración con respecto a la hidrogenación (HDS/HYDO). Esto con la finalidad de mejorar la selectividad. Con este propósito, algunos de los grupos de investigación usan alimentaciones reales de gasolina (sin embargo, de esta manera es difícil obtener valores cuantitativos precisos), [19, 47, 48] mientras otros usan modelos sintéticos de gasolina [19]. Varios métodos se utilizan para medir la selectividad para hidrotreatmento (HDS/HYDO). En numerosos estudios se usó tiofeno como reactante y butano como producto de desulfuración, estas fueron consideradas propias de la actividad de hidrogenación y así se comparaba con su actividad HDS para estimar su selectividad. Es evidente que esto no cubre una situación real como sucede en la refinería, no se toma en cuenta las reacciones de competencia entre olefinas y compuestos azufrados. La otra posibilidad consiste en medir por separado la actividad catalítica en reacciones (HDS y HYDO), en cuanto a hidrogenación con una determinada olefina, en hidrodesulfuración un compuesto azufrado, tales como tiofeno o benzotiofeno entre otros. En principio, el método más preciso es la medida simultánea de ambas actividades, usando mezclas seleccionadas de compuestos azufrados y olefinas (gasolinas sintéticas), o bien para medidas HDS y HYDO usando alimentaciones reales de gasolina FCC. Esta es la prueba más representativa en cuanto a condiciones para práctica real, pero no siempre es la más precisa y los resultados no siempre se extienden a todas las alimentaciones.

En cuanto a los componentes de la gasolina sintética [11], se eligen aquellos que puedan representar las alimentaciones reales. La gasolina FCC contiene principalmente tiofeno, tiofenos alquilados como también pequeñas cantidades de benzotiofeno y componentes sulfurados como tioles. En hidrotreatmento se



saturan hidrocarburos y aromáticos, estos contienen principalmente olefinas ramificadas e internas, más que olefinas terminales. Por lo tanto certeramente se ha usado solo un componente representativo de cada categoría, se han elegido por ejemplo metil tiofeno y una olefina ramificada en disolución de n-heptano, otros usan diferentes olefinas (iso-octano, 1-octano, ciclohexeno) y varios derivados del tiofeno.



3. OBJETIVOS E HIPOTESIS.

3.1 Objetivo general

- **Modificar al catalizador $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, añadiendo como aditivos (magnesio, fósforo, TEG). buscando incrementar la selectividad (HDS/HYDO), sin afectar al número de octano de la nafta.**

3.1.1 Objetivos particulares.

- **Sintetizar catalizadores para hidrotratamiento añadiendo como aditivos (magnesio, (1% wt), fósforo, TEG).**
- **Evaluar actividad y selectividad de todos los catalizadores sintetizados en la prueba de reacción, (tiofeno, benzotiofeno, ciclohexeno y 1-octeno) considerando el efecto en el número de octano.**
- **Caracterizar a los catalizadores preparados:**
 - **Isoterma de adsorción de nitrógeno el método BET**
 - **Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Visible**
 - **Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución**

3.2 Hipótesis.

Con la incorporación de aditivos (magnesio, fósforo), se obtiene un catalizador altamente selectivo (HDS/HYDO); pero, causando un descenso en la dispersión. Con la adición del TEG se espera incrementar la dispersión y una mejora en la actividad catalítica, manteniendo la selectividad.



4. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

4.1 Preparación de catalizadores.

4.1.1 Determinación del volumen de poro.

Se decidió utilizar el método impregnación incipiente; por lo que el primer paso a realizar fue la determinación del volumen de impregnación del soporte. Se utilizó soporte alúmina versal 200 con área $316 \text{ m}^2/\text{g}$ previamente calcinada durante 5h a 500°C , la prueba se realizó en 0.5 g de alúmina utilizando como fluido impregnante agua destilada.

Se agregó gota a gota agua destilada sobre la alúmina con ayuda de una jeringa de precisión (1 mL), midiendo siempre el volumen previo a la última gota, hasta observar un brillo característico y apelmazamiento indicando que se sobrepasó el volumen que puede adsorber el soporte (se moja). El volumen de impregnación será una gota antes de que ocurra este fenómeno.

Esta prueba se realizó 7 veces, promediando y anulando los valores más alejados (el más alto y bajo). **Anexo 1**

$$V_{imp} = \frac{\text{Volumen absorbido (mL)}}{\text{Masa de } \gamma - \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ (g)}} = 2.292 \frac{\text{mL}}{\text{g}}$$

4.1.2 Catalizadores preparados.

Se prepararon 5 catalizadores en lotes de 2 g cada uno. El primero de ellos fue la referencia (convencional para HDS de nafta FCC CoMo/ γ - Al_2O_3), el cual nos sirvió para comparar cada uno de los aditivos agregados. Las cantidades utilizadas se basaron en estudios realizados en UNICAT [49] y en experimentos encontrados en la literatura [41], pues se ha reportado incrementos en actividad y la selectividad al agregar ciertos compuestos (Mg, P y TEG), al problema que nos enfrentamos fue la estabilidad y complejidad de las soluciones, en varios intentos de preparación, las soluciones precipitaron (instantáneamente y parcialmente después de algunas horas).



A continuación se muestra la tabla 4, la cual nos indica la cantidad requerida agregada y la tabla 5 que nos indica los catalizadores preparados, así mismo se explica el procedimiento de preparación de cada uno.

Tabla 4 Cantidades requeridas a utilizar (Anexo 2 cálculo de sales impregnantes).

Aditivo o promotor	Sal precursora	Concepto para realizar el cálculo. Con estas cantidades se observó mayor selectividad.	Cantidad neta a utilizar de sal (mol)
Mo	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$2.8 \frac{\text{átomos}}{\text{nm}^2}$	$6.29 * 10^{-4}$
Co	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\frac{Co}{Co + Mo} = 0.30$ (relación atómica)	$1.60 * 10^{-3}$
Mg	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Estudios demuestran que el soporte contiene $12.6 * 10^{14} \frac{\text{Grupos OH}}{\text{cm}^2 \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3}$, se sustituirán 10% de estos grupos OH	$1.09 * 10^{-3}$
P	H_3PO_4	$\frac{P}{Mo} = 0.40$ (razón molar)	$3.71 * 10^{-3}$
TEG	TEG	Cada TEG interacciona con un grupo OH: $12.6 * 10^{14} \frac{\text{Grupos OH}}{\text{cm}^2 \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3}$	$1.33 * 10^{-2}$



Tabla 5. Catalizadores preparados

Composición	Observación
$\frac{CoMo}{Al_2O_3}$	Referencia
$\frac{CoMo}{Al_2O_3 - Mg}$	- Catalizador calcinado - Solución estable
$\frac{CoMo H_3PO_4}{Al_2O_3 - Mg}$	- Adición de fósforo, catalizador no calcinado - Solución estable
$\frac{CoMo P}{Al_2O_3 - Mg}$	- Adición de fósforo, catalizador calcinado - Solución estable
$\frac{CoMo H_3PO_4 TEG}{Al_2O_3 - Mg}$	- Catalizador no calcinado - Solución inestable

Como se muestra en tabla 5, en las primeras cuatro soluciones no se presentaron problemas de solubilidad, bastaba con agitar un poco y está solubilizaban perfectamente (tardándose un poco más con cada compuesto agregado). La solución para el catalizador $CoMoH_3PO_4$ TEG/ Al_2O_3 -Mg no fue estable más de un día, los distintos modos de preparación se observarán en la descripción de su preparación.

4.1.2.1 Procedimientos de preparación.

En todas las preparaciones, con la finalidad de suprimir la humedad e impurezas contenidas en la γ -Alúmina versal 200, se sometió a una calcinación, ésta se llevó a cabo a 500°C por 2h en mufla modelo Vulcan 3-550.

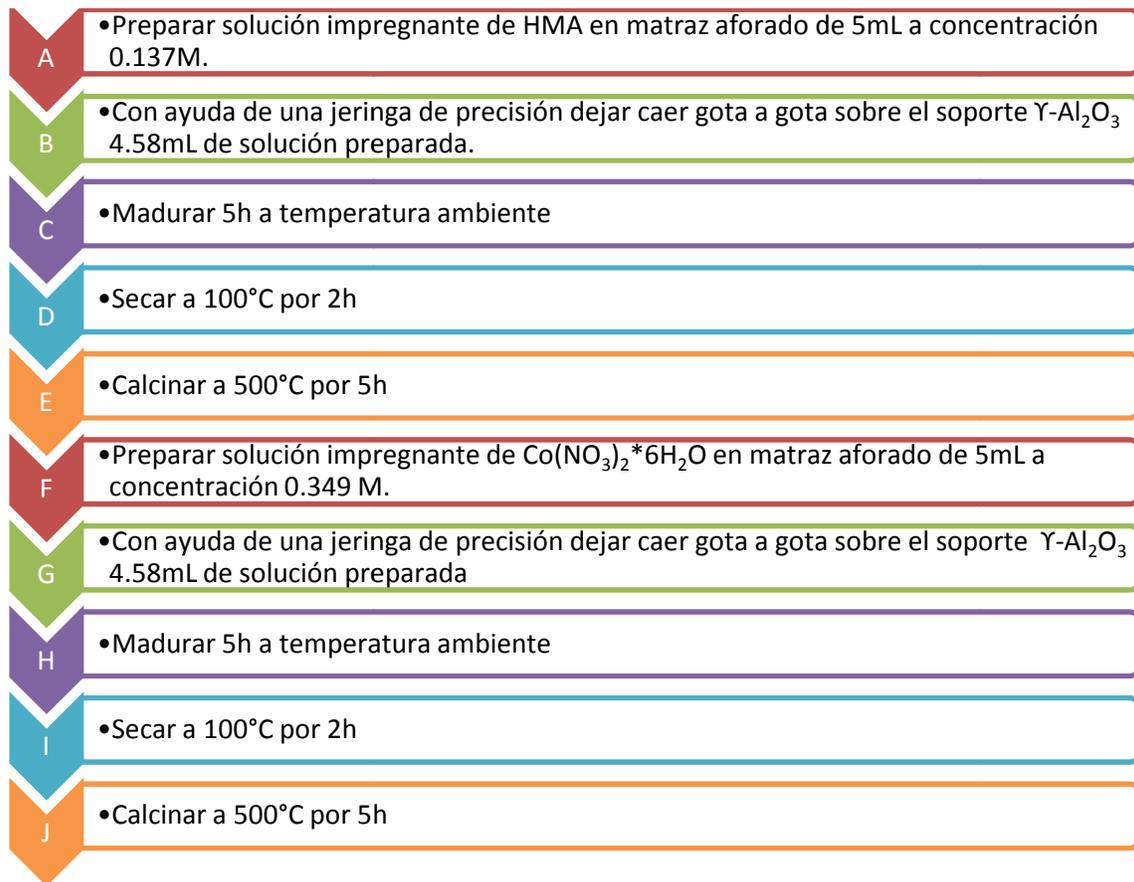
Todos los catalizadores se sometieron a:



- Maduración. Esto con la finalidad de obtener una concentración uniforme en cada punto del soporte.
- Secado. Se elimina el agua de soluciones precursoras.
- Calcinación. Para oxidar los metales precursores.

A continuación se describe de forma detallada la preparación de cada catalizador:

Catalizador 1 (referencia) $\frac{CoMo}{Al_2O_3}$.



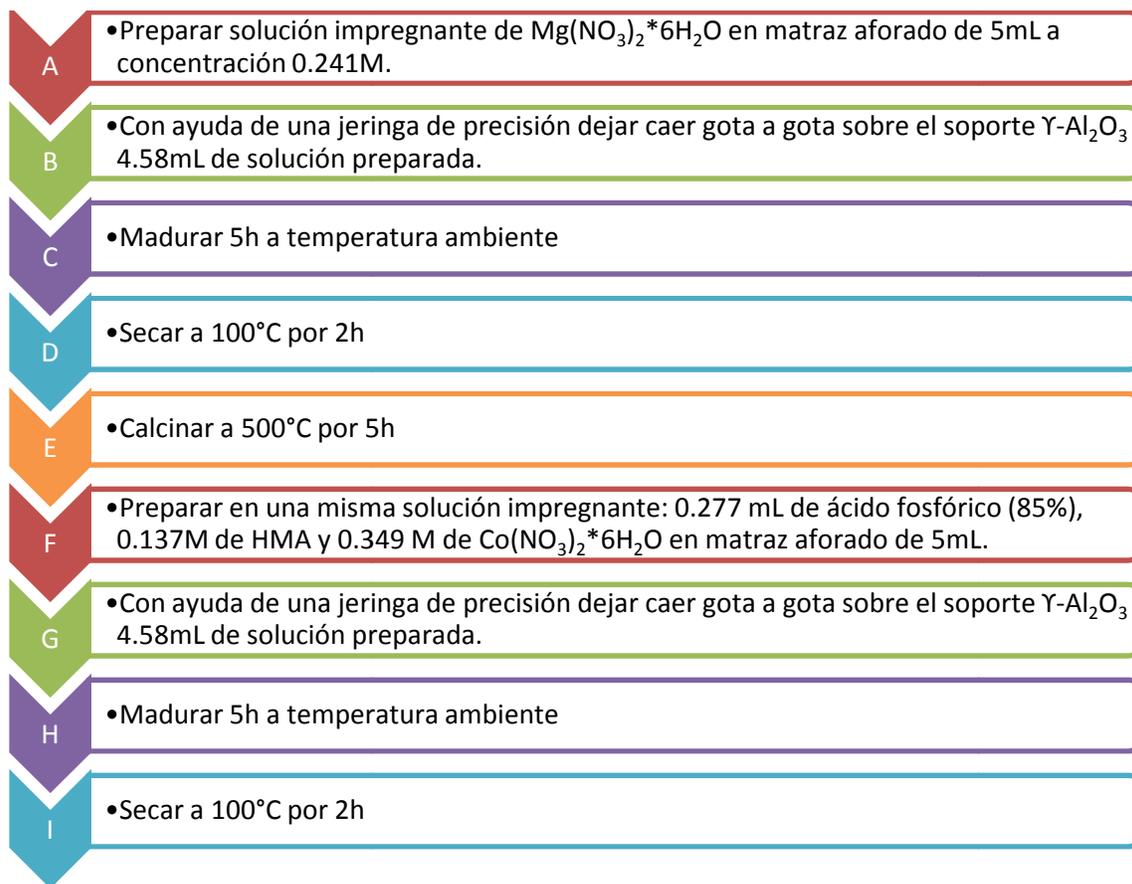


Catalizador 2 $\frac{CoMo}{Al_2O_3-Mg}$

- A** • Preparar solución impregnante de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ en matraz aforado de 5mL a concentración 0.241M
- B** • Con ayuda de una jeringa de precisión dejar caer gota a gota sobre el soporte $Y-Al_2O_3$ 4.58mL de solución preparada.
- C** • Madurar 5h a temperatura ambiente
- D** • Secar a $100^\circ C$ por 2h
- E** • Calcinar a $500^\circ C$ por 5h
- F** • Preparar solución impregnante de HMA en matraz aforado de 5mL a concentración 0.137M.
- G** • Con ayuda de una jeringa de precisión dejar caer gota a gota sobre el soporte $Y-Al_2O_3$ 4.58mL de solución preparada.
- H** • Madurar 5h. a temperatura ambiente
- I** • Secar a $100^\circ C$ durante 2h
- J** • Calcinar $500^\circ C$ por 5h.
- K** • Preparar solución impregnante de $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ en matraz aforado de 5mL a concentración 0.349 M.
- L** • Con ayuda de una jeringa de precisión dejar caer gota a gota sobre el soporte $Y-Al_2O_3$ 4.58mL de solución preparada.
- M** • Madurar 5h a temperatura ambiente
- N** • Secar a $100^\circ C$ por 2h
- O** • Calcinar a $500^\circ C$ por 5h



Catalizador 3 $\frac{CoMo H_3PO_4}{Al_2O_3-Mg}$





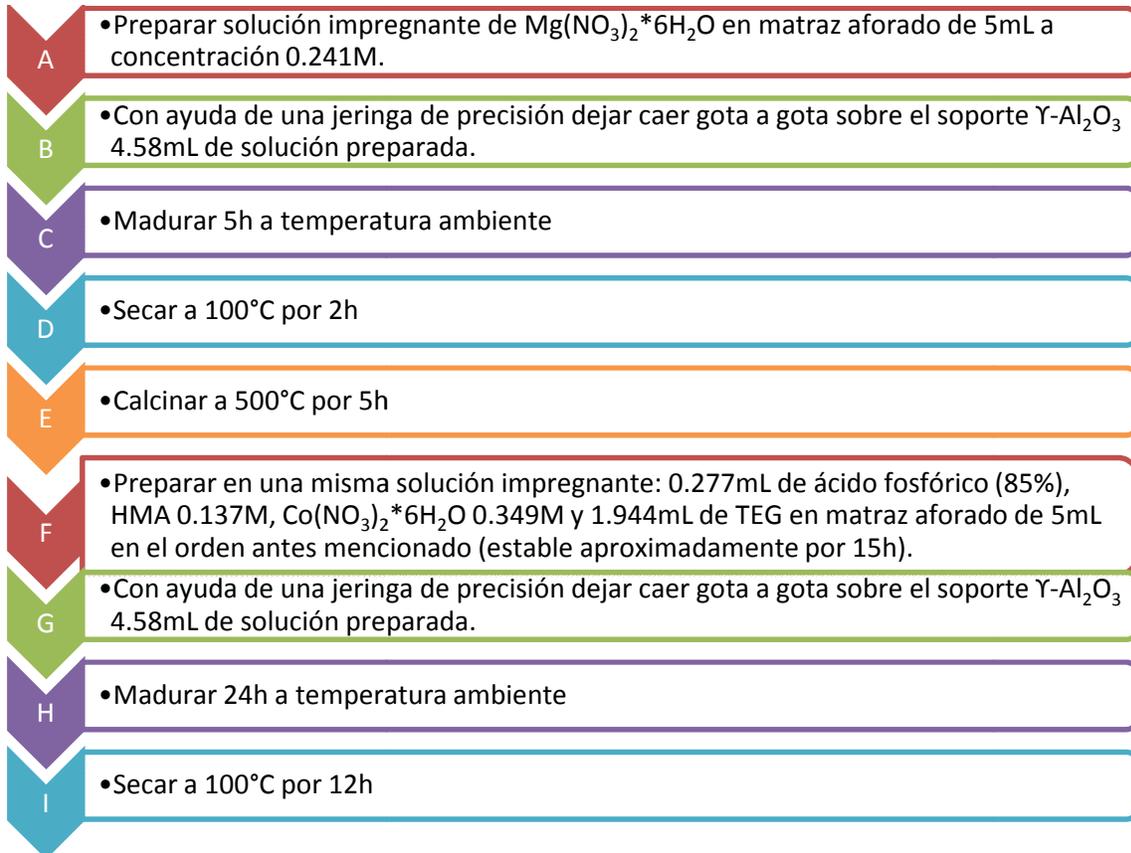
Catalizador 4 $\frac{CoMoP}{Al_2O_3-Mg}$

- A** • Preparar solución impregnante de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ en matraz aforado de 5mL a concentración 0.241M.
- B** • Con ayuda de una jeringa de precisión dejar caer gota a gota sobre el soporte $Y-Al_2O_3$ 4.58mL de solución preparada.
- C** • Madurar 5h a temperatura ambiente
- D** • Secar a 100°C por 2h
- E** • Calcinar a 500°C por 5h
- F** • Preparar en una misma solución impregnante: 0.277 mL de ácido fosfórico (85%), 0.137M de HMA y 0.349 M de $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ en matraz aforado de 5mL.
- G** • Con ayuda de una jeringa de precisión dejar caer gota a gota sobre el soporte $Y-Al_2O_3$ 4.58mL de solución preparada.
- H** • Madurar 5h a temperatura ambiente
- I** • Secar a 100°C por 2h
- J** • Calcinar a 500°C por 5h



Catalizador 5 $\frac{CoMo H_3PO_4 TEG}{Al_2O_3-Mg}$

(Solución estable por aproximadamente 15 horas)



En este último catalizador, al preparar la solución impregnante, se presentaron varias dificultades ya que se desestabilizaba la solución al agregar las sales en cierto orden, provocando una precipitación. El TEG debía estar en la solución ya que si se agrega después, se reporta no se tiene el mismo efecto [41]. La preparación de soluciones que fueron inestables, se presentan a continuación:

- La primera solución, la cual es mostrada en la parte superior, aparentaba ser estable, al pasar el tiempo (aprox. 15h), este tenía un ligero precipitado, por lo que se buscaron maneras alternas de su preparación. A nivel industrial 15h es poco tiempo pues se almacenan las soluciones varios días.



- Para solubilizar MoO_3 se requiere de $\text{pH} > 9$, para ello se agregó 3mL de $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{OH}=3$, se agregó CoCO_3 , la solución tornó a color café oscuro con precipitado.
- Se solubiliza MoO_3 con $\text{pH} > 9$, para ello se agregó 3mL $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{OH}=3$, se añadió la cantidad necesaria de H_3PO_4 solubilizándose correctamente, al agregar $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ la solución tornó a color violeta con un precipitado morado, la solución se dejó una noche y cambió a color rojizo, se agrega NH_4OH tornó nuevamente a color violeta.
- Se solubiliza MoO_3 con $\text{pH} > 9$, para ello se agregó 3mL de $\text{H}_2\text{O}/\text{NH}_4\text{OH}=3$, añadiendo después $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ formándose precipitado azul rey hasta llegar a un color negro, tiempo después tornó a color morado.

4.1.2.1.1 Rampas de temperatura aplicadas para maduración, secado y calcinación.

La mufla (modelo Vulcan 3-550) fue programada con las rampas de temperatura mostradas en la figura 25; para la preparación de todos los soportes dopados con Mg, para maduración, secado y calcinación de los catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$, $\text{CoMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$

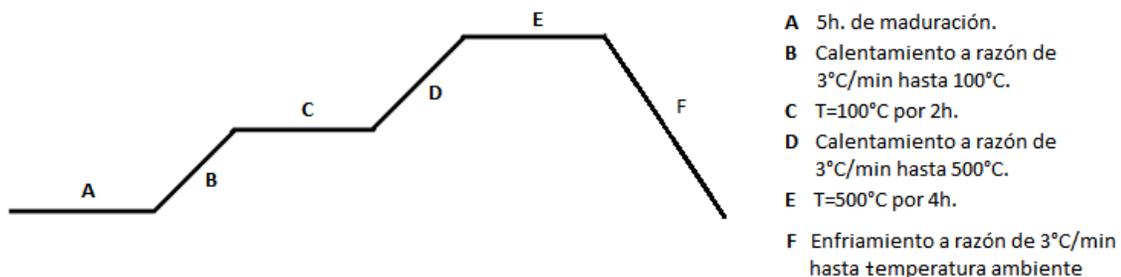


Figura 25. Rampas de temperatura catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$, $\text{CoMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$



Para el catalizador $\text{CoMoH}_3\text{PO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ se desarrollo la siguiente rampa de temperatura (impregnación simultánea), figura 26.

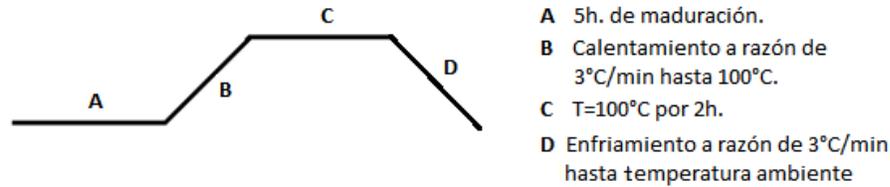


Figura 26. Rampa de temperatura catalizador $\text{CoMoH}_3\text{PO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$

Al catalizador $\text{CoMoH}_3\text{PO}_4\text{TEG} /\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$, tuvo un tratamiento diferente, el recomendado en la literatura (impregnación simultánea) [42].

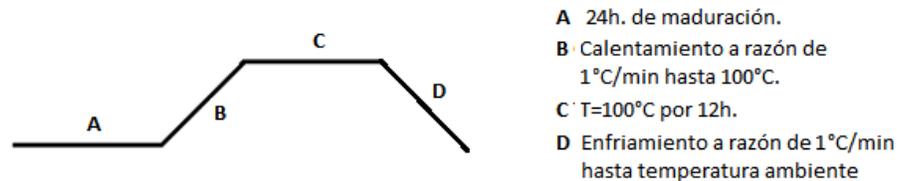


Figura 27. Rampa de temperatura catalizador $\text{CoMoH}_3\text{PO}_4\text{TEG} /\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$

4.2 Activación catalítica.

Los catalizadores de hidrotratamiento comercialmente se almacenan en estado oxidado. Pero se utilizan como sulfuros. Por lo tanto es necesario cambiar la fase en el catalizador y pasarlo de óxido a sulfuro. Este procedimiento se conoce como activación. En nuestro caso se utilizaron dos procedimientos distintos, uno en ausencia y otro en presencia de TEG. Los procedimientos se muestran a continuación:

4.2.1 Activación catalítica estándar (catalizador en ausencia de TEG)

1. Se coloca 0.1 g del catalizador en el soporte poroso de un reactor de vidrio en forma de "U".
2. Se inicia el calentamiento a razón de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, de temperatura ambiente hasta 400°C en una corriente de $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ de 15% V/V.
3. Se mantiene el catalizador a 400°C por cuatro h oras.



4. Dejar enfriar a temperatura ambiente.
5. Verter el catalizador activado en un reactor por lotes, siendo cuidadoso de no tener contacto con el ambiente para evitar una oxidación.

4.2.2 Activación catalítica lenta (catalizador en presencia de TEG)

De acuerdo a estudios realizados en UNICAT el uso de TEG requiere de un calentamiento delicado, esto para mantener homogeneidad térmica, con el fin de que el TEG se descomponga a la misma velocidad en todos los puntos, evitando así perturbaciones en el catalizador. El procedimiento utilizado fue [50]:

1. Se coloca 0.1g del catalizador en el soporte poroso de un reactor de vidrio en forma de "U".
2. Se inicia el calentamiento a razón de 1°C/min, de temperatura ambiente hasta 400°C en una corriente de H₂/H₂S de 15% V/V.
3. Se mantiene el catalizador a 400 °C por cuatro h oras.
4. Dejar enfriar a temperatura ambiente a razón de 2°C/min.

4.3 Carga al reactor.

Una vez el catalizador activado, se debe ser cuidadoso de evitar el contacto con el ambiente en todo momento, descartando la posibilidad de una posible oxidación. Un método adecuado es:

1. Medir 55 mL de gasolina sintética, después verter en un reactor intermitente de 300 mL (PARR modelo 4843) y desplazar el aire con hidrógeno, para evitar oxidación con el oxígeno presente en el envase.
2. Se vierte lo más rápido posible el catalizador previamente sulfurado, siendo muy cuidadoso de no exponer al medio (con el fin de que no se oxide).
3. Cerrar el reactor y purgar con el fin de desplazar el aire dentro de la tubería interna, ya que puede oxidar el catalizador.
4. El reactor es cargado con hidrógeno hasta una presión de 220 psia.
5. Una vez que el reactor se ha llevado a la presión anterior se verifica que no existan fugas. Una vez comprobado el sellado correcto, se coloca el reactor



en una mantilla de calentamiento y se le acopla a un motor de 1200 rpm para obtener una agitación constante.

4.4 Modelo de gasolina sintética utilizado.

Para obtener datos que sean de utilidad para nuestro propósito, se deben de elegir mezclas de compuestos que nos brinde información acerca de HDS/HYDO. La mezcla de reacción que se eligió y que simula el comportamiento de la nafta de FCC está formada por:

Tiofeno (0.25% en peso) + n-octano (1% V/V) + Ciclohexeno (1% V/V) en peso + Benzotiofeno (0.25% en peso) todos ellos disueltos en n-heptano.

La razón de la elección de los componentes es la siguiente:

n-heptano (C7) utilizado como solvente. El número de carbonos que tiene es adecuado para representar a la corriente.

Tiofeno (T) es un componente característico del corte de la nafta y uno de los más difíciles de hidrodesulfurar (menos del 0.2% bajo condiciones de FCC).

Benzotiofeno(B). Este compuesto de azufre lo adiciona a la gasolina la nafta de FCC.

n-octeno (O). Es identificada como una de las olefinas más reactivas por que tiene el doble enlace en posición terminal.

Ciclohexeno (C). Esta olefina no es tan reactiva; pero envenena fuertemente los sitios de HDS.

Para la evaluación catalítica se prepararon 500mL de gasolina sintética. Los cálculos para la preparación de esta gasolina se muestran en el anexo 3.

4.5 Evaluación de actividad catalítica

Una de las pruebas importantes es esta evaluación, ya que nos brinda información acerca de la actividad y selectividad catalítica de cada prototipo. Consiste en utilizar un reactor intermitente operando a 260 °C, a presión de 500 psias, en



atmósfera de hidrógeno con agitación constante (1200 rpm). El procedimiento de toma de muestra se muestra a continuación:

1. Se tomarán varias alícuotas a diferentes tiempos durante 7 horas: las primeras 2 muestras serán tomadas a los 30 min, el resto cada hora.
2. Para la toma de muestra se detiene la agitación, se purga la línea de muestra (por los residuos que permanecen de muestra anterior) y posteriormente se vierte en un vial
3. Llevar la muestra tomada al cromatógrafo de gases con columna capilar (HP 6890 GC system) para que sea analizada. Los tiempos de retención de compuestos de nuestro interés son mostrados en el anexo 4.



Figura 28. Equipo de reacción utilizado (reactor Parr a alta presión)

4.6 Caracterización fisicoquímica

4.6.1 Isotherma de adsorción de nitrógeno método BET.

La adición de sales precursoras disminuye el área específica en el catalizador, esto es provocado por el espacio que ocupa la sal sobre el soporte. Esta área se va perdiendo a medida que se aumenta la cantidad de sales, lo cual no es conveniente.

Para el análisis se utilizó el método B.E.T., desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller [51], este nos brindó la superficie y distribución de tamaño de poro a partir de la isoterma de adsorción de los distintos catalizadores preparados, basándose



en la adsorción de un gas inerte N_2 a baja temperatura en un equipo Micromeritics TriStar SAPA (Superficial and Porosimetry Analyser). El procedimiento a seguir fue:

1. Se pesaron 0.12 g de muestra de cada catalizador y γ - Al_2O_3 (referencia)
2. Se pesó el porta muestra con tapa y se agregó el catalizador.
3. Se conectó al dispositivo y se aplicó vacío por 12 horas para no tener impurezas como el H_2O y CO_2 . Posteriormente se aumentó la temperatura poco a poco hasta $270\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3h (desgasificación).
4. Se vuelve a pesar el portamuestras para obtener el peso real de la muestra.
5. Se colocó en el sistema y se dejó operar en atmósfera de N_2 para observar los resultados del método BET. Ver Anexo 5.

4.6.2 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Visible

Este tipo de espectros nos proporcionan información acerca del tipo de coordinación de las especies oxidadas del Co y Mo, ya sea tetraédrica u octaédrica. Se realizó en un equipo CARY 500 SCAN UV-VIS NIR y el procedimiento a seguir fue el siguiente:

1. Se toma un espectro que servirá como línea base.
2. Se agrega el catalizador sobre la placa de muestra en forma de pastilla del equipo y se cubre con una ventana de cuarzo.
3. Se coloca dentro del espectrofotómetro y se evalúa con el programa SCAN UV-Vis NIR. Véase anexo 6

4.6.3 Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Se utiliza para el análisis morfológico de estructuras cristalinas, imperfecciones de las distintas redes y el tamaño de ellas en gran variedad de materiales. En nuestro caso esta herramienta de caracterización nos sirve para observar cristalitas de sulfuro de molibdeno así como su grado de apilamiento y dispersión mediante micrografías a escala atómica. Véase anexo 7.

El procedimiento a seguir fue el siguiente:



La muestra se evaluó en un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL modelo JEM-2010, que puede trabajar en los modos de tensión de aceleración 200 kV. Se utilizó un filamento de tungsteno para producir el haz de electrones.

1. El catalizador fue molido en un mortero de ágata.
2. Se activa 0.1g del catalizador de manera estándar véase apartado (4.2.1)
3. Se colocó el catalizador sulfurado en un vial con n-heptano y se le burbujeó N_2 con la finalidad que no se oxidara.
4. La muestra sulfurada y pulverizada fue esparcida sobre un portaobjetos que está conformado por una rejilla de Cu.
5. Se colocó la muestra en el microscopio para obtener las imágenes.



5. RESULTADOS Y ANALISIS.

Como se mencionó anteriormente, se prepararon catalizadores para obtener una selectividad (HDS/HYDO) lo mas alta posible (tabla 5), para ello se agregaron ciertos aditivos reportados en la literatura para comprobar su eficacia bajo las condiciones de HDS de nafta FCC. Estos resultados se presentaran en los apartados posteriores.

Se presentará primeramente la caracterización fisicoquímica, con el objeto de obtener propiedades de la superficie del catalizador, una vez obtenidos estos resultados se podrá realizar un análisis de los resultados de reacción de una mejor manera.

5.1 Caracterización fisicoquímica.

5.1.1 Isotherma de adsorción de nitrógeno método BET

Cada una de la isothermas observadas en la figura 29 son muy parecidas, incluso se podría decir que algunas son iguales, en ellas se observa un lento incremento de gas adsorbido, al llegar aproximadamente a $P/P^{\circ} \approx 0.6$ un rápido incremento de gas adsorbido es notorio, lo que es característico de la isoterma tipo III indicando una baja interacción adsorbato-adsorbente y la posibilidad que sea superficie no porosa o macro porosa. Véase anexo 5

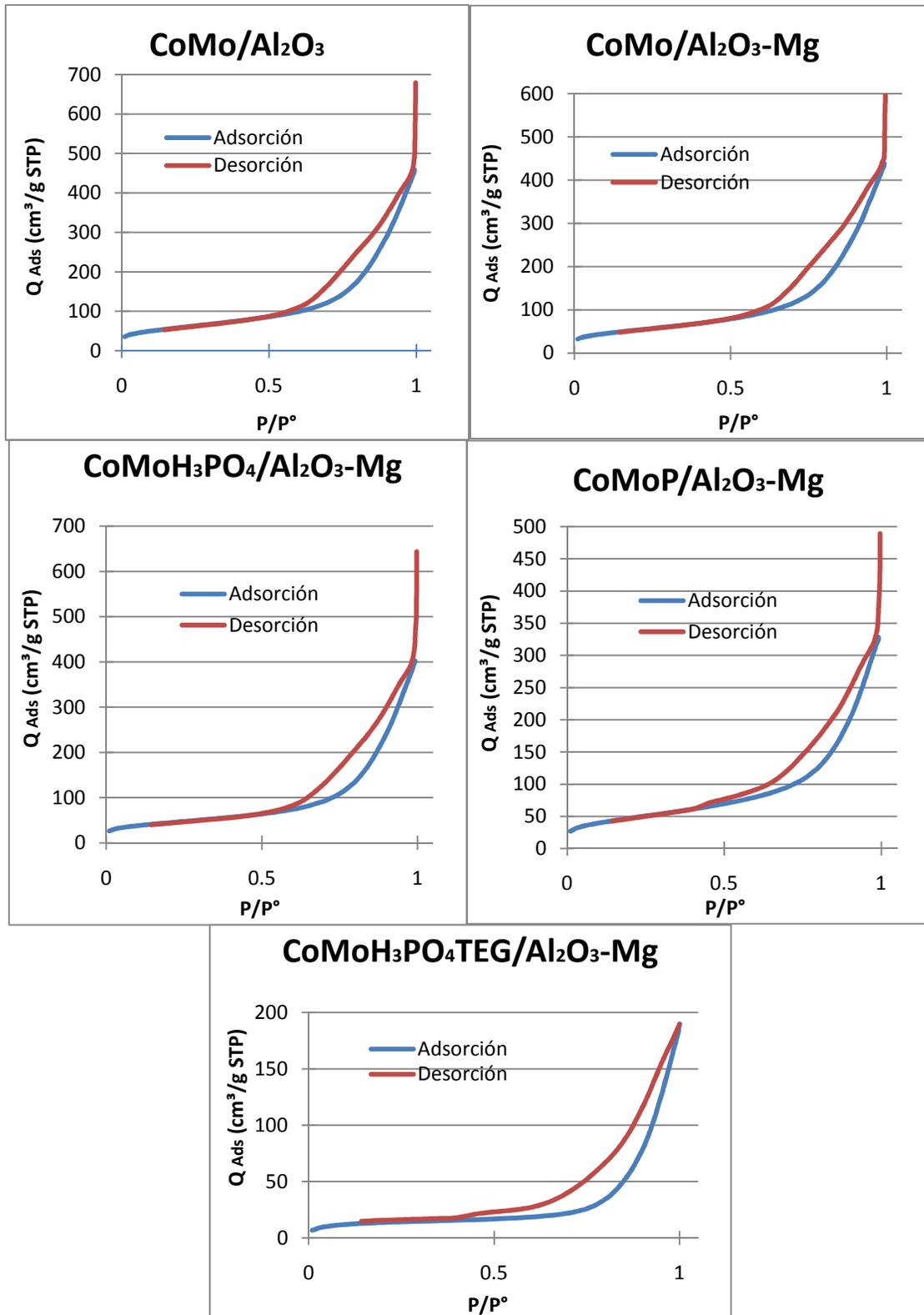


Figura 29. Isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno a temperatura de 77K para cada catalizador.



Con lo que respecta a la histéresis de estas isothermas, se asemejan más a la tipo III, característica de materiales con estructura tipo lámina (algunos óxidos metálicos cristalinos) y en muchos casos con poros flexibles, en donde al adsorber el gas incrementa el ancho del poro y durante la desorción disminuye. En el mejor de los casos, este comportamiento es explicado por la forma del poro, la cual sería de la siguiente manera:

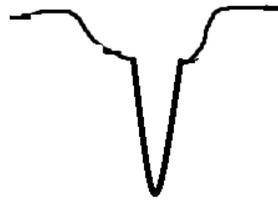


Figura 30. Forma de poro propuesta para isothermas H₃.

A pesar del gran parecido de las isothermas, existe una importante diferencia entre ellas, esta diferencia es la cantidad de gas N₂ que cada una es capaz de adsorber. Se observa que al ir agregando cada aditivo, el volumen adsorbido va disminuyendo, por el área que se va perdiendo con los aditivos añadidos (taponamiento en la estructura porosa) lo que se corroborará en apartado 5.1.2. En los catalizadores CoMo/Al₂O₃, CoMo/Al₂O₃-Mg y CoMoH₃PO₄/Al₂O₃-Mg la adsorción está alrededor de 400cm³/g. Curiosamente el catalizador CoMoP/Al₂O₃-Mg obtuvo una menor adsorción de N₂ que el catalizador CoMoH₃PO₄/Al₂O₃-Mg a pesar de su mayor área (véase apartado 5.1.2 tabla 6). Finalmente el catalizador CoMoH₃PO₄TEG/Al₂O₃-Mg, adsorbió menos de la mitad de N₂ que los tres primeros (catalizadores CoMo/Al₂O₃, CoMo/Al₂O₃-Mg y CoMoH₃PO₄/Al₂O₃-Mg). Nótese que este catalizador muy probablemente sufrió una modificación en la estructura porosa muy importante.



5.1.2. Área específica

Tabla 6. Área específica de cada catalizador

Catalizador	Área específica (m ² /g)	Área pérdida (%)
γ -Al ₂ O ₃ (versal 200)	316	0.00
$\frac{CoMo}{Al_2O_3}$	213	32.59
$\frac{CoMo}{Al_2O_3 - Mg}$	192	39.24
$\frac{CoMo H_3PO_4}{Al_2O_3 - Mg}$	160	49.37
$\frac{CoMo P}{Al_2O_3 - Mg}$	171	45.89
$\frac{CoMo H_3PO_4 TEG}{Al_2O_3 - Mg}$	51	83.86

Se puede apreciar en la tabla 6 la pérdida de área con cada aditivo agregado, esto es normal ya que cada aditivo agregado ocupa parte de los poros disponibles en el soporte. En los catalizadores CoMo/Al₂O₃-Mg y CoMoH₃PO₄/Al₂O₃-Mg se nota una considerable pérdida de área. En el catalizador CoMoH₃PO₄/Al₂O₃-Mg, el cual no fue calcinado, quizá se tenga una molécula (probablemente fosfomolibdica) de mayor tamaño (menor área que catalizador CoMoP/Al₂O₃-Mg), podría ser una estructura tan voluminosa como las de tipo Keggin, PMo₁₂O₄₀³⁻, que al ser calcinado recupere parte del área perdida convirtiéndose quizá en una molécula más pequeña tal como AlPO₄ o POH. Con respecto al catalizador CoMoH₃PO₄TEG/Al₂O₃-Mg se observa una gran pérdida de área específica



causada por el TEG; en principio, una gran pérdida de área se refleja en la actividad catalítica baja y por tanto una menor conversión en la reacción química.

5.1.3 Distribución del tamaño de poro.

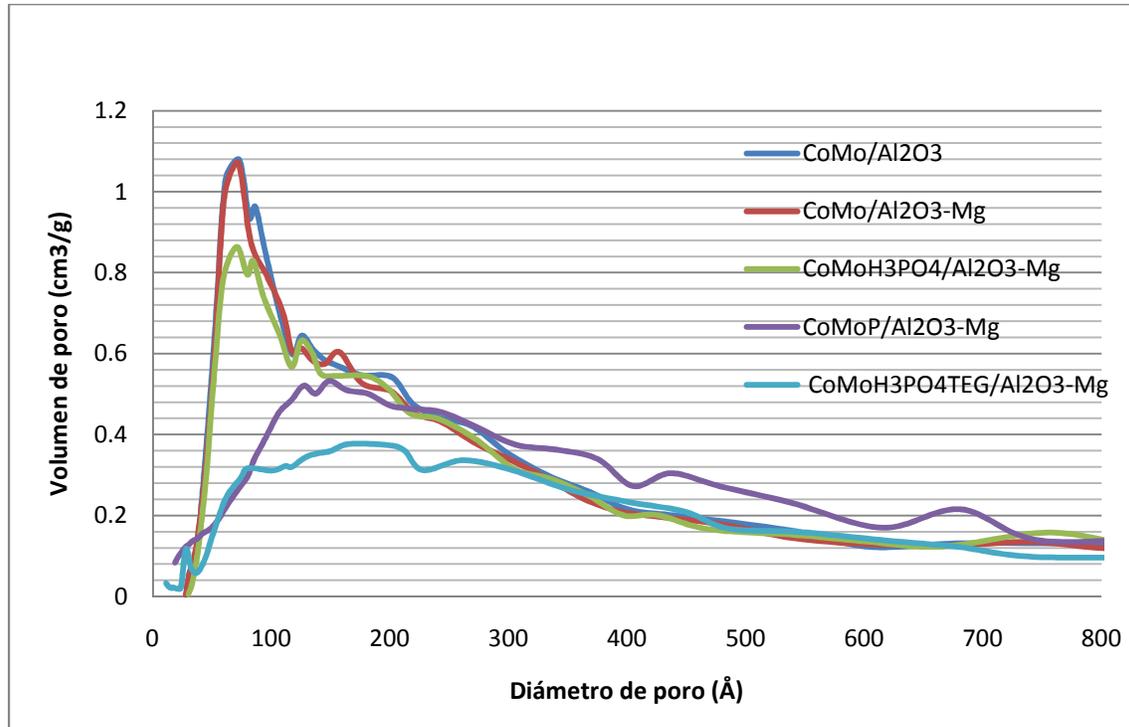


Figura 31. Distribución de diámetro de poro

Con el método BJH se determinó la distribución de diámetro de poro con un intervalo estrecho para los catalizadores CoMo/Al₂O₃, CoMo/Al₂O₃-Mg y CoMoH₃PO₄/Al₂O₃-Mg, encontrándose la moda aproximadamente entre 60 y 80 Å (6 -8nm), la escala los clasifica en mesoporos, estos catalizadores en general son monomodal hasta los 150 Å y comienzan a decaer rápidamente. El catalizador CoMoP/Al₂O₃-Mg tiene una distribución de diámetro de poro multimodal y más irregular, el máximo se encuentra aproximadamente a los 140 Å (14nm) y decae muy lentamente, quizá este catalizador durante la calcinación, sufrió cambios estructurales provocados por el fósforo, como se mencionó anteriormente podría haberse dado la formación de AlPO₄ [39], el cual provoca esta irregularidad. Este efecto no se presenta en el catalizador CoMoH₃PO₄/Al₂O₃-Mg, el cual contiene los mismos aditivos pero sin calcinar. El catalizador CoMoH₃PO₄TEG/Al₂O₃-Mg presenta una irregularidad en tamaños aun mayor que el CoMoP/Al₂O₃-Mg, tiene



un máximo no pronunciado en los 50 Å (50nm), después cae aproximadamente con la misma pendiente que el catalizador CoMoP/Al₂O₃-Mg, pero con un menor volumen para un mismo diámetro de poro. Esto se atribuye probablemente a un exceso de TEG, el cual tapó los poros de menor tamaño o interaccionó como se muestra en la figura 32.

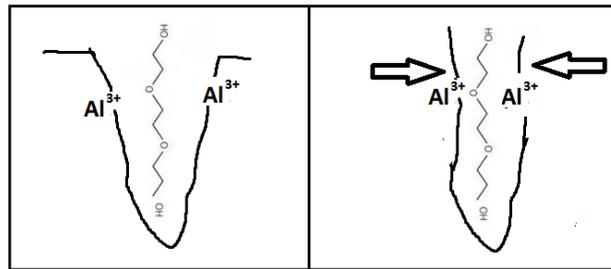


Figura 32. Reacción soporte y TEG

Anteriormente se mencionó que la isoterma obtenida para los catalizadores era de tipo III, en este caso, debido a las fuerzas electrostáticas, se obstruiría el poro, provocando una disminución del volumen de N₂ que puede adsorber. Otra posibilidad es que debido a la ausencia de calcinación en este catalizador, el magnesio dispersado reacciona con las moléculas de agua formando especies Mg(OH)₂, modificando la estructura del soporte, perdiendo área y por tanto los poros más pequeños, los cuales tienen interacciones más fuertes por su cercanía.

5.2 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Visible.

En el estudio DRS se trabaja con dos regiones del espectro, una perteneciente a especies de Mo (Tabla 7) y otra a especies de Co (Tabla 8) bien conocidas. Las dos diferentes regiones del espectro están relacionadas con los estados de oxidación de cada especie, con lo que podemos predecir la distribución de su coordinación, ya sea tetraédrica u octaédrica.

5.2.1 Especies de Molibdeno.

Las especies de Mo se pueden presentar en diferentes estados de oxidación, (IV, V, y VI), siendo mayoritariamente la especie Mo(VI). En este estado de oxidación se dan las estructuras tetraédricas y octaédricas, siendo la especie octaédrica la estructura conveniente para nuestro estudio, ya que conduce a especies



sulfuradas más activas. Las bandas correspondientes a estas especies se encuentran entre 200-400 nm, en donde se ven las transiciones de transferencia de carga y la de intensidad de las bandas (se ve influenciada si la transición es permitida o no,) las cuales se muestran a continuación. [49]

Tabla 7. Bandas características de Mo

Coordinación de Mo	Región del espectro (nm)	Compuesto modelo
Mo(VI) Tetraédrico	225-240 250-280	MoO_4^{2-}
Mo(VI) Octaédrico	225-240 290-330 300-400	$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ MoO_3

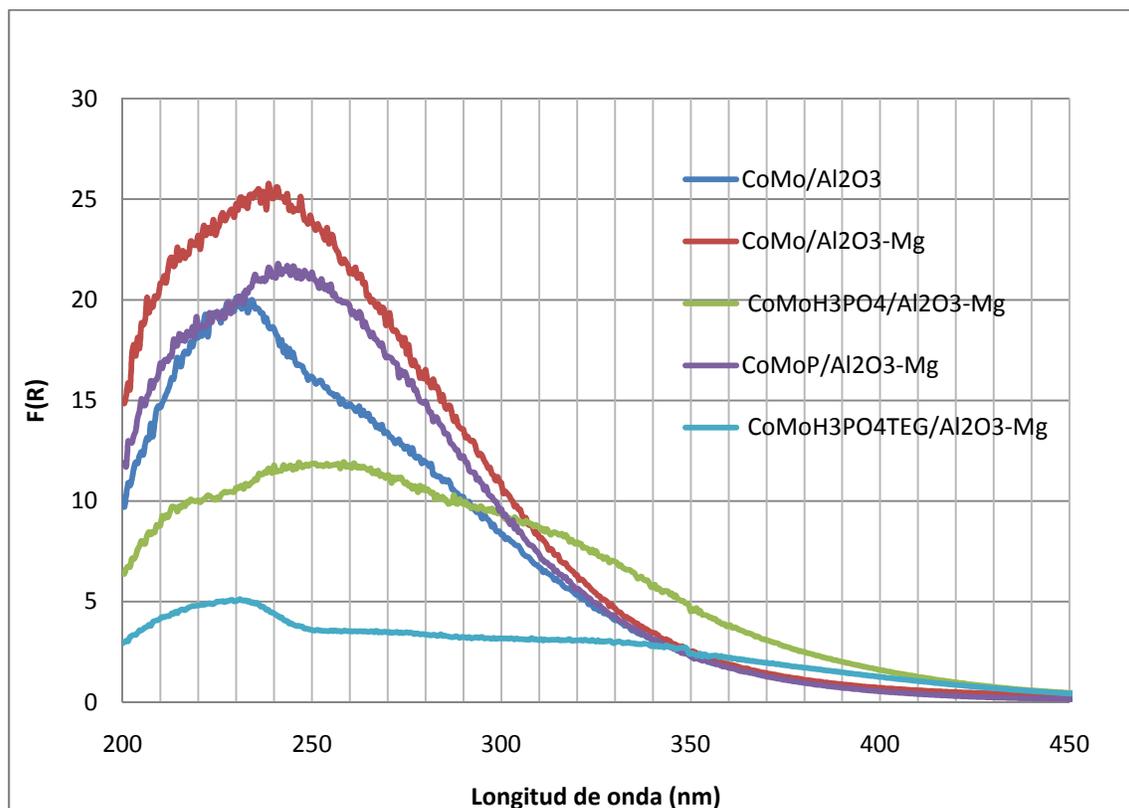


Figura 33. UV-Visible de reflectancia difusa. (Molibdeno)



Se observa en la figura 33 el DRS de los catalizadores preparados. En los catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ y $\text{CoMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ se observan los espectros típicos asociados a catalizadores oxidados CoMo sobre alúmina, en los cuales se encuentran los máximos alrededor de 225-240 nm, en esta parte del espectro coexisten especies de Mo(VI), tetraédricas y octaédricas (MoO_4^{2-} , $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ y MoO_3). Nótese que en los catalizadores $\text{CoMoH}_3\text{PO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ y $\text{CoMoH}_3\text{PO}_4\text{TEG}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ la banda típica de coexistencia desaparece. Es importante recordar que los catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ y $\text{CoMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ fueron calcinados y secados, los catalizadores $\text{CoMoH}_3\text{PO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ y $\text{CoMoH}_3\text{PO}_4\text{TEG}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ solo fueron secados, muy probable por ello se tienen estos comportamientos. Se pueden obtener las especies predominantes calculando la energía de borde presentada posteriormente.

La región del espectro 250-280 nm, correspondiente a especies tetraédricas tienen un comportamiento decreciente de forma pronunciada para los catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ y $\text{CoMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$, mientras que los catalizadores $\text{CoMoH}_3\text{PO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$, $\text{CoMoH}_3\text{PO}_4\text{TEG}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ decaen muy lentamente, se puede atribuir nuevamente a la ausencia de calcinación, en la cuales probablemente las especies de molibdeno están aglomeradas (principalmente en el catalizador $\text{CoMoH}_3\text{PO}_4\text{TEG}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$).

La zona 290-330 nm, correspondiente a especies octaédricas, los catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ y $\text{CoMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ decrecen casi paralelamente, el catalizador $\text{CoMoH}_3\text{PO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ con pendiente poco pronunciada queda por encima de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ y $\text{CoMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ dando indicador probable de mayor cantidad de $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ octaédricos o en su defecto con MoO_3 debido al traslape de sus bandas localizadas en 300-400 nm. El catalizador $\text{CoMoH}_3\text{PO}_4\text{TEG}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ que prácticamente es lineal desde los 240nm y pendiente cercana a 0 no muestra una formación considerable de grupos tetraédricos y octaédricos, pero se ubica por encima del resto de los catalizadores a partir de 350nm, indicando formación probable de pocos $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ (sitios activos)



o algún aglomerado octaédrico no identificado. La formación de MoO_3 se excluye pues no se calcinó.

Con lo antes mencionado, las regiones del espectro que en realidad nos brinda información son 250-280 nm para especies tetraédricas, mostrando una proporción de mayor a menor en el catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$, $\text{CoMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoMoH}_3\text{PO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$, el catalizador $\text{CoMoH}_3\text{PO}_4\text{TEG}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ se separa de ellos en la parte inferior del DRS.

La región del espectro en donde encontramos sólo especies octaédricas se ubica en 290-300 nm. Presentándose mayor cantidad de estructuras octaédricas en los catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$, $\text{CoMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$, siguiendo el $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CoMoH}_3\text{PO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ en una proporción similar. Finalmente se ubica el catalizador $\text{CoMoH}_3\text{PO}_4\text{TEG}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$.

5.2.1.1 Energía de borde

Los cálculos de energías de borde se realizaron como se muestra en el anexo 6.1. La energía de borde relaciona la energía con una estructura determinada, puede ser observado en la figura 34 según Weber [52] estas estructuras a su vez muestran una tendencia, al disminuir la energía de borde, el tamaño de la especie con molibdeno aumenta, lo cual nos podría explicar las pérdidas de área.

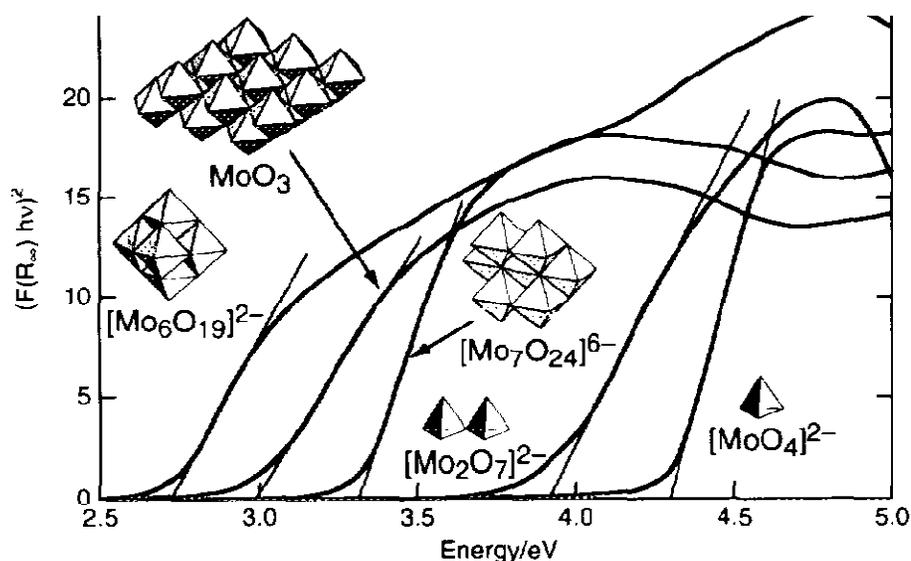


Figura 34. Estructuras presentes según la energía de borde. Tomado de Weber [52].



Nuestros resultados y el tipo de estructura obtenidos aplicando los modelos propuestos por teoría de Weber fueron:

Tabla 8. Tipos de estructura de acuerdo a energía de borde

Catalizador	E(eV)	Estructura formada.
CoMo/Al ₂ O ₃	3.85	Mo ₂ O ₇ ²⁻
CoMo/Al ₂ O ₃ -Mg	4.07	Mo ₂ O ₇ ²⁻
CoMoH ₃ PO ₄ /Al ₂ O ₃ -Mg	3.49	Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻
CoMoP/Al ₂ O ₃ -Mg	4.07	Mo ₂ O ₇ ²⁻
CoMoH ₃ PO ₄ TEG/Al ₂ O ₃ -Mg	3.03	Aglomerado
	4.73	MoO ₄ ²⁻

Los catalizadores CoMo/Al₂O₃, CoMo/Al₂O₃-Mg y CoMoP/Al₂O₃-Mg muestran estructuras del tipo Mo₂O₇²⁻, confirmando las especies que se encontraban en duda (en la zona de traslape 225-240nm del estudio DRS). El catalizador CoMoH₃PO₄/Al₂O₃-Mg forma especies de tipo Mo₇O₂₄⁶⁻, siendo de estructura octaédrica (especie activa después de sulfuración). El catalizador CoMoH₃PO₄TEG/Al₂O₃-Mg, como se muestra en su gráfico cambia de pendiente abruptamente, esto es explicado por dos tipos de estructuras predominantes una considerada parcialmente activa después de sulfurar MoO₄²⁻ y el aglomerado no identificado.

En los catalizadores con mayor área predominarían especies del tipo Mo₂O₇²⁻ y algunas en coordinación tetraédrica (agregados moleculares de menor tamaño). En el catalizador CoMoH₃PO₄/Al₂O₃-Mg, el área disminuyó comparada con los catalizadores CoMo/Al₂O₃, CoMo/Al₂O₃-Mg y CoMoP/Al₂O₃-Mg atribuido a segregados octaédricos de mayor tamaño. El catalizador CoMoH₃PO₄TEG/Al₂O₃-Mg se piensa forma un aglomerado que forma grandes redes octaédricas no activas, provocando una gran pérdida de área y actividad catalítica. La especie



MoO_4^{2-} , muy probablemente se formó en una proporción poco considerable como lo muestra la técnica de DRS (250-280nm).

5.2.2 Especies de Cobalto

Las bandas correspondientes de las especies de cobalto se presentan en la tabla 9.

Tabla 9. Bandas características de Co.

Coordinación de Co	Región del espectro (nm)	Compuesto modelo
Co(II) Tetraédrico	500-700	CoAl ₂ O ₄ Co ₃ O ₄
Co(II) Tetraédrico	1000-1840	
Co(II) Octaédrico	300-700	
Co(III) Octaédrico	400 650-900 1000-1840	Co ₃ O ₄

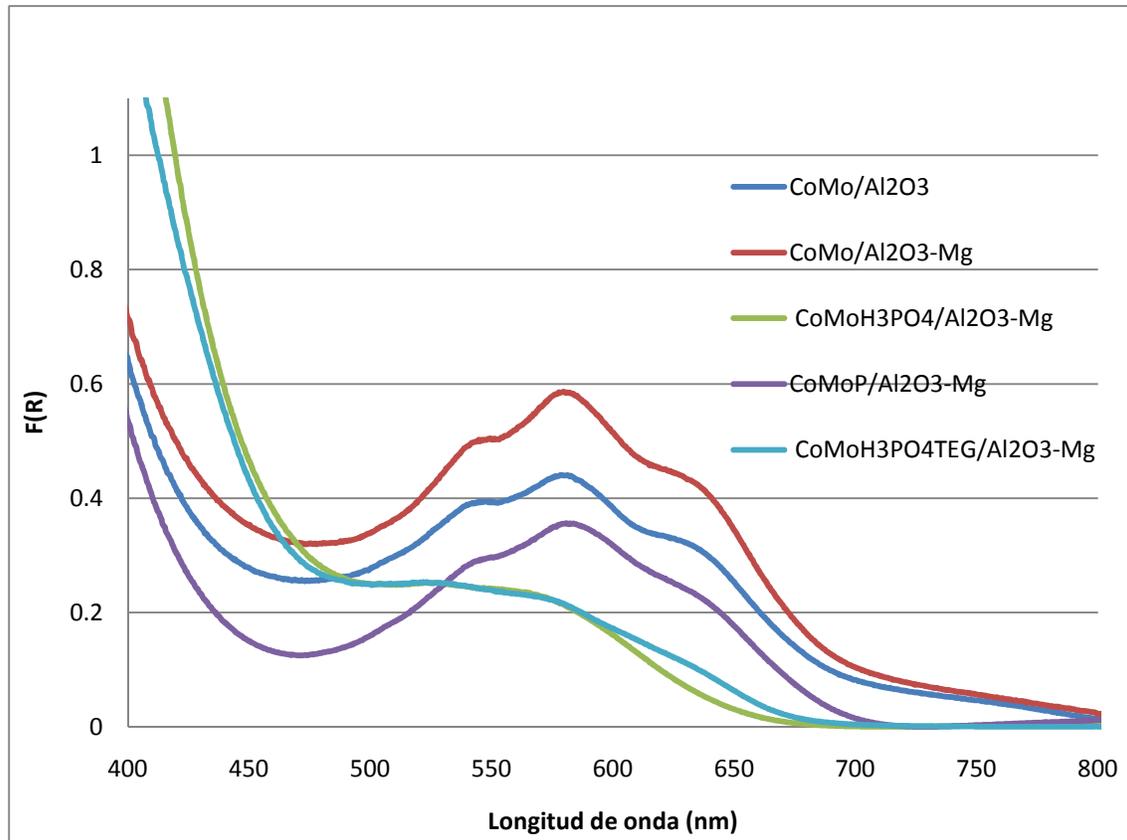


Figura 35. Espectros UV-Visible de reflectancia difusa en la región de 400-800nm (especies de cobalto).

Las regiones del espectro para el cobalto son algo más complejas debido a que muchas de ellas se traslapan, además que es más extenso. En la región 1000-1840 nm coexisten dos especies la Co_3O_4 (especies promotoras) y CoAl_2O_4 (especies inactivas). De las cuales es imposible extraer información debida a un traslape exacto.

En la región de 700-900 nm sólo se presenta la especie Co(III) octaédrico (Co_3O_4). Los espectros de los catalizadores $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ se encuentran por encima del resto, evidenciando mayor cantidad de Co(III) octaédrico (Co_3O_4) formado. Los espectros de $\text{CoMoH}_3\text{PO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$, $\text{CoMoP/Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ y $\text{CoMoH}_3\text{PO}_4\text{TEG/Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ se encuentran traslapados, este efecto es atribuido al fósforo, probablemente se compleja con Co (se encuentra en forma diferente al Co_3O_4), esta es la razón por la cual el espectro indica su ausencia.



En la región de 300-700 nm coexisten las especies Co(II) tetraédrico y Co(II) octaédrico siendo la parte de 300-400 nm la que nos brinda información única de especies Co_3O_4 octaédrico, con estados de oxidación II y III los cuales son capaces de funcionar como promotor. En la figura 36 se puede observar una considerable y mayor cantidad de especies Co_3O_4 para el catalizador $\text{CoMoH}_3\text{PO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$, siguiéndole los catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$, $\text{CoMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ y $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, todos ellos muy cercanos. Este incremento en el espectro del catalizador $\text{CoMoH}_3\text{PO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ es señal de que la especie $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ favorece una mejor decoración del promotor. Es necesario recalcar que el catalizador $\text{CoMoH}_3\text{PO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ no fue calcinado solo fue secado. Es notorio como especies $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ desaparecen durante la calcinación.

Con lo que respecta al catalizador $\text{CoMoH}_3\text{PO}_4\text{TEG}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$, se tiene un curioso comportamiento, dado que su pendiente es poco pronunciada, llega un momento en que queda en la parte superior de los catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ y $\text{CoMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ aproximadamente en 350nm. Indicando en una parte del espectro una mayor cantidad de Co_3O_4 .

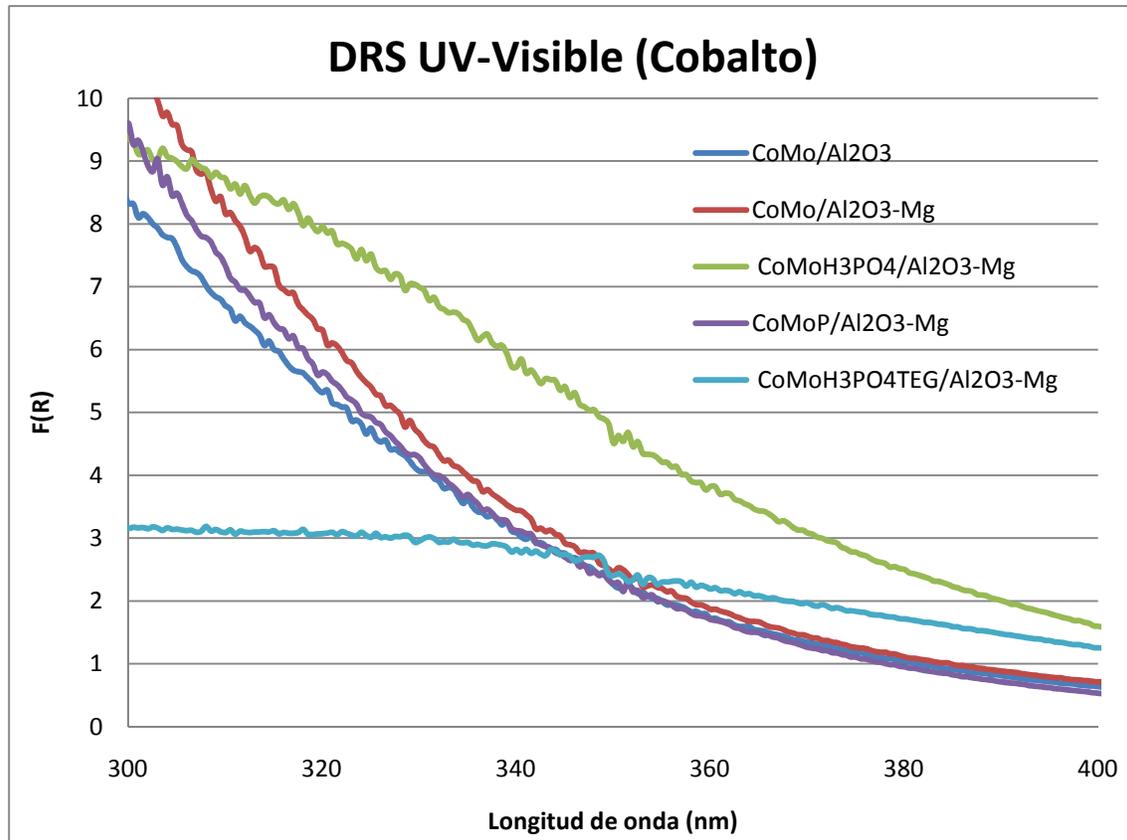


Figura 36. UV-Visible de reflectancia difusa de cobalto (300-400)nm

5.3. Evaluación de actividad catalítica.

La evaluación de cada catalizador, como se mencionó anteriormente se realizó en un reactor intermitente operando a 260 °C, a presión de 500 psias, en atmósfera de hidrógeno con agitación constante (1200 rpm). Para el catalizador CoMoH₃PO₄TEG/Al₂O₃-Mg, se realizaron 2 pruebas, una con activación catalítica con una velocidad de calentamiento de 10°C/min y cuatro horas a la temperatura de 400 °C y otra con activación a una velocidad de 1°C/min. Los resultados se muestran a continuación presentándose primero los involucrados en HDS para después mostrar los de HYDO (anexo 8):

5.3.1 Reacciones involucradas en HDS.

5.3.1.1 Tiofeno.

Los resultados de la conversión contra tiempo para la reacción del tiofeno se presentan en la figura 37. Estos resultados se pueden ajustar a una cinética de



pseudoprimer orden para el hidrógeno, de primer orden para el tiofeno. Los resultados de este ajuste se presentan en la tabla 10

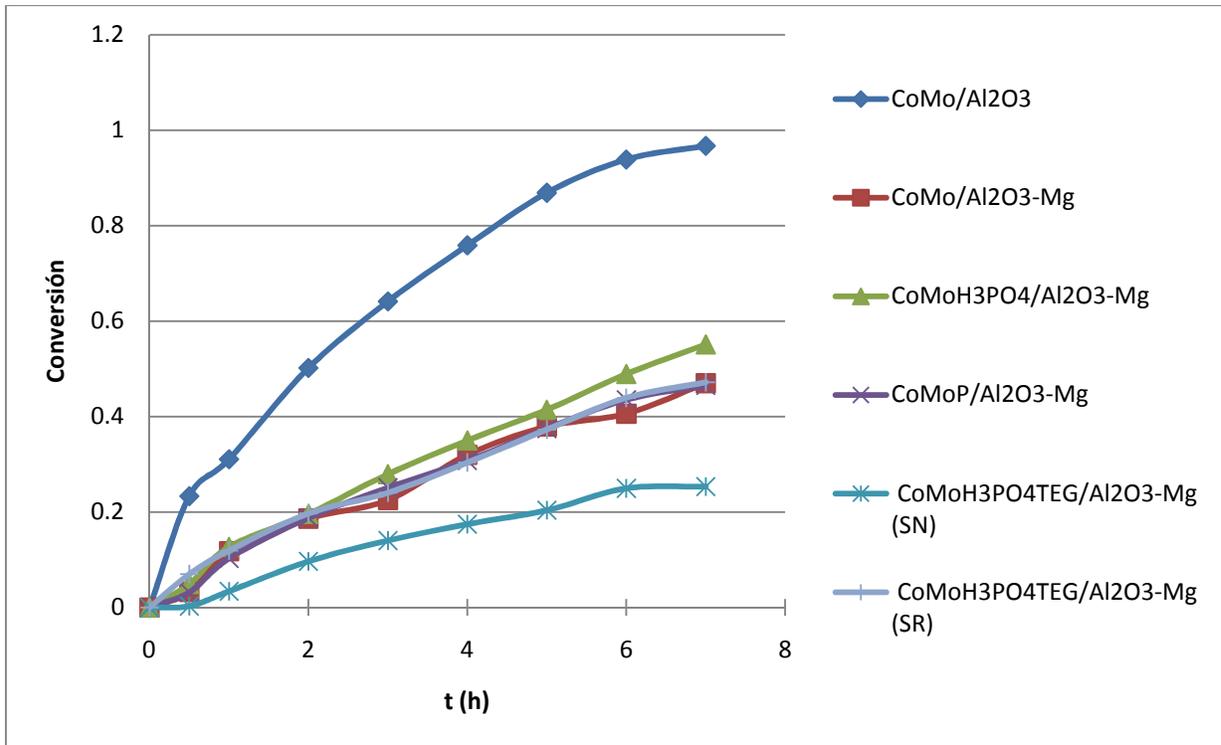


Figura 37. Conversión de tiofeno

Tabla 10. Conversiones y coeficientes cinéticos para el tiofeno (7h de reacción)		
Catalizador	k (L/ g h)	Conversion
CoMo/Al ₂ O ₃	4.674	0.96
CoMo/Al ₂ O ₃ -Mg	0.892	0.46
CoMoH ₃ PO ₄ /Al ₂ O ₃ -Mg	1.114	0.55
CoMoP/Al ₂ O ₃ -Mg	0.914	0.46
CoMoH ₃ PO ₄ TEG/Al ₂ O ₃ -Mg (SN)	0.46	0.25
CoMoH ₃ PO ₄ TEG/Al ₂ O ₃ -Mg (SR)	0.895	0.47

Puede observarse, que la máxima conversión para tiofeno es del catalizador de referencia (catalizador CoMo/Al₂O₃), el cual alcanza una conversión muy alta, siguiéndole el catalizador CoMoH₃PO₄/Al₂O₃-Mg pero con una conversión máxima



de 0.55, éste tiene comportamiento similar con los catalizadores CoMo/Al₂O₃-Mg, CoMoP/Al₂O₃-Mg y CoMoH₃PO₄TEG/Al₂O₃-Mg (SR)², prácticamente idénticos. Por último el catalizador con menor conversión alcanzada fue el dopado con TEG catalizador CoMoH₃PO₄TEG/Al₂O₃-Mg (SN). Este catalizador comparado con CoMoH₃PO₄TEG/Al₂O₃-Mg (SR) se observa de forma clara que la sulfuración es un factor muy importante ya que puede modificar en gran medida la actividad catalítica.

5.3.1.2 *Benzotiofeno.*

La actividad observada por todos los catalizadores para el benzotiofeno se presenta en la figura 38. Se prueba que ese compuesto es más activo que el tiofeno. Puede observarse, que la máxima conversión para benzotiofeno nuevamente la alcanza el catalizador CoMo/Al₂O₃, convencional para hidrotratamiento; para el cual se alcanza una conversión prácticamente total a las tres horas de reacción. A diferencia del resto de los catalizadores que alcanzaron conversiones del 94% aproximadamente en un tiempo de 7h (catalizador CoMoH₃PO₄/Al₂O₃-Mg). El catalizador CoMoH₃PO₄TEG/Al₂O₃-Mg tiene una área muy baja (apartado 5.1.2), sin embargo con sulfuración lenta se muestra una buena actividad a nivel de los catalizadores CoMo/Al₂O₃-Mg, CoMoH₃PO₄/Al₂O₃-Mg y CoMoP/Al₂O₃-Mg, mostrando sitios activos para HDS, demostrando nuevamente la variable de suma importancia “la manera de activación catalítica”, lo que no se observa con CoMoH₃PO₄TEG/Al₂O₃-Mg (SN).

² El catalizador CoMoH₃PO₄TEG/Al₂O₃-Mg se sulfuró y probó en 2 ocasiones, a partir de este momento se hará referencia a cada uno de ellos de la siguiente manera:

CoMoH₃PO₄TEG/Al₂O₃-Mg (SN)= Catalizador con sulfuración estándar

CoMoH₃PO₄TEG/Al₂O₃-Mg (SR)= Catalizador con sulfuración lenta.

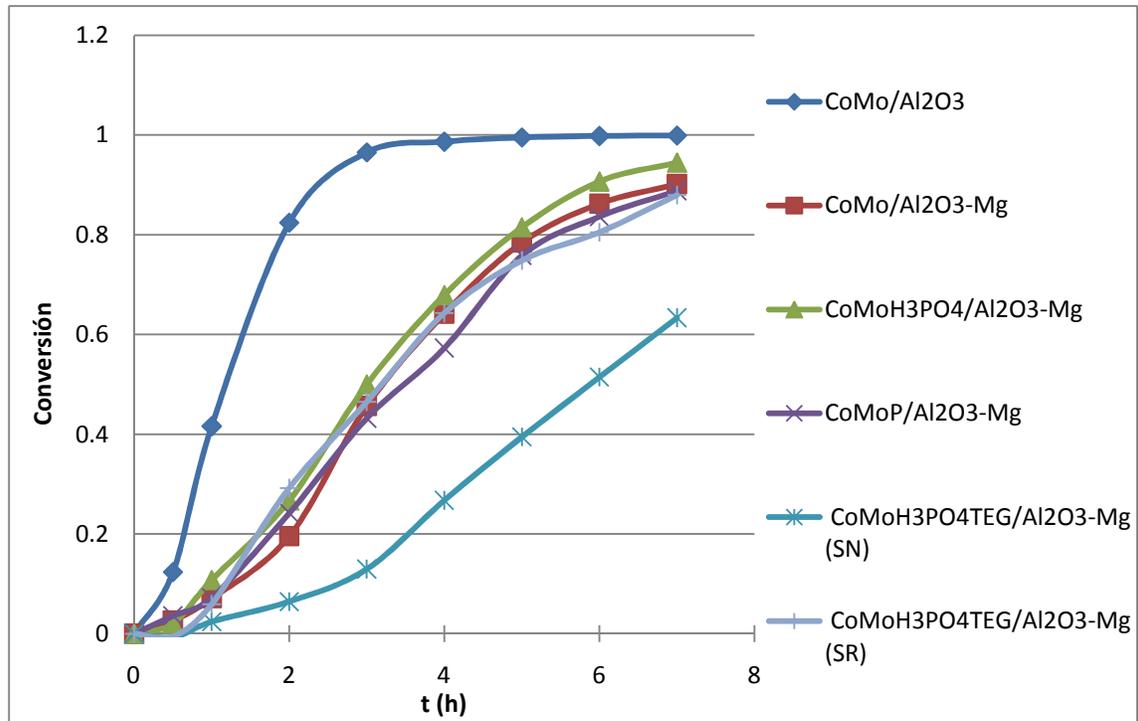


Figura 38. Conversión de benzotiofeno

Tabla 11. Conversiones y coeficientes cinéticos para el benzotiofeno (7h de reacción)

Catalizador	k (L/ g h)	Conversión
CoMo/Al ₂ O ₃	10.32	1.00
CoMo/Al ₂ O ₃ -Mg	3.52	0.90
CoMoH ₃ PO ₄ /Al ₂ O ₃ -Mg	4.21	0.94
CoMoP/Al ₂ O ₃ -Mg	3.23	0.89
CoMoH ₃ PO ₄ TEG/Al ₂ O ₃ -Mg (SN)	1.41	0.63
CoMoH ₃ PO ₄ TEG/Al ₂ O ₃ -Mg (SR)	3.10	0.88



5.3.2 Reacciones involucradas en HYDO.

5.3.2.1 Ciclohexeno

Considérese que el ciclohexeno es una de las olefinas más difíciles de hidrogenar y que en algunos casos se considera como un veneno. En la figura 39 se presentan los resultados de la actividad catalítica.

Para las reacciones de hidrogenación, también resulta que el catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ alcanzó la conversión mayor. Para procesar nafta de FCC esto no es bueno pues causa una gran pérdida en el número de octano. La segunda conversión más alta fue el catalizador $\text{CoMoH}_3\text{PO}_4\text{TEG}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ (SR), siguiéndole $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$, $\text{CoMoH}_3\text{PO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ y $\text{CoMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$. El catalizador $\text{CoMoH}_3\text{PO}_4\text{TEG}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ (SN) fue el que menos conversión alcanzó, esto es muy conveniente para nuestro estudio, pero como se vió en el apartado anterior, éste tampoco fue activo en reacciones de HDS, indicando quizá un exceso de TEG, lo que llevó a una gran pérdida de área.

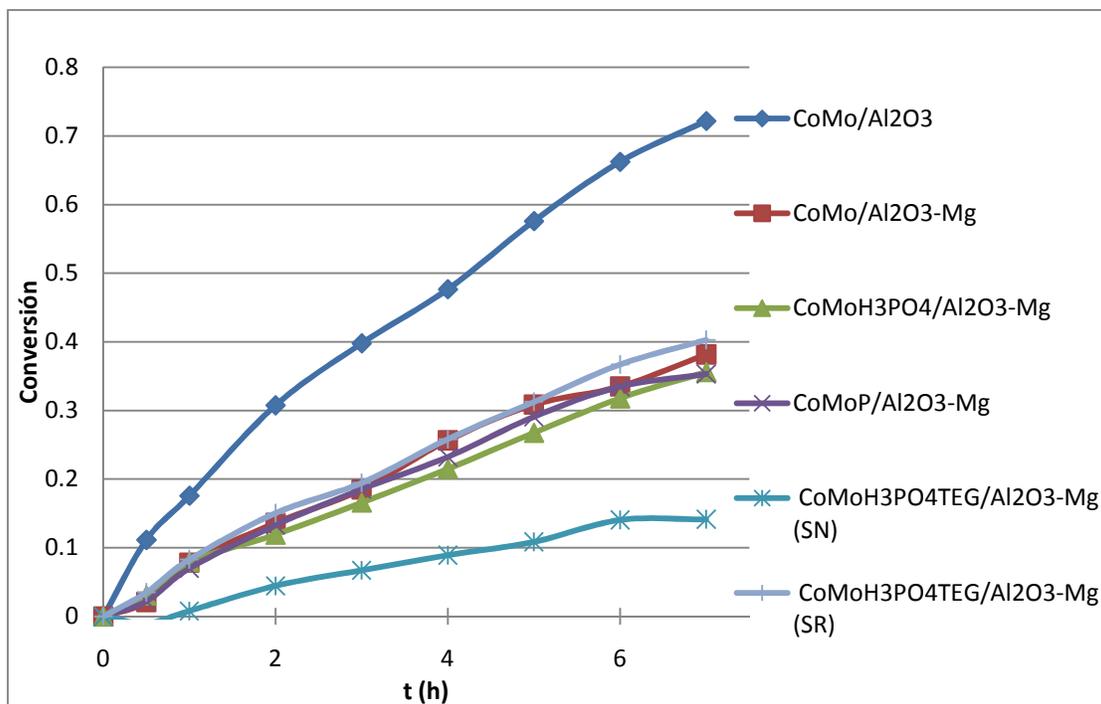


Figura 39. Conversiones del ciclohexeno



De manera similar a los anteriores compuestos, la reacción del ciclohexeno también puede ajustarse a una reacción de primer orden. Estos resultados se presentan a continuación.

Tabla 12. Conversiones y coeficientes cinéticos para el ciclohexeno(7h de reacción)		
Catalizador	k (L/ g h)	Conversión
CoMo/Al ₂ O ₃	1.77	0.72
CoMo/Al ₂ O ₃ -Mg	0.70	0.38
CoMoH ₃ PO ₄ /Al ₂ O ₃ -Mg	0.62	0.36
CoMoP/Al ₂ O ₃ -Mg	0.65	0.35
CoMoH ₃ PO ₄ TEG/Al ₂ O ₃ -Mg (SN)	0.25	0.14
CoMoH ₃ PO ₄ TEG/Al ₂ O ₃ -Mg (SR)	0.74	0.40

5.3.2.2. 1-octeno.

La molécula más reactiva es el 1-octeno; también es la que presenta un esquema de reacción más complejo. A continuación se presentan los resultados de la conversión global de este compuesto. En esta gráfica se comprueba la reactividad del 1-octeno; pero se requiere un análisis más complejo a causa de que algunos de sus productos como el 2-octeno, 3-octeno y 4-octeno presentan un número de octano mayor al del reactivo y otros como el n-octeno tienen un número de octano menor.

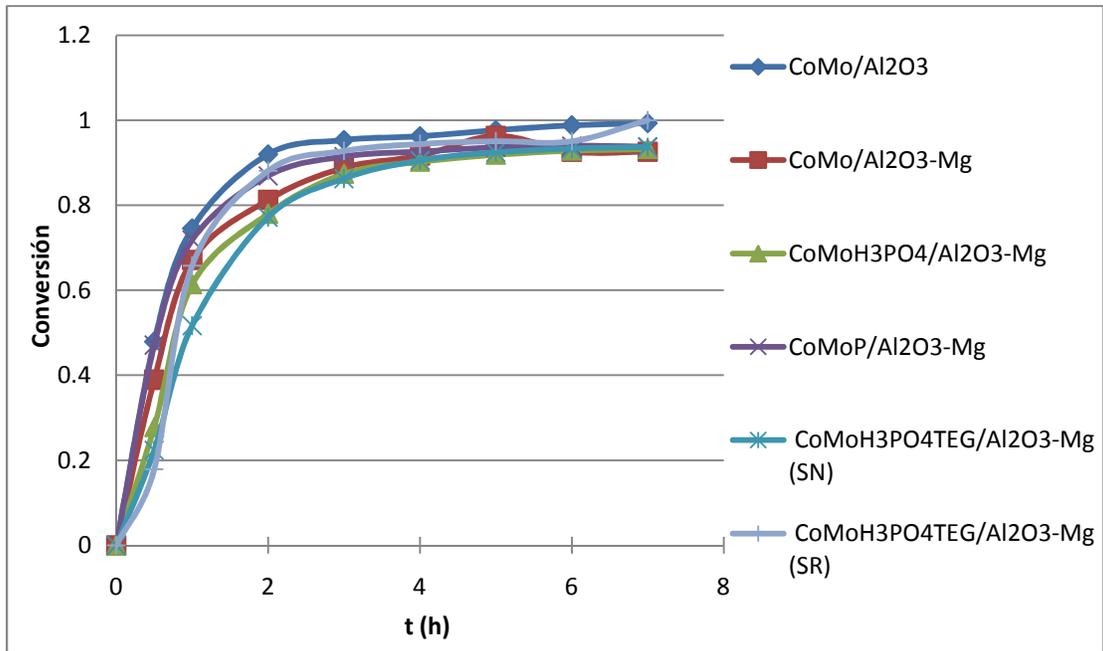


Figura 40. Conversión del 1-octeno.

En la figura 41 se muestra el esquema de reacción de 1-octeno. En la tabla 13 se muestran los coeficientes cinéticos. Véase anexo 8

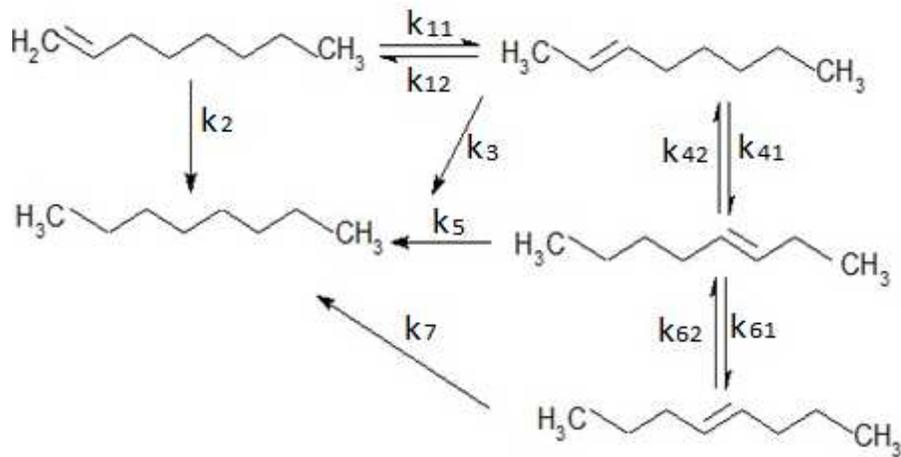


Figura 41. Esquema de reacción del 1-octeno



Tabla 13. Coeficientes cinéticos de las reacciones de 1-octeno

No	$\frac{CoMo}{Al_2O_3}$	$\frac{CoMo}{Al_2O_3 - Mg}$	$\frac{CoMo H_3PO_4}{Al_2O_3 - Mg}$	$\frac{CoMo P}{Al_2O_3 - Mg}$	$\frac{CoMo H_3PO_4 TE}{Al_2O_3 - Mg}$ (SN)	$\frac{CoMo H_3PO_4 TE}{Al_2O_3 - Mg}$ (SR)
	k11	11.09	9.80	7.827	12.25	5.65
k12	4.34	1.48	0.620	2.56	0.84	0.73
k2	2.80	1.91	1.707	2.04	1.20	2.02
k3	0.84	0.00	0.000	0.00	0.00	0.00
k41	25.94	9.96	8.017	15.80	6.86	16.50
k42	21.87	7.85	5.301	13.66	8.18	14.59
k5	0.00	1.83	2.799	1.26	0.59	1.23
k61	16.91	5.46	3.900	8.59	3.26	8.19
k62	21.40	12.31	9.699	17.79	6.57	15.05
k7	6.02	0.03	0.000	0.00	0.00	0.00
Conversión	0.99	0.92	0.93	0.93	0.93	1.00

Las constantes con un dígito, son las constantes que pertenecen a la formación de n-octano.

Las constantes en las cuales el segundo dígito es 1, corresponden a la formación de isómeros del 1-octeno.

Las constantes en las cuales el segundo dígito es 2 corresponden a reacciones reversibles, las cuales son isómeros del 1-octeno.

Uno de los objetivos de esta tesis es evitar hidrogenar las olefinas, se ve claramente que el magnesio inhibe la hidrogenación; al comparar los coeficientes cinéticos k3 y k7 de todos los catalizadores. Además si se observa solo el catalizador CoMo/Al₂O₃-Mg en comparación con el resto, es el catalizador con menor conversión alcanzada, mostrando nuevamente su poder inhibitorio de la HYDO de olefinas, lo cual es conveniente con nuestro estudio y se encuentra en concordancia con la teoría. El catalizador CoMoH₃PO₄/Al₂O₃-Mg se comportó de manera similar a CoMo/Al₂O₃-Mg (variación en conversión de 0.01), nótese que las constantes de velocidad de un dígito (las que se transforman en n-octano) del



catalizador $\text{CoMoH}_3\text{PO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ son menores a las de doble dígito (isómeros del 1-octeno), mostrando que esta reacción preferentemente se queda en forma de isómeros del 1-octeno, perfilándose a ser el catalizador más selectivo, puesto que en reacciones de HDS alcanzó conversiones altas. Las reacciones de isomerización pueden considerarse buenas, ya que contribuyen a un aumento del RON. El catalizador $\text{CoMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ a pesar que tiene constantes parecidas a las del catalizador $\text{CoMoH}_3\text{PO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$, estas son más rápidas las correspondientes a la formación de isómeros (constantes en la que se tiene como segundo dígito 1) aumentando el RON final. Las constantes del catalizador $\text{CoMoH}_3\text{PO}_4\text{TEG}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ (SN) en general son más bajas que el resto de los catalizadores (reafirmando que funge como inhibidor en general de todas las reacciones). En comparación con el catalizador $\text{CoMoH}_3\text{PO}_4\text{TEG}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ (SR), muestra que la sulfuración es un paso esencial en el tratamiento de catalizadores dopados con TEG. Finalmente el catalizador $\text{CoMoH}_3\text{PO}_4\text{TEG}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ (SR) muestra un comportamiento altamente parecido al catalizador $\text{CoMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ en las constantes de rapidez de un dígito (correspondientes a la formación de n-octano).

Las constantes de los distintos isómeros nos brindan una perspectiva acerca de los productos que se forman en mayor proporción, pero no indica un panorama general y preciso de la formación de isómeros del 1-octeno, dado que el sistema como se ve en la tabla 13 es muy propenso a cambiar y de difícil visualización, no se podría asegurar la presencia de cada uno de ellos, para ello se utiliza el RON, el cual nos brinda una medida de su formación debido a que es proporcional a la formación de isómeros.

5.4 Selectividad de reacción.

Un catalizador efectivo para hidrotratar la nafta de FCC debe cumplir dos objetivos,

- 1) Tener una alta actividad de HDS
- 2) Evitar la hidrogenación de las olefinas.



La importancia de cada reacción no se da necesariamente en el orden descrito. Para determinar si cumplimos con nuestro objetivo definiremos la selectividad:

$$\text{Selectividad} = \frac{HDS}{HYDO} = \frac{\text{conversión de reactivos HDS}}{\text{conversión de reactivos HYD}}$$

Con esta definición se presenta la figura 42, los cálculos respectivos se presentan en el anexo 9. El catalizador que resultó ser el más selectivo como se había predicho debido a su perfil en pruebas anteriores es el $\text{CoMoH}_3\text{PO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$, seguido del catalizador de referencia $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, y a continuación de los catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ y $\text{CoMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$. Los catalizadores con menor selectividad fueron los dopados con TEG.

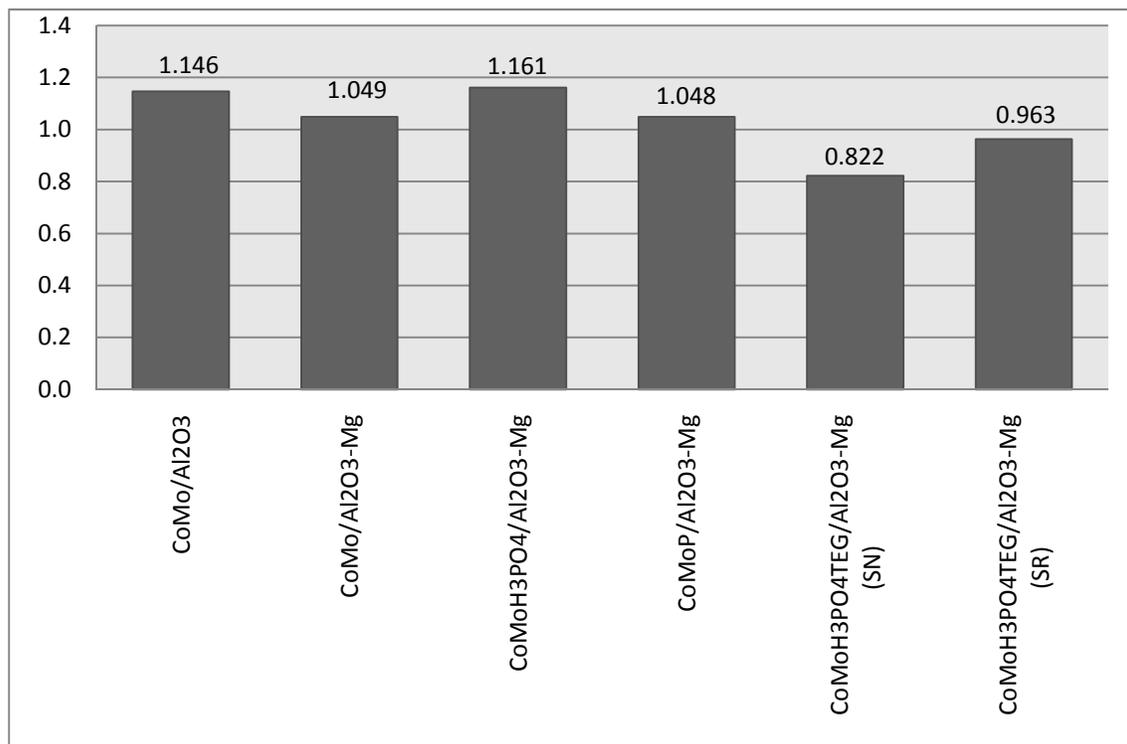


Figura 42. Selectividades de las reacciones HDS/HYDO para los catalizadores preparados.

Una selectividad alta es importante, pero cabe recalcar que uno de nuestros objetivos importantes es mantener el número de octano lo más alto posible. Como se señaló, la conversión global del n-octano no es la manera adecuada para estudiar lo que realmente sucede con el número de octano. Por lo que los resultados mostrados no son los resultados finales, se complementan con el



numero RON (es de vital importancia considerar la parte del 1-octeno que reaccionó para formar isómeros. Compuestos con mayor octanaje) y los PPM de azufre finales presentados en la figura 43 (para ver los cálculos respectivos consulte el anexo 10)

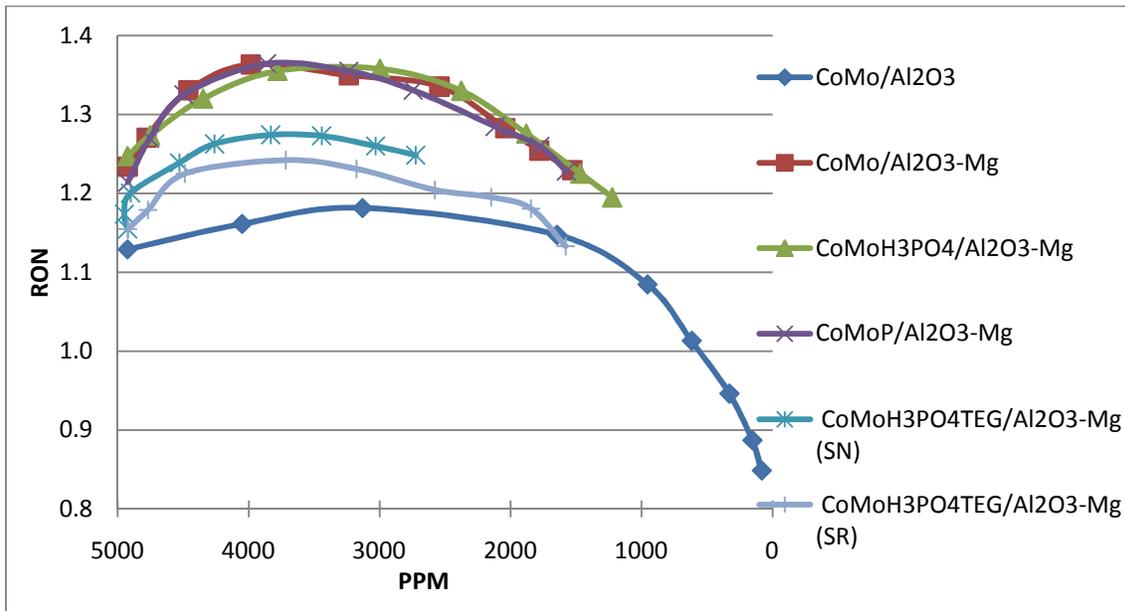


Figura 43. RON en función de PPM de azufre.

A pesar de una selectividad alta para el catalizador referencia $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, se muestra como es el catalizador que causa un mayor daño al RON; al procesar la nafta éste decreció de manera pronunciada, siendo indicador que, en este catalizador, la mayor proporción del 1-octeno reaccionó para formar n-octano y no isómeros. El catalizador $\text{CoMoH}_3\text{PO}_4\text{TEG}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ (SN), fue el que mayor contenido de azufre remanente obtuvo. Sin embargo, el RON aumento con el tiempo, siendo señal que los isómeros del 1-octeno se mantienen durante el procesamiento de la nafta si el catalizador se preparó con TEG. Extrañamente el catalizador $\text{CoMoH}_3\text{PO}_4\text{TEG}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ (SR), promovió en mayor medida la hidrogenación de olefinas efecto atribuido a la sulfuración lenta, además el contenido de azufre (PPM) disminuyó. Los catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ y $\text{CoMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$, (que prácticamente sus gráficos se encuentran traslapados) fueron los catalizadores que obtuvieron un alto RON pero menor selectividad (ambos con igual selectividad) que el catalizador $\text{CoMoH}_3\text{PO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ el cual



resultado ser el más selectivo, con un RON ligeramente menor y una eliminación de azufre mayor al resto de los catalizadores. Véase figura 43.

5.5. Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).

Esta técnica de caracterización nos sirve para conocer la morfología de las fases activas, esto no ayuda a calcular el promedio de los cristalitas de sulfuro de molibdeno, su número de capas así como su longitud del catalizador $\text{CoMoH}_3\text{PO}_4\text{TEG}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ con la finalidad de conocer más a fondo sus propiedades texturales.

A continuación en la figura 44 se muestran las micrografías más destacadas en el estudio de HRTEM, en tabla 14 se muestran los capas y el promedio de longitud de cristalitas de MoS_2 .

Tabla 14. a) Promedio de longitud por número de capas de sulfuro de molibdeno.

b) Promedio de longitudes y número de capas en general

a)		
N° Capas	promedio de longitud (nm)	Desviación estándar
1	10.56	37.65
2	5.48	2.81
3	8.27	2.07
4	7.33	2.37
5	7.08	2.35
6	11.69	5.94
7	12.69	6.41
11	11.92	0.00
13	13.53	2.14



b)		
Catalizador	Promedio de longitud cristal MoS ₂ (nm)	Promedio de numero de capas
$\frac{CoMo H_3PO_4 TEG}{Al_2O_3 - Mg}$	9.77	1.81

Es importante mencionar antes que nada, las micrografías proporcionadas por la HRTEM muestran aberración (se muestran borrosas) en la mayoría de ellas. El principio de formación de imagen de este tipo de microscopia está comprendida por los electrones refractados y transmitidos al atravesar la superficie del catalizador. En el catalizador $CoMoH_3PO_4TEG/Al_2O_3-Mg$, durante la síntesis se presenta un gran aporte en su contenido de carbón debido al TEG; es posible que durante la sulfuración este se carbonice y podría ser la causa de que las micrografías se muestren aberrantes. Las partes oscuras en las imágenes son el efecto que tiene el microscopio al no poder atravesar la superficie catalítica. Los cristales hallados seguramente no son los totales, la visualización es impedida debido a estos dos fenómenos; aberración y oscuridad (a pesar de mover contraste, brillo e intensidad de imagen).

En la tabla 14 se observaron cristallitos de sulfuro de molibdeno con distintos grados de apilamiento (capas), así como una gran variedad de tamaños. La desviación estándar nos muestra que en el caso de una sola capa no se tiene tendencia alguna acerca del tamaño del cristallito ya que sus tamaños varían demasiado. En el caso de 6 y 7 capas se tiene una desviación estándar aproximadas de 6, lo cual es un buen patrón. Para el resto de número de capas se tienen tendencias bastante aceptables.

Se muestra una tendencia en cuanto a la formación de cristallitos, entre mayor número de capas, más extenso el cristallito, en el caso de una sola capa se tienen cristallitos de tamaños muy variados. Los cristales a pesar de no ser de un tamaño muy pequeño, se ve una considerable formación de capas múltiples CoMoS tipo II (tal vez inducidos por la presencia de TEG), esta suposición es congruente con los resultados de la prueba catalítica con sulfuración lenta que tiene una actividad



catalítica relativamente alta (conversiones similares de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ y $\text{CoMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ aún con la caída del área).

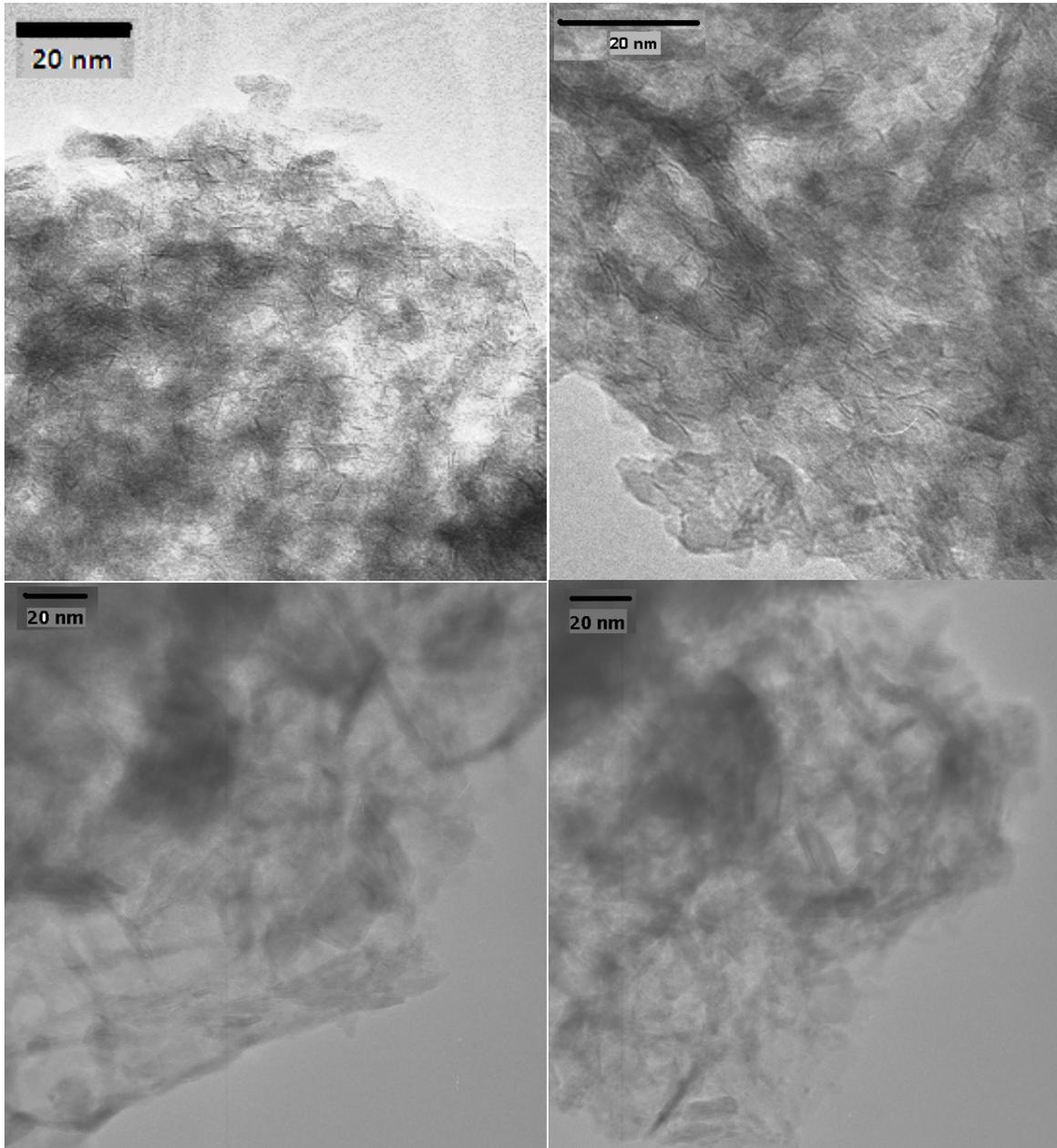


Figura 44. Micrografías obtenidas con HRTEM. En la parte superior se muestra micrografías típicas de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, se observan cristalitas de sulfuro de molibdeno, en la parte inferior se muestra $\text{CoMoH}_3\text{PO}_4\text{TEG}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$, se observa aberración y cristalitas de sulfuro de molibdeno difícilmente visibles.



5.6 Análisis general de resultados.

El comportamiento de los catalizadores CoMo/Al₂O₃-Mg y CoMoP/Al₂O₃-Mg fueron muy similares, la caracterización muestra que ambos catalizadores presentan precursores en estado oxidado semejantes. La energía de borde señala la misma estructura tipo Mo₂O₇²⁻ (compuesto tetraédrico, ver apartado 5.2.1.1.) se esperarían sitios activos y dispersiones similares.

El catalizador CoMoH₃PO₄/Al₂O₃-Mg presentó preferentemente la formación de la especie Mo₇O₂₄⁶⁻ (compuesto con estructura octaédrica) que en compañía de fósforo podría formar estructuras fosfomolibdicas de mayor actividad (promoviendo fase CoMoS tipo II). El DRS muestra que con la calcinación ocurre una redispersión de las fases de molibdeno. Se tiene CoMoH₃PO₄/Al₂O₃-Mg, al calcinar se transforma en el catalizador CoMoP/Al₂O₃-Mg, este último presentó una menor actividad y selectividad, mostrando el efecto negativo de la calcinación en aire. Es probable que el fósforo pueda formar con el soporte AlPO₄. Con este compuesto se evita la interacción soporte-cobalto.

El uso de TEG en la preparación del catalizador CoMoH₃PO₄TEG/Al₂O₃-Mg causó un taponamiento de los poros de radio menor, atribuido a dos hipótesis. La primera: al no someterlo a un adecuado secado el Mg y H₂O reaccionan para formar Mg(OH)₂ deformando y perdiendo gran cantidad de área (posiblemente influye también un excesivo tiempo de maduración). La segunda hipótesis: el TEG presente, se carboniza y tapa preferentemente los poros de menor diámetro.

La sulfuración en el tratamiento de catalizadores con TEG juega un papel de suma importancia, como se observó en los resultados con una sulfuración estándar, la actividad catalítica fue baja en general, al sulfurar con una velocidad de calentamiento lenta, a pesar de una baja área inicial, el catalizador CoMoH₃PO₄TEG/Al₂O₃-Mg (SR), presentó actividad al nivel de los catalizadores sin TEG. Esto muestra un efecto benéfico del TEG en el Mo y P. Este cambio nos lleva a la conclusión que el TEG sí tiene un efecto importante en cuanto a la formación de sitios catalíticamente activos, que aún no han sido elucidados. Para este catalizador y de acuerdo a los resultados de DRS se identificó que existen,



probablemente la formación de dos fases, una muy poco dispersa y otra en donde existe una cantidad de fase tetraédrica.

Con lo que respecta al cumplimiento de los límites de azufre especificados por la NOM-086-SERMARNAT-SENER-SCFI-2005, el catalizador que fue único en alcanzar las especificaciones requeridas fue CoMo/Al₂O₃, con el costo de bajar el RON notablemente. En el resto de los catalizadores a lo máximo que se pudo llegar fue aproximadamente 1000 ppm de azufre, cabe destacar que en la gasolina sintética preparada se está proponiendo el peor de los casos (compuestos azufrados más refractarios y olefinas más reactivas).

La solución impregnante del catalizador CoMoH₃PO₄TEG/Al₂O₃-Mg, es aparentemente estable; pero precipita después de aproximadamente 15h. No se sabe qué es lo que está sucediendo en la solución. Daniel Nicosia y Roel Prins afirman el mismo principio; pero sin darle especial importancia. Es esencial tener un estudio completo sobre la preparación de solución puesto que a escalas industriales es una gran desventaja porque se preparan grandes cantidades de solución y se almacenan por largo tiempo.



6. CONCLUSIONES.

- El catalizador $\text{CoMoH}_3\text{PO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ presentó la mayor selectividad (HDS/HYDO), atribuido a la formación de la especie $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ (estructura octaédrica) basados en estudios DRS, se supone forma especies fosfomolibdicas. Con este catalizador se obtuvieron menores cantidades de compuestos azufrados y RON alto indicando formación de iso-olefinas.
- La energía de borde señala que los catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ y $\text{CoMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$ presentan la misma estructura en estado oxidado tipo $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$ (compuesto tetraédrico), razón por la que su selectividades son similares.
- Para el catalizador $\text{CoMoH}_3\text{PO}_4\text{TEG}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$, el TEG causó una abrupta pérdida de área específica, aproximadamente 80%, probablemente debido a que el TEG se carboniza.
- La sulfuración en el tratamiento de catalizadores con TEG juega un papel importante. Con una sulfuración estándar, la actividad catalítica es baja, con sulfuración lenta, la actividad se incrementa considerablemente.



ANEXOS.

Anexo 1. Determinación de volumen de impregnación.

$$V_{imp} = \frac{\text{Volumen absorbido (mL)}}{\text{Masa de } \gamma - Al_2O_3 \text{ (g)}}$$

Tabla A1.1 Medidas para la determinación del volumen de impregnación.

Masa de γ - Al_2O_3 . (g)	Vol. Absorbido (mL)	Vol Abs (mL/g)
0.500	1.10	2.198
0.500	1.12	2.238
0.501	1.18	2.352
0.500	1.17	2.339
0.501	1.17	2.335

Volumen de impregnación promedio que se utilizó en las impregnaciones realizadas.

Vol. de impregnación	
2.292	mL/g



Anexo 2. Cálculos de sales impregnantes depositadas en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Cálculo de la masa de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para impregnar.

$$12.6 * 10^{14} \frac{\text{grupos OH}}{\text{cm}^2} * \left(\frac{100\text{cm.}}{1\text{m.}} \right)^2 = 12.6 * 10^{19} \frac{\text{grupos OH}}{\text{m}^2 \text{Al}_2\text{O}_3}$$

Se desea sustituir el 10% de OH porque tiene mayor actividad [49]

$$1.26 * 10^{19} \frac{\text{grupos OH}}{\text{m}^2 \text{Al}_2\text{O}_3} * 0.10 = 1.26 * 10^{18} \frac{\text{grupos OH}}{\text{m}^2 \text{Al}_2\text{O}_3}$$

Un mol de magnesio sustituye 2 grupos OH debido a su estado de oxidación

$$1.26 * 10^{18} \frac{\text{grupos OH}}{\text{m}^2 \text{Al}_2\text{O}_3} * \frac{1 \text{ mol de Mg}}{2(6.022 * 10^{23}) \text{grupos OH}} = 1.0461 * 10^{-6} \frac{\text{mol de Mg}}{\text{m}^2 \text{Al}_2\text{O}_3}$$

Con un área específica de $316 \frac{\text{m}^2 \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{g Al}_2\text{O}_3}$

$$1.0461 * 10^{-6} \frac{\text{mol de Mg}}{\text{m}^2 \text{Al}_2\text{O}_3} * 316 \frac{\text{m}^2 \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{g Al}_2\text{O}_3} = 3.3058 * 10^{-4} \frac{\text{mol de Mg}}{\text{g Al}_2\text{O}_3}$$

Utilizando 2g de alúmina:

$$3.3058 * 10^{-4} \frac{\text{mol de Mg}}{\text{g Al}_2\text{O}_3} * 2\text{g Al}_2\text{O}_3 = 6.6116 * 10^{-4} \text{mol de Mg}$$

Volumen de poro promedio después de la experimentación.

2.2922 mL/g

$$2.2922 \frac{\text{mL}}{\text{g}} * 2\text{g} = 4.58 \text{ mL}$$



Calculando el porcentaje de cada átomo en MgO.

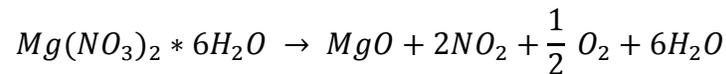
$$\%Mg = \frac{PM_{Mg}}{PM_{Mg} + PM_O} * 100 = \frac{24.30}{24.30 + 16} * 100 = 60.29\%$$

$$\%O = \frac{PM_O}{PM_{Mg} + PM_O} * 100 = \frac{16}{24.30 + 16} * 100 = 39.70\%$$

La masa del MgO es:

$$\frac{6.6611 * 10^{-4} \text{ mol de Mg}}{60.29 \text{ mol de Mg}} * 100 \text{ mol de MgO} = 0.0010965 \text{ mol MgO}$$

Utilizando la ecuación química se calcula la cantidad de sal precursora.



$$0.0010965 \text{ mol MgO} * \frac{1 \text{ mol } Mg(NO_3)_2 * 6H_2O}{1 \text{ mol MgO}} = 0.0010965 \text{ mol } Mg(NO_3)_2 * 6H_2O$$

La sal precursora tiene 99.1% de pureza.

$$\frac{0.0010965 \text{ mol } Mg(NO_3)_2 * 6H_2O}{0.991} = 0.001106 \text{ mol } Mg(NO_3)_2 * 6H_2O$$

La concentración requerida es:

$$M = \frac{\text{mol}}{L} = \frac{0.001106 \text{ mol } Mg(NO_3)_2 * 6H_2O}{4.5860 \text{ mL} * \frac{1L}{1000 \text{ mL}}} = 0.2413 \text{ M}$$



Se prepara en matraz aforado de 5mL.

$$MV = mol = 0.2413 \frac{mol}{L} * 0.005L = 0.001206 mol Mg(NO_3)_2 * 6H_2O$$

$$0.001206 mol Mg(NO_3)_2 * 6H_2O \frac{256.41 g Mg(NO_3)_2 * 6H_2O}{1 mol Mg(NO_3)_2 * 6H_2O} \\ = 0.3094 g Mg(NO_3)_2 * 6H_2O$$

Cálculo de la masa de $(NH_4)_6Mo_7O_{24} * 4H_2O$ para impregnar.

Cantidad óptima de molibdeno es [49]:

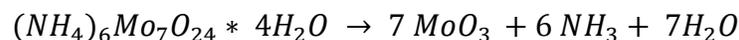
$$2.8 \frac{atomos Mo}{nm^2 Al_2O_3}$$

$$2.8 \frac{atomos Mo}{nm^2 Al_2O_3} * \frac{1 mol Mo}{6.022 * 10^{23} atomos Mo} \left(\frac{1 nm}{10^{-9} m} \right)^2 = 4.6496 * 10^{-6} \frac{mol Mo}{m^2 Al_2O_3}$$

$$4.6496 * 10^{-6} \frac{mol Mo}{m^2 Al_2O_3} * 316 \frac{m^2 Al_2O_3}{g Al_2O_3} = 1.4692 * 10^{-3} \frac{mol Mo}{g Al_2O_3}$$

Utilizando 2g. de alúmina

$$1.4692 * 10^{-3} \frac{mol Mo}{g Al_2O_3} * 2g Al_2O_3 = 2.9385 * 10^{-3} mol Mo$$





Calculando el por ciento de molibdeno en la molécula MoO_3

$$\%Mo = \frac{PM_{Mo}}{PM_{Mo} + 3PM_O} * 100 = 66.65\% \text{ de Mo}$$

$$\frac{2.9385 * 10^{-3} \text{ mol Mo}}{66.65} * 100 = 4.4087 * 10^{-3} \text{ mol de MoO}_3$$

$$4.4087 * 10^{-3} \text{ mol de MoO}_3 * \frac{1 \text{ mol (NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} * 4\text{H}_2\text{O}}{7 \text{ mol de MoO}_3}$$
$$= 6.2982 * 10^{-4} \text{ mol (NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} * 4\text{H}_2\text{O}$$

La sal tiene 100% de pureza

$$M = \frac{\text{mol}}{L} = \frac{6.2982 * 10^{-4} \text{ mol (NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} * 4\text{H}_2\text{O}}{4.5860 \text{ mL} * \frac{1L}{1000 \text{ mL}}} = 0.1373 \text{ M}$$

Se prepara en matraz aforado de 5mL.

$$MV = \text{mol} = 0.1373 \frac{\text{mol}}{L} * 0.005L = 6.8688 * 10^{-4} \text{ mol (NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} * 4\text{H}_2\text{O}$$

$$6.8688 * 10^{-4} \text{ mol (NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} * 4\text{H}_2\text{O} * \frac{1235.86 \text{ g (NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} * 4\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol (NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} * 4\text{H}_2\text{O}}$$
$$= 0.8488 \text{ g (NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} * 4\text{H}_2\text{O}$$



Cálculo de la masa de $Co (NO_3)_2 * 6H_2O$ para impregnar.

La relación óptima para el cobalto en mol es [11]:

$$\frac{Co}{Co + Mo} = 0.3$$

$$0.3(Co + Mo) - Co = 0$$

$$Co(0.3 - 1) = -0.3 Mo$$

$$Co = \frac{0.3 Mo}{1 - 0.3}$$

Con $2.9385 * 10^{-3} mol Mo$

$$Co = \frac{0.3 (2.9385 * 10^{-3} mol)}{1 - 0.3} = 1.2593 * 10^{-3} mol de Co$$

$$\%Co = \frac{PM_{Co}}{PM_{Co} + 3PM_O} = 78.64\%$$

$$\frac{1.2593 * 10^{-3} mol de Co}{78.64} * 100 = 1.6013 * 10^{-3} mol CoO$$

$$1.6013 * 10^{-3} mol CoO * \frac{1 mol Co (NO_3)_2 * 6H_2O}{1 mol CoO}$$

$$= 1.6013 * 10^{-3} mol Co (NO_3)_2 * 6H_2O$$



La sal tiene 100% de pureza

$$M = \frac{\text{mol}}{L} = \frac{1.6013 * 10^{-3} \text{ mol } Co (NO_3)_2 * 6H_2O}{4.5860 \text{ mL} * \frac{1L}{1000 \text{ mL}}} = 0.3492 M$$

Se prepara en matraz aforado de 5mL.

$$MV = \text{mol} = 0.3492 \frac{\text{mol}}{L} * 0.005L = 1.7464 * 10^{-3} \text{ mol } Co (NO_3)_2 * 6H_2O$$

$$1.7464 * 10^{-3} \text{ mol } Co (NO_3)_2 * 6H_2O * \frac{291.05 \text{ g } Co (NO_3)_2 * 6H_2O}{1 \text{ mol } Co (NO_3)_2 * 6H_2O}$$
$$= 0.5082 \text{ g de } Co (NO_3)_2 * 6H_2O$$

Cálculo para la cantidad de H_3PO_4 en solución impregnante.

Según Prins [41] la razón óptima de fosforo molibdeno es:

$$\frac{P}{Mo} = 0.40 \text{ razon molar}$$

$$P = 0.40 Mo$$

Con $2.9385 * 10^{-3} \text{ mol } Mo$

$$P = 0.40 (2.9385 * 10^{-3} \text{ mol}) = 1.1754 * 10^{-3} \text{ mol de } P$$



$$\%P = \frac{PM_P}{3PM_H + 4PM_O + PM_P} = 31.61 \%$$

$$\frac{1.1754 * 10^{-3} \text{ mol de P}}{31.61} * 100 = 3.7180 * 10^{-3} \text{ mol H}_3\text{PO}_4$$

H_3PO_4 85%

$$\frac{3.7180 * 10^{-3} \text{ mol H}_3\text{PO}_4}{0.85} = 4.3741 * 10^{-3} \text{ mol H}_3\text{PO}_4$$

$$M = \frac{\text{mol}}{L} = \frac{4.3741 * 10^{-3} \text{ mol H}_3\text{PO}_4}{4.5860 \text{ mL} * \frac{1L}{1000 \text{ mL}}} = 0.9540 M$$

Se prepara en matraz aforado de 5mL.

$$MV = \text{mol} = 0.9540 \frac{\text{mol}}{L} * 0.005L = 4.7704 * 10^{-3} \text{ mol H}_3\text{PO}_4$$

$$4.7704 * 10^{-3} \text{ mol H}_3\text{PO}_4 * \frac{97.97 \text{ g. H}_3\text{PO}_4}{1 \text{ mol H}_3\text{PO}_4} = 0.4673 \text{ g.}$$

$$\rho_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 1.685 \frac{\text{g}}{\text{mL}}$$

$$0.4673 \text{ g} * \frac{1 \text{ mL}}{1.685 \text{ g}} = 0.2773 \text{ mL}$$



Cálculo para la cantidad de TEG (trietilenglicol) en solución impregnante.

El etilenglicol interacciona con los grupos OH de la alúmina, por lo que se considera que cada etilenglicol tiene interacciones con cada grupo OH de la alúmina [41].

$$1.26 * 10^{19} \frac{\text{grupos OH}}{\text{m}^2 \text{Al}_2\text{O}_3} * \frac{1 \text{ molecula TEG}}{1 \text{ grupo OH}} \frac{1 \text{ mol TEG}}{6.022 * 10^{23} \text{ molecula TEG}} * 316 \frac{\text{m}^2 \text{Al}_2\text{O}_3}{\text{g Al}_2\text{O}_3}$$
$$= 6.6117 \frac{\text{mol TEG}}{\text{g Al}_2\text{O}_3} * 2 \text{ g Al}_2\text{O}_3 = 0.01335 \text{ mol TEG}$$

Con pureza del 99%

$$\frac{0.01335 \text{ mol TEG}}{0.99} = 0.01335 \text{ mol TEG}$$

$$M = \frac{\text{mol}}{\text{L}} = \frac{0.01335 \text{ mol TEG}}{4.5860 \text{ mL} * \frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}}} = 2.9134 \text{ M}$$

Se prepara en matraz aforado de 5mL.

$$MV = \text{mol} = 2.9134 \frac{\text{mol}}{\text{L}} * 0.005 \text{ L} = 0.01456 \text{ mol TEG}$$

$$0.01456 \text{ mol TEG} * \frac{150.2 \text{ g TEG}}{1 \text{ mol TEG}} = 2.1880 \text{ g.}$$

$$\rho_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 1.1254 \frac{\text{g}}{\text{mL}}$$



$$2.18803g * \frac{1 mL}{1.1254 g} = 1.9442 mL$$



Anexo 3. Preparación de gasolina sintética.

Se preparó gasolina sintética con una composición de ciclohexeno (C_6H_{10}), 1-octeno (C_8H_{16}), tiofeno (C_4H_4S) y benzotiofeno (C_8H_6S). En la tabla A3.1 se muestran algunas características.

Tabla A3.1 Componentes, pureza y densidad de la gasolina sintética [53]

Componente	Pureza	PM (g/mol)	ρ (g/cm ³)
Heptano (C_7H_{16})	99%	100.20	0.683
Tiofeno (C_4H_4S)	98%	84.14	1.063
Ciclohexeno (C_6H_{10}),	99%	82.15	1.16
1-octeno (C_8H_{16})	98%	112.22	0.715
Benzotiofeno (C_8H_6S)	99%	134.20	1.15

Partiendo de 500 mL de heptano (C_7H_{16}), se procede al cálculo del resto de los componentes.

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

$$0.0025 = \frac{S}{S + 341.5 \text{ g } C_7H_{16}}$$

despejando

$$0.0025(S + 341.5 \text{ g } C_7H_{16}) = S$$

$$0.0025S + 0.8538 = S$$

$$S = 0.85625 \text{ g}$$



$$0.85625 \text{ g S} \times \frac{1 \text{ mol S}}{32.066 \text{ g S}} \times \frac{1 \text{ mol C}_4\text{H}_4\text{S}}{1 \text{ mol S}} \times \frac{84.14 \text{ g}}{1 \text{ mol C}_4\text{H}_4\text{S}} = 2.2468 \text{ g C}_4\text{H}_4\text{S}$$

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{2.2468 \text{ g C}_4\text{H}_4\text{S}}{1.063 \frac{\text{g}}{\text{mL}}} = 2.1136 \text{ mL C}_4\text{H}_4\text{S}$$

Añadiendo 1% v/v de ciclohexeno (C_6H_{10}) de manera independiente:

$$500 \text{ mL C}_7\text{H}_{16} + 2.1136 \text{ mL C}_4\text{H}_4\text{S} = 502.1136 \text{ mL (C}_4\text{H}_4\text{S} + \text{C}_7\text{H}_{16})$$

$$1\% \text{ v/v} = 5.02 \text{ mL C}_6\text{H}_{10}$$

Añadiendo 1% v/v de 1-Octeno (C_8H_{16}) de manera independiente:

$$502.1127 \text{ mL} + 5.02 \text{ mL} = 507.1327 \text{ mL (C}_4\text{H}_4\text{S} + \text{C}_7\text{H}_{16} + \text{C}_8\text{H}_{16})$$

$$1\% \text{ v/v} = 5.0713 \text{ mL C}_8\text{H}_{16}$$

Adicionar 0.25% de S para Benzotiofeno ($\text{C}_8\text{H}_6\text{S}$)

$$507.1327 \text{ mL} + 5.0713 \text{ mL} = 512.204 \text{ mL (C}_4\text{H}_4\text{S} + \text{C}_7\text{H}_{16} + \text{C}_8\text{H}_{16} + \text{C}_8\text{H}_6\text{S})$$

$$(\text{C}_4\text{H}_4\text{S} + \text{C}_7\text{H}_{16} + \text{C}_8\text{H}_{16} + \text{C}_8\text{H}_6\text{S}) = \text{THCO}$$

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

$$\rho_{\text{THCO}} = \frac{\left| 2.1136 \text{ mL C}_4\text{H}_4\text{S} \times 1.063 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \right| + \left| 500 \text{ mL C}_7\text{H}_{16} \times \frac{0.683 \text{ g}}{\text{mL}} \right| + \left| 5.031 \text{ mL C}_6\text{H}_{10} \times 1.16 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \right| + \left| 5.0713 \text{ mL C}_8\text{H}_{16} \times 0.715 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \right|}{512.2049 \text{ mL THCO}}$$
$$= 0.6899 \frac{\text{g}}{\text{mL THCO}}$$



$$512.2049 \text{ ml THCO} \times 0.6899 \frac{\text{g}}{\text{ml THCO}} = 353.3701 \text{ g THCO}$$

$$0.0025 = \frac{S}{S + 353.3701 \text{ g THCO}}$$

$$S = 0.8856 \text{ g}$$

$$0.8856 \text{ g S} \times \frac{1 \text{ mol S}}{32.006 \text{ g S}} \times \frac{1 \text{ mol C}_8\text{H}_6\text{S}}{1 \text{ mol S}} \times \frac{134.2 \text{ g C}_8\text{H}_6\text{S}}{1 \text{ mol C}_8\text{H}_6\text{S}} = 3.7132 \text{ g C}_8\text{H}_6\text{S}$$

Anexo 4. Cromatografía de gases.

Para evaluar el curso cinético de una reacción, se requiere un método de análisis que permita identificar y cuantificar las especies reaccionantes. El análisis por cromatografía de gases es un método que reúne las condiciones de eficiencia y rapidez y proporciona información tanto cuantitativa como cualitativa [54], el esquema simplificado se muestra en la figura A4.1.

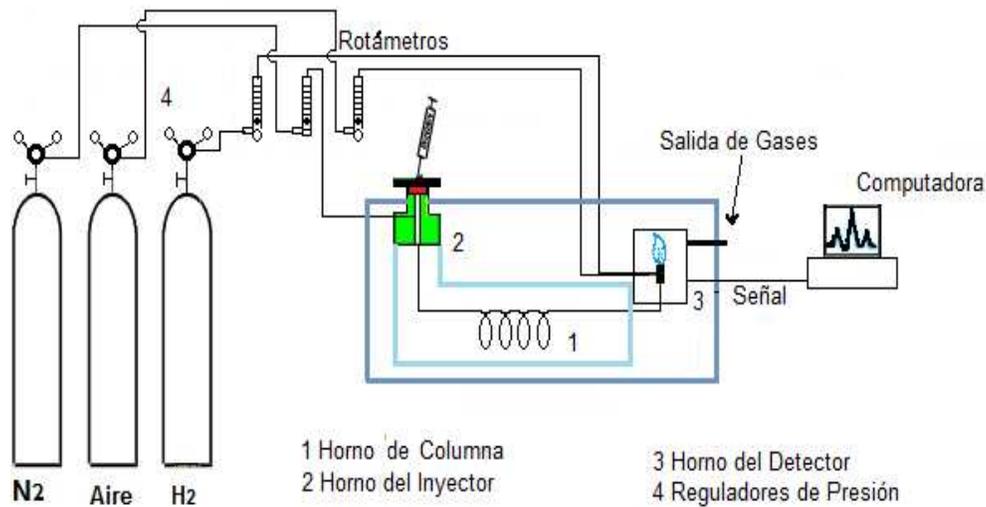


Figura A4.1 Esquema simplificado de cromatógrafo de gases.

El cromatógrafo, en general, cuenta con tres elementos operativos: el horno de inyección, el horno de la columna y el horno del detector.

CONDICIONES DE OPERACIÓN.

Puerto de Inyección 230°C

Detector 230°C

Horno de Columna con un programa especial que inicia a 30 °C y termina a 190°C

Gasto Acarreador (N₂) 15 mL/min.

Presión de descarga de regulador para cada gas, 100 psig



A. Puerto de inyección. Aquí se ingresa la muestra a analizar, en nuestro caso es una muestra líquida que se evapora inmediatamente. El cromatógrafo es alimentado con gas nitrógeno (gas de arrastre, o gas acarreador), el cual tiene como función eluir o arrastrar las sustancias evaporadas a través de la columna cromatográfica.

B. Columna. En la columna se efectúa la separación. Las sustancias ya separadas pasarán al detector. El cromatógrafo mantiene la temperatura y el gasto del gas acarreador (N_2) constantes. Bajo estas condiciones, cada sustancia se tarda un tiempo específico en recorrer la columna. Al examinar el “pico” generado, se puede observar un máximo, el tiempo correspondiente al punto máximo se denomina “**tiempo de retención**”, este parámetro permite identificar las especies presentes en la muestra que se inyectó.

C. Detector. Existen varios tipos de detectores, en el caso de los cromatógrafos de este laboratorio, tienen un detector de ionización de flama. Este traduce la cantidad de cada sustancia, en una señal eléctrica de manera directamente proporcional entre la cantidad de reactivo e intensidad de corriente, enviando esta señal a un registrador externo, o una computadora.

D. Registrador. Recibe la señal eléctrica proveniente del detector. La presencia de una sustancia previamente separada en la columna queda registrada como un pico, cuya área es proporcional a la cantidad de la muestra, la cual llega a una computadora, lo que permite automatizar la operación y el procesamiento de datos. El reporte puede contener mucha información, utilizaremos el tiempo de retención, el área y el porcentaje de área.

Los tiempos de retención de compuestos interés dentro de la gasolina modelo se muestran en la siguiente tabla:



Tabla A4.1 Tiempos de retención de compuestos en gasolina sintética.

Compuesto	Tiempo (min)
Tiofeno	11.026
Ciclohexeno	12.10
Heptano	14.576
1-octeno	19.316
4-octeno	19.7
3-octeno	19.906
n-octeno	20.087
2-octeno	20.356
Benzotiofeno	32.97



Anexo 5. Isotermas de adsorción y modelo de Brunauer, Emmett y Teller (BET)

Un análisis de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno consiste, de una forma muy resumida, en poner un material sólido en contacto con un gas inerte (nitrógeno en este caso) e ir incrementando paulatinamente la presión relativa en el sistema, de una forma controlada, hasta llegar a la presión de saturación del gas en cuestión. A medida que va aumentando la presión, las moléculas de nitrógeno van quedando adsorbidas a la superficie de las partículas sólidas hasta completar una capa mono molecular que las tapiza por completo. Si la presión sigue aumentando, se produce por un lado la adsorción en multicapas y por otro lado el llenado de los poros de menor tamaño, donde tiene lugar la condensación capilar del gas que se transforma en líquido. El estudio de todos estos fenómenos permite determinar por un lado la superficie específica de las partículas sólidas que componen la muestra y por otro lado estudiar la porosidad dentro de un rango determinado de tamaños de poro, esto se logra con la relación entre la cantidad de gas adsorbido por unidad de masa de sólido y la presión relativa de equilibrio (P/P^0) la cual varía de 0-1, a una temperatura constante y conocida, en nuestro caso es la temperatura de ebullición del nitrógeno (77K). A estos perfiles se llama isotermas de adsorción.

Si la presión continúa aumentando se produce la completa cubierta de la superficie de la muestra y llenado de los poros. Se utilizan teorías como la BJH para determinar la distribución de tamaño de poro.

Si continúa aumentando la presión, comienza a formarse una cubierta multicapa. Los poros más pequeños se llenarán en primer lugar. Se utiliza la ecuación BET para calcular la superficie específica.

A medida que aumenta la presión el número de moléculas de gas adsorbidas aumenta hasta formar una monocapa sobre la superficie de las partículas.

A bajas presiones algunas moléculas de gas quedan adsorbidas en sitios aislados de la superficie

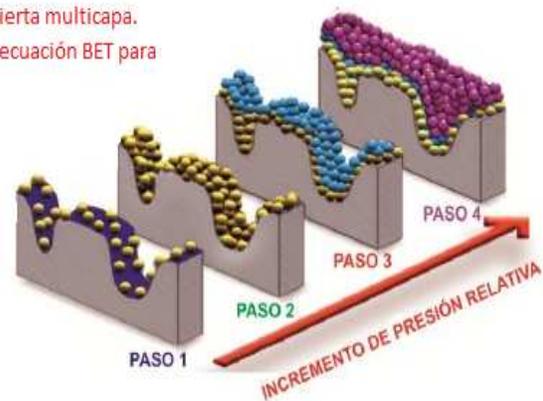
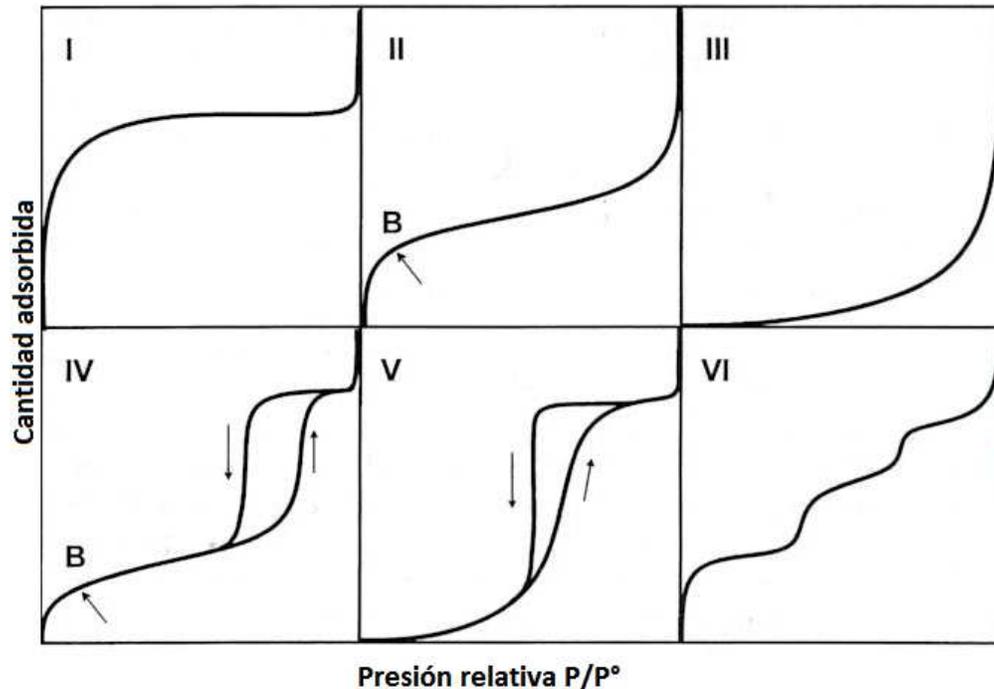


Figura A5.1 Fenómenos involucrados en la adsorción de nitrógeno al incrementar la presión [55]



La mayoría de las isothermas de adsorción pueden agruparse en los seis tipos que se muestran en a continuación [55]:



A5.2 Los seis tipos de isothermas de adsorción (fisisorción) según la clasificación de la IUPAC.

La isoterma tipo I es característica de los sólidos microporosos. Se reconoce por una rápida subida inicial, en la zona de bajas presiones, debida al llenado de microporos, y una larga plataforma pseudohorizontal en la zona central de la isoterma, que refleja la ausencia de adsorción en multicapas sobre la superficie del sólido.

La isoterma tipo II es característica de sólidos macroporosos o no porosos, sin presencia de microporos ni mesoporos. El punto B determina el valor de la capacidad de monocapa, a partir de la cual es posible calcular la superficie específica.



La isoterma tipo III ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja, en sólidos no porosos (microporoso) o macro porosos. Es un tipo muy poco frecuente [56]

La isoterma tipo IV es característica de sólidos mesoporosos. Se caracterizan por presentar un ciclo de histéresis debido a las propiedades de su red porosa.

La 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 sólido en este caso es mesoporoso.

La isoterma tipo VI es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme.

El tamaño de poro se clasifica según su tamaño:

Microporo (micro = pequeño): 0 nm - 2 nm diámetro

Mesoporo (meso = mediano): 2nm - 50 nm diámetro

Macroporo (macro = grande): >50 nm diámetro

Ciclo de histéresis.

La isoterma de adsorción hasta la saturación sigue mecanismos diferentes a la isoterma de desorción. A este fenómeno se le llama histéresis. Las causas específicas son un área activa de investigación, pero está relacionada con las diferencias en los mecanismos de nucleación y evaporación dentro de mesoporos. Estos mecanismos se complican aún más por efectos tales como la cavitación y el bloqueo de los poros. Se han definido cuatro tipos de ciclos de histéresis.

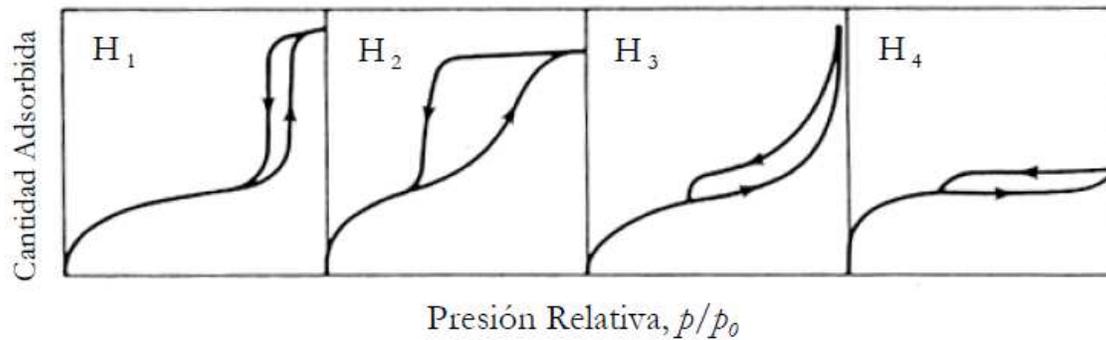


Figura A5.3 Clasificación de los distintos tipos de lazos de histéresis según la IUPAC

Tipo H1: se caracteriza por tener una curva de adsorción y una curva de desorción prácticamente vertical y paralela. Se observa habitualmente en materiales mesoporosos con una distribución de tamaños de poro muy estrecha y en aglomerados de partículas esferoidales de tamaño uniforme.

Tipo H2: Ocurre en materiales con una distribución de tamaños de poro y morfología no muy bien definida. Este ciclo de histéresis corresponde a una distribución de tamaños de poro más amplia.

Tipo H3: Es característico de materiales compuestos por partículas laminares (gran variedad de agregados de óxidos metálicos cristalinos) y poros con morfología de tipo rendija como la Montmorillonita, en donde el ancho de la hendidura incrementa durante la adsorción y disminuye durante la desorción. También puede deberse a la presencia de muchos capilares anchos, los cuales tienen aberturas estrechas [56].

Tipo H4: Es característico de materiales con poros en forma de rendija muy estrechos y uniformes.

Como se vio en el apartado anterior la histéresis es un indicativo de la distribución de tamaño de poro, esta puede ser calculada con la isoterma de desorción. El método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) es el más aceptado para la distribución de tamaño de poro, en el cual, se usa la isoterma de desorción para relacionar la



cantidad de adsorbato perdido (debida a la disminución de presión) con el tamaño promedio de poro vaciado a esa presión (figura A5.4).

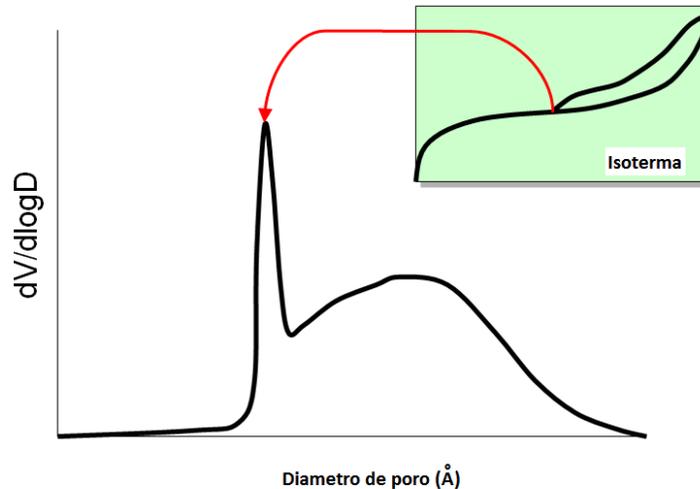


Figura A5.4 Relación isoterma de desorción con tamaño promedio del poro.

Determinación de área específica, utilizando el método BET (Brunauer, Emmett y Teller) [55]

Para calcular la superficie específica mediante adsorción se usa la isoterma BET. Esto posee la ventaja de que permite medir la superficie de las estructuras finas y la textura interior de las partículas, admite la posibilidad de formación de multicapas, es decir permite el crecimiento indefinido hasta producirse la condensación del gas.

Para su deducción se parte de tres supuestos:

- 1) todos los centros de adsorción de la superficie son equivalentes
- 2) la capacidad de adsorción de un centro no depende del grado de ocupación de los centros vecinos.
- 3) Sobre cada centro pueden adsorberse varias capas de moléculas, siendo el calor de adsorción para todas ellas equivalentes excepto para la primera.



La ecuación utilizada en el método es:

$$v = \frac{v_m c p}{(p_0 - p) \{1 + (c - 1)(p / p_0)\}}$$

Dónde:

$$C \approx e^{\frac{E_{Ads} - E_{cond}}{RT}} = \text{Constante de BET}$$

v_m = volumen monocapa

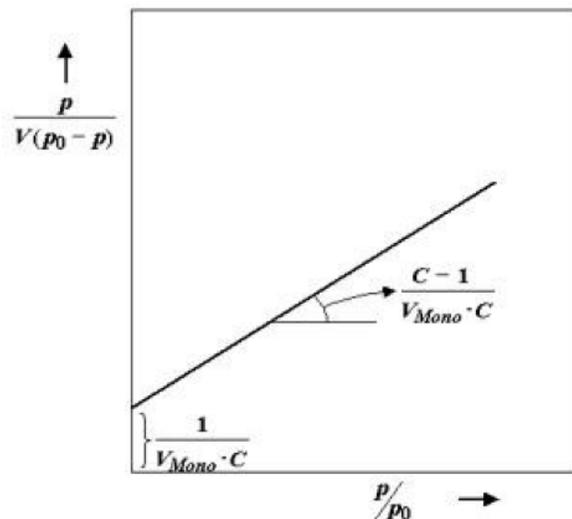
v = volumen por gramo de catalizador

P = presión del sistema

P° = presión de saturación.

Reordenando términos para tomar forma conveniente $y=mx+b$

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c - 1}{v_m c} \frac{p}{p_0}$$



Para el cálculo de área específica de catalizador se utiliza la expresión:

$$S = \left(\frac{P^{\circ} V_{mon}}{RT} \right) N \sigma^{\circ}$$



S= área específica de catalizador

P° = presión de saturación

V_{mon} = volumen monocapa

R= constante universal de gases

T= temperatura

N= número de Avogadro

σ° =Area de adsorbato



Anexo 6. Principio de espectroscopia de reflectancia difusa UV-Visible

La luz UV-visible es sólo una pequeña parte del espectro electromagnético (figura A6.1), visible (780-380nm); UV (380-200nm). Esta radiación puede ser emitida por sustancias bajo condiciones de excitación. La radiación electromagnética al incidir sobre la materia puede sufrir procesos mostrados en figura A6.2:

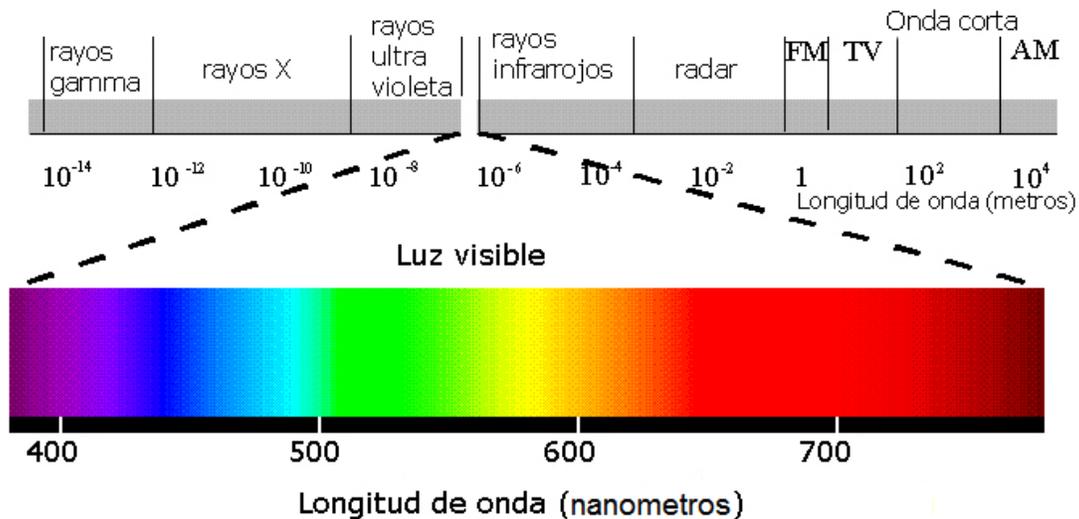


Figura A6.1 Se muestra parte del espectro electromagnético correspondiente a luz visible.

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

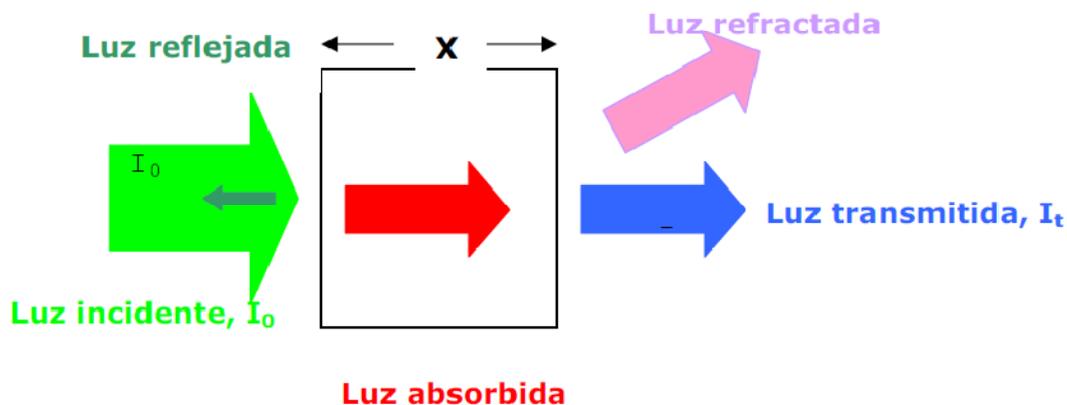


Figura A6.2 Procesos que intervienen al incidir radiación electromagnética sobre la materia.



Cuando la radiación UV-Vis se dirige a la superficie de una muestra sólida, se puede producir dos tipos de reflexión: la reflexión especular y la reflexión difusa. El componente especular es la radiación que se refleja directamente en la superficie de la muestra según a la ley normal de reflexión; ángulo de reflexión es igual al ángulo de incidencia. La Reflexión difusa (ver figura A6.3) es la radiación que penetra en la muestra y luego emerge en todos los ángulos después de sufrir múltiples reflexiones y refracciones de las partículas de la muestra

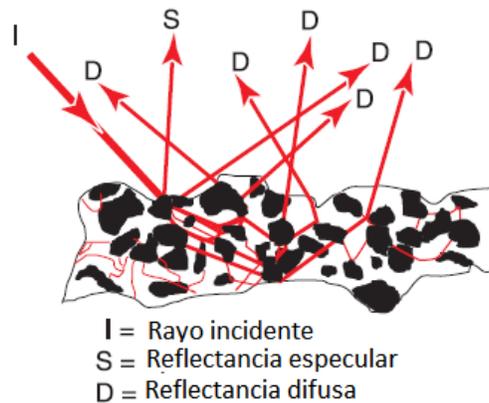


Figura A6.3 Reflexión difusa.

La teoría de Kubelka-Munk predice una relación lineal entre la intensidad espectral y la concentración de la muestra en virtud condiciones de coeficiente de dispersión constante y la absorbancia.

Debido a su complejidad se han propuesto tratamientos semi-empíricos de los datos, tales como la función de remisión de Kubelka-Munk ($F(R_\infty)$)

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{\alpha}{S}$$

Donde:

$$R_\infty = \frac{R_\infty(\text{muestra})}{R_\infty(\text{estándar})}$$



R_{∞} es la reflectancia difusa a una longitud de onda dada, de una capa de espesor infinito ($> 2 \text{ mm}$) de material no transparente, y $0 < R_{\infty} < 1$, α es la absorbancia en unidades cm^{-1} y S , el factor de dispersión, se supone independiente de la longitud de onda para partículas con tamaño de grano mayor a la longitud de onda de la luz, válido para partículas mayores a $5 \mu\text{m}$.

Anexo 6.1 Energía de borde.

La energía de borde fue calculada a partir de los datos brindados UV-Visible DRS, en donde se graficó $[F(R)h\nu]^2$ vs $E(\text{eV})=hc/\lambda$ [52]:

$F(R)$ = función kubelk Munk.

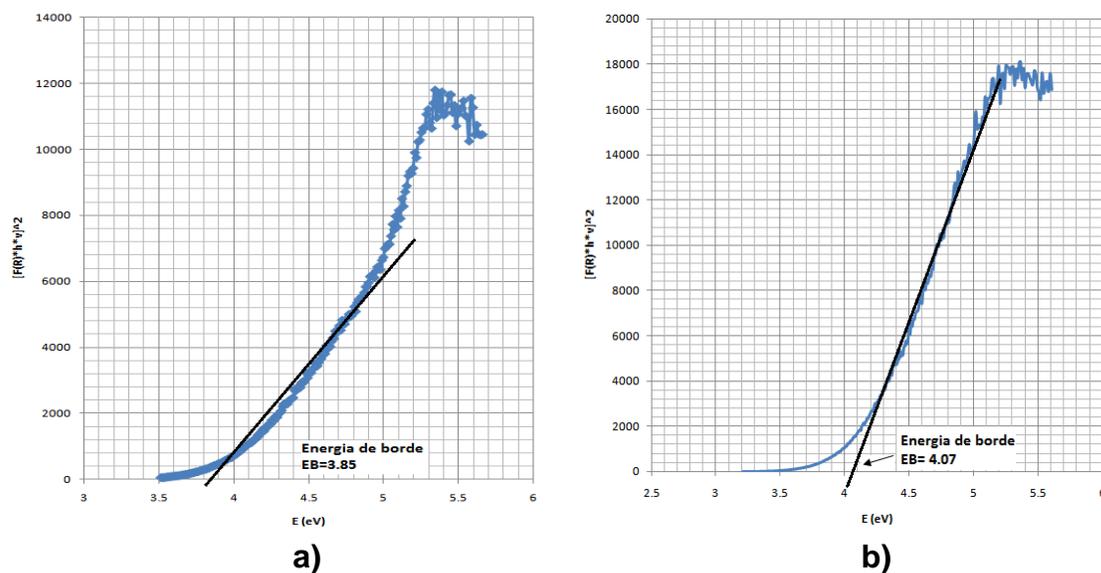
h = Constante Plank= $4.13566733 \cdot 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$

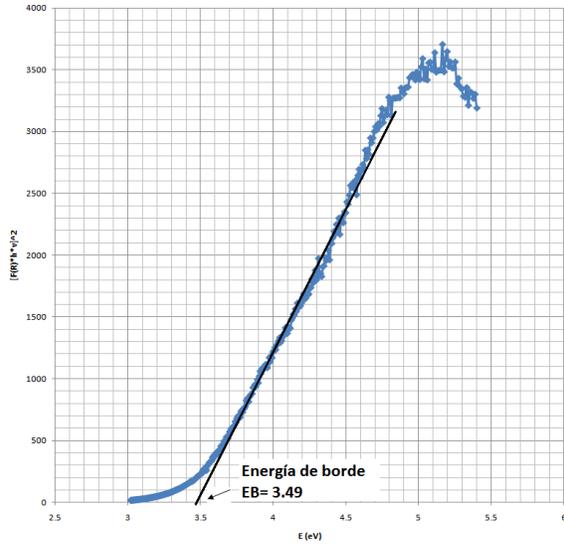
ν = Frecuencia= C/λ

C = velocidad de propagación de la luz= $2.99792458 \cdot 10^{17} \text{ nm/s}$

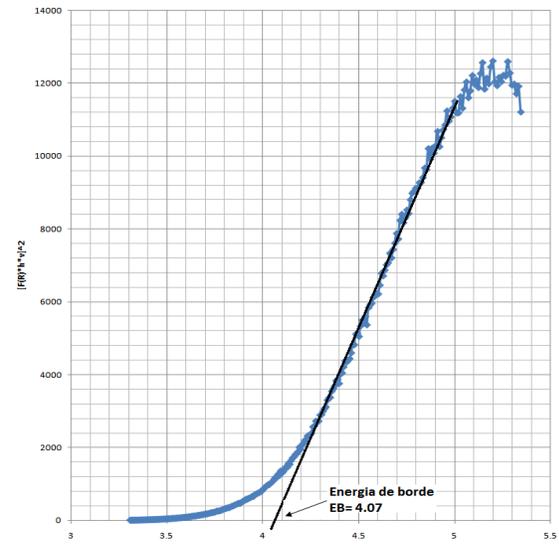
λ = Longitud de onda

Para obtener la energía de borde se traza una línea que toque la mayor cantidad de puntos posible hasta interceptar con el eje horizontal. Los gráficos obtenidos se muestran en la siguiente figura A6.1.1:

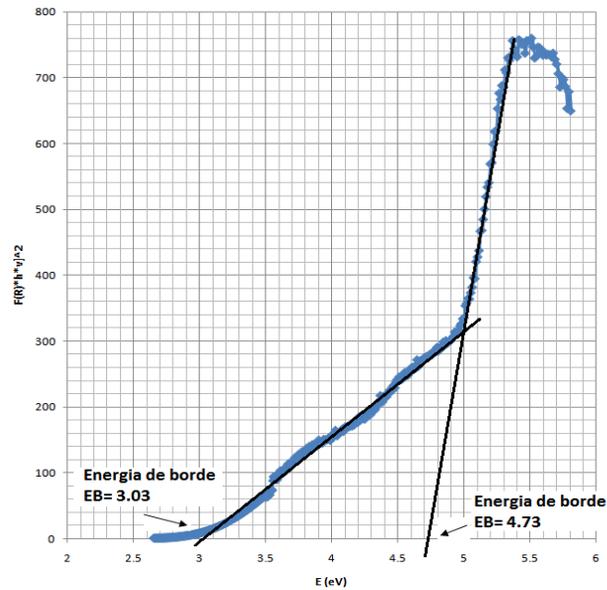




c)



d)



e)

Figura A6.1.1 Gráficos para la obtención de la energía de borde para los diferentes catalizadores. a) CoMo/Al₂O₃ b) CoMo/Al₂O₃-Mg c) CoMoH₃PO₄/Al₂O₃-Mg d) CoMoP/Al₂O₃-Mg e) CoMoH₃PO₄TEG/Al₂O₃-Mg



Anexo 7. Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

La interacción de los electrones con la materia es un fenómeno complejo de múltiples efectos, los cuales son controlados mediante las técnicas apropiadas y así aprovechados para conocer la estructura interna de los materiales. La técnica de microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) se ocupa de la información contenida en aquellos electrones que traspasan una muestra sólida sobre la que se ha hecho incidir un haz electrónico coherente y a gran velocidad. La heterogénea distribución de densidad electrónica presente en la muestra provoca en la radiación transmitida la formación de imágenes de interferencia, que adecuadamente interpretadas, revelan sus características morfológicas y estructurales. La microscopia electrónica de transmisión de alta resolución se caracteriza como una técnica capaz de resolver estructuras a nivel atómico, en las que ha sido posible obtener imágenes, de átomos individuales y defectos cristalinos, diferenciando átomos e iones integrantes de ciertas redes cristalinas

El mecanismo de formación de la imagen en el HRTEM es un proceso complicado cuya descripción detallada queda fuera del alcance de este trabajo. Aquí nos referiremos solo de una manera cualitativa a los fenómenos básicos implicados, los cuales determinan en gran parte las posibilidades y modos de operar de la técnica. En HRTEM una onda de electrones prácticamente plana se transmite a través una muestra delgada de espesor <200 nm (interacción elástica), en la mayoría de los casos un cristal. La transmisión de la onda incidente es dispersada (o difractada en el caso de un cristal), esto provoca un cambio de fase de la onda de electrones. De este modo, se forma la onda del objeto, la cual lleva la información directa del material. Esta onda del objeto es ampliada en el microscopio electrónico, durante este proceso, la onda sufre adicionales cambios de fase debido a lentes imperfectos (aberraciones) que reducen la calidad de la imagen. En el desarrollo de nuevos correctores a veces se puede obtener hasta una resolución de $0,5 \text{ \AA}$ ($0,05$ nm). En HRTEM, la interpretación de imágenes se lleva a cabo por un procedimiento iterativo mediante la comparación de imágenes simuladas numéricamente con imágenes obtenidas en el microscopio electrónico.



Las imágenes simuladas por ordenador se basan en estructuras de modelos atómicos. De esta forma se obtiene mucho menos interferencia que las imágenes originales del microscopio electrónico.



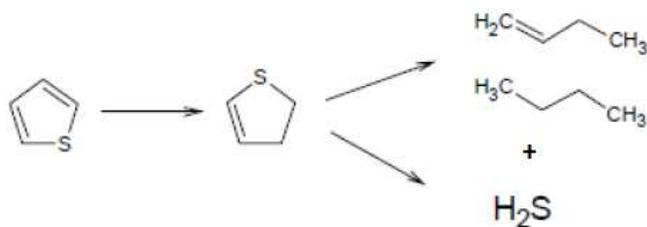
Anexo 8: Cálculo de coeficientes cinéticos.

La cinética química de las reacciones tiene por objeto medir la velocidad de las reacciones a partir de variables experimentales. Los coeficientes cinéticos dan una mejor idea de la actividad de cada catalizador. Por lo tanto, en esta sección se describe la obtención de los coeficientes cinéticos.

Los componentes dentro de la gasolina sintética, tiofeno, benzotiofeno, ciclohexeno y 1-octeno se sometieron a condiciones similares de HDT donde la reacción se encuentra en atmósfera de hidrógeno (H_2 en exceso), por lo que se puede hacer la suposición de que la concentración de hidrógeno no cambia. Cada una de estas reacciones se llevan a cabo a distintas velocidades. Con la finalidad de tener una idea acerca de sus velocidades de reacción es necesario conocer las constantes de rapidez, por tanto, se requiere de un modelo que ajuste a nuestros sistemas. En este caso se utilizó el método integral para conocer las constantes de rapidez en donde el tiofeno, benzotiofeno y ciclohexeno ajustó mejor a sistemas de pseudo primer orden (método de Ostwald) siendo reacciones irreversibles, el 1-octeno es un sistema más complejo debido a sus isomerizaciones, del cual se hablará más adelante.

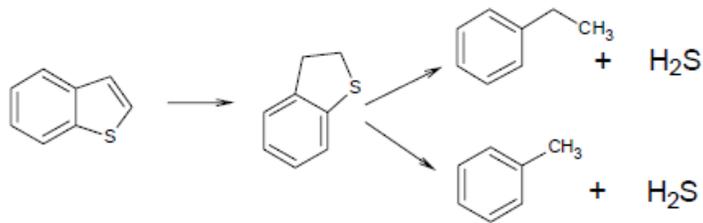
Las reacciones que se llevarán a cabo dentro del reactor son las siguientes:

Tiofeno

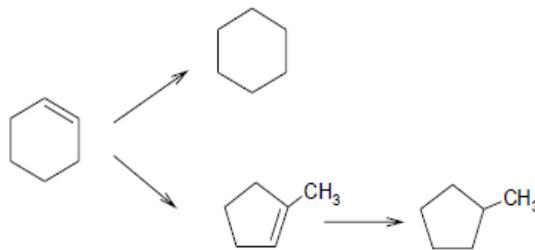




Reacciones del benzotiofeno.



Reacciones del ciclohexeno.



El ajuste de primer orden para el método integral es el siguiente:

$$\frac{dC_i}{dt} = -k_i C_i C_{H_2}$$

Donde

C_i = Concentración del compuesto i

C_{i0} = Concentración inicial del compuesto i

k_i = constante de rapidez del compuesto i

t = tiempo

$$k' = kH_2$$

$$\frac{dC_i}{dt} = -k' C_i$$

$$\int_{C_{i0}}^{C_i} \frac{dC_i}{C_i} = -k \int_{t=0}^t dt$$



$$\ln \frac{C_i}{C_{i0}} = -kt = \ln(1 - x_i)$$

Esta ecuación se puede ver como la ecuación de una línea recta $y=mx+b$ donde:

$$y = \ln \frac{C_i}{C_{i0}} = \ln(1 - x_i)$$

$$m = -k$$

$$x = t$$

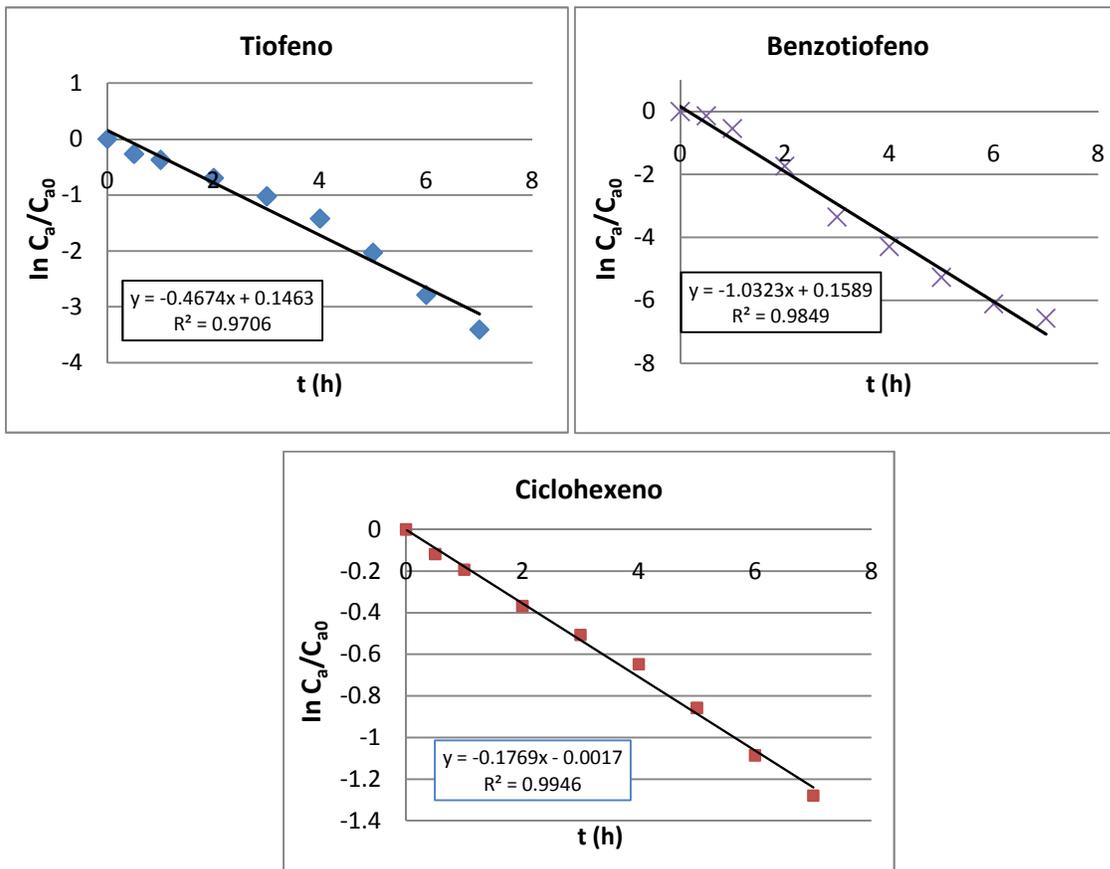


Figura A8.1 Obtención de coeficiente de reacción utilizando el método integral de primer orden para catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Los coeficientes cinéticos fueron obtenidos:

$$k [=] \frac{L}{t}$$

Con 0.1g de catalizador



$$k[=] \frac{L}{0.1 \text{ g t}}$$

El sistema complejo de reacción del 1-octeno se muestra a continuación:

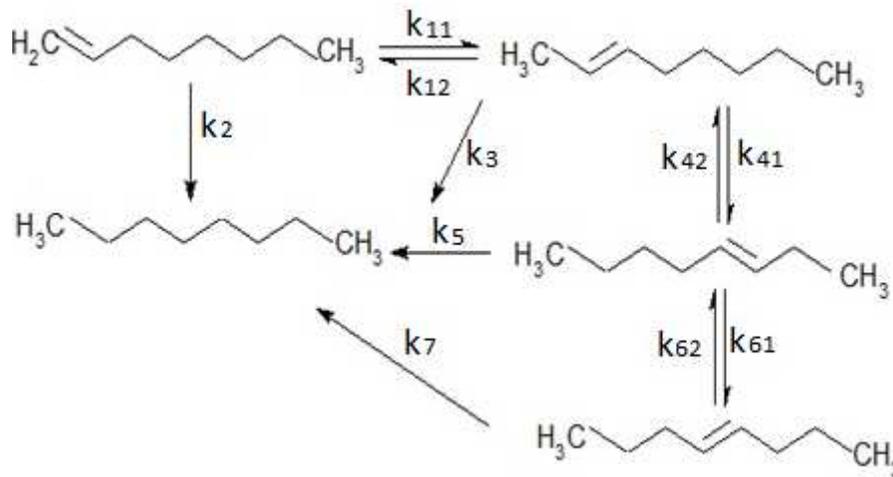


Figura A8.2 Esquema de reacción del 1-octeno

Este sistema tiene reacciones reversibles, todas ellas parten del 1-octeno. Las ecuaciones de rapidez para cada compuesto son:

$$\frac{dA}{dt} = -A[k_{11} + k_2] + k_{12}B$$

$$\frac{dB}{dt} = -B[k_{41} + k_3 + k_{12}] + k_{42}C + k_{11}A$$

$$\frac{dC}{dt} = -C[k_{42} + k_{61} + k_5] + k_{41}B + k_{62}D$$

$$\frac{dD}{dt} = -D[k_{62} + k_7] + k_{61}C$$

$$\frac{dE}{dt} = k_2A + k_3B + k_5C + k_7D$$

Donde:

A= 1-octeno

B= 2-octeno



C= 3-octeno

D= 4-octeno

E= n-octano

El ajuste a este sistema de ecuaciones diferenciales se llevó a cabo en el programa computacional Scientist de Micromath utilizando el método de Levenberg-Marquard, en el que se programaba de la siguiente manera:

.....

```
// MicroMath Scientist Model File
```

```
IndVars: T
```

```
DepVars: A,B,C,D,E
```

```
Params: K11,K12,K2,K3,K41,K42,K5,K61,K62,K7,A0
```

```
A'=- (K11+K2)*A+K12*B
```

```
B'=- (K12+K41+K3)*B+K11*A+K42*C
```

```
C'=- (K5+K61+K42)*C+K41*B+K62*D
```

```
D'=- (K62+K7)*D+C*K61
```

```
E'=A*K2+B*K3+C*K5+D*K7
```

```
//Initial conditions
```

```
T=0.0
```

```
A=A0
```

```
B=0
```

```
C=0
```

```
D=0
```

```
E=0
```

.....



Con los datos de la corrida de reacción obtenidos experimentalmente se copiaban en la hoja de cálculo. Además a cada una de las constantes de rapidez se le asignó un estimado inicial, este valor si no era coherente el sistema no ajustaba, por lo que se tuvo que ser cuidadoso, puesto que no es un sistema sencillo, en la figura A8.3 se muestran un ajuste finalizado.

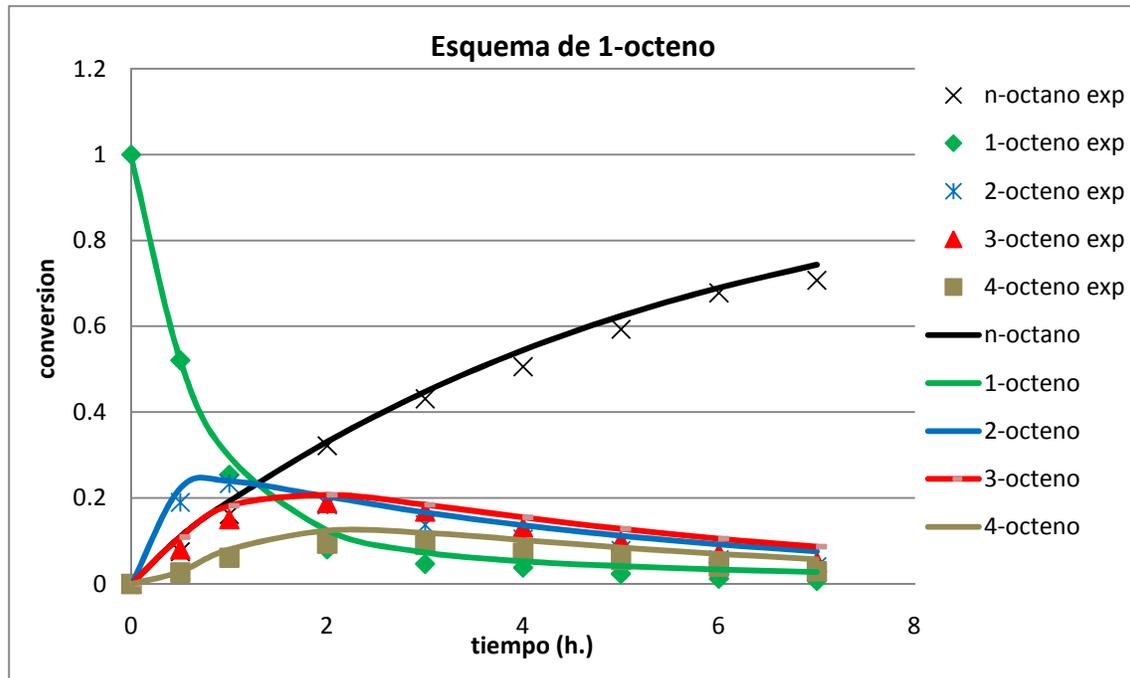


Figura A8.3 Valores experimentales y ajustados con el programa Scientist para catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Los coeficientes cinéticos fueron obtenidos:

$$k[=] \frac{L}{t}$$

Con 0.1g de catalizador

$$k[=] \frac{L}{0.1 \text{ g } t}$$



Anexo 9. Selectividad del sistema

La selectividad es la propiedad que tienen dos o más reacciones para favorecer la formación de un producto, es decir representa la relación entre la cantidad de un producto con respecto al otro. Con varios productos existe un valor de selectividad para cada par de ellos. La selectividad puede ser modificada por diversos factores como presión, temperatura, concentración y catalizador. En nuestro caso se mantienen constantes todas las condiciones excepto el catalizador, esta información nos brinda la formación preferente de los compuestos sometidos a reacción. La selectividad en nuestro caso es:

$$S = \frac{X_{HDS}}{X_{HYDO}}$$

La ecuación anterior desglosada se convierte en:

$$S = \frac{X_{Tio} + X_{Bzt}}{X_{1-oct} + X_{Ciclo}}$$

Donde

$$X_{Tio} = \text{Conversion de tiofeno a } t = 7h.$$

$$X_{Bzt} = \text{Conversion de benzotiofeno a } t = 7h$$

$$X_{1-oct} = \text{Conversion de 1 - octeno a } t = 7h$$

$$X_{Ciclo} = \text{Conversion de ciclohexeno a } t = 7h$$

En el caso de esta selectividad un número alto de S representa una mayor conversión de los reactivos tiofeno y benzotiofeno y baja en ciclohexeno y 1-octeno.



Anexo 10. Obtención de número de octano (RON) y partes por millón de azufre (PPM) en gasolina sintética.

Se presenta un ejemplo de cálculo para el catalizador CoMo/Al₂O₃ en un tiempo de reacción t=7h.

Tiofeno.

El cálculo de las PPM de azufre se realizó de la siguiente manera:

$$Masa_{C_4H_4S} = 2.2468 \text{ g}$$

$$2.2468 \text{ g } C_4H_4S * \frac{1 \text{ mol } C_4H_4S}{84.14 \text{ g } C_4H_4S} = 0.02670 \text{ mol } C_4H_4S$$

Concentración inicial de tiofeno:

$$M_{0 \text{ } C_4H_4S} = \frac{\text{mol } C_4H_4S}{V_{\text{gasolina}}} = \frac{0.02670 \text{ mol } C_4H_4S}{0.512204 \text{ L}} = 0.05213 \frac{\text{mol } C_4H_4S}{\text{L}}$$

Para la fracción de compuesto i al tiempo t (X_{it}) se utilizó el área brindada por el cromatógrafo:

$$X_{it} = \frac{A_{it}}{A_{i0}} = \frac{\text{Area de cromatografo de compuesto i a } t = t}{\text{Area de cromatografo de compuesto i a } t = 0}$$

$$X_{C_4H_4S t=7} = \frac{105.2623}{3179.3015} = 0.03311$$

Por ejemplo para un catalizador y siete horas de reacción

$$M_{C_4H_4S t=7} = (M_{0 \text{ } C_4H_4S})(X_{C_4H_4S t=7}) = \left(0.05213 \frac{\text{mol } C_4H_4S}{\text{L}}\right)(0.03311)$$

$$M_{C_4H_4S t=7} = 0.001726 \frac{\text{mol } C_4H_4S}{\text{L}}$$

Se realizan las conversiones necesarias hasta obtener las unidades $\frac{\text{mg}}{\text{kg}} = \text{PPM}$ dado que la norma exige que se realice en peso.



Con densidad de solución $\rho = 0.6899 \frac{Kg}{L}$

$$0.001726 \frac{\text{mol } C_4H_4S}{L} * \frac{1 \text{ mol } S}{1 \text{ mol } C_4H_4S} * \frac{32g}{1 \text{ mol } S} * \frac{1mg}{10^{-3}g} * \frac{L}{0.6899Kg} =$$
$$80.0580 \frac{mg}{Kg} = \mathbf{80.0580PPM}$$

Benzotiofeno

$$Masa_{C_8H_6S} = 3.7132 g$$

$$3.7132 C_8H_6S g * \frac{1 \text{ mol } C_8H_6S}{134.20g C_8H_6S g} = 0.02767 \text{ mol } C_8H_6S$$

Concentración inicial de benzotiofeno:

$$M_0 C_8H_6S = \frac{\text{mol } C_8H_6S}{V_{gasolina}} = \frac{0.02767 \text{ mol } C_8H_6S}{0.512204L} = 0.05402 \frac{\text{mol } C_8H_6S}{L}$$

Para la fracción convertida al tiempo t (X_t) se utilizó el área brindada por el cromatógrafo:

$$X_{it} = \frac{A_{it}}{A_0}$$

$$X_{C_8H_6S t=7} = \frac{9.7414}{6918.3525} = 0.001408$$

$$M_{C_8H_6S t=7} = (M_0 C_8H_6S)(X_{C_8H_6S t=7}) = \left(0.05402 \frac{\text{mol } C_8H_6S}{L}\right)(0.001408)$$

$$M_{C_8H_6S t=7} = 0.00007606 \frac{\text{mol } C_8H_6S}{L}$$

Se realizan las conversiones necesarias hasta obtener las unidades $\frac{mg}{Kg} = PPM$

Con densidad de solución $\rho = 0.6899 \frac{Kg}{L}$



$$0.00007606 \frac{\text{mol } C_8H_6S}{L} * \frac{1 \text{ mol } S}{1 \text{ mol } C_8H_6S} * \frac{32g}{1 \text{ mol } S} * \frac{1mg}{10^{-3}g} * \frac{L}{0.6899Kg} =$$

$$3.5279 \frac{mg}{Kg} = \mathbf{3.5279 PPM}$$

Para las partes por millón totales:

$$PPM_{Tot} = PPM_{C_4H_4S} + PPM_{C_8H_6S}$$

$$PPM_{Tot} = 80.0580PPM + 3.5279 PPM = \mathbf{83.5859 PPM}$$

RON

El número de octano se obtiene con la ecuación:

$$RON_{Tot} = \sum_{n=i}^{n_c} (v_{it})(RON_i)$$

Donde:

$i =$ Componente

$n_c =$ Número de componentes

$v_{it} =$ fracción volumétrica del componente i a $t = t$

$RON_i =$ RON del componente i

Para el cálculo de fracción volumétrica:

$$v_{it} = v_{it0}x_{it} = v_{it0} \frac{A_{it}}{A_{i0}}$$

Dónde:

$v_{it0} =$ fraccion volumetrica de compuesto i a $t = 0$

$x_{it} =$ Fraccion de compuesto i a $t = t$

$A_{i0} =$ Area de cromatografo de compuesto i a $t = 0$



$$A_{i t} = \text{Area de cromatografo de compuesto } i \text{ a } t = t$$

El RON de los compuestos de nuestro interés se muestran a continuación

Tabla A10.1 RON de compuestos de gasolina sintética.

Compuesto	RON
1-octeno (1-Oct)	29
2-octeno (2-Oct)	51
3-octeno (3-Oc)	73
4-octeno (4-Oct)	95
Ciclohexeno (C ₆ H ₁₀),	83.9
Ciclohexano (C ₆ H ₁₂)	83
n-octano (n-Oct)	-10
n-heptano (hep)	0

Ciclohexeno

La gasolina sintética preparada contenía inicialmente una fracción volumétrica de ciclohexeno $v = 0.01$

$$v_{C_6H_{10} t=7} = 0.01 \left(\frac{2516.4236}{9042.0098} \right) = 0.0002783$$

$$RON_{C_6H_{10} t=7} = (83.9)(0.0002783) = 0.233494$$

Ciclohexano

El ciclohexano se forma de la desaparición de ciclohexeno por lo que:

$$v_{C_6H_{12} t=7} = v(1 - X_{t C_6H_{10}})$$

$$v_{C_6H_{12} t=7} = 0.01(1 - 0.2783) = 0.007217$$

$$RON_{C_6H_{12} t=7} = (83)(0.007217) = 0.599011$$



1-Octeno

$$v_0 = 0.01$$

$$v_{it} = v_0 \frac{A_{it}}{A_{i0}}$$

$$v_{1-oct\ t=7} = 0.01 \left(\frac{54.2812}{7846.2041} \right) = 0.00006918$$

$$RON_{1-oct\ t=7} = (29)(0.00006918) = \mathbf{0.002006}$$

Dado que los compuestos 1-octeno, 2-octeno, 3-octeno, 4-octeno y n-octano (llamaremos iso a este conjunto de compuestos) se encuentran en un sistema de reacción complejo (ver figura 36), se tiene que considerar la concentración inicial de 1-octeno como A_0 para calcular las fracciones de cada uno de los compuestos, esto es por el hecho de que todas las reacciones parten del 1-octeno. El volumen que se va formando del compuesto iso durante la reacción corresponde a x_{iso} , se demuestra por:

$$x_{iso} = \frac{A_{iso}}{A_{1-oct}}$$

$$v_{iso} = x_{iso} v_{1-oct}$$

Como se vio anteriormente el 1-octeno representa el 0.01 en fracción volumétrica de la gasolina por lo que cien veces este valor, será la fracción total de gasolina, esto es:

$$v_{total} = 100v_{1-oct}$$

Por definición fracción volumétrica y sustituyendo:

$$v_{iso} = \frac{x_{iso} v_{1-oct}}{v_{total}} = \frac{x_{iso} v_{1-oct}}{100 v_{1-oct}}$$

Por lo que:



$$v_{iso} = \frac{x_{iso}}{100} = \frac{A_{iso}}{A_{1-oct}}$$

$$RON = v_{iso} RON_{iso}$$

$$RON = \frac{A_{iso}}{A_{1-oct}} RON_{iso} \text{ (solo para sistema de reacción complejo)}$$

2-octeno

$$RON_{2-oct} = \frac{\left(\frac{314.3357}{7846.2041}\right)}{100} (51) = \mathbf{0.0204}$$

3-octeno

$$RON_{3-oct} = \frac{\left(\frac{395.5553}{7846.2041}\right)}{100} (73) = \mathbf{0.0368}$$

4-octeno

$$RON_{4-oct} = \frac{\left(\frac{228.3943}{7846.2041}\right)}{100} (95) = \mathbf{0.027653}$$

n-octano

$$RON_{n-oct} = \frac{\left(\frac{5546.2959}{7846.2041}\right)}{100} (-10) = \mathbf{-0.070688}$$

$$RON_{Tot} = 0.233494 + 0.599011 + 0.002006 + 0.0204 + 0.0368 + 0.027653 \\ - 0.070688$$

$$RON_{Tot} = \mathbf{0.848676}$$



REFERENCIAS.

[1] Departamento del Distrito Federal "Programa Integral contra la Contaminación Atmosférica en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México, D. F., octubre de 1990. [1-Abril-2013]. Disponible en la web: <http://www.semarnat.gob.mx/temas/gestionambiental/calidaddelaire/Documents/Calidad>

[2] G. Quadri y L. Sánchez. La zona metropolitana y la contaminación atmosférica, Limusa-Noriega Editores, México, 1992.

[3] Programa para Mejorar la Calidad del Aire en el Valle de México, 1995-2000" Semarnap, marzo de 1996, [1-abril-2013]. Disponible en la web: www.inecc.gob.mx/publicaciones/download/111.

[4] El Dióxido de Azufre. Daño al ser humano y al medio ambiente. Conama. [3-Abril-2013]. Disponible en la web: <http://www.fulltramite.cl/?a=2318>.

[5] Energy Balances of OCDE Countries y Energy Balances of Non-OCDE countries, AIE, Edición 2012, [3-Abril-2013]. Disponible en la web: http://www.sener.gob.mx/portal/dg_de_exploracion_y_explotacion_de_hidrocarburos.html.

[6] Balance nacional de energía 2011. Subsecretaría de planeación energética y desarrollo tecnológico. Dirección General de planeación energética México 2012. [5-Abril-2013]. Disponible en la web:

http://www.sener.gob.mx/portal/informes_e_indicadores_de_pemex.html

[7] NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental. [8-Abril-2013]. Disponible en la web:

<http://200.77.231.100/work/normas/noms/2006/086senscfi.pdf>

[8] Ingeniero Químico José Barroso Castillo. ¿Qué es el octanaje?. Cultura Científica. [9-Abril-2013]. Disponible en la web: www.pemex.com.

[9] Matias Leffler .Extracción de petróleo. [9-Abril-2013]. Disponible en la web: <http://www.mon.com/trabajos14/petroleo/petroleo.shtml>.



[10] Víctor Miguel y Luis Passin. Hidrotratamiento de nafta y diesel en Refinería Bahía Blanca: atendiendo a los futuros límites del azufre. Petrobras. Argentina S.A. 2010, pag 73.

[11] Sylvette Brunet, Damien Mey, Guy Pérot, Christophe Bouchy, Fabrice Diehl. On the hydrodesulfurization of FCC gasolina: a review. Applied Catalysis A: General 278 (2005) 143–172

[12] María Guadalupe Félix Flores, Pablo Ibarra Castro, Gustavo Ríos Moreno Juan Manuel García González, José Roberto Hernández Barajas, Richart Vázquez Román, Jesús Raúl Ortiz del Castillo. Simulación del proceso FCC: cálculo de la temperatura de mezclado y el efecto de la caída de presión en el riser. Revista Investigación Científica. Vol. 3, Nueva época. Septiembre - Diciembre 2007. ISSN 1870-8196

[13] Víctor Miguel y Luis Passin. Hidrotratamiento de nafta y diesel en Refinería Bahía Blanca: atendiendo a los futuros límites del azufre. Petrobras. Argentina S.A. 2010, pag 79.

[14] Peter A. Thornton. Ciencia de Materiales Para Ingeniería. 1a Edición. Ed. Prentice Hall. 2001.

[15] H. Koziger and P. Rantasamy. Catalytic Aluminas: Surface Models and Characterization of Surface Sites. Catal Rev. University of Munchen

[16] G. Pérot, Am. Chem. Soc. Prepr. Fuel Chem. 48 (1) (2003) 127; M. Bremaud, L. Vivier, G. Pérot, V. Harlé, C. Bouchy, in press.

[17] A.E. Hargreaves, J.R.H. Ross, in: G.C. Bond, P.B. Wells, F.C. Tompkins (Eds.), in: Proceedings of the Sixth International Congress on Catalysis, London, 1976, The Chemical Society, London, 1977, p. 937.

[18] A.E. Hargreaves, J.R.H. Ross, J. Catal. 56 (1979) 363.

[19] S. Hatanaka, M. Yamada, O. Sadakane, Ind. Eng. Chem. Res. 37. (1998) 1748.



-
- [20] S. Hatanaka, M. Yamada, O. Sadakane, *Am. Chem. Soc. Prepr. Div. Pet. Chem.* 42 (3) (1997) 558.
- [21] S. Hatanaka, M. Yamada, O. Sadakane, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 5110.
- [22] B. Delmon, *Catal. Lett.* 22 (1993) 1.
- [23] B. Delmon, in: H.F. Barry, P.C.H. Mitchell (Eds.), in: *Proceedings of the Third International Conference on Climax Molybdenum*, Ann Arbor, MI, 1979, p. 73.
- [24] R.R. Chianelli, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 26 (1984) 361.
- [25] S. Harris, R.R. Chianelli, *J. Catal.* 98 (1986) 17.
- [26] Lauritsen J. V, Helveg S., Laegsgaard E., Stensgaard I., Clausen B. S., Topsoe H., Besenbacher F. *J. Catal.* 197(2001) 1.
- [27] Alejandro Montesinos Castellanos. Síntesis, caracterización y evaluación catalítica del sistema MoP-Al₂O₃. Tesis doctorado. UAM. México. 2007.
- [28] Miissbauer, Van De Kraan, M.W.J. Crajk, E. Gerkema and W.L.T.M. Ramselaar. So-Called "CoMoS" Phase Observed in Carbon-Supported Cobalt Sulfide Catalyst
- [29] T. Klimova, D.S. Casados, J. Ramirez, *Catal. Today* 43 (1998), 135.
- [30] E. Hillerova, Z. Vit, M. Zdrzil, *Appl. Catal.* 118 (1994) 111
- [31] L. Pettersson, I. Andersson, L.O. Ohman, *Acta Chem. Scand. A* 39 (1985) 53.
- [32] L. Pettersson, I. Andersson, L.O. Ohman, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 4726.
- [33] A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J.L. Dubois, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1061 (1997) 81.
- [34] A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J.L. Dubois, *Catal. Today* 45 (1998) 277.
-



-
- [35] J.A.R. van Veen, P.A.J.M. Hendriks, E.J.G.M. Romers, R.R. Andrea, J. Phys. Chem. 94 (1990) 5282.
- [36] W.C. Cheng, N.P. Luthra, J. Catal. 109 (1988) 163.
- [37] R. Cattaneo, T. Shido, R. Prins, J. Catal. 185 (1999) 199.
- [38] José Escobar, María C. Barrera, José A. Toledo, María A. Cortés-Jácome, Carlos Ángeles-Chávez, Sara Nuñez, Víctor Santes, Elizabeth Gómez, Leonardo Díaz, Eduardo Romero, José G. Pacheco. Effect of ethyleneglycol addition on the properties of P-doped NiMo/Al₂O₃ HDS catalysts: Part I. Materials preparation and characterization. Catalysis. (2009)
- [39] H. Kraus, R. Prins, J. Catal. 164 (1996) 251.
- [40] J.A.R. van Veen, P.C. de Jong-Versloot, G.M.M. van Kessel, F.J. Fels, Thermo Chim. Acta 52 (1989) 359.
- [41] Daniele Nicosia, Roel Prins. The effect of glycol on phosphate-doped CoMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts. Journal of catalysis. , Journal of Catalysis, 229, (2005) 424-438
- [42] Laurrabaquio Rosas Geovani Ulises. Desempeño catalítico de NiMo TEG/Al₂O₃ en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT. Tesis para obtener título de Ingeniero Químico. UNAM. México, 2010.
- [43] P. Mazoyer-Galliou, C. Geantet, F. Diehl, C. Pichon, T.S. Nguyen, M. Lacroix. "In Situ EXAFS Study of the Sulfidation of an Hydrotreating Catalyst Doped with a Non Chelating Organic Additive", Oil and Gas Sci, Technol. -Rev IFP 60 (2005) 79
- [44] C. Martin, C. Lamonier. M. Fournier. O. Mentré, V. HarléT D. Guillaume. E. Payen, Chem. Maler. 17 (2005) 4438.
- [45] C. Lamonier, C. Martin, J. Mazurelle, V. Harle', D. Guillaume, E. Payen," Molybdocobaltate cobalt salís: New starting materials for hydrotreating catalysts Applied Catalysis, 70T (2007), 548.
-



-
- [46] R. Iwamoto, N. Kagami, A. Iino, J. Jpn. Petrol. Inst. 48 (2005) 237–242.
- [47] J.T. Miller, W.J. Reagan, J.A. Kaduk, C.L. Marshall, A.J. Kropf, J. Catal. 193 (2000) 123.
- [48] S. Hatanaka, M. Yamada, O. Sadakane, Ind. Eng. Chem. Res. 36 (1997) 1519.
- [49] Vazquez Garcia Geovanni. Hidrodesulfuración selectiva de la gasolina FCC con Catalizadores CoMo sobre Al_2O_3 modificada con MgO. Tesis para obtener título de Ingeniero Químico. UNAM. México. 2011
- [50] Laurrabaquio Rosas Geovani Ulises. Hidrodesulfuración de fracciones de petróleo: Interacción de aditivos en la preparación de catalizadores NiMo. Tesis para obtener el grado de maestro en ingeniería química - catálisis e ingeniería de reacciones. UNAM. Mexico. 2012.
- [51] Harkins, W.D. & Jura. An adsorption method for the determination of the area of a solid without the assumption of a molecular area and the area occupied by nitrogen molecules on the surface of solids, Vol. 11, pp. 431 (1943)
- [52] Robert S. Weber. "Effect of local structure on the UV-Visible absorption edges of Molybdenum oxide cluster and supported molybdenum oxides". Journal of Catalysis 141, 470-474 (1995).
- [53] Valenzuela Reyes Adriana. Hidrodesulfuración selectiva de una mezcla modelo de gasolina de nafta FCC utilizando catalizadores Co-Mo promovidos con fosforo sobre $\gamma-Al_2O_3$ modificada con K_2O . Tesis para obtener el título de Ingeniera Química. UNAM. México. 2012.
- [54] Laboratorio de Ingeniería Química IV. Análisis de la reacción por cromatografía de gases. Facultad de Química.
- [55] Cristina de Santiago. La fisisorción de nitrógeno. Fundamentos físicos, normativa, descripción del equipo y procedimiento experimenta. Laboratorio de Geotecnia del CEDEX. 2003.
-



[56] Katsumi Kaneko. Determination of pore size and pore size distribution. 1. Adsorbents and catalysts. *Journal of Membrane Science*. 96 (1994).