



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

**ELIMINACIÓN DE AZUFRE DEL TIOFENO EN EL
PROCESO DE FCC, MEDIANTE EL USO DE ADITIVOS
OBTENIDOS A PARTIR DE ESPINELAS E
HIDROTALCITAS Zn-Mg-Al**

T E S I S
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRA EN INGENIERÍA
ING. QUÍMICA - CATÁLISIS E INGENIERÍA
DE REACCIONES

P R E S E N T A :

I.Q. ANA ALEJANDRA VARGAS TAH

Tutor: Dr. Rogelio Cuevas



MÉXICO, D. F.

2006



Universidad Nacional
Autónoma de México



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: Dr. Martín Guillermo Hernández Luna

Secretario: Dr. Luis Cedeño Caero

Vocal: Dr. José Saniger Blesa

1^{er} Suplente: Dr. Gustavo Fuentes Zurita

2^{do} Suplente: Dr. Héctor Rubén Nares Ochoa

Sitio donde se desarrolló el tema:

UNICAT, Unidad de Investigación en Catálisis
Departamento de Ingeniería Química
Facultad de Química, UNAM.
Laboratorio 225 Conjunto "E".

TUTOR DE TESIS:

Dr. Rogelio Cuevas García

Firma

SUSTENTANTE:

I. Q. Ana Alejandra Vargas Tah

Firma

*Vivir no es sólo existir, sino existir y crear,
saber gozar y sufrir, y no dormir sin soñar.
Descansar, es empezar a morir.*

Gregorio Marañón

*Quien desea ejercitar el Buen Combate de la vida
tiene que mirar al mundo como si fuese una aventura
y su meta como un tesoro que está esperando ser descubierto.*

Paulo Coelho

DEDICADA

A Dios

Por darme todo lo que tengo.

*Cuando tengas miedo y no tengas coraje para dejar atrás el pasado
y caminar en una nueva dirección...
Dios te estará esperando para tomar tu mano e iluminar tu camino.*

A mis padres Azarmabet y Juan.

Por su infinito amor, bondad y paciencia. Benditos sean por regalarme el don más valioso que tengo, la vida.

*A veces el hombre más pobre deja a sus hijos la herencia más rica
Ruth E. Renkel*

A mi sobrina Angélica

Desde que llegaste has sido el sol que me ilumina y alegra cada día.

*Un nacimiento representa el principio de todo
- es el milagro del presente y la esperanza del futuro.*

A Javier

Por todo tu cariño, pero sobre todo por regalarme uno de los tesoros más hermosos y valiosos que tengo, tú amistad y apoyo incondicional.

*La amistad es un alma que habita en dos cuerpos;
un corazón que habita en dos almas.
Aristóteles.*

A la UNAM

Por haberme permitido formarme profesionalmente.

*Cada día sabemos más y entendemos menos.
Albert Einstein*

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Rogelio Cuevas García, por su tutoría, apoyo y guía para realizar el presente trabajo de investigación, formamos un buen equipo de trabajo. Gracias por la amistad, y por creer y confiar en mí.

A la Q.I. Cecilia Salcedo por la realización de la técnica de Difracción de Rayos X.

A la Q. Elvia del Socorro Reynoso por la realización del Análisis Térmico.

Al Dr. Horacio Rodríguez G. por su apoyo en la Espectrometría de Masas.

A la Dra. Aída Gutiérrez Alejandre por las sugerencias realizadas durante la realización y análisis de la técnica de espectroscopía IR.

Al M. en C. Q. Roberto Contreras Bárbara por su apoyo y sugerencias en el análisis de los cromatogramas de Espectrometría de Masas, y su ayuda en la búsqueda de información.

A los miembros del jurado, Dr. Martín Hernández Luna, Dr. Luis Cedeño Caero, Dr. José Saniger Blesa, Dr. Gustavo Fuentes Zurita y Dr. H. Rubén Nares Ochoa, por las sugerencias y comentarios realizados para mejorar el contenido del presente trabajo.

Al proyecto FIES 98-23-III. Estudio de materiales para la reducción de azufre en gasolinas de FCC, por el apoyo financiero otorgado para la realización de este trabajo.

Al CONACYT por la beca otorgada para la realización de mis estudios de maestría.

Al Dr. Jorge Ramírez, por su amistad y apoyo, pero sobre todo por la confianza que depositó en mí para ser, durante algún tiempo, miembro de su equipo de trabajo. Gracias.

A mis hermanas Gaby e Isa, por contar siempre con ustedes.

A mi abuelita Juanita por compartir conmigo sus anécdotas, experiencia y sabiduría.

A mis amigos:

Marcela, Alan, Acenet, Roberto y Elizabeth, por darme el apoyo que necesitaba en su momento, y por convencerme de no abandonar este sueño.

Argelia, César, Luis Carlos, Rodolfo, Aída, Perla, Horacio, Santos, Mario y Pablo, por su invaluable amistad y apoyo.

A todos ustedes, gracias por compartir conmigo los mejores y peores momentos desde el día en que nos conocimos.

A la familia García López por su cariño y apoyo en todo momento.

A las familias García Islas y García Tolentino, por su amistad, apoyo y comprensión.

A todos mis compañeros de la UNICAT, presentes y no presentes, por haberme hecho pasar momentos agradables durante mi estancia en el laboratorio.

A los señores Ricardo y Guillermo C. por contar con su apoyo en los servicios que requería para el trabajo de laboratorio.

Finalmente a todos los que hicieron posible que yo cumpliera este sueño.

*En el corazón de todos los inviernos vive una primavera palpitante,
y detrás de cada noche, viene una aurora sonriente.*

Khalil Gibran

Lo que sabemos es una gota de agua;

lo que ignoramos es el océano.

Isaac Newton

INDICE

Resumen	1
INTRODUCCIÓN	4
Fuentes generadoras de SO _x .	5
Distribución del azufre en los productos del proceso de Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC).	6
El proceso de Craqueo Catalítico Fluidizado.	7
Situación en México.	9
Referencias.	11
CAPITULO 1. ANTECEDENTES.	12
1.1 Aditivos para la reducción de azufre en la gasolina proveniente del proceso de FCC.	12
1.2 Características principales de los aditivos para la reducción de azufre en la gasolina de FCC.	16
1.3 Hidrotalcitas.	18
1.4 Espinelas.	19
1.5 Molécula modelo.	20
1.6Objetivos.	21
1.7 Referencias.	21
CAPITULO 2. SÍNTESIS DE ESPINELAS E HIDROTALCITAS.	22
2.1 Desarrollo experimental.	22
2.1.1 Síntesis de los aditivos.	22

2.1.1.1 Síntesis de las hidrotalcitas.	22
2.1.1.2 Síntesis de las espinelas.	26
2.1.1.2.1 Síntesis del precursor.	26
2.1.1.2.2 Preparación de las espinelas.	28
2.1.2 Identificación de los materiales.	28
2.1.2.1 Difracción de rayos x.	28
2.2 Resultados.	29
2.2.1 Identificación de los materiales sintetizados.	29
2.2.1.1 Hidrotalcitas.	29
2.2.1.2 Espinelas.	32
2.3 Resumen.	34
2.4 Referencias.	35

**CAPITULO 3. CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN CATALÍTICA DE LOS
ADITIVOS**

36

3.1 Desarrollo experimental.	37
3.1.1 Calcinación de las hidrotalcitas.	37
3.1.2 Caracterización de los aditivos.	38
3.1.2.1 Propiedades texturales. Área específica y distribución del volumen de poros.	38
3.1.3 Evaluación catalítica.	39
3.1.3.1 Reacción de desulfuración con los aditivos preparados.	40
3.1.3.2 Descripción del equipo de reacción.	41
3.1.3.3 Determinación del contenido de carbono. Análisis termogravimétrico.	42
3.1.3.4. Identificación de los productos de reacción.	43
3.1.4. Espectroscopia del Infrarrojo (IR).	44
3.1.4.1. Preparación de las pastillas.	45
3.1.4.2. Tratamiento térmico.	45
3.1.4.3. Introducción de la molécula sonda (CO ₂).	46
3.2 Resultados y su discusión.	47

3.2.1 Caracterización de los aditivos.	47
3.2.1.1. DRX. Productos de la calcinación de las hidrotalcitas.	47
3.2.1.2 Área específica y distribución del volumen de poro.	50
3.2.1.2.1 Aditivos de la serie ES(Zn:X). Espinelas.	50
3.2.1.2.2 Aditivos de la serie OHT(Zn:X). Productos de la calcinación de las hidrotalcitas.	51
3.2.2. Evaluación catalítica.	53
3.2.2.1. Conversión del tiofeno en presencia de los aditivos.	53
3.2.2.2. Desactivación de los aditivos.	55
3.2.2.2.1. Determinación de carbono en los aditivos gastados.	57
3.2.2.2.2. DRX de los aditivos gastados.	63
3.2.2.2.3. Reacción de desulfuración ó reacción de formación de sulfuros.	65
3.2.2.3. Reactivación del aditivo más activo.	67
3.2.2.4. Conversión del tiofeno en presencia de una mezcla del catalizador de equilibrio con el mejor aditivo.	69
3.2.2.5. Identificación de los productos de reacción por espectrometría de masas (EM).	71
3.2.3. Identificación del sitio ácido por Espectroscopía IR.	76
3.2.3.1. Adsorción del CO ₂ sobre los aditivos de la serie ES(Zn:X).	77
3.2.3.2. Adsorción del CO ₂ sobre los aditivos de la serie OHT(Zn:X).	82
3.2.4. Discusión de resultados.	87
3.4 Referencias.	95

CONCLUSIONES 97**Apéndice A. Cromatogramas y reportes de identificación de compuestos****99**

RESUMEN

En la literatura se ha propuesto que materiales con propiedades ácidas de Lewis pueden ser usados como aditivos para la reducción del azufre en la gasolina de FCC. Estos materiales pueden interactuar con especies básicas de Lewis tales como el tiofeno, los alquil-tiofenos y los mercaptanos. Diversos estudios han sugerido que la presencia de los sitios ácidos de Lewis asociados al zinc en los aditivos empleados para la eliminación de azufre, incrementan la eliminación del azufre en la gasolina. Sin embargo, se carece de información que conduzca a una mejor comprensión sobre la forma en que actúan dichos materiales.

En el presente trabajo se sintetizaron espinelas e hidrotalcitas en cuyas estructuras cristalinas se trató de introducir zinc, a fin de obtener materiales ternarios Mg-Zn-Al. Fueron sintetizados 5 aditivos para la serie ES(Zn:X) basada en espinelas, cada uno con contenido diferente de zinc; de la misma forma fue sintetizada la serie de hidrotalcitas HT(Zn:X), que se utilizaron como precursores para los aditivos de la serie OHT(Zn:X). Uno de los principales factores que controló la síntesis de los materiales fue el pH, el cual varió dependiendo del contenido de zinc que presentaba el material a sintetizar.

La variación del contenido de zinc en las dos series de aditivos se realizó a fin de observar el efecto que tiene el zinc en la reacción de desulfuración del tiofeno bajo condiciones simuladas del reactor de la unidad de Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC por sus siglas en inglés). Las series de aditivos ES(Zn:X) y OHT(Zn:X) fueron evaluadas catalíticamente en la reacción antes mencionadas. La serie OHT(Zn:X), que tenía como precursor a las hidrotalcitas, dio los mejores resultados respecto a la serie ES(Zn:X), en especial sobresale el aditivo OHT(Zn:6), que en combinación

con el catalizador de equilibrio aumentó la capacidad desulfuradora en el proceso (catalizador de equilibrio + 10 % aditivo) hasta un 93%.

El análisis de las dos series de aditivos por espectroscopia de infrarrojo, utilizando CO_2 como molécula sonda, condujo a la identificación de dos sitios ácidos de Lewis asociados al aluminio que se encuentra en su forma oxidada dentro de los aditivos; la primera banda se localizó entre 2341 y 2345 cm^{-1} y fue asociada al aluminio en coordinación tetraédrica, y la segunda banda se localizó entre 2353 y 2360 cm^{-1} , asociada al aluminio en coordinación octaédrica. Los resultados indican que los sitios CUS sobre el aluminio son más fuertes que los posibles sitios sobre el Zn. Estos resultados, también, sugieren que el zinc ocasiona un aumento en la fuerza ácida de los sitios CUS del aluminio, lo que trae como consecuencia la participación activa de estos sitios en la reacción de desulfuración del tiofeno.

En el proceso real, el tiempo de contacto entre el catalizador de craqueo y la corriente de alimentación dura entre 5 y 10 segundos, tiempo en el cual ocurren las reacciones de craqueo. Los aditivos propuestos también tendrán este tiempo de contacto, no obstante se dejaron reaccionar 19 horas continuas con el fin investigar sobre la reacción; ambas series de aditivos se desactivaron durante la reacción. El análisis termogravimétrico determinó que la serie de aditivos ES(Zn:X) se desactivó por la presencia de coque depositado en su superficie; sin embargo, no ocurrió de la misma forma con los aditivos de la serie OHT(Zn:X). La Difracción de Rayos X determinó que la desactivación de esta última serie de aditivos se debió a la presencia de ZnS, se descartó la posibilidad de que la reacción que ocurría con esta serie de aditivos fuera una reacción de formación de sulfuros, pues la relación de moles de tiofeno convertidas a la 19 horas de reacción por mol de zinc fue superior a la estequiométrica. En esta serie de aditivos se encuentra el aditivo más activo, el cual fue sometido a dos ciclos de reacción-oxidación a fin de observar si era posible recuperar su actividad, los resultados muestran que el aditivo OHT(Zn:6) recuperó su actividad entre 69 y 91 %.

El análisis por espectrometría de masas de los productos de reacción de las reacciones catalizadas por el aditivo OHT(Zn:6), el catalizador de equilibrio y la mezcla de ambos muestra que al parecer las principales reacciones que se efectúan son de desintegración y de transferencia de hidrógeno.

INTRODUCCIÓN

El SO_2 es uno de los contaminantes atmosféricos más dañinos, actualmente se emite una gran cantidad de dicho contaminante a nivel de suelo, particularmente en las zonas continentales del hemisferio norte, debido a que estas zonas son las más industrializadas.

El SO_2 puede oxidarse en la atmósfera a SO_3 por varias vías; el cual al disolverse en el agua presente en la atmósfera forma ácido sulfúrico (H_2SO_4); este ácido es el responsable en gran medida del fenómeno de la lluvia ácida. En la actualidad en Estados Unidos el pH de la lluvia se encuentra entre 3.9 y 4.5 [1], a pesar de que estos valores son bastante ácidos, el contacto entre la piel humana y el agua de lluvia no ocasiona quemaduras. Sin embargo, se han generado otro tipo de consecuencias como la acidificación de los lagos y la destrucción de la vegetación en nuestros bosques y selvas, limitando con ello la capacidad de crecimiento de algunas plantas y animales. Lo anterior trae como consecuencia una disminución en los recursos económicos obtenidos de estos lugares. Aunado a los daños ocasionados por la lluvia ácida, la presencia del SO_2 en el aire que se respira en las partes más contaminadas de las ciudades, origina un mayor índice de enfermedades respiratorias y menor expectativa de vida en las personas que viven en estas zonas.

Debido a las consecuencias que trae consigo la emisión de SO_x ($\text{SO}_2 + \text{SO}_3$), como lo son el deterioro en la salud humana y la lluvia ácida, se hace necesario disminuir la concentración de este contaminante de la atmósfera.

FUENTES GENERADORAS DE SO_x.

Existen diversas fuentes generadoras de SO_x, las cuales se han clasificado en naturales, fijas y móviles. Las fuentes naturales están constituidas principalmente por gases provenientes de la descomposición de materia orgánica por bacterias, incendios forestales y gases volcánicos (todos ellos procesos aleatorios), por lo que su control es muy difícil. Sin embargo, la cantidad de su emisión es mínima, en comparación con las cantidades emitidas en los ambientes urbanos e industrializados.

Las fuentes fijas son las que emiten la mayor cantidad de SO_x a la atmósfera. Entre ellas se encuentran las unidades de generación de potencia las cuales generan entre el 60 y 65 % de las emisiones globales de SO_x, y las refinerías, en especial las unidades de Craqueo Catalítico Fluidizado (FCC por sus siglas en inglés), que liberan del 5 al 10% de las emisiones totales [2]. Sin embargo, actualmente se están tomando las medidas necesarias para disminuir este tipo de contaminantes. En la ciudad de México, las unidades de generación de potencia han modificado sus procesos sustituyendo el uso del gasoil por gas natural, y en las unidades de FCC se están mejorando día con día los aditivos que se emplean para reducir la cantidad de SO_x emitidos a la atmósfera.

Finalmente, las fuentes móviles están constituidas principalmente por los automotores que al quemar la gasolina o el diesel en sus motores generan una gran cantidad de SO_x; esto causado por el alto contenido de azufre en los combustibles. En el año 2002, en México el consumo anual de gasolina fue de 186,515 barriles [3], la cual contiene aproximadamente 500 ppm de azufre [4]. Con la entrada en vigor de nuevas regulaciones ambientales, se espera que en los próximos años, el azufre en el diesel y la gasolina se reduzca hasta 10 y 50 ppm respectivamente [4,5]. En el presente trabajo nos centraremos en estos combustibles, en especial la gasolina.

La gasolina que proviene del proceso de FCC, contribuye con un tercio de la producción total de gasolina, sin embargo, la gasolina de FCC aporta el 90 % del azufre contenido en el pool de gasolina [6,7], el azufre restante lo aportan las gasolinas provenientes de otros procesos.

DISTRIBUCIÓN DEL AZUFRE EN LOS PRODUCTOS DEL PROCESO DE CRAQUEO CATALÍTICO FLUIDIZADO (FCC).

El petróleo contiene diferentes tipos de compuestos de azufre, entre ellos disulfuros, mercaptanos, tiofenos, alquiltiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos, y alquildibenzotiofenos. La concentración y el tipo de azufre en cada una de las fracciones destiladas del petróleo dependerá del tipo de crudo a procesar, ya sea ligero, medio ó pesado. Debido a ello en las refinerías todos los intermediarios o productos terminados contienen cierta cantidad de azufre.

En el caso del proceso de FCC, únicamente el 5% del azufre alimentado se elimina por el regenerador de la unidad en forma de SO_x, aproximadamente la mitad se elimina en las fracciones de aceites ligeros (Light Cycle Oil) y fondos, alrededor del 40% en los gases ligeros en forma de ácido sulfhídrico, y solamente el 5% en la gasolina [8], ver figura 1. Esta distribución nos indica la cantidad de azufre con que cuenta la gasolina de FCC, sobre todo si consideramos que en México la alimentación que entra a las unidades de FCC contiene entre 1.8 y 2.2 % en peso de azufre.

Como ya se mencionó, una cantidad considerable de la gasolina producida se obtiene del proceso de FCC, y la gasolina proveniente de este proceso contiene una gran cantidad de azufre. Actualmente algunos estudios se están enfocando en reducir el contenido de azufre en la gasolina, como es el caso del presente trabajo. Dada la gran contribución de la gasolina de FCC al contenido de azufre total, una reducción importante podría alcanzarse disminuyendo el contenido de azufre

proveniente de esta gasolina; por ello a continuación se describirá brevemente en que consiste dicho proceso para conocer cómo podemos reducir este contaminante de la gasolina.

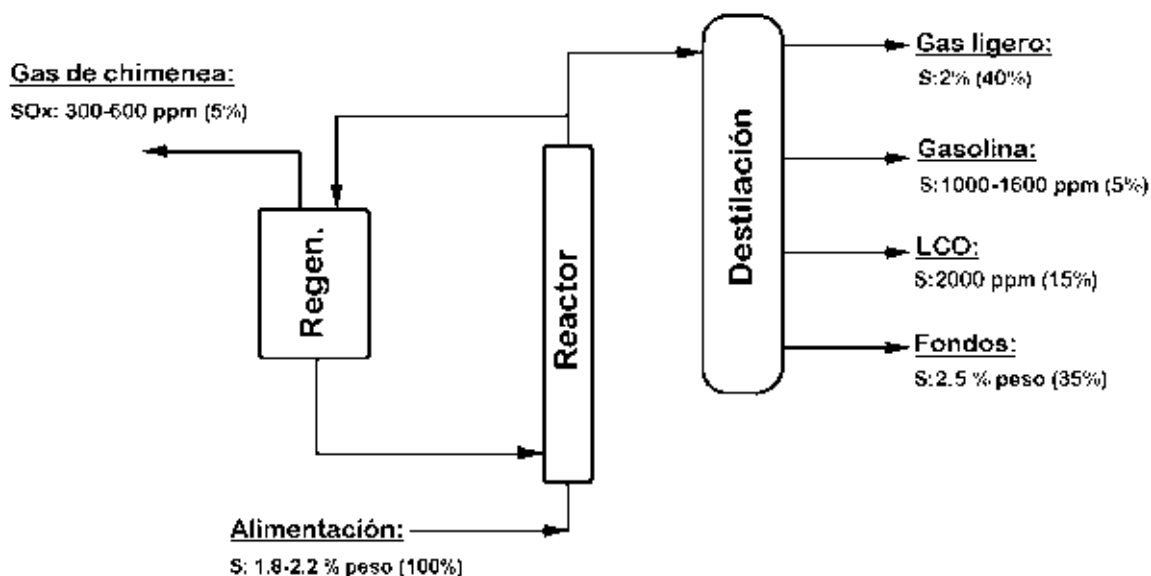


Figura 1. Cantidad de azufre presente en los productos del proceso FCC.

EL PROCESO DE CRAQUEO CATALÍTICO FLUIDIZADO.

En el proceso de FCC (figura 2), los gasóleos de cargas a FCC, se precalientan en hornos ó intercambiadores de calor entre 310 y 450 °C; estos se mezclan con el catalizador caliente que proviene del regenerador en la base del reactor de elevación, al mismo tiempo se inyecta vapor para facilitar la dispersión de la alimentación. Mientras la mezcla gasóleo-catalizador se eleva en el reactor a temperaturas que varían entre 510 y 527 °C, se llevan a cabo las reacciones de craqueo del gasóleo [9]. El tiempo de residencia en el reactor es de 2 a 10 segundos. Los productos de reacción entran al ciclón en donde se separan los componentes gaseosos (productos del craqueo y el gasóleo sin reaccionar) del catalizador desactivado por el depósito de coque. Los productos son enviados del

ciclón a una columna fraccionadora, en donde la gasolina y otras fracciones son separadas por destilación en los intervalos de ebullición deseados. El catalizador desactivado es puesto en contacto con vapor en el despojador en donde los hidrocarburos son eliminados del catalizador. Después el catalizador gastado entra al regenerador, donde el coque es oxidado a CO_2 , CO y vapor de agua por una corriente de aire caliente inyectado a través de toberas por el fondo del regenerador. La temperatura en el regenerador puede variar de 650 a 790 °C. Los gases resultantes de la combustión del coque son eliminados, mientras que el catalizador regenerado es retornado al reactor para participar en un nuevo ciclo de reacción. Periódicamente es adicionado catalizador fresco a la unidad de FCC, para compensar las pérdidas de catalizador y la gradual desactivación de éste.

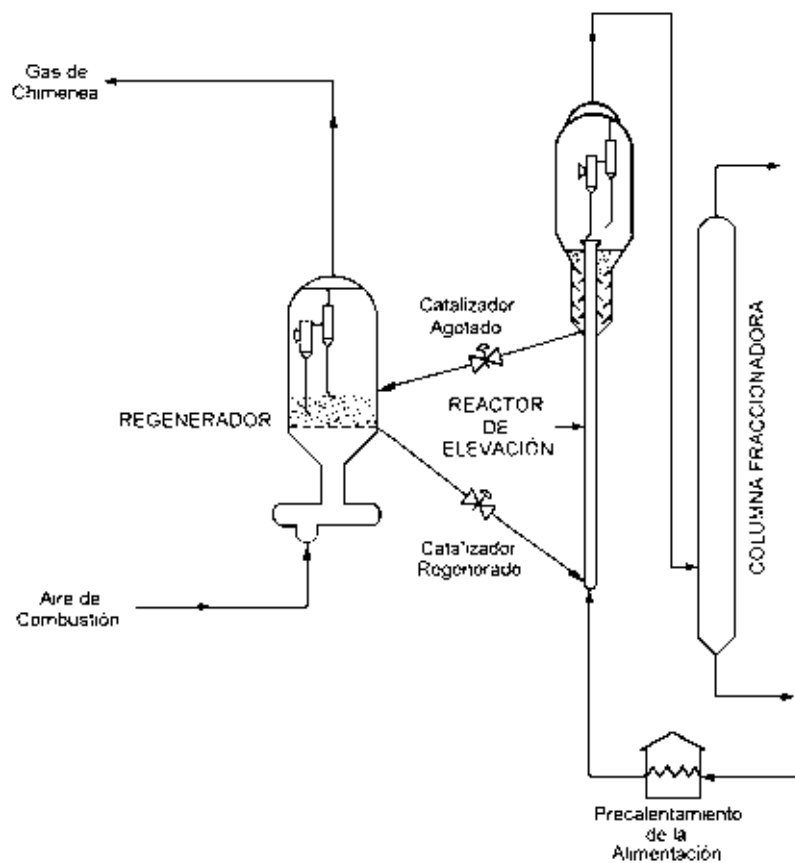


Figura 2. Proceso de craqueo catalítico fluidizado.

SITUACIÓN EN MÉXICO.

El 43 % de las reservas de petróleo con que cuenta actualmente México están constituidas principalmente por Crudo Maya [10]. Este se caracteriza por su alta viscosidad y contenido de azufre, metales y asfaltenos, así como su bajo rendimiento de fracciones ligeras en la destilación. Se considera que éste tipo de crudo contiene 3.71% en peso de azufre, la cual es un cifra bastante elevada. A pesar de ello, la tendencia actual en México es aumentar la producción de gasolina a partir del Crudo Maya y que ésta tenga la calidad necesaria para competir a nivel internacional.

Actualmente las gasolinas comerciales se reformulan tomando diversas corrientes provenientes de la industria de la refinación como destilado, craqueo térmico y catalítico (FCC), reformación catalítica, alquilación e isomerización. De la desintegración catalítica ó FCC es de donde se obtiene casi la tercera parte de la gasolina que se consume en el país, y es también de donde proviene la mayor cantidad del azufre en la gasolina (casi el 90%).

La gasolina está compuesta por una mezcla de hidrocarburos parafínicos, isoparafínicos, olefínicos, nafténicos y aromáticos, que están constituidos principalmente por moléculas con cadenas de cinco a nueve átomos de carbono. En México, PEMEX Comercializa sólo dos tipos de gasolinas automotrices, Pemex Magna y Pemex Premium.

La gasolina que produce PEMEX en la actualidad contiene aproximadamente 500 ppm de azufre, sin embargo espera que a partir del 2006 este combustible sólo contenga 50 ó 30 ppm, de tal forma que esté prácticamente libre de éste contaminante. Esto aseguraría el funcionamiento eficiente tanto del convertidor catalítico como del sensor de la computadora del sistema de combustión de los automóviles, logrando con ello una alta eficiencia del convertidor y una baja

emisión de contaminantes. Adicionalmente le daría a México la posibilidad de contar con la tecnología automotriz de vanguardia cuyos motores requieren de gasolinas libres de azufre.

Actualmente en el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) se están estudiando tecnologías pre y post desintegración catalítica (FCC), con el fin de eliminar el azufre en las gasolinas. En las tecnologías pre-FCC se analizan el hidrotratamiento de gasóleos, tecnología que afecta positivamente en la conducta de la unidad FCC, aumentando el rendimiento de la gasolina, reduciendo los consumos de catalizador y optimizando en forma general el proceso de desintegración catalítica. Y en la parte de los post-FCC, se estudia la hidrosulfuración selectiva de la gasolina FCC, mediante sistemas catalíticos convencionales, sistemas catalíticos adsorptivos en lechos en movimiento y destilación reactiva. Estas tecnologías son atractivas desde el punto de vista de los productos, pues proporcionan mayores rendimientos, y el contenido de azufre en los productos se reduce; sin embargo, estas tecnologías implican elevados costos de capital y de operación. Adicionalmente la hidrosulfuración de la gasolina conduce a una pérdida considerable en el número de octano.

Existe una tercera opción para reducir el contenido de azufre en la gasolina, la cual involucra el craqueo de los compuestos de azufre desde el mismo reactor de la unidad FCC, empleando para ello un aditivo. Este método se basa en considerar que si los compuestos de azufre pueden ser craqueados a ácido sulfhídrico (H_2S) en el riser de la unidad FCC, entonces el contenido de azufre en los productos se reduce sin elevados costos de capital y sin la necesidad de otro proceso adicional.

Sabemos que en este momento la economía mexicana no es muy buena, por lo tanto es muy difícil que se puedan adquirir nuevas plantas de hidrotratamiento, para reducir el contenido de azufre de la gasolina proveniente del proceso de FCC. Además hay otro aspecto muy importante que hay que tomar en consideración y

es que el contenido de azufre en los cortes de petróleo a procesar va a ser cada vez mayor, por lo que es indispensable emplear alguna tecnología que nos permita disminuir este contaminante de la gasolina. Se piensa que la tecnología más viable para cumplir con este propósito es el uso de un aditivo para la reducción de azufre, por ello, el presente trabajo se enfocará en esta opción.

REFERENCIAS.

1. Colin Baird, Química Ambiental, 2ª edic., Edit. Reverté S.A., Barcelona España, 2001.
2. A. Corma, A.E. Palomares, F. Rey, Appl. Catal. B: Environmental, 4 (1994) 29.
3. <http://www.energia.gob.mx>
4. Comunicado No. 001/02, SRE, Los Ángeles California, EUA, 09 de enero del 2002.
5. A, Corma, C. Martínez, G. Ketley, G. Blair, Appl. Catal. A: General, 208 (2001) 135.
6. G.H. Unzelman, Fuel Reformul, 2 (1992) 28.
7. NPRA Gasolina Survey Section A, Revised Sulfur Data, National Petroleum Refiners Association, Washington, DC, 1991.
8. W.C. Cheng, G. Kim, A.W. Peters, X. Zaho, K. Rajagolpala, Catal. Rev. Sci. Eng., 40 (1998) 39.
9. J. Scherzer, Octane-Enhancing Zeolitic FCC Catalysts, Scientific and Technical Aspects, Edit. Marcel Dekker Inc., New York USA, 1990, p 13.
10. http://www.imp.mx/investigación/maya_descripción.html

CAPITULO 1

ANTECEDENTES

1.1 ADITIVOS PARA LA REDUCCIÓN DE AZUFRE EN LA GASOLINA PROVENIENTE DEL PROCESO DE FCC.

Para abordar el tema de la reducción de azufre en la gasolina dentro del reactor de la unidad FCC, mediante el uso de un aditivo, hay que mencionar que esta tecnología ha sido poco estudiada ya que es una alternativa que ha surgido en los últimos años. A continuación se presentará la información con que se cuenta actualmente.

Algunos de los trabajos más importantes, en cuanto al desarrollo de aditivos para la reducción de azufre en la gasolina de FCC, fueron los publicados por Wormsbecher et al. [1,2]. El enfoque dado por estos investigadores hacia el desarrollo de sus aditivos para la reducción de azufre en la gasolina incluyó la desulfuración directa de tiofenos y tiofenoles de la gasolina producida, y la adsorción de los precursores de azufre de la gasolina; pues dichas alternativas no transfieren el azufre a otros productos líquidos. Adicionalmente era deseable que sus aditivos convirtieran los compuestos de azufre a hidrocarburos y H₂S, más que a coque [3].

Wormsbecher y colaboradores descubrieron que ácidos de Lewis tales como compuestos de Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, In, Sn, Hg, etc, soportados sobre alúmina pueden ser usados junto con el catalizador de craqueo, para obtener gasolina con bajo contenido de azufre. De acuerdo con los investigadores las especies de azufre

tales como tiofeno, tetrahidrotiofeno, alquiltiofenos y mercaptanos en su carácter de bases de Lewis pueden interactuar con ácidos de Lewis; por lo tanto, materiales con este tipo de sitios pueden funcionar como adsorbentes de los compuestos de azufre. Con esto en mente, dicho autor propuso soportar sobre alúmina elementos como Ni, Cu, Zn, Ag, etc., a fin de aprovechar los sitios ácidos de Lewis que generan estos metales en los aluminatos respectivos. De los aditivos propuestos, el que presentó los mejores resultados se basó principalmente en zinc soportado en alúmina, este material se encuentra patentado y se le conoce comercialmente con el nombre de GSR-1TM, producido por la compañía Grace-Davison. Este aditivo fue mezclado con un catalizador comercial al 10% en peso para ser probado en la reducción de azufre en la gasolina. Los resultados mostraron que el contenido de azufre total fue disminuyó en un 22.4% en el corte total de la gasolina; en el caso particular de la gasolina ligera (menor a C2 tiofeno), la reducción fue de un 45%. Sin embargo, las especies de azufre en el corte pesado (C3 a C4 tiofenos y tiofenoles) fueron reducidas únicamente el 7%. Dichos compuestos fueron transformados principalmente a H₂S e hidrocarburos libres de azufre. Adicionalmente no se observaron cambios significativos en la actividad, la selectividad de productos o en la selectividad a coque. En relación a este mismo aditivo, Harding et al. [4] concluyeron que, al emplear un catalizador típico de craqueo y el aditivo GSR-1TM bajo las condiciones de FCC, la principal ruta para la remoción de las especies de azufre era la hidrogenación de tiofeno a tetrahidrotiofeno (THT), seguida por el craqueo del THT a H₂S. Sus resultados también indicaron que al añadir el aditivo, la velocidad de remoción del THT aumenta, conduciendo por lo tanto a una disminución en la cantidad de azufre en la gasolina.

Poco después Wormsbecher y colaboradores desarrollaron otro aditivo, el GSR-2TM [2]; el cual al igual que el anterior no causó cambios en el rendimiento o en la selectividad. Sin embargo, fue más efectivo que el GSR-1TM en reducir el azufre de los cortes pesados de la gasolina, pues disminuyó la concentración de C3 tiofenos

y C4 tiofenos en 44.3%. El contenido total de azufre en la gasolina se redujo 28.2 %.

La composición de los aditivos mencionados es básicamente zinc sobre alúmina. Por ello, a partir de que se dieron a conocer los resultados y las patentes de los aditivos GSR-1TM y GSR-2TM, los diferentes aditivos que se han probado presentan composiciones similares.

Poco después de haberse conocido los aditivos producidos por la compañía Grace-Davison, Andersson y colaboradores [5] probaron tres series de aditivos, en las cuales variaron tanto el tipo de soporte como el metal soportado. Los aditivos fueron mezclados al 10 % en peso con un catalizador de referencia (catalizador de FCC comercial); la actividad de las mezclas (aditivo-catalizador) fue comparada con la actividad que presentó el catalizador de referencia.

De la primera serie preparada (Zn/Alúmina, Zn/titania y Zn/Hidrotalcita) se observó que el aditivo con la menor carga metálica fue el más activo (5% en peso de Zn sobre hidrotalcita). De acuerdo con los autores esto sugiere que el soporte tiene un impacto significativo sobre la naturaleza de los sitios activos formados y su capacidad para reducir el azufre.

En el caso de la segunda serie de aditivos (Mn/Alúmina, Zn/Alúmina y ZrO/Alúmina), todos tuvieron el mismo impacto negativo en el rendimiento a gasolina; sin embargo, el aditivo Mn/Alúmina no presentó el mismo incremento en la producción a coque que presentaron los otros dos aditivos*. Adicionalmente promovió selectivamente la producción de gases, explicando con ello su bajo rendimiento a gasolina.

* La formación de carbón o coque se presenta cuando la desintegración de los hidrocarburos se lleva a cabo en una atmósfera con ausencia de hidrógeno, ocurriendo así la condensación de olefinas.

Respecto a la tercera serie de aditivos (Zn/HT y Co/HT), ambos balancearon la pérdida en la producción de gasolina con un incremento en la producción de coque.

Cuatro de los aditivos preparados en dicho trabajo presentaron niveles elevados en la actividad hacia el craqueo de los compuestos de azufre, el orden de actividad fue el siguiente: Zn/Hidrotalcita > ZrO/Alúmina > Zn/Titania > Mn/Alúmina. Todos los aditivos probados dieron bajos rendimientos hacia la gasolina, en comparación con el catalizador de referencia; este efecto fue explicado con el elevado rendimiento a coque presentado por los tres aditivos más activos. El incremento de coque y el craqueo de los compuestos de azufre con sus aditivos lo explicaron a partir del fenómeno de la transferencia de hidrógeno. Este fenómeno se puede explicar de la siguiente forma: si los aditivos incrementan la actividad para la producción de coque, entonces una cantidad significativa de hidrógeno se encuentra disponible para la reacción. En este sentido, estudios realizados con anterioridad [4] han mostrado que los catalizadores con alta actividad a la transferencia de hidrógeno tienden a producir gasolinas con menos cantidad de azufre. También se menciona que posiblemente los catalizadores con una elevada actividad en la transferencia de hidrógeno promueven la saturación del anillo tiofénico, originando por lo tanto la desulfuración de los alquiltiofenos.

También en 1999 Myrstad et al. [6] propusieron un nuevo aditivo, el cual consistía en zinc soportado sobre el producto de la calcinación de la hidrotalcita. Este material fue mezclado en una relación 1:10 con un catalizador de craqueo comercial y fue probado en reacción bajo las condiciones de FCC, con dos corrientes de alimentación. La primera fue un residuo atmosférico del mar del norte que contenía aproximadamente 0.55% en peso de azufre, y la segunda un gasóleo de vacío cuyo contenido de azufre fue de 1.7% en peso. Con la primera alimentación la reducción del azufre en la nafta fue de aproximadamente el 20%. En cuanto a la reactividad de las especies de azufre, encontraron que la

reactividad decrece cuando se incrementa el grado de alquilación de las especies de tiofeno. Es decir, las especies saturadas como (mercaptanos y tetrahidrotiofeno) fueron fácilmente removidas, y las especies aromáticas (benzotiofeno) fueron menos reactivas que las saturadas. En sus resultados también observaron que las especies de azufre no alquiladas son difíciles de craquear, como es el caso del tiofeno y el benzotiofeno; mientras que los alquil-tiofenos fueron más reactivos y pueden craquearse a tiofeno y una olefina. Para observar el comportamiento del aditivo a elevados contenidos de azufre, usaron en su alimentación gasóleo de vacío, encontrando que el azufre se redujo entre un 20 y 25 %. Los autores señalan que el mecanismo por el cual se lleva a cabo la remoción de azufre es aún desconocido; sin embargo, consideran al igual que Wormsbecher et al. [1,2] que las especies de azufre se adsorben sobre el aditivo, y que posteriormente las especies saturadas son craqueadas para formar H₂S.

Además de los aditivos producidos por la compañía Grace-Davison (GSR-1TM y GSR-2TM), existen en el mercado otros dos aditivos para la reducción de azufre en la gasolina de FCC. Uno de ellos es el RESOLVE 700 fabricado por la compañía Akzo Nobel; Este aditivo posee un agente de transferencia de hidrógeno que le permite disminuir en un 20% el contenido de azufre en la gasolina. El segundo es el RESOLVE 750, el cual incrementa el grado de selectividad en la adsorción de los compuestos azufrados.

1.2. CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES DE LOS ADITIVOS PARA LA REDUCCIÓN DE AZUFRE EN LA GASOLINA DE FCC.

De acuerdo con Wormsbecher [1,2], un aditivo para la reducción de azufre debe tener *sitios ácidos de Lewis*, para que se adsorban los compuestos azufrados y se pueda realizar la eliminación del azufre. Adicionalmente, el material también debe manifestar actividad en las reacciones de transferencia de hidrógeno, puesto que se relaciona a los materiales con esta actividad y a la producción de gasolinas con

bajo contenido de azufre [3,4]. La actividad a la transferencia de hidrógeno es proporcionada por un *agente de transferencia de hidrógeno*. Como se vio en el apartado anterior, los mejores aditivos (en cuanto a la actividad) para la reducción del azufre en la gasolina, son materiales que contienen zinc; se considera que compuestos de éste metal generan vacantes que incrementan la acidez de Lewis en los aditivos.

Por otra parte, entre los soportes ya estudiados que generan un aditivo con mayor actividad se encuentran la alúmina y la hidrotalcita [1,2,5-7]. Ambos materiales tienen en común la presencia del aluminio. Resulta interesante, desde el punto de vista académico, determinar el comportamiento del sistema Zn-Al, cuando se encuentran interaccionando los óxidos de ambos metales en la misma preparación (red cristalina), respecto a la simple impregnación de Zn sobre el soporte con aluminio. Desde este punto de vista, uno de los primeros retos de este trabajo consiste en la síntesis de espinelas e hidrotalcitas ternarias Zn-Mg-Al*, donde el Zn se encontrará (ó se intentará) introducir dentro de la red cristalina. Ambos materiales serán evaluados en la eliminación de azufre, empleando tiofeno como molécula modelo.

Es deseable que tanto las hidrotalcitas como las espinelas contengan dentro de su estructura cristalina al zinc, pues se espera que este le confiera a los aditivos propiedades (mayor acidez de Lewis) que les permitan disminuir el contenido de azufre en la gasolina obtenida del proceso de FCC. Para observar el efecto que tiene el zinc en la eliminación del azufre del tiofeno, se propone variar el contenido molar de zinc, en ambos materiales.

* Es importante señalar que al inicio del presente trabajo, no se contaba con información suficiente que condujera a la síntesis de hidrotalcitas ternarias, y mucho menos del sistema Zn-Mg-Al. Por lo tanto en el método de síntesis de éstos materiales, las condiciones de síntesis fueron determinadas también por la autora de la presente investigación.

1.3. HIDROTALCITAS.

La hidrotalcita es una arcilla aniónica mineral que se encuentra en la naturaleza con fórmula molecular $(Mg_6Al_2(OH)_{16})CO_3 \cdot 4 H_2O$. Puede entenderse mejor la estructura cristalina de éste compuesto si partimos de la estructura de la brucita, $Mg(OH)_2$. Esta es un compuesto constituido por cationes Mg^{2+} hexacoordinados a los grupos OH^- formando octaedros [8]. Cada octaedro se une a otro por dos de sus vértices formando así láminas infinitas. Estas láminas se acomodan unas encima de otras y se unen por enlaces tipo puentes de hidrógeno. Si en la brucita se sustituye un catión Mg^{2+} por uno Al^{3+} en forma aleatoria, se tienen como resultado láminas de hidróxidos metálicos dobles cargadas positivamente. Para neutralizar ésta carga se introducen aniones que se acomodan entre las láminas; estos aniones que generalmente son carbonatos pueden ser sustituidos por cualquier otro anión. Los espacios intersticiales que se localizan entre las capas de los hidróxidos metálicos y los aniones son ocupados por moléculas de agua tipo zeolítico, figura 1.1.

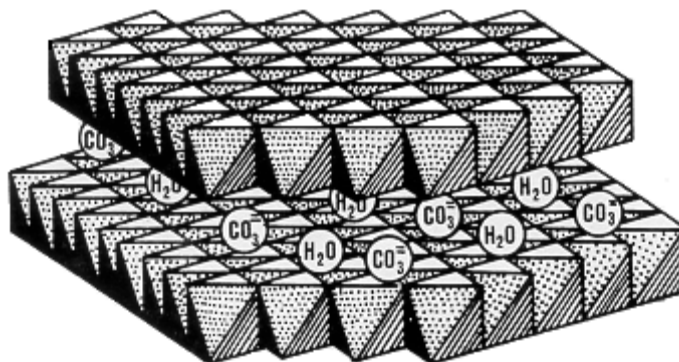


Figura 1.1. Estructura cristalina de la Hidrotalcita.

La familia de las hidrotalcitas es muy extensa, su fórmula molecular general es $[M(II)_{1-x} M(III)_x (OH)_2]^{x+} (A_{x/n})^{n-} \cdot m H_2O$. Donde $M(II)$ es el catión divalente (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , etc.), $M(III)$ es un catión trivalente (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , etc.) y A^{n-} es el anión intercambiable de valencia n^- (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^{2-} , etc.) [8].

Como se observa, pueden existir una gran variedad de combinaciones para formar éste tipo de compuestos, por lo que también es posible formar hidrotalcitas ternarias Zn-Mg-Al; ya que el zinc al ser un catión divalente, ocupará en forma aleatoria la posición del magnesio en la red cristalina de la hidrotalcita, produciéndose de esta forma una hidrotalcita ternaria Zn-Mg-Al. A las hidrotalcitas también se les conoce como LDH's por sus siglas en ingles (Layered Double Hidroxides).

1.4. ESPINELAS.

Las espinelas son compuestos inorgánicos que presentan la fórmula general AB_2O_4 , donde A y B pueden ser una amplia variedad de cationes; A puede ser un metal del Grupo II A o un metal en estado de oxidación (+2) y B es un metal del Grupo IIIA o un metal de transición en estado de oxidación (+3). La espinela propiamente dicha tiene formula molecular $MgAl_2O_4$ y da su nombre a toda la familia de estos compuestos. Los iones óxido forman una red cristalina cúbica de empaque compacto con ocho intersticios tetraédricos y cuatro octaédricos por molécula de AB_2O_4 . [9].

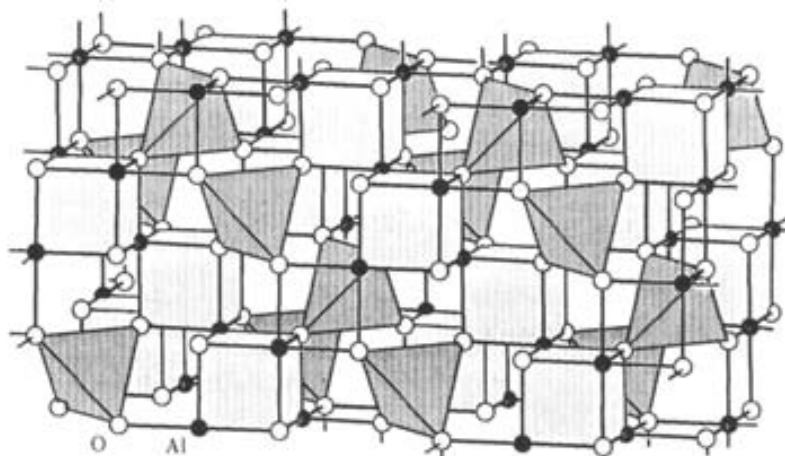


Figura 1.2. Estructura de la espinela.

En la figura 1.2 se muestra la estructura de la espinela. En los vértices de un cubo Al_4O_4 hay cuatro iones Al^{3+} y cuatro iones O^{2-} . Cada ión Al^{3+} pertenece a dos cubos, así que cada cubo está ligado a cuatro cubos más y cada ión Al^{3+} tiene coordinación octaédrica. Adicionalmente, cada ión O^{2-} pertenece a un tetraedro MgO_4 . Cada uno de esos tetraedros comparte vértices con cuatro cubos. La celda unidad cúbica contiene ocho tetraedros MgO_4 y ocho cubos Al_4O_4 [10].

1.5. MOLÉCULA MODELO.

De acuerdo con los diversos estudios que se han realizado para la eliminación del azufre en la gasolina de FCC, los compuestos de azufre más fáciles de eliminar de la corriente alimentada al proceso son los mercaptanos y el tetrahidrotiofeno, pues ellos son removidos casi en su totalidad por los diferentes aditivos probados. Por el contrario, las especies aromáticas y alquiladas como el tiofeno, los alquil-tiofenos, y el benzotiofeno son más difíciles de remover, aún en presencia del aditivo [6,11]. Por lo que al no ser eliminados en el proceso de FCC, al menos en gran medida, la gasolina obtenida tendrá una elevada concentración de dichos compuestos, ocasionando que el contenido de azufre sea elevado en la formulación final de la gasolina. Hay que recordar que la gasolina de FCC contribuye con un tercio de la gasolina total producida en las refinerías.

Dado que en este trabajo se proponen nuevos materiales como aditivos que puedan eliminar el azufre de la gasolina de FCC, se propone usar como molécula modelo al tiofeno, para ser desulfurado bajo las condiciones que prevalecen en el reactor de la unidad de FCC. Se eligió al tiofeno porque a pesar de ser una molécula pequeña es difícil de desulfurar en condiciones de FCC, y aún no se conoce completamente su mecanismo de la reacción que se presenta.

1.6. OBJETIVOS.

Los objetivos del presente trabajo son:

- Sintetizar hidrotalcitas y espinelas ternarias Zn-Mg-Al que tengan diferentes contenidos de zinc. Es deseable que el zinc se encuentre en la red cristalina de los materiales.
- Evaluar catalíticamente los materiales sintetizados como aditivos para desulfurar el tiofeno, bajo las condiciones que prevalecen en el reactor de la unidad de FCC.
- Observar el efecto que tiene el zinc contenido en los aditivos al realizarse la desulfuración del tiofeno.

1.7. REFERENCIAS.

1. R.F. Wormsbecher and G. Kim, U.S. Patent 5,376,608 (1994).
2. R.F. Wormsbecher and G. Kim, U.S. Patent 5,525,210 (1996).
3. W.C. Cheng, G. Kim, A.W. Peters, X. Zaho, K. Rajagolpalan, Catal. Rev. Sci. Eng., 40 (1998) 39.
4. R.H. Harding, R.R. Gatte, J.A. Whitecavage, and R.F. Wormsbecher, in 205th ACS National Meeting, Denver, 1993.
5. P-O.F. Andersson, M. Pirjamali, S.G. Järås, M. Boutonnet-Kizling, Catal. Today, 53 (1999) 565.
6. T. Myrstad, H. Engan, B. Seljestokken, E. Rytter, Appl. Catal. A: General 187 (1999) 207.
7. H.H. Shan, C.Y. Li, C.H. Yang, H. Zhao, B.Y. Zhao, J.F. Zhang, Catal. Today, 77 (2002) 117.
8. F. Cavani, F. Trifiró, A. Vaccari, Catalysis Today, 11 (1991) 173.
9. A.R. West, Solid state chemistry and its applications, 1st Ed., John Wiley & Sons, New York, 1997, Chap. 9, p. 333.
10. U. Müller, Inorganic structural chemistry, 2nd ed, John Wiley & Sons, Great Britain, 1993, Chap. 16, p. 207.
11. F. Hernández-Beltrán, J.C. Moreno-Mayorga, R. Quintana-Solórzano, J. Sánchez Valente, F. Pedraza-Archila, M. Pérez-Luna, Appl. Catal. B: Environmental, 34 (2001) 137.

CAPITULO 2

SÍNTESIS DE ESPINELAS E HIDROTALCITAS.

En este capítulo se presentarán los métodos de síntesis de las hidrotalcitas y las espinelas ternarias Zn-Mg-Al; así como los resultados de Difracción de rayos X que permitieron la identificación de estos materiales.

2.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL.

En esta sección se describirán los métodos empleados para la síntesis de las espinelas e hidrotalcitas, que se emplearán como aditivos para la desulfuración del tiofeno bajo condiciones simuladas del proceso de FCC; se espera que ambos materiales contengan en la misma red cristalina a los metales Zn, Mg y Al. Posteriormente se describirá la técnica de Difracción de Rayos X (DRX), esta técnica permitió la identificación de los materiales sintetizados.

2.1.1 SÍNTESIS DE LOS ADITIVOS.

2.1.1.1 Síntesis de las hidrotalcitas.

En estudios anteriores se determinó [1] que en una hidrotalcita Mg-Al, la relación molar Mg/Al = 3.0 es la que permite obtener una hidrotalcita termodinámicamente más estable. En base a lo anterior se decidió sintetizar hidrotalcitas que mantengan esta relación, pero que además de la presencia de los cationes Mg²⁺ y Al³⁺ contengan al catión Zn²⁺, creando con ello una hidrotalcita ternaria.

Al ser el Mg^{2+} y el Zn^{2+} cationes divalentes, se hace posible que el zinc se posicione en el mismo sitio que ocupa el magnesio en la red cristalina de la hidrotalcita Mg-A, logrando de esta forma obtener una hidrotalcita ternaria Zn-Mg-Al. Debido a esta suposición y a que se desea observar el efecto que tiene el zinc sobre la remoción del azufre en el tiofeno, se decidió variar sólo la relación existente entre estos dos cationes (Mg^{2+} y Zn^{2+}), manteniendo entonces la relación $(Mg+Zn)/Al$ constante y siempre igual a 3.0. Es importante señalar que para todas las preparaciones realizadas, la cantidad de aluminio se mantuvo constante.

El método más utilizado en la síntesis de hidrotalcitas es el método de coprecipitación, pues éste permite sintetizarlas con una alta pureza. Para que se lleve a cabo la coprecipitación de dos o más cationes es necesario que la precipitación se realice en condiciones de sobresaturación; existen dos formas de realizarla (alta y baja sobresaturación), ambas a pH constante. Con el método de baja sobresaturación, generalmente se producen precipitados más cristalinos [2,3], en comparación a los obtenidos mediante la coprecipitación a alta sobresaturación. Esto se debe a que en condiciones de alta sobresaturación, la velocidad de nucleación es mucho más elevada que la velocidad de crecimiento del cristal; obteniéndose entonces, una gran cantidad de cristales muy pequeños, y en ocasiones también se obtienen precipitados amorfos. Diversos autores reportan que la coprecipitación a baja sobresaturación puede emplearse también, en la síntesis de hidrotalcitas ternarias [2-5].

Considerando lo anterior, en el presente trabajo se realizará la síntesis de las hidrotalcitas, por el método de *coprecipitación a baja sobresaturación y pH constante*.

En la tabla 2.1 se presenta la serie de hidrotalcitas propuestas, la nomenclatura empleada, y el contenido molar de Zn, Mg y Al en cada una de ellas. En cuanto a la nomenclatura se refiere, el valor entre paréntesis indica el contenido molar de

zinc presente en cada una de las hidrotalcitas. Como se observa en la tabla, y de acuerdo con la fórmula molecular de la hidrotalcita Mg-Al ($Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$) cuya relación $M(II)/M(III)=3.0$, únicamente se variará la relación porcentual entre los cationes 2+, es decir entre Zn^{2+} y Mg^{2+} . Se partirá de la consideración de que la suma de las moles de los dos cationes 2+ (Zn^{2+} y Mg^{2+}) es 6, que corresponde al 100%. En todas las hidrotalcitas sintetizadas, la suma de las moles de ambos cationes será 6 y por lo tanto corresponderá al 100% de cationes 2+, con lo cual se podrá garantizar que la relación $(Zn+Mg)/Al$ sea constante e igual a 3.0.

NOMBRE	Moles Zn^{2+}	Moles Mg^{2+}	Moles Al^{3+}
HT(Zn:6)	6	0	2
HT(Zn:4)	4	2	2
HT(Zn:3)	3	3	2
HT(Zn:2)	2	4	2
HT(Zn:0)	0	6	2

Tabla 2.1. Hidrotalcitas sintetizadas, manteniendo la relación $(Zn+Mg)/Al = 3.0$

En la investigación realizada para llevar a cabo la síntesis de las hidrotalcitas ternarias Zn-Mg-Al se determinó que existen tres factores que influyen en la síntesis [6], los cuales son la concentración de las soluciones que se van a precipitar, la velocidad de goteo y el pH de coprecipitación. Se determinó que la concentración de las soluciones y la velocidad de goteo son dos factores que se pueden controlar fácilmente. La concentración de las soluciones debe encontrarse entre 0.5 y 2 M y la velocidad de goteo entre 70 y 90 mL/h, para garantizar la formación de la hidrotalcita. Sin embargo, después de realizar un estudio de solubilidad se encontró que el pH es el factor que determina la síntesis de los materiales, el cual se modifica dependiendo de la cantidad de Zn presente en la hidrotalcita.

Para realizar la síntesis de la hidrotalcita se prepararon dos soluciones acuosas, la primera contenía a los cationes requeridos (Mg^{2+} , Zn^{2+} y Al^{3+}) y la segunda los aniones necesarios para realizar la precipitación (OH^- y CO_3^{2-}). La solución de cationes se preparó con las cantidades necesarias de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Aldrich, 99%), $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Merck, 99%) y $Al_2(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (J.T. Backer, 99.7%) en 250 mL de agua desmineralizada, para obtener una solución 0.64 M. Las cantidades necesarias para obtener ésta concentración se presentan en la tabla 2.2. La segunda solución contenía los hidróxidos (OH^-) que permitieron precipitar los cationes y a los carbonatos (CO_3^{2-}) que enlazaron las láminas tipo brucita, esta solución fue preparada con KOH (J.T. Backer, 87.9%) y $(NH_4)_2CO_3$ (Mallinckrodt, 99.9%) en 350 mL de agua desmineralizada para obtener una solución 1.34 M. Las cantidades de reactivos necesarias para conseguir las concentraciones de las soluciones, se presentan en la tabla 2.2; estas cantidades permiten obtener 0.02 moles de cada una de las hidrotalcitas propuestas.

REACTIVO	HT(Zn:6)	HT(Zn:4)	HT(Zn:3)	HT(Zn:2)	HT(Zn:0)
Zn(NO ₃) ₂ *6H ₂ O, (g)	35.7	23.8	17.8	11.9	0
Mg(NO ₃) ₂ *6H ₂ O, (g)	0	10.2	15.4	20.5	30.8
Al(NO ₃) ₃ *9H ₂ O, (g)	15	15	15	15	15
KOH, (g)	24.2	24.2	24.2	24.2	24.2
(NH ₄) ₂ CO ₃ , (g)	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8
pH de síntesis	7.5	7.5	7.5	8.5	9.5

Tabla 2.2. Cantidades de reactivos en gramos, para preparar las soluciones de aniones y cationes correspondientes a cada una de las hidrotalcitas.

Las soluciones preparadas, se adicionaron simultáneamente a un vaso de precipitados que contenía 100 mL de agua desmineralizada y que mantenía una agitación vigorosa. La velocidad de goteo empleada, fue de 1 a 1.3 mL/min. El pH empleado en cada preparación se mantuvo constante dependiendo de la hidrotalcita que se estaba sintetizando, ver tabla 2.2.

La lechada obtenida, que contenía el precipitado se mantuvo con agitación vigorosa durante 90 minutos. Posteriormente se filtró y enjuagó con abundante agua a fin de lavar los iones en exceso (OH^- y CO_3^{2-}) y los iones que no tenían participación en la reacción (NH_4^+ , K^+ y NO_3^{2-}). Finalmente el precipitado obtenido se secó en una estufa, durante 12 horas a 100 °C.

2.1.1.2. Síntesis de las espinelas.

En esta sección se explicará el método de síntesis empleado para la obtención del precursor, y posteriormente se presentará el procedimiento que se realizó para la preparación de la espinela.

2.1.1.2.1. Síntesis del precursor.

Las espinelas ternarias Zn-Mg-Al que se sintetizaron, fueron espinelas estequiométricas cuya fórmula molecular es $(\text{Zn}_{(1-x)}\text{Mg}_x\text{Al}_2\text{O}_4)$, donde x tiene valores de 0, 0.333, 0.5 y 0.667. En ellas al igual que en el caso de las hidrotalcitas, únicamente se varió la relación existente entre los cationes 2+, manteniéndose constante la cantidad de Al. El precursor de la espinela fue sintetizado por el método de precipitación a temperatura y pH constante; este método fue una combinación de los métodos de síntesis reportados por G.N. Kustova et al. [7], J-G. Li et al. [8] y K. Sreekumar et al. [9] y M.A. Valenzuela et al. [10] (1997). El pH de síntesis dependió de la cantidad de Zn presente en cada una de las espinelas. En la tabla 2.3 se muestra la nomenclatura de las espinelas sintetizadas, así como el pH de síntesis.

Los reactivos empleados para la síntesis del precursor fueron $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99% de pureza, J.T. Baker), $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99% de pureza, Merk), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99.7% de pureza, J.T. Baker), $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (grado analítico, Mallinckrodt) y NH_4OH (30%, J.T. Baker).

Espinela	Moles			pH de Síntesis
	Zn	Mg	Al	
ES(Zn:1)	1	0	2	7.5
ES(Zn:0.67)	0.667	0.333	2	7.5
ES(Zn:0.5)	0.5	0.5	2	7.5
ES(Zn:0.33)	0.333	0.667	2	8.4
ES(Zn:0)	0	1	2	9.5

Tabla 2.3. Nomenclatura de las espinelas sintetizadas y pH de síntesis.

Para la preparación del precursor se disolvió la cantidad necesaria de los nitratos metálicos en agua desionizada, para obtener 100 mL de una solución 1M. Esta solución fue goteada a una velocidad de 1 mL/min sobre 200 mL de una solución de carbonato de amonio 0.7 M que se encontraba con agitación vigorosa a 50 °C. Las cantidades requeridas para preparar las soluciones anteriores se presentan en la tabla 2.4. Para mantener el pH constante, fue necesario ajustarlo con hidróxido de amonio; la adición de este reactivo se realizó únicamente cuando disminuía el pH. Al finalizar la precipitación, la lechada formada se mantuvo con agitación vigorosa durante 24 horas a 50 °C. Posteriormente se filtró a vacío y se lavó con 300 mL de agua desionizada y finalmente con 150 mL de etanol (grado analítico, J.T. Baker). La pasta obtenida se secó a 100 °C por 24 horas.

Reactivo	ES(Zn:1)	ES(Zn:0.67)	ES(Zn:0.5)	ES(Zn:0.33)	ES(Zn:0)
Mg(NO ₃) ₂ *6H ₂ O	0	2.84	4.27	5.69	8.54
Zn(NO ₃) ₂ *6H ₂ O	9.91	6.60	4.95	3.30	0
Al(NO ₃) ₃ *9H ₂ O	24.9	24.9	24.9	24.9	24.9
(NH ₄) ₂ CO ₃	13.7	13.7	13.7	13.7	13.7

Tabla 2.4. Cantidades de reactivos en gramos, para la síntesis de las espinelas.

2.1.1.2.2 Preparación de las espinelas.

A diferencia de los aditivos obtenidos a partir de las hidrotalcitas, las espinelas se obtienen a partir de un precursor formado por hidróxidos que en conjunto no tienen una estructura definida (láminas), como es el caso de la hidrotalcita. Para obtener la espinela fue necesario calcinar el precursor en presencia de aire a 850 °C. La calcinación se llevó a cabo en dos etapas, la primera consistió en calentar las muestras a una velocidad de 3 °C/min hasta llegar a los 100 °C, ésta temperatura fue mantenida por una hora. Al concluir esta etapa, se continuó con el calentamiento a la misma velocidad hasta llegar a 850 °C, manteniendo esta temperatura durante 4 horas. La calcinación se efectuó en una mufla con programación de temperatura automática, Jelrus modelo Temp Master.

2.1.2. IDENTIFICACIÓN DE LOS MATERIALES.

2.1.2.1. Difracción de Rayos X.

La difracción de rayos X (DRX), es una técnica espectroscópica que permite conocer las fases cristalográficas de los compuestos químicos, característica que es única en cada compuesto; por lo tanto, permite la identificación de éste. La identificación se realiza por comparación del espectro o difractograma obtenido del compuesto químico, con las tarjetas de la American Society for Testing Materials (ASTM) que se encuentran en la base de datos del equipo de difracción.

El análisis se realizó en un equipo de difracción de rayos X Siemens D-500, utilizando radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5409 \text{ \AA}$). Las muestras analizadas se corrieron en el ángulo 2θ , de 0 a 70°.

2.2. RESULTADOS.

2.2.1. IDENTIFICACIÓN DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS.

Para evaluar el desempeño de los aditivos propuestos es necesario primeramente confirmar si los materiales preparados son los materiales que se deseaban obtener con la síntesis; por ello se recurrió a la Difracción de Rayos X. Esta técnica permite la identificación de la fase cristalina correspondiente a cada uno de los materiales sintetizados. A continuación se muestran los resultados obtenidos en el análisis DRX de los materiales sintetizados.

2.2.1.1. Hidrotalcitas.

La identificación de una muestra por DRX se realiza al comparar los planos que presenta la tarjeta de identificación, contra las contribuciones del espectro obtenido en el análisis. La posición y la intensidad de dichas contribuciones deben coincidir con las de los planos reportados en la tarjeta de identificación; en este caso la tarjeta ASTM 14-191 correspondiente a la hidrotalcita Mg-Al ($Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$). Con esta tarjeta también se realizó la identificación de las hidrotalcitas con diferentes contenidos de zinc, pues todos los materiales conocidos como LDH's (Layered Double Hydroxides) poseen la misma estructura cristalina que la hidrotalcita. En la tabla 2.5 se presentan los ángulos de las contribuciones ó planos correspondientes a esta estructura cristalina.

En la figura 2.1 se presentan los espectros DRX de las hidrotalcitas sintetizadas. Como se puede observar, las reflexiones de la muestra HT(Zn:0) concuerdan con los planos de la tarjeta de identificación ASTM 14-191, indicando que se obtuvo el compuesto deseado, es decir la hidrotalcita Mg-Al. En este tipo de compuestos, los planos (003), (006) y (009) nos indican una estructura laminar, la cual es una de las características más importantes de estos materiales. Éstas reflexiones se

identifican fácilmente, pues son las tres primeras contribuciones que se observan en el espectro, las cuales se presentan en 11.49, 22.9 y 34.74° respectivamente.

Ángulo (2θ)	Plano hkl	Intensidad
11.498	0 0 3	100
22.902	0 0 6	70
34.743	0 0 9	20
39.135	0 1 5	20
46.284	0 1 8	20
49.212		10
52.230	1 0 10	10
55.660	0 1 11	10
60.459	1 1 0	20
61.799	1 1 3	20

Tabla 2.5. Ángulos a los cuales aparecen los diferentes planos de la hidrotalcita Mg-Al, de acuerdo con la tarjeta de identificación ASTM 14-191.

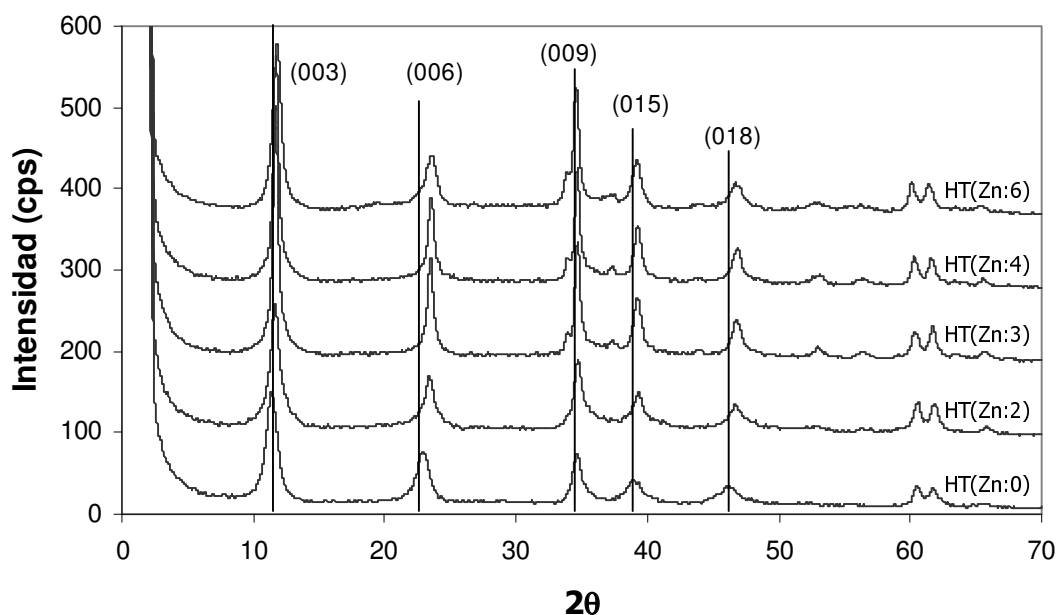


Figura 2.1. Espectros DRX de las hidrotalcitas sintetizadas. Los planos característicos de la estructura laminar de la hidrotalcita son el (003), (006) y (009).

En el lado opuesto de la serie, la hidrotalcita HT(Zn:6) al igual que la hidrotalcita HT(Zn:0) exhibe los planos característicos de la estructura laminar de una hidrotalcita; sin embargo, presenta dos características importantes, que no se encuentran en la hidrotalcita Mg-Al. La primera es que presentan un hombro

adyacente al pico del plano (009) que se localiza en $2\theta=34.7^\circ$; y la segunda es un pico situado entre los planos (009) y (015) ($2\theta=39.1^\circ$), localizado en $2\theta=37.5^\circ$. Este pico no corresponde con ninguno de los planos asociados a las hidrotalcitas y por lo tanto no se encuentra reportado en la tarjeta de identificación. J. Sánchez Valente et al. [11] sintetizaron un hidróxido binario (Zn-Al) de doble lámina (LDH ó hidrotalcita) que presentó las mismas características que la hidrotalcita HT(Zn:6) sintetizada en este trabajo. Pese a lo anterior, se investigó la posibilidad de que estas características fueran ocasionadas por la presencia de hidróxido de zinc externo a la estructura de la hidrotalcita; sin embargo, se descartó esta posibilidad debido a que los ángulos a los cuales se localizan el hombro y el pico, no se encuentran registrados en la tarjeta de identificación del hidróxido de zinc.

Las características que se mencionan en el párrafo anterior, se presentaron también en las hidrotalcitas. Estas mismas características se encontraron en las hidrotalcitas HT(Zn:4) y HT(Zn:3). Adicionalmente se observa que existe una estrecha relación entre la cantidad de zinc presente en los materiales y la intensidad del hombro y el pico; la intensidad se incrementa conforme se aumenta la cantidad de zinc en los materiales.

Las hidrotalcitas HT(Zn:4), HT(Zn:3) y HT(Zn:2) también exhiben las reflexiones (003), (006) y (009), lo que indica que estos materiales también presentan la estructura laminar correspondiente a la hidrotalcita. Además sus otras contribuciones concuerdan perfectamente con la tarjeta de identificación, por lo que se puede decir que estos materiales también son hidrotalcitas. Sin embargo, las hidrotalcitas con cierto contenido de zinc presentan un ligero desplazamiento en los ángulos de los planos (0.5 grados en el plano localizado a 22.9°) con respecto a los de la tarjeta de identificación. Esto se debe probablemente a la introducción del Zn^{2+} en la estructura cristalina de la hidrotalcita, ya que éste tiene un tamaño atómico ligeramente mayor (88 pm) que el del Mg^{2+} (86 pm); provocando con esto una ligera deformación en la red cristalina del material.

El espectro DRX de la hidrotalcita HT(Zn:2), que contiene la menor cantidad de zinc, fue muy similar al de la hidrotalcita HT(Zn:0), que no contiene zinc. Esto se debe probablemente, a que el contenido de magnesio en la estructura es mayor que el de zinc, lo que ocasiona que no sea visible la presencia de éste último en el espectro DRX. Un espectro igual al de la hidrotalcita HT(Zn:2) fue obtenido por J.T. Kloprogge et al. [5].

2.2.1.2. Espinelas.

La identificación de los materiales sintetizados, también se realizó mediante la Difracción de Rayos X. En la figura 2.2 se presentan los difractogramas de las cinco espinelas sintetizadas. Como se observa, las principales reflexiones en orden decreciente de intensidad para la muestra ES(Zn:1), están localizadas en 36.83° , 31.23° y 65.23° respectivamente; estas contribuciones corresponden con los planos (311), (220) y (440) de la tarjeta ASTM 05-0669 que identifica a la gahnita (ZnAl_2O_4). Adicionalmente las intensidades de estos planos coinciden con las intensidades de los picos de la muestra; por lo que se puede decir que el material sintetizado es una espinela de zinc.

La muestra ES(Zn:0) presenta sus principales reflexiones en 36.85° , 44.83° y 65.23° , que corresponden con los planos (311), (400) y (440) respectivamente. Estas contribuciones corresponden perfectamente con los planos de mayor intensidad de la espinela magnesio-aluminio, identificada por la tarjeta ASTM 21-1152; indicando que el material sintetizado es una espinela MgAl_2O_4 . Un difractograma similar fue obtenido por J.-a. Wang et al. [12], al calcinar su precursor a 800°C .

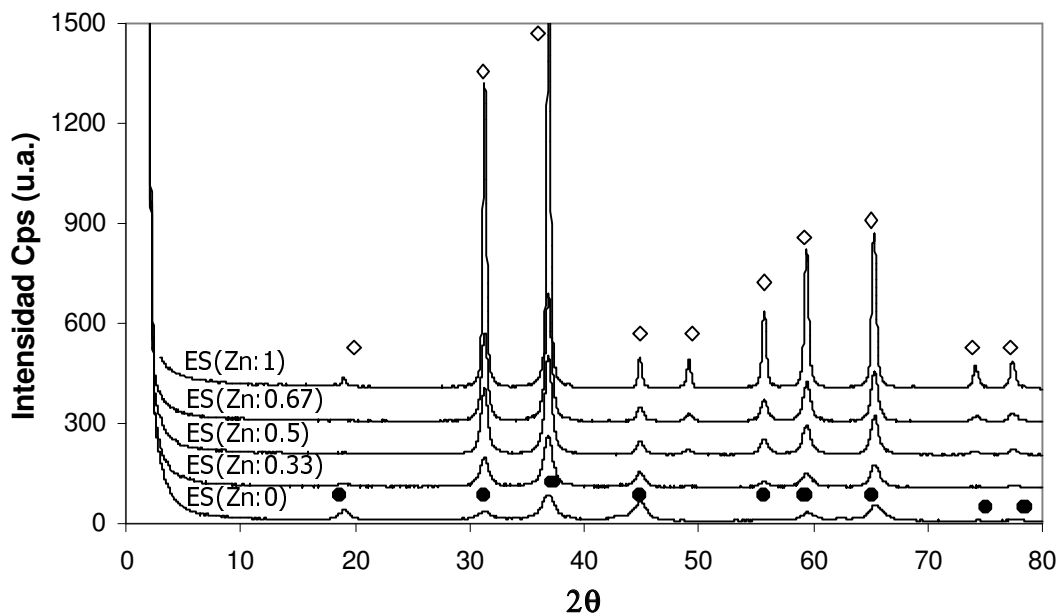


Figura 2.2. Espectros DRX de las espinelas sintetizadas. (◊) Reflexiones características de la ganhita, $ZnAl_2O_4$. (•) Reflexiones características de la espinela, $MgAl_2O_4$.

$ZnAl_2O_4$			$MgAl_2O_4$		
2θ	hkl	Intensidad	2θ	hkl	Intensidad
18.987	111	3	19.028	111	35
31.236	220	84	31.270	220	40
36.835	311	100	36.850	311	100
38.522	222	1	38.522	222	4
44.807	400	8	44.830	400	65
49.068	331	10	55.656	422	10
55.656	422	24	59.367	511	45
59.342	511	40	65.238	440	55
65.233	440	43	68.637	531	4
68.591	531	1	74.127	620	4
74.127	620	6	77.320	533	8
77.320	533	9	78.400	622	2
78.377	622	1			

Tabla 2.6. Planos presentes de 0 a 80 ° en las tarjetas de identificación ASTM 21-1152 y ASTM 05-0669 correspondientes a la espinela y a la ganhita.

Es necesario mencionar que los planos cristalinos que identifican a la espinela y a la gahnita (espinela de zinc) son muy similares; sin embargo, la intensidad del segundo plano principal es diferente en cada caso; lo cual nos permite diferenciar entre la espinela de zinc y la de magnesio. Adicionalmente, la gahnita presenta una contribución en 49.06° , correspondiente al plano (331) que no se encuentra presente en la espinela Mg-Al. En la tabla 2.6 se muestran los ángulos y las intensidades de los planos, de las tarjetas de identificación de la espinela y la gahnita.

En los espectros DRX de Los materiales ternarios ES(Zn:0.67), ES(Zn:0.5) y ES(Zn:0.33) (con contenidos intermedios de zinc y magnesio), se observa que se incrementa la intensidad del pico localizado en 31.2° conforme aumenta la cantidad de zinc presente en la espinela; este mismo efecto se observa con el plano (331) localizado en 49.06° , indicando la presencia de gahnita ó $ZnAl_2O_4$. A partir de la espinela ES(Zn:0.5) se hacen presentes todos los planos correspondientes a la gahnita. Esto nos indica que el zinc se encuentra presente como espinela en estos materiales sintetizados, aunque no se puede asegurar que se encuentren presentes los tres metales en la misma red cristalina. Todos los materiales ternarios fueron identificados con la tarjeta ASTM 05-0669, es decir como espinelas $ZnAl_2O_4$.

2.3 RESUMEN.

El presente capítulo mostró como fueron sintetizadas las espinelas e hidrotalcitas Zn-Mg-Al con diferentes contenidos de zinc; su identificación se realizó por DRX.

Todas las hidrotalcitas fueron identificadas con la tarjeta de la hidrotalcita Mg-Al. Sin embargo, en las hidrotalcitas con diferentes contenidos de zinc, se observó un ligero desplazamiento en los planos de los difractogramas obtenidos, ocasionado

probablemente, por la introducción de zinc dentro de la estructura cristalina de la hidrotalcita; con esto se confirmó la presencia del zinc en los materiales.

Los difractogramas de las espinelas con diferentes contenidos de zinc, presentaron la fase cristalina de la espinela $ZnAl_2O_4$, mientras que la que no contenía Zn se identificó como $MgAl_2O_4$. No fue posible identificar si en las preparaciones ternarias, el zinc se encuentra dentro de la red cristalina de la espinela Mg-Al formando una espinela ternaria, ó si ambas espinelas ($ZnAl_2O_4$ y $MgAl_2O_4$) se encuentran coexistiendo en un mezclado microcristalino. Esto se debió a que los planos que identifican a la gahnita ($ZnAl_2O_4$) también se encuentran presentes en la espinela $MgAl_2O_4$, aunque sus intensidades son diferentes.

2.4 REFERENCIAS.

1. Patente del IMP en trámite, para mayor información comunicarse con el Dr. Rogelio Cuevas: cuevas@servidor.unam.mx.
2. F. Cavani, F. Trifiró, A. Vaccari, *Catalysis Today*, 11 (1991) 173.
3. A. J. Marchi, J. I. Di Cosimo, C. R. Apesteguía, XI Simposio Iberoamericano de Catálisis, Guanajuato, México, 1988.
4. A. Corma, A. E. Palomares, F. Rey, F. Márquez, *J. Catal.* 170, (1997) 140.
5. J. T. Klopogge, R. L. Frost, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1 (1999) 1641.
6. R. Cuevas, A. A. Vargas, L. F. Pedraza, A. J. García, J. Ramírez, *Emerging Fields in Sol-Gel Science and Technology*, (2003) 246.
7. G.N. Kustova, E.B. Burgina, G.G. Volkova, T.M. Yurieva, L.M. Plyasova, *J. Molecular Catalysis A: Chemical*, 158 (2000) 293.
8. J-G. Li, T. Ikegami, J-H Lee, T. Mori, Y. Yajima, *J. European Ceramic Society*, 21 (2001) 139.
9. K. Sreekumar, T. Mathew, S.P. Mirajkar, S. Sugunan, B.S. Rao, *Appl. Catal. A: General*, 201 (2000) L1.
10. M.A. Valenzuela, J.-P. Jacobs, P. Bosch, S. Reijne, B. Zapata, H.H. Brongersma, *Appl. Catal. A: General*, 148 (1997) 315.
11. J. Sánchez Valente, F. Figueras, M. Gravelle, J.López, J.-P. Besse, *J. Catal.* 189 (2000) 370.
12. J.-a. Wang, C.-l. Li, *Appl. Surface Science*, 161 (2000) 406.

CAPITULO 3

CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN CATALÍTICA DE LOS ADITIVOS

Como se recordará, en el capítulo anterior fueron sintetizadas las espinelas e hidrotalcitas, materiales que en el presente, primeramente serán caracterizados para posteriormente ser evaluados catalíticamente como aditivos para la desulfuración del tiofeno.

En el proceso de FCC, el catalizador de equilibrio y los diversos aditivos recorren cíclicamente dos zonas clave, la zona de reacción y la de regeneración; las cuales mantienen temperaturas aproximadas de 510-527 °C y 650-790 °C respectivamente [1]. Los materiales propuestos como aditivos se encontrarán expuestos en el proceso a las temperaturas ya mencionadas, por lo cual, si sus estructuras cristalinas no son estables a estas temperaturas (hidrotalcitas), deberán ser calcinados.

La preparación de las espinelas fue realizada a 800 °C, por lo tanto sus estructuras cristalinas no cambiarán a la temperatura de proceso, la cual es inferior a la de la formación de las espinelas. Sin embargo, las hidrotalcitas fueron sintetizadas a temperatura ambiente y posteriormente no recibieron ningún tratamiento térmico. Diversos estudios muestran que las hidrotalcitas cambian sus estructuras cristalinas al ser sometidas a temperaturas superiores a 425 °C [2-4]; por lo que se espera que al estar expuestas a las temperaturas propias del proceso, especialmente a la de regeneración, su estructura cristalina no sea la de la

hidrotalcita, sino la de los productos de su descomposición. Por lo tanto es necesario calcinar las hidrotalcitas a 650 °C.

3.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL.

3.1.1 CALCINACIÓN DE LAS HIDROTALCITAS.

La calcinación de las hidrotalcitas se realizó a 650 °C en presencia de aire. Se utilizaron dos rampas de calentamiento, la primera consistió en aumentar la temperatura hasta 100 °C a una velocidad de 3 °C/min; ésta temperatura se mantuvo por una hora. Posteriormente inició la segunda rampa a la misma velocidad de calentamiento, llegando hasta 650 °C y manteniéndose en dicha temperatura por espacio de 4 horas. De esta forma fueron obtenidos los aditivos. La calcinación se efectuó en una mufla con programación de temperatura automática, Jelrus modelo Temp Master.

A partir de éste momento *se les nombrará a los productos de la calcinación de las hidrotalcitas con la nomenclatura OHT(Zn:X)*, estos materiales actuarán como aditivos para la remoción de azufre del tiofeno (ver tabla 3.1). La nueva nomenclatura tiene como finalidad evitar la confusión entre las hidrotalcitas y los productos de su calcinación. *No se debe perder de vista que los productos de la calcinación de las hidrotalcitas es la fase activa que se empleará como aditivo para la desulfuración del tiofeno.*

Hidrotalcita precursora	Aditivo
HT(Zn:0)	OHT(Zn:0)
HT(Zn:2)	OHT(Zn:2)
HT(Zn:3)	OHT(Zn:3)
HT(Zn:4)	OHT(Zn:4)
HT(Zn:6)	OHT(Zn:6)

Tabla 3.1. Nomenclatura de los aditivos obtenidos a partir de la calcinación de las hidrotalcitas.

3.1.2 CARACTERIZACIÓN DE LOS ADITIVOS.

Las propiedades que poseen los catalizadores y aditivos nos permiten entender mejor el comportamiento que tienen éstos, cuando se encuentran reaccionando bajo las condiciones de proceso; de esta forma es posible dar una explicación a cerca de los fenómenos que ocurren, en presencia de ellos.

3.1.2.1 Propiedades texturales. Área específica y distribución del volumen de poros.

Es conocido que la efectividad de un catalizador depende, al menos en parte, de la extensión del área específica, así como de su arquitectura interna (volumen de espacios vacíos, distribución del volumen de los espacios vacíos en función de su tamaño). Por lo tanto, es necesario obtener estas propiedades a partir de mediciones experimentales.

El método más utilizado para la medición de áreas superficiales, de sólidos porosos, es el desarrollado por Brunauer-Emmett-Teller. Éste método se basa en la adsorción física de un gas en la superficie sólida. Generalmente se determina el volumen de nitrógeno gaseoso adsorbido en un intervalo de presiones inferiores a 1 atm. y a su temperatura de ebullición normal (-195.8 °C).

Las mediciones de área específica y distribución de volumen de poro se realizaron en un equipo ASAP 2100 de micromeritics, siguiendo el procedimiento que se describe a continuación.

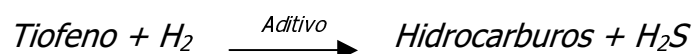
La muestra a caracterizar se sometió inicialmente, a un proceso de limpieza a una temperatura de 250 °C y presión menor de 10 mmHg por 3 horas, cuya finalidad fue remover los gases e impurezas presentes en la superficie. Una vez limpia la superficie, se procedió con las mediciones correspondientes, utilizando 20 puntos tanto en la adsorción como en la desorción para obtener las isothermas respectivas.

3.1.3 EVALUACIÓN CATALÍTICA.

La evaluación catalítica de los aditivos es uno de los principales objetivos que se persiguen en el presente trabajo.

Como se mencionó anteriormente, la corriente que alimenta al proceso de FCC contiene una gran cantidad de compuestos de azufre, entre ellos, mercaptanos, sulfuros, disulfuros, tiofenos, alquil-tiofenos, etc. Sin embargo, con los aditivos comerciales para la eliminación de azufre en la gasolina, el azufre de los disulfuros y mercaptanos es eliminado eficientemente; pero no así en el caso de los tiofenos, alquil-tiofenos y benzotiofenos.

Dado que el tiofeno es uno de los compuestos de azufre más difíciles de eliminar en el proceso FCC, y por lo tanto también en la gasolina, se empleará este compuesto como molécula modelo. La reacción que se llevará a cabo es la siguiente:



Esta reacción se efectuará en presencia de H₂ y bajo las condiciones del proceso FCC.

3.1.3.1 Reacción de desulfuración con los aditivos preparados.

Para realizar las reacciones se pesaron 0.25 g de aditivo ó catalizador de equilibrio de la refinería de Madero, el cual fue mezclado con 0.5 g de carburundum fino, como diluyente. La mezcla fue introducida sobre el plato poroso del reactor; sobre esta se colocaron 0.5 g de carburundum fino y 0.5 g de carburundum grueso, a fin de evitar la fluidización del aditivo y garantizar que el lecho se mantuviera fijo. Realizado lo anterior, se colocó el reactor en la línea de proceso y se uso un horno que permitió mantener la temperatura constante. La reacción se efectuó a 520 °C con un flujo de 20 mL/min de N₂. Cuando se alcanzó la temperatura de reacción se continuó alimentando N₂ durante 2 horas. Este tiempo fue el periodo de estabilización del aditivo, el cual permitió eliminar cualquier impureza que estuviera presente en el aditivo; así como también permitió la formación de los óxidos que constituirán la fase activa de los aditivos obtenidos a partir de las hidrotalcitas.

Al transcurrir el tiempo de estabilización se cambió el N₂ por H₂, haciéndolo pasar por los saturadores (el flujo de H₂ también fue de 20 mL/min), y el gas de salida del saturador fue inyectado manualmente al cromatógrafo. En esta etapa se realizaron varias inyecciones hasta que los conteos en por lo menos dos inyecciones fueran similares. Concluido este paso se inició la reacción; para ello se hizo pasar la corriente de H₂ saturado con tiofeno por el reactor; estas condiciones se mantuvieron constantes alrededor de 24 horas. La figura 3.1 presenta gráficamente el procedimiento de reacción.

El aditivo más activo fue analizado con mayor cuidado, haciéndole dos pruebas adicionales. La primera consistió en probar el aditivo en dos ciclos de reacción-oxidación in situ, y la segunda en analizar los productos de la reacción por espectrometría de masas.

En los ciclos de reacción-oxidación in situ, la oxidación se realizó a 540 °C, pasando a través del reactor 20 mL/min de O₂ durante 3 horas. Al finalizar la

oxidación se limpió la línea de proceso con nitrógeno y se efectuó la reacción como se mencionó anteriormente.

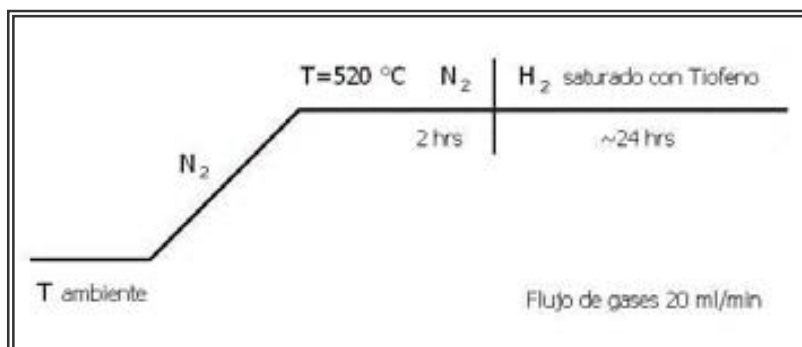


Figura 3.1. Descripción gráfica de las condiciones de reacción

3.1.3.2 Descripción del equipo de reacción.

El equipo de reacción empleado consiste en un reactor conectado en línea a un cromatógrafo de gases. En la figura 3.2 se describe el sistema de reacción.

El análisis de los gases de la corriente de salida del reactor se realizó en un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890 Serie II. El cromatógrafo tiene un detector FID y una columna HP ultra 1 de 50 m de longitud con un diámetro de 0.032 mm y un espesor de película de 0.52 μm . Las señales enviadas por el cromatógrafo se analizan en una computadora Vectra HP 486/33VL con en el programa de integración HP Chemstation Versión A.03.21.

Condiciones de Operación del cromatógrafo:

Temperatura del Horno: 5 °C

Temperatura del Detector: 150 °C

Temperatura del Inyector: 150 °C

Flujo de Aire: 430 mL/min

Flujo de H₂: 40 mL/min

Flujo de N₂: 30 mL/min

Volumen de Inyección: 1 mL

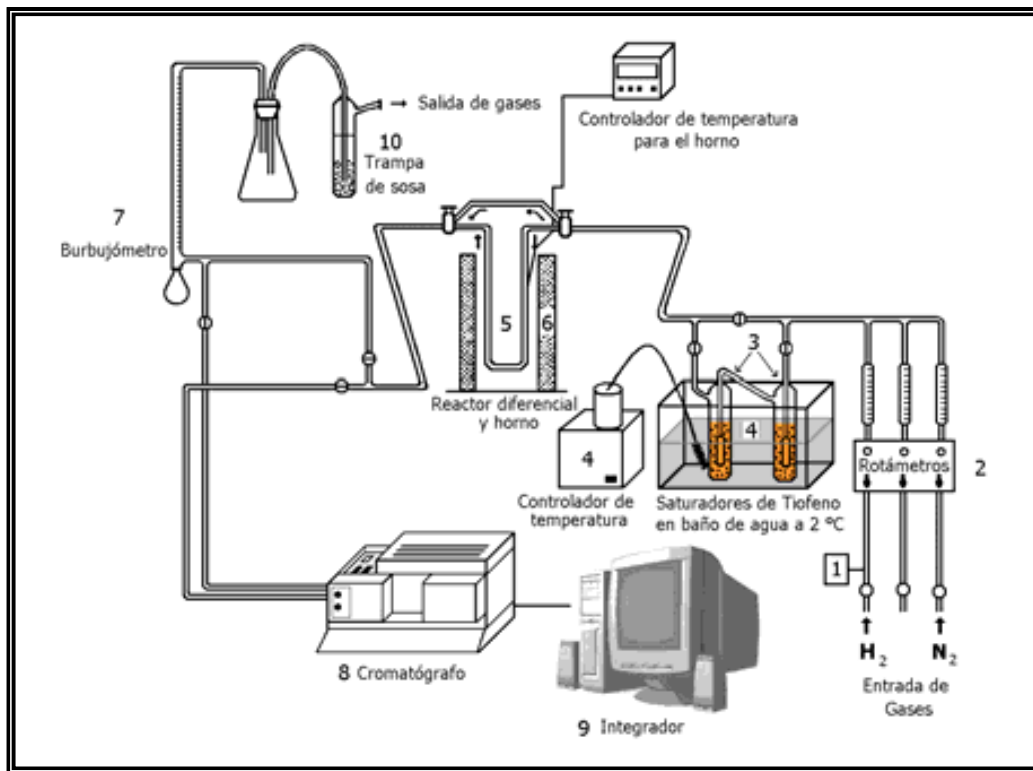


Figura 2. Sistema de reacción.

3.1.3.3. Determinación del Contenido de Carbono. Análisis termogravimétrico.

En el análisis termogravimétrico (TGA) se registran de manera continua las variaciones en la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada en función de la temperatura o del tiempo al ir aumentando la temperatura en la muestra (normalmente en forma lineal con el tiempo). La representación gráfica de la variación de la masa en función de la temperatura se llama termograma o curva de descomposición térmica.

La información que proporciona el análisis termogravimétrico, esta determinada por las reacciones de descomposición, reducción y de oxidación. Dichos procesos y reacciones, provocan cambios en el peso de las muestras asociados a los cambios de temperatura.

Para realizar el análisis termogravimétrico, se empleó un módulo de análisis termogravimétrico Mettler Toledo STAR TGA/SDTA851^e. Para la realización de esta técnica fueron colocados en la balanza del equipo entre 10 y 30 mg de la muestra, posteriormente el sistema se sometió a un calentamiento continuo de 25 a 700 °C, con una velocidad de 10 °C/min en una atmósfera de oxígeno (10 mL/min). Para obtener el termograma, se registró la pérdida de peso de la muestra en función de la temperatura.

3.1.3.4. Identificación de los productos de reacción.

Los gases de salida del reactor fueron analizados por espectrometría de masas, con el fin de identificar cuáles eran los productos de reacción; éste análisis fue realizado para los gases de reacción del aditivo más activo, del catalizador de equilibrio y de una mezcla al 10 % en peso del aditivo más activo con el catalizador de equilibrio. A continuación se describirá en que consiste ésta técnica y las características del equipo empleado para éste análisis.

La técnica consiste en inyectar una pequeña cantidad de muestra en el espectrómetro de masas, donde los diversos compuestos de la muestra son separados por el cromatógrafo del equipo; posteriormente dentro de la cámara de ionización los compuestos son bombardeados con electrones para ser convertidos en fragmentos ionizados. A continuación el analizador de masas separa los iones por la abundancia de estos y por sus diferentes relaciones masa/carga (m/z). Finalmente el detector del equipo convierte el haz de iones en una señal eléctrica que puede ser procesada y registrada en el procesador del equipo. Para ello primero los picos tienen que ser normalizados, calculando la altura de cada pico en relación al pico más grande del espectro cuyo valor arbitrariamente es 100 ó 1000. El valor de m/z se basa frecuentemente en el tiempo al que aparecen los picos y la velocidad de barrido. Con ello se genera el espectro de masas que nos muestra la abundancia de iones contra el tiempo ó m/z . La identificación de los productos de

reacción se realizó por comparación del espectro del compuesto desconocido con la base de datos del equipo.

Para efectuar esta técnica se empleó un equipo HP GCD plus GI800B que consta de un cromatógrafo de gases acoplado a un detector de ionización de electrones. La identificación de los compuestos se realizó con la base de datos NIST MS Chemstation.

3.1.4. ESPECTROSCOPIA DEL INFRARROJO (IR).

Las propiedades que poseen los catalizadores y aditivos nos permiten entender mejor el comportamiento que tienen éstos, cuando se encuentran reaccionando bajo las condiciones de proceso; de esta forma es posible dar una explicación a cerca de los fenómenos que ocurren en presencia de ellos.

Para absorber radiación infrarroja, una molécula debe experimentar un cambio en su momento dipolar como consecuencia de su movimiento de vibración o rotación. Si la frecuencia de radiación dirigida a la molécula iguala exactamente a la frecuencia de vibración natural de esta, entonces ocurre una transferencia de energía que da lugar a un cambio en la amplitud de la vibración molecular, y como consecuencia se absorbe radiación infrarroja. La radiación que absorbe la molécula a cierta longitud de onda, se representa en un espectro de absorción en la zona del infrarrojo.

Para obtener el respectivo espectro del IR fue necesario realizar dos procedimientos; el primero consistió en la preparación de las pastillas, y el segundo en el tratamiento térmico al que fueron sometidas, para tomar los espectros correspondientes. La metodología utilizada se explica a continuación.

3.1.4.1. Preparación de las pastillas.

En el caso de las hidrotalcitas, las pastillas se hicieron pesando en un dado metálico con 1.8 cm de diámetro, aproximadamente 0.0344 g de hidrotalcita sin calcinar, previamente seca; dicho material se sometió a una presión de 3.5 Ton/cm². En el peso empleado para preparar la pastilla se consideró que las muestras pierden aproximadamente el 30% de su masa al ser calcinadas. Por lo anterior se incluyó éste exceso en el peso de la pastilla, con el fin de que al término del tratamiento térmico se obtuvieran 0.015 g/cm² del material (peso que se determinó como el mínimo requerido para realizar las mediciones IR).

Las espinelas al ser materiales diferentes, requirieron de un peso distinto, pues únicamente pierden entre 5 y 10 % en peso en el tratamiento térmico; el peso aproximado de espinela fue de 0.04 g. También la presión requerida para formar la pastilla, cambió dependiendo de la relación Zn-Mg que se estaba manejando. En la tabla 3.2 se presentan las presiones requeridas para hacer la pastilla.

Espinela	Presión (Ton/cm²)
ES(Zn:0)	2.5
ES(Zn:0.33)	8
ES(Zn:0.5)	11
ES(Zn:0.67)	13
ES(Zn:1)	20

Tabla 3.2. Presiones requeridas para formar las pastillas de espinelas

3.1.4.2. Tratamiento térmico.

Las pastillas de hidrotalcita se montaron en un portamuestras de cuarzo, el cual a su vez se colocó en una celda de este mismo material con ventanas de Bromuro de Potasio (KBr). Posteriormente se sometieron a temperaturas sucesivas de 150, 250, 450 y 650 °C; cada temperatura se mantuvo por espacio de 2.5 hr. El

procedimiento se realizó de esta forma, pues la hidrotalcita presenta tres pérdidas de peso importantes, que requieren mayor tiempo de limpieza en presencia de vacío. La primera es la eliminación del agua físicamente adsorbida a 110 °C, la segunda es la descarboxilación que ocurre entre 110 y 230 °C, y la última es la deshidroxilación que se efectúa entre 230 y 470 °C. El calentamiento se realizó en vacío a una presión aproximada de 8×10^{-5} Torr, este se mantuvo durante todo el calentamiento con el fin de mantener la muestra lo más limpia posible, y así poder observar correctamente los cambios que se estaban presentando.

Dado que la estructura de la espinela se formó a 850 °C, y que sólo se requería una comparación del comportamiento de los aditivos a la misma temperatura; el tratamiento térmico al cual fueron sometidas las espinelas fue un poco diferente. Este consistió en calentar lentamente las espinelas (aproximadamente a 3.6 °C/min), en vacío (8×10^{-5} Torr) hasta 650 °C, al llegar a este punto la temperatura fue mantenida por 3 horas para garantizar la limpieza total de la muestra.

3.1.4.3. Introducción de la molécula sonda (CO₂).

Al concluir el tratamiento térmico de las pastillas (tanto hidrotalcitas como espinelas), se les introdujo un pulso de 40 mmHg de CO₂ y se les tomó un espectro. Posteriormente se aplicó vacío por espacio de 2.5 hr, para eliminar todo el CO₂ presente en la celda; finalmente se tomó otro espectro IR.

Los espectros de IR se obtuvieron en un espectrómetro IR Nicolet 510 FT-IR, en la región de infrarrojo medio ($1000-4000 \text{ cm}^{-1}$). Todas las mediciones se realizaron con una resolución de 2 cm^{-1} y 500 barridos.

3.2 RESULTADOS Y SU DISCUSIÓN.

3.2.1 CARACTERIZACIÓN DE LOS ADITIVOS.

Las técnicas de caracterización utilizadas fueron la Difracción de Rayos X, el área específica y la distribución del volumen de poros. Conviene aclarar que la Difracción de Rayos X no se aplicó a las espinelas, pues en el capítulo anterior ya fueron identificadas sus estructuras cristalinas.

3.2.1.1. DRX. Productos de la calcinación de las hidrotalcitas.

Los espectros DRX de los productos de la calcinación de las hidrotalcitas a 650 °C se presentan en la figura 3.3, observándose que la estructura laminar de las hidrotalcitas se destruye completamente con el tratamiento térmico al que fueron sometidas para su calcinación, y que se presenta una nueva fase cristalina.

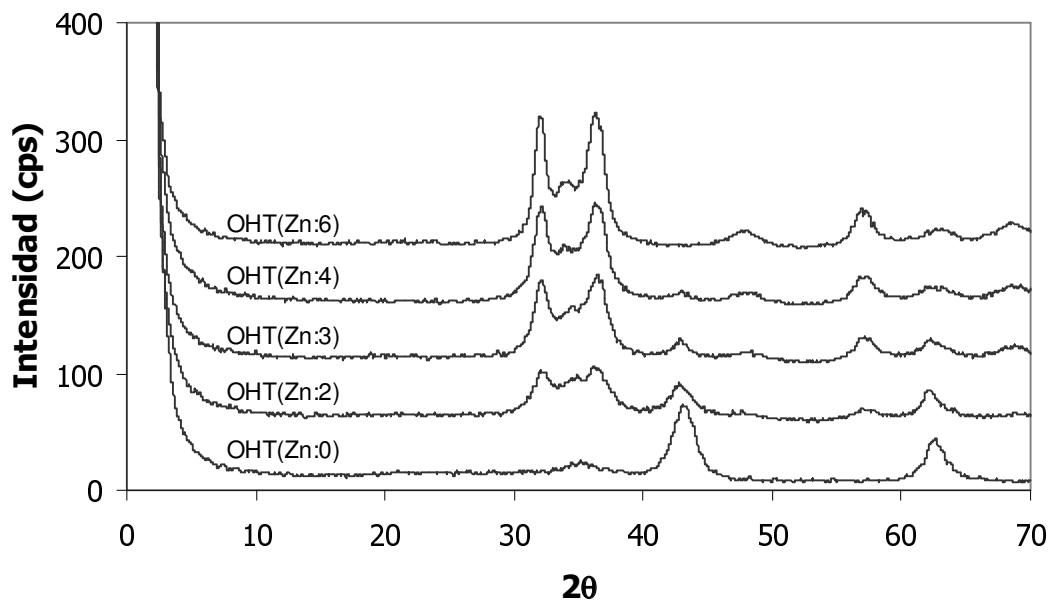


Figura 3.3 Difractogramas de las hidrotalcitas calcinadas a 650 °C

El difractograma del aditivo OHT(Zn:6) presentó únicamente la fase cristalina correspondiente a la zincita (ZnO), la cual fue identificada con la tarjeta ASTM 36-1451. Sus principales planos son el (101), (100) y (002), localizados en 36.25, 31.77 y 34.42 grados, respectivamente. Este resultado concuerda con los estudios realizados por A. Bères et al. [5] y A.H. Padmasri et al. [6], quienes indicaron que al calcinar la hidrotalcita Zn-Al se observa únicamente óxido de zinc.

En el caso de la muestra OHT(Zn:0), que proviene de la hidrotalcita Mg-Al, el análisis DRX también presentó sólo una fase cristalina. Ésta se identificó con la tarjeta ASTM 4-0829 correspondiente a la periclase (MgO), cuyos principales planos son el (200) localizado en 42.9° y el (220) en 62.3°; estos resultados también fueron obtenidos por Bères et al. [5] y Di Cosimo et al. [7].

En contraste, los materiales OHT(Zn:4), OHT(Zn:3) y OHT(Zn:2) presentaron ambas fases cristalinas (MgO y ZnO). En la figura 3.3, también se observa que la fase correspondiente a la periclase disminuye continuamente, a medida que se incrementa la cantidad de zinc en los aditivos obtenidos de las hidrotalcitas ternarias. La figura 3.4 muestra el espectro DRX del aditivo OHT(Zn:3), con las líneas de las tarjetas de identificación de los dos óxidos presentes en ésta. Las líneas continuas indican los planos correspondientes a la zincita y las líneas punteadas a los planos de la periclase. La tabla 3.3 muestra un resumen de las fases cristalinas que se encuentran presentes en cada uno de los aditivos.

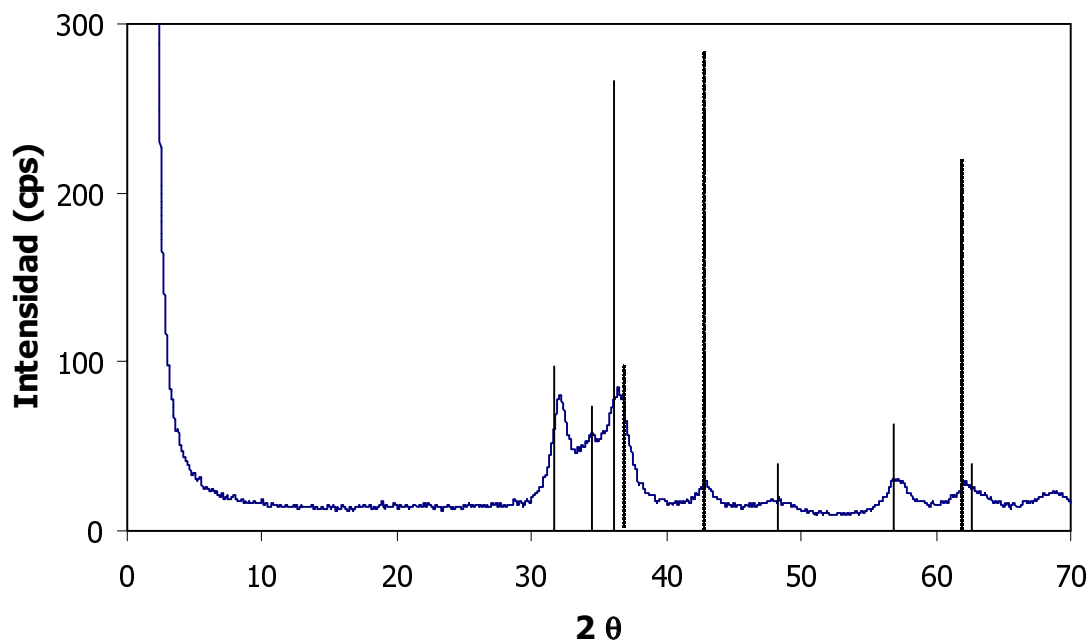


Figura 3.4 Diffractograma del aditivo OHT(Zn:3). (—) Planos correspondientes a la zincita (ZnO), y (----) Planos correspondientes a la periclasa (MgO)

Aditivo	Fase Cristalina identificada
OHT(Zn:0)	MgO
OHT(Zn:2)	ZnO, MgO
OHT(Zn:3)	ZnO, MgO
OHT(Zn:4)	ZnO, MgO
OHT(Zn:6)	ZnO

Tabla 3.3. Fases cristalinas presentes en cada uno de los aditivos obtenidos de la calcinación de las hidrotalcitas.

Adicionalmente, en ninguno de los aditivos preparados se observa la presencia del aluminio. Esto se debe, probablemente, a que los compuestos formados a partir de éste elemento presentan cristales muy pequeños, y por ello no es posible verlos por esta técnica. Otra razón adicional para que no se observen, es que la relación entre el ó los metales con valencia (2+) y el aluminio (3+), es tres a uno, lo cual

conduce a una cantidad mucho mayor de los óxidos de Zn y Mg; originándose con esto que la pequeña cantidad de óxido de aluminio no sea observable por esta técnica.

Con la sustitución de los iones Mg^{2+} por los iones Zn^{2+} , se esperaría un cambio en la estructura cristalina; sin embargo, en los difractogramas de la figura 3.3, no se observa que las contribuciones de los espectros, se encuentren desplazadas respecto a los planos de las tarjetas que identifican a los materiales. Esto puede explicarse de dos formas: 1) los iones Zn^{2+} y Mg^{2+} tienen aproximadamente el mismo tamaño, por lo tanto no es posible encontrar algún desplazamiento en los picos del difractograma si se encuentran formado una solución sólida. 2) La ausencia de dicho defasamiento indicaría la formación de óxidos en forma separada. Por lo tanto, con los datos obtenidos no es posible determinar con exactitud, si los óxidos de magnesio y zinc se encuentran como una mezcla mecánica de óxidos o como una solución sólida.

3.2.1.2 Área Específica y Distribución del Volumen de Poro.

3.2.1.2.1 Aditivos de la serie ES(Zn:X). Espinelas.

La espinela con el mayor contenido de zinc (ES(Zn:1)) fue la que presentó la menor área específica, siendo ésta de 22 m²/g, ver tabla 3.4. En la serie de aditivos se observa un incremento en el área con el contenido de magnesio, es decir, al disminuir el contenido de zinc, siendo la espinela Mg-Al (ES(Zn:0)) la de mayor área específica en cuyo caso fue de 173 m²/g.

Como se observa en la tabla 3.4, todas las espinelas que contienen zinc presentan una distribución monomodal. Sólo la espinela ES(Zn:0) exhibe una distribución bimodal; como fue el caso de una espinela de zinc obtenida por J.-a. Wang et al. [8]. En todos los casos, el diámetro de poro se encuentra en la región de los mesoporos (20-500 Å).

Muestra	Área Específica (m²/g)	Máximo en la distribución del tamaño de poro (Å)	Tipo de distribución
ES(Zn:0)	173	48.8, 421.5	Bimodal
ES(Zn:0.33)	125	140.3	Monomodal
ES(Zn:0.5)	91	182.4	Monomodal
ES(Zn:0.67)	63	314.1	Monomodal
ES(Zn:1)	22	258.7	Monomodal

Tabla 3.4. Área específica y diámetro de poro promedio de las espinelas sintetizadas.

3.2.1.2.2 Aditivos de la serie OHT(Zn:X). Productos de la calcinación de las hidrotalcitas.

Como se observa en la tabla 3.5, el área de los productos de la calcinación de hidrotalcitas aumenta conforme se incrementa la cantidad de magnesio; es decir, al disminuir el contenido de zinc. También se observa una disminución en el área con respecto a sus correspondientes materiales sin calcinar [5-7,9-12]. Este efecto se debe principalmente a la destrucción de la estructura laminar de la hidrotalcita, para dar origen a la formación de las nuevas fases cristalinas (ZnO y MgO).

Aditivo	Área Específica (m²/g)	Diámetro de poro promedio (Å)
OHT(Zn:0)	236	162.2
OHT(Zn:2)	168	160.7
OHT(Zn:3)	111	176.4
OHT(Zn:4)	95	200.5
OHT(Zn:6)	62	209.5

Tabla 3.5. Área específica y diámetro de poro promedio de los aditivos obtenidos a partir de las hidrotalcitas.

El sistema poroso presente en los productos de la calcinación de las hidrotalcitas está constituido básicamente por mesoporos (20-500 Å). La distribución de volumen de poros se presenta en la figura 3.5. En ella se observa que el aditivo OHT(Zn:6) presenta una mayor cantidad de poros alrededor de los 315 Å, además presenta una cantidad muy pequeña en 28 Å. En cuanto a la muestra que no contiene zinc (OHT(Zn:0)), la mayoría de los poros se encuentran localizados alrededor de los 83 Å; sin embargo, presenta una menor cantidad de poros alrededor de los 381 Å. En ambos casos se observa que los máximos de las distribuciones se encuentran localizados en el intervalo correspondiente a los mesoporos.

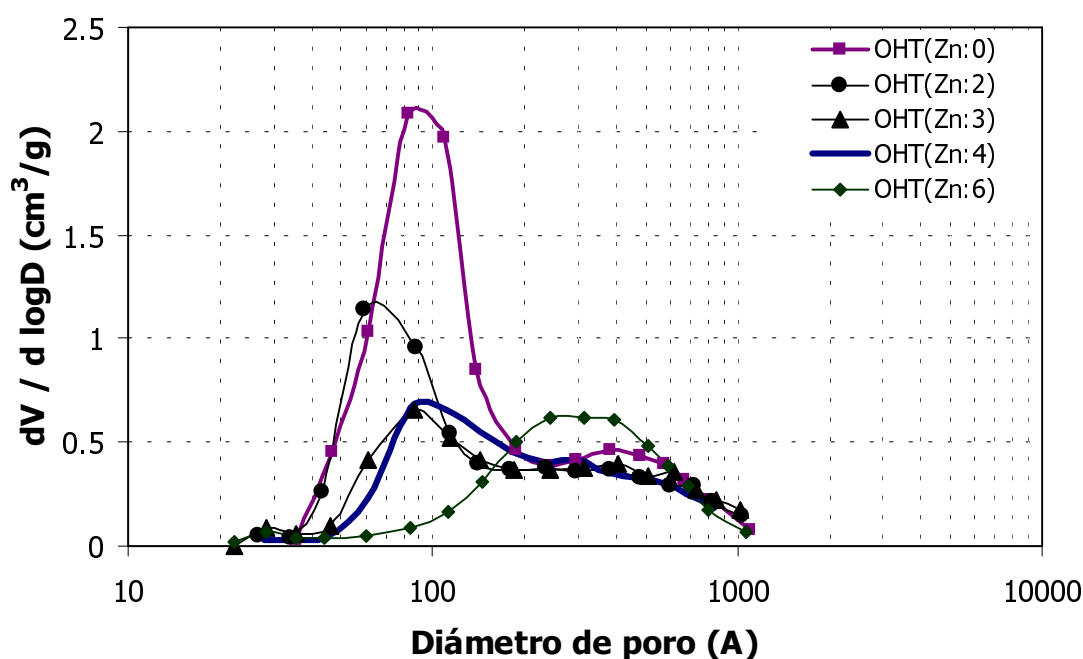
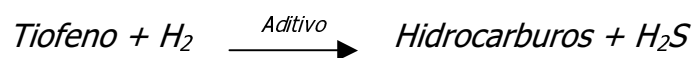


Figura 3.5. Distribución del volumen de poros para los aditivos obtenidos de la calcinación de las hidrotalcitas.

En la gráfica también se puede observar que al aumentar el contenido de zinc, la cantidad de poros de menor diámetro disminuye; haciéndose la distribución más parecida a la del material OHT(Zn:6). Esto indica que la presencia de zinc ocasiona un aumento en la cantidad de poros de mayor diámetro.

3.2.2. EVALUACIÓN CATALÍTICA.

Con la evaluación catalítica de los aditivos se podrá determinar el efecto que tiene el zinc en la desulfuración del tiofeno, así como la actividad que tienen los aditivos en esta reacción. Como se mencionó anteriormente, el tiofeno es uno de los compuestos de azufre más difíciles de eliminar en el proceso de FCC. La sencillez de ésta molécula nos dará una idea del comportamiento que tendrán los aditivos frente moléculas más complejas, como es el caso de los alquiltiofenos, el dibenzotiofeno y los alquil-dibenzotiofenos. La reacción que se efectuará es:



En la reacción propuesta se pretende eliminar el azufre como H_2S , al ser eliminado de esta forma, el azufre puede ser recuperado posteriormente como azufre elemental en una planta Clauss.

La reacción se llevó a cabo en un reactor operado a régimen diferencial. La temperatura de reacción fue de 520 °C, mientras que el flujo de operación fue de 20 mL/min de hidrógeno saturado con tiofeno. La reacción se monitoreó desde el tiempo inicial hasta aproximadamente 20 hrs.

3.2.2.1. Conversión del tiofeno en presencia de los aditivos.

Los resultados de las conversiones del tiofeno en presencia de las dos series de aditivos se presentan en la tabla 3.6. En ésta se muestran los valores de conversión obtenidos al tiempo en el cual se inició la reacción, y a las 19 horas de reacción. De acuerdo a Shan et al. [13] la conversión del tiofeno sobre zeolita USY presenta un máximo a 400 °C, y a partir de ese punto disminuye con el incremento de temperatura; la conversión que presentan estos materiales a 460 °C es cercana al 3%, lo cual concuerda en el orden de magnitud que se obtuvo en nuestro caso para el catalizador de equilibrio.

Como se observa en la tabla 3.6, en ambas series de aditivos, la conversión del tiofeno al tiempo inicial, aumenta conforme se incrementa la cantidad de zinc presente en el aditivo. Lo cual nos indica que, como se ha expuesto en la literatura, la presencia del zinc contribuye a una mayor conversión de los compuestos de azufre, en este caso el tiofeno. Sin embargo, cabe hacer notar que los materiales ES(Zn:0) y OHT(Zn:0), aún sin la presencia de Zn, exhiben cierta conversión hacia el tiofeno. Los resultados sugieren que hay sitios coordinativamente insaturados asociados al aluminio capaces de desulfurar el tiofeno, por lo que los aditivos que no contienen Zn desulfuraron el tiofeno en menor cantidad.

Aditivo	Área (m ² /g)	Conversión (%)		Aditivo	Área (m ² /g)	Conversión (%)	
		t _{inicial}	t _{19 h}			t _{inicial}	t _{19 h}
ES(Zn:0)	173.1	0.8	0.7	OHT(Zn:0)	236.9	0.7	0.6
ES(Zn:0.33)	125.9	1.0	1.0	OHT(Zn:2)	168.2	4.8	1.1
ES(Zn:0.5)	91.9	1.5	1.39	OHT(Zn:3)	111.8	5.2	1.8
ES(Zn:0.67)	63.9	1.5	1.2	OHT(Zn:4)	95	5.5	1.7
ES(Zn:1)	22.7	2.1	1.0	OHT(Zn:6)	62	5.8	1.8
CE	169.4	2.9	1.06				

Tabla 3.6. Área específica, y % de conversión del tiofeno al tiempo inicial y a las 19 horas de reacción, para las dos series de aditivos y para el catalizador de equilibrio.

Comparando las conversiones obtenidas entre los aditivos de la serie ES(Zn:X) (basada en espinelas), se observa que el aditivo ES(Zn:1) cuya conversión es la mayor de esta serie, desulfura 25 % menos que el catalizador de equilibrio (CE).

En cuanto a la serie de aditivos de la serie OHT(Zn:X), se observa también que la conversión del tiofeno (al tiempo inicial) se ve incrementada conforme aumenta la cantidad de zinc en el aditivo. En esta serie de aditivos, el material OHT(Zn:0) fue el que presentó la menor conversión al tiempo inicial. El aditivo OHT(Zn:6) exhibió la mayor conversión de la serie, siendo 2.02 veces el valor presentado por el catalizador de equilibrio. A pesar de que el aditivo OHT(Zn:2) contiene la menor cantidad de zinc de esta serie, muestra una conversión superior a la obtenida por

el catalizador de equilibrio, y por lo tanto también superior a la serie de aditivos basados en espinelas. Esto muestra que al introducir una pequeña cantidad de zinc en la estructura del material precursor (hidrotalcita) para la obtención de los aditivos, fue suficiente para aumentar enormemente la conversión del tiofeno.

Al comparar al tiempo inicial ambas series de aditivos, se observa que los aditivos de la serie OHT(Zn:X) presentan una mayor conversión del tiofeno respecto a la serie ES(Zn:X); por lo que es posible emplear este tipo de aditivos en el proceso propuesto, más que aquellos basados en espinelas. Es necesario hacer notar que el aditivo *OHT(Zn:6)*, obtenido de la hidrotalcita Zn-Al, exhibió la mayor conversión respecto a todos los aditivos propuestos, por lo que es importante no perder de vista el comportamiento de este aditivo.

Se esperaría que el área específica de los materiales tuviera una contribución importante en la actividad que tienen los materiales para desulfurar, como en un catalizador ó aditivo común. Sin embargo, en el caso de ambas series de materiales no es así. Al comparar entre si los aditivos de la serie ES(Zn:X), podemos notar que el aditivo con la mayor conversión (ES(Zn:1)), presentó la menor área específica (tabla 3.6); en cambio el aditivo con la menor conversión mostró la mayor área específica. Este mismo fenómeno ocurre con la serie de aditivos OHT(Zn:X), en donde el aditivo con el mayor contenido de zinc (OHT(Zn:6)) y por lo tanto la mayor conversión, posee la menor área específica. Por lo tanto, la conversión del tiofeno no tiene relación directa con el área específica de los materiales.

3.2.2.2. Desactivación de los aditivos.

Como puede observarse en la figura 3.6, los aditivos ES(Zn:1), ES(Zn:0.67) y ES(Zn:0.5), se desactivan continuamente a lo largo de la reacción. Sin embargo, en el caso de los aditivos ES(Zn:0.33) y ES(Zn:0), mantienen aproximadamente la misma conversión durante la reacción. Este mismo efecto se presenta en forma

numérica en la tabla 3.6, al comparar el valor de conversión que presentan los aditivos al tiempo inicial y a las 19 horas de reacción.

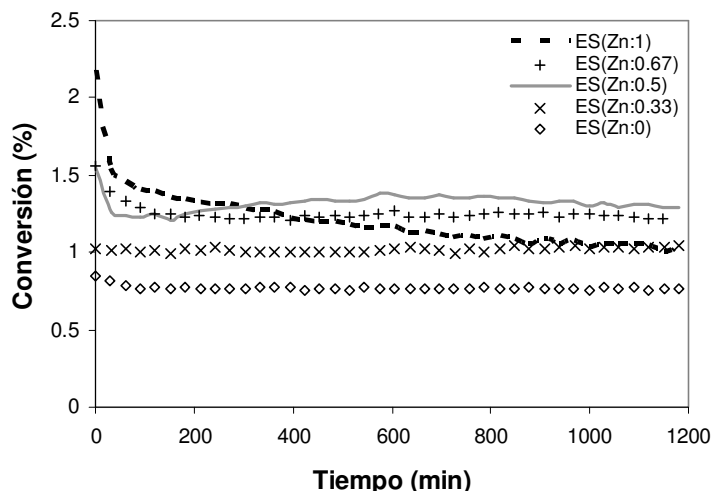


Figura 3.6 Conversión porcentual del tiofeno, para la serie de aditivos ES(Zn:X)

La serie de aditivos OHT(Zn:X) muestra un comportamiento muy aproximado al de la serie de aditivos basados en espinelas. En la figura 3.7 puede notarse que los aditivos OHT(Zn:6), OHT(Zn:4), OHT(Zn:3) y OHT(Zn:2), presentan una desactivación continua a lo largo del tiempo de reacción. El aditivo OHT(Zn:0), mantuvo aproximadamente la misma conversión durante todo el tiempo que duro la reacción.

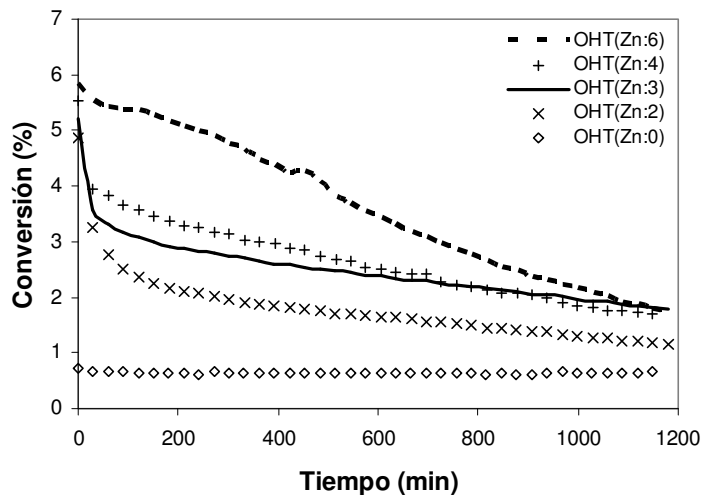
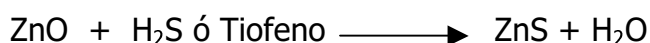


Figura 3.7 Conversión porcentual del tiofeno para la serie de aditivos OHT(Zn:X).

La desactivación ocurre cuando hay presencia de zinc en ambas series de aditivos. Esto lleva a cuestionarse el porque de la desactivación, y si es posible que la desulfuración se este llevando a cabo por una reacción de formación de sulfuros.

Existen dos posibles explicaciones para la desactivación. La primera es la formación de sulfuros de zinc, reacción que implicaría la sustitución del oxígeno del ZnO por el azufre, formándose así ZnS y agua.



La segunda explicación es que la desactivación también puede deberse a la deposición de coque sobre la superficie de los aditivos, pues se sabe que una alta actividad a la transferencia de hidrógeno conduce a la generación de depósitos de carbono ó coque en la superficie de estos [13, 14].

Para investigar la causa más probable de la desactivación fueron realizadas dos técnicas de caracterización sobre los materiales gastados; estas técnicas fueron el análisis termogravimétrico (TGA) y la Difracción de Rayos X.

3.2.2.2.1. Determinación de Carbono en los aditivos gastados.

Diversos autores que han estudiado la desulfuración in situ de compuestos de azufre en el reactor de la unidad de FCC [13-16], han señalado que los depósitos de carbono o coque sobre la superficie de los catalizadores de craqueo ó aditivos, se debe a que las reacciones de eliminación de azufre se llevan a cabo vía transferencia de hidrógeno. Por otra parte, la determinación de carbono en los aditivos nos indicará si el coque es el causante de la desactivación de los aditivos. En principio se esperaría mayor cantidad de coque en los aditivos más activos.

Para determinar si hay presencia de carbono en los aditivos gastados, se recurrió al Análisis Termogravimétrico (TGA). Esta técnica consistió en registrar la pérdida

en peso que presentan los aditivos (después de haber reaccionado), cuando se les somete a un incremento de temperatura de 25 a 800 °C en una atmósfera de oxígeno. El intervalo de temperatura de interés en este análisis es de 400-500 °C, pues en dicho intervalo de temperatura ocurre la eliminación del carbono en forma de CO₂ (450°C).

Los termogramas de los aditivos gastados de la serie ES(Zn:X) analizados por esta técnica, se muestran en la figura 3.8. Los blancos de los materiales (aditivo sin reaccionar) sólo presentaron una pérdida en peso entre los 100 y 200 °C; ésta fue asignada al agua físicamente adsorbida sobre el aditivo. Debido a que todos los blancos presentaron únicamente esta pérdida en peso, en la figura 3.8 se muestra el termograma de un solo blanco, en éste caso el del aditivo ES(Zn:0.67). El análisis del blanco permitirá realizar una comparación entre el comportamiento de los materiales sin reaccionar y después de la reacción.

En cuanto los aditivos de esta serie, sólo las muestras ES(Zn:0.33), ES(Zn:0.5) y ES(Zn:0.67) fueron analizadas después de haberse llevado a cabo la reacción, ver figura 3.8. Al comparar éstos aditivos con el blanco, se aprecia que las tres muestras presentan cierta pérdida en peso entre los 400 y 500 °C, asociada a un pico exotérmico en el análisis térmico diferencial. Dicho resultado confirmó la presencia de carbono en los aditivos gastados. La presencia de carbono se ve incrementada conforme aumenta el contenido de zinc en los aditivos de esta serie. Este hecho explica porque la desactivación de los aditivos es mayor cuando el contenido de zinc en los aditivos aumenta.

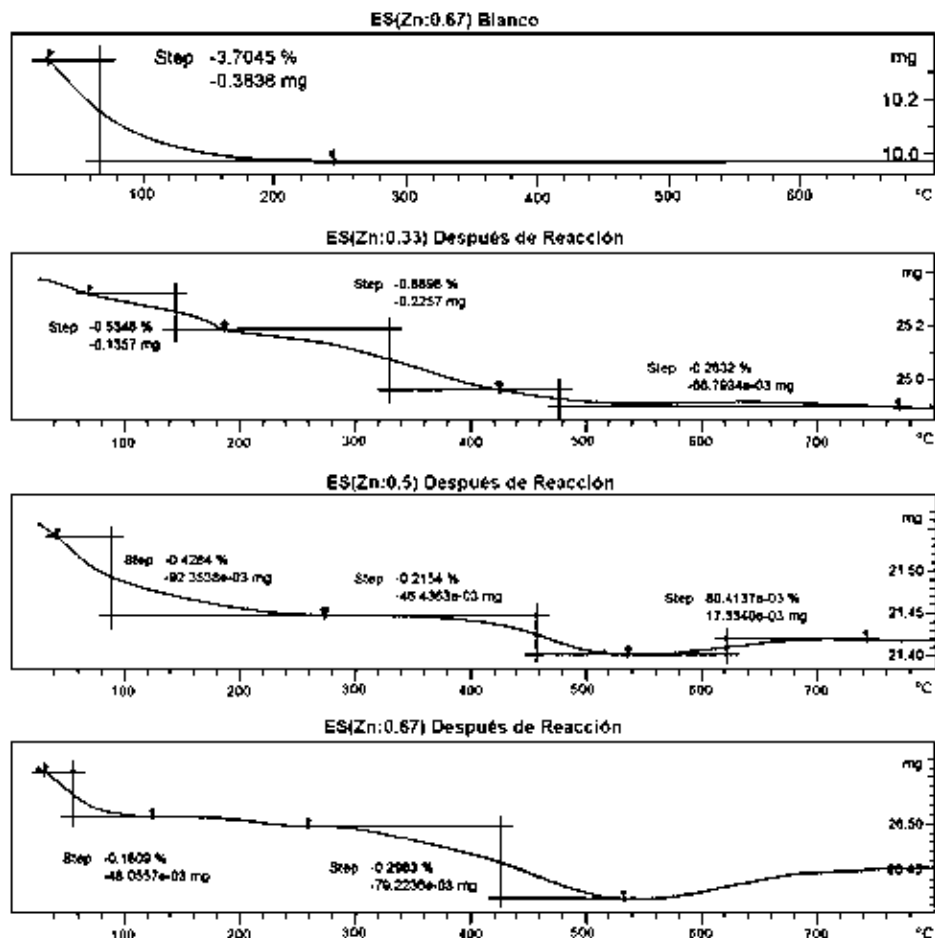


Figura 3.8 Análisis Termogravimétrico desde la temperatura ambiente hasta los 800 °C, del aditivo ES(Zn:0.67) sin reaccionar, y de los aditivos ES(Zn:0.33), ES(Zn:0.5) y ES(Zn:0.67) después de la reacción.

La serie de aditivos OHT(Zn:X) también fue analizada por esta técnica. En la figura 3.9 se muestran los termogramas de la hidrotalcita HT(Zn:0), empleada como uno de los blancos, y de los aditivos OHT(Zn:0), OHT(Zn:4) y OHT(Zn:6) analizados después de la reacción.

La comparación de los aditivos gastados se realizó con su correspondiente hidrotalcita sin calcinar, pues los óxidos obtenidos de la calcinación de esta (aditivos de la serie OHT(Zn:X)) presentan lo que se conoce como "efecto de

memoria” [17]. Este efecto consiste en que los óxidos metálicos provenientes de la calcinación de las hidrotalcitas, al encontrarse expuestos a la humedad del ambiente, absorben agua de éste y reconstruyen su estructura cristalina original, es decir, se forma nuevamente la estructura cristalina de la hidrotalcita. Por este motivo se utilizó como blanco la hidrotalcita sin calcinar, pues los aditivos gastados fueron analizados tiempo después de haberse realizado la reacción, y no fueron conservados en atmósfera inerte.

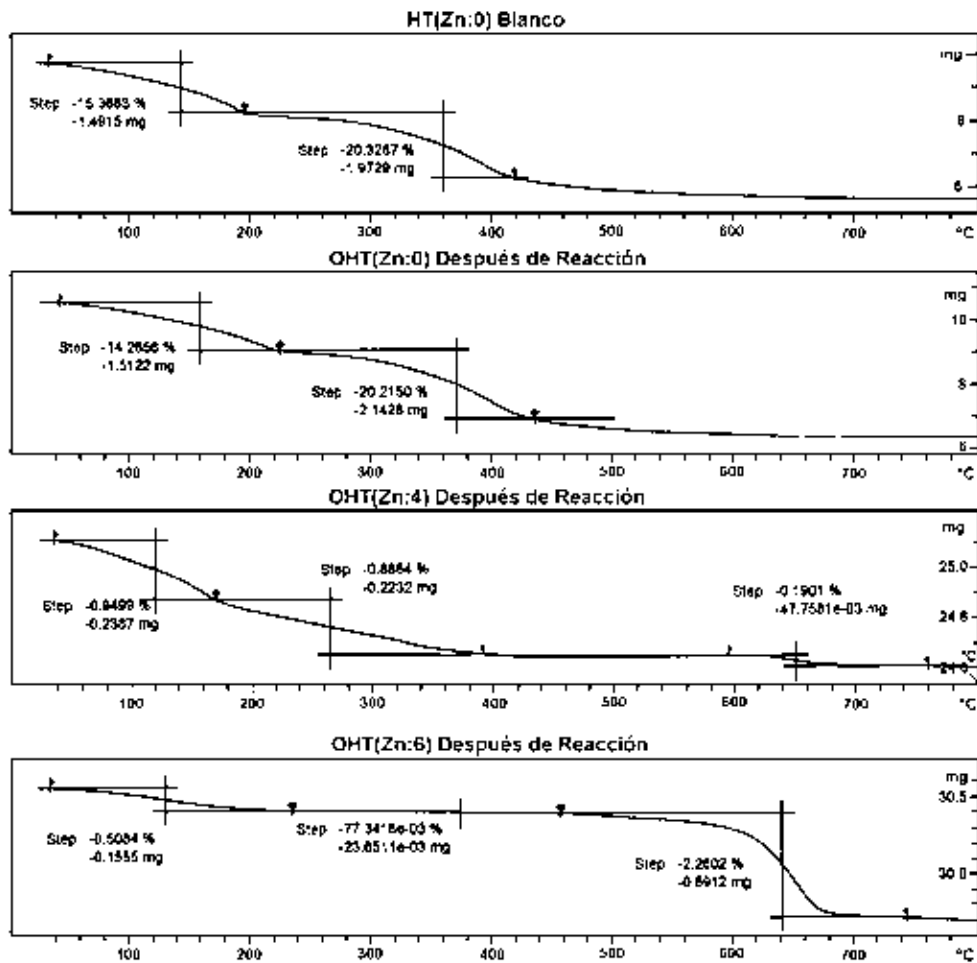


Figura 3.9 TGA en presencia de O_2 de T_{amb} a $800\text{ }^\circ\text{C}$, para la hidrotalcita HT(Zn:0), y para los aditivos OHT(Zn:0), OHT(Zn:4) y OHT(Zn:6) después de la reacción.

El termograma del blanco, muestra HT(Zn:0), es un termograma típico de una hidrotalcita Mg-Al* [18-20], ver figura 3.9. En él se observan dos pérdidas en peso, la primera entre la temperatura ambiente hasta aproximadamente los 210 °C, que incluye la eliminación del agua físicamente adsorbida y la descarboxilación de los materiales. La segunda ocurre aproximadamente entre los 210 y 470 °C, y corresponde a la deshidroxilación de los materiales; en esta etapa cambia la fase cristalina del material dando origen a la periclasa (MgO), y a la zincita (ZnO) en el caso de los aditivos que contienen zinc. Las hidrotalcitas HT(Zn:4) y HT(Zn:6) presentaron este mismo comportamiento, por lo que en la figura 3.9 no se muestran sus correspondientes termogramas. Al igual que con la serie anterior, el blanco únicamente permitirá comparar las diferencias existentes entre el material sin reaccionar y después de haberse realizado la reacción.

Al comparar el blanco con los aditivos gastados, se observa que las dos pérdidas en peso que se presentan en éste, también las presentan los aditivos gastados. Se esperaba que ocurriera una pérdida en peso más pronunciada entre los 400 y 500 °C, ó una tercera etapa de pérdida en peso en este intervalo de temperatura; pero no ocurrió de esta forma. Es posible que si los materiales contenían carbono, la cantidad que se encontraba depositada en ellos era muy pequeña, por lo que no fue observable un cambio significativo en el intervalo de temperatura mencionado. Se concluye que si existe coque depositado sobre los aditivos, la cantidad depositada es tan pequeña que no sería suficiente para ocasionar la desactivación de los materiales. Sin embargo, los aditivos con cierto contenido de zinc presentaron una pérdida en peso localizada entre 600 y 700 °C; la cual se incremento con el contenido de zinc. Esta pérdida no se localiza en el intervalo de temperatura en el cual se debe de eliminar el carbono, por lo que se descarta la posibilidad de que sea carbono lo que se está eliminando entre los 600 y 700 °C.

* Cabe recordar que la hidrotalcita fue el material que se introdujo en el reactor antes de iniciar la reacción; y que con el tratamiento térmico se formaron los óxidos metálicos que serían la fase activa del aditivo.

En este mismo intervalo de temperaturas, las muestras OHT(Zn:4) y OHT(Zn:6) presentan un pico exotérmico en el Análisis Térmico Diferencial (ver figura 3.10), lo que indica una posible reacción de combustión. Esto sugiere que se encuentra presente otro compuesto diferente al carbono que ocasiona la desactivación de los aditivos.

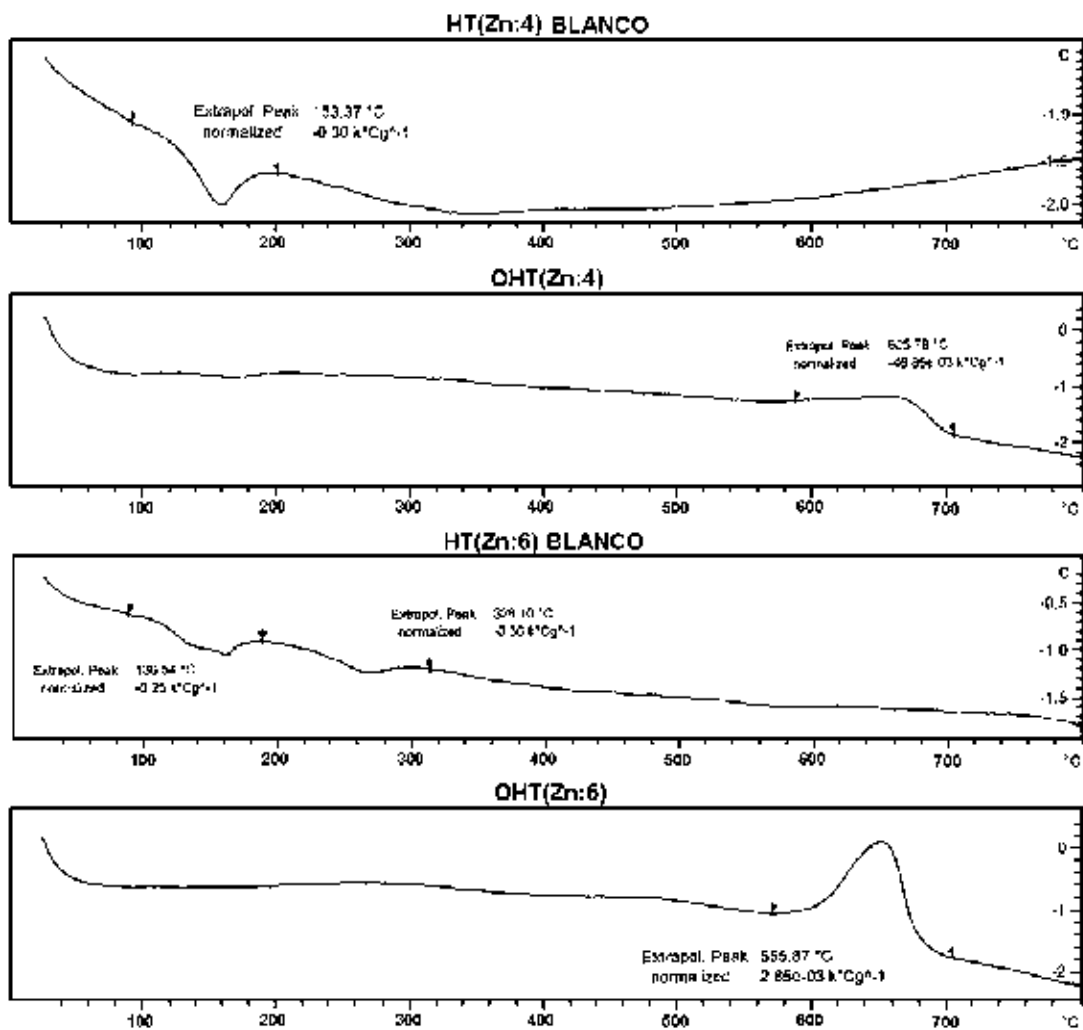


Figura 3.10. Análisis Térmico Diferencial de los aditivos OHT(Zn:4) y OHT(Zn:6), después de la reacción.

Resumiendo, el análisis termogravimétrico de las muestras de la serie ES(Zn:X), confirmó que la desactivación de estos materiales se debió a la presencia de

carbono en su superficie. En cuanto a la serie de aditivos OHT(Zn:X), la pérdida en peso de los aditivos OHT(Zn:4) y OHT(Zn:6), localizada entre los 600 y 700 °C en el análisis termogravimétrico, así como la presencia de un pico exotérmico en el análisis térmico diferencial (DTA), localizado en el mismo intervalo de temperaturas, indica que existe algún compuesto diferente al coque que ocasiona la desactivación de los aditivos. Para investigar más a cerca de esto, se decidió analizar los aditivos gastados mediante la difracción de Rayos X; con esta técnica se podrá observar la presencia de algún otro compuesto diferente al coque que ocasione la desactivación de los aditivos.

3.2.2.2.2. DRX de los aditivos gastados.

Los resultados del análisis DRX realizado a algunos de los aditivos gastados de la serie ES(Zn:X), se muestran en la tabla 3.7. En la tabla se observa que los materiales presentaron únicamente la fase cristalina correspondiente a la espinela $ZnAl_2O_4$ ó Gahnita, compuesto con el que fueron identificados los aditivos con cierto contenido de zinc de esta serie. Este hecho confirma nuevamente, que la desactivación de los aditivos correspondientes a esta serie, se debió a la deposición de coque sobre los materiales. Sin embargo, no ocurrió de la misma forma con los aditivos gastados de la serie OHT(Zn:X), cuyos resultados se presentan en la tabla 3.8.

Aditivo	Fase Cristalina
ES(Zn:0.33)	$ZnAl_2O_4$
ES(Zn:0.67)	$ZnAl_2O_4$
ES(Zn:1)	$ZnAl_2O_4$

Tabla 3.7. Fases cristalinas presentes en los aditivos gastados de la serie ES(Zn:X).

La Difracción de Rayos X del aditivo OHT(Zn:0) gastado (ver tabla 3.8), mostró que la única fase cristalina presente en éste es la hidrotalcita, recordar el efecto de memoria. La ausencia de un compuesto diferente a la hidrotalcita, así como la

ausencia de coque, explican el hecho de que este aditivo mantuvo prácticamente la misma actividad a lo largo de la reacción, es decir, no se desactivó (ver figura 3.7).

Aditivo	Fase Cristalina
OHT(Zn:0)	Hidrotalcita
OHT(Zn:4)	ZnS
OHT(Zn:6)	ZnS

Tabla 3.8. Fases cristalinas presentes en los aditivos gastados de la serie OHT(Zn:X).

Con respecto a los aditivos OHT(Zn:4) y OHT(Zn:6), el análisis DRX indicó la presencia de sulfuro de zinc; lo cual confirma la presencia de un compuesto diferente al coque que está provocando la desactivación de los aditivos. El resultado también sugiere que la pérdida en peso localizada entre 600 y 700 °C, en el análisis termogravimétrico, es debida a la eliminación de azufre en forma de SO₂. Adicionalmente se sugiere que al aumentar el contenido de Zn en los aditivos, se incrementa también la cantidad de ZnS formada en estos, por lo tanto, la pérdida en peso registrada en el TGA es mayor cuando se incrementa la cantidad de Zn.

Como se mostró, la desactivación de la serie de aditivos ES(Zn:X) es debida a la presencia de coque. Sin embargo, en el caso de los aditivos OHT(Zn:4) y OHT(Zn:6), se debió a la presencia de ZnS. Esto sugiere que es posible que la reacción de desulfuración del tiofeno en estos últimos aditivos, se este llevando a cabo por una reacción que implica la formación de sulfuros.

3.2.2.2.3. Reacción de desulfuración ó reacción de formación de sulfuros.

Para saber si la reacción se está efectuando por una reacción de formación de sulfuros, se calculó la relación de moles totales de tiofeno convertidas hasta las 19 horas de reacción por cada mol de zinc presente en el aditivo, sobre el cual se lleva a cabo la reacción. Para realizar la comparación de esta forma se debe tomar en cuenta que el contenido de Zn es diferente en cada aditivo. El cálculo se realizó para las dos series de aditivos, a fin de comparar ambas series, y con el conocimiento previo de que en la serie de aditivos ES(Zn:X) no hay presencia de sulfuro de zinc. Los resultados se muestran en la tabla 3.9.

Aditivo	Moles de tiofeno conv.			Aditivo	Moles de tiofeno conv.		
	Totales ($\times 10^{-2}$)	Por Mol Zn ²⁺	Por Mol Al ³⁺		Totales ($\times 10^{-2}$)	Por Mol Zn ²⁺	Por Mol Al ³⁺
ES(Zn:0)	2.26		6.39	OHT(Zn:0)	1.87		22.60
ES(Zn:0.33)	2.98	55.81	9.29	OHT(Zn:2)	5.33	72.73	72.76
ES(Zn:0.5)	3.88	50.40	12.60	OHT(Zn:3)	7.41	71.67	107.51
ES(Zn:0.67)	3.68	37.28	12.43	OHT(Zn:4)	7.90	60.22	120.44
ES(Zn:1)	3.56	25.16	12.58	OHT(Zn:6)	10.76	58.59	175.77

Tabla 3.9. Moles de tiofeno convertidas a las 19 horas de reacción. Totales, por mol de zinc y por mol de aluminio.

De acuerdo con las diferentes investigaciones a cerca del tema, se esperaría que la relación, moles de tiofeno convertidas por mol de zinc aumentara a medida que se incrementa el contenido de zinc en los aditivos; sin embargo, este efecto no se observa, ver tabla 3.9.

En ambas series de aditivos se observa que las moles convertidas de tiofeno por mol de zinc presentan valores muy superiores a los valores estequiométricos requeridos para la formación de sulfuros. Por lo tanto, puede descartarse la suposición de que la reacción se esta llevando a cabo por una reacción de formación de sulfuros de zinc; pues si fuera de esta forma, el valor máximo que

debería presentar la relación moles de tiofeno convertidas por mol de zinc sería de uno.

Como se había mencionado anteriormente, los aditivos de ambas series que no contienen zinc también presentan cierta conversión para desulfurar el tiofeno, lo que sugiere que el aluminio también participa en la desulfuración de la molécula de tiofeno. Esto se ve reflejado en la conversión que presentaron los aditivos de la serie OHT(Zn:X), pues mantuvieron cierta actividad incluso con la presencia de ZnS. Dicha actividad se puede atribuir principalmente a la presencia del aluminio en su forma oxidada.

Podría pensarse que la conversión del tiofeno se debió a una reacción de hidrodesulfuración (HDS), pues esta reacción requiere la presencia de sulfuros (en este caso particular ZnS). Pero si esta fuera la reacción principal, se esperaría una mayor conversión del tiofeno con la formación de sulfuros en los aditivos. No obstante, la actividad disminuye, lo que indica una desactivación de los aditivos a través del tiempo, es decir, con la formación de sulfuros de zinc, lo que está en contraposición a la propuesta de una reacción de hidrodesulfuración en presencia de sulfuros activos para realizar la desulfuración.

En resumen y basándose en la discusión anterior, la reacción de desulfuración que se está llevando a cabo en ambas series de aditivos, no es una reacción de sustitución ó de formación de sulfuros, pues la relación de moles de tiofeno convertidas a las 19 horas de reacción por mol de zinc fue muy superior a la estequiométrica requerida. Tampoco es una reacción de HDS, porque en los aditivos gastados que mostraron la presencia de ZnS, presentaron una amplia desactivación y no una activación al transcurrir la reacción y con la formación de los sulfuros de zinc.

3.2.2.3. Reactivación del aditivo más activo.

El análisis de Difracción de rayos X de los aditivos gastados, mostró que únicamente los aditivos de la serie OHT(Zn:X) que contienen zinc, presentaron la fase cristalina correspondiente al sulfuro de zinc, cuya presencia, ocasionó la desactivación de los aditivos. Entre los aditivos de esta serie se encuentra el aditivo OHT(Zn:6), el cual es de gran interés en este estudio; pues en la evaluación catalítica fue el más activo de ambas series, y por lo tanto el más apto para ser empleado como aditivo para la reducción de azufre en el proceso de FCC. Por lo que ahora surge la duda de que sea posible recuperar nuevamente la actividad de éste aditivo, pues de lo contrario, éste sólo podrá desulfurar algunos ciclos en el proceso y después tendrá que ser eliminado del proceso, lo cual conllevaría a cierta pérdida económica.

Para poder saber si el aditivo recupera su actividad, se simularon las dos zonas principales del proceso de FCC, la zona de reacción y la de regeneración, mediante un proceso de reacción-oxidación en el mismo reactor donde se realizó la evaluación catalítica. Primero se realizó la reacción de desulfuración a 520 °C y un flujo de 20 mL/min de H₂ saturado con tiofeno, y posteriormente se incrementó la temperatura del aditivo a 620 °C en una atmósfera oxidante (20 mL/min de O₂); esta última condición se mantuvo por 2 horas. Concluida la fase de oxidación se inició nuevamente la fase de reacción; estos ciclos fueron realizados dos veces, en el aditivo OHT(Zn:6), pues este aditivo es el de mayor interés debido a su elevada actividad hacia la desulfuración del tiofeno.

Los resultados obtenidos de los ciclos de reacción-oxidación se muestran en la figura 3.11. En ella se observa que en la primera reacción, el aditivo se va desactivando constantemente, como ya se había mencionado antes. Al concluir la reacción se realizó la primera oxidación, e inmediatamente después se inicia nuevamente la reacción; en esta fase se observa que la conversión al tiempo inicial de la reacción se recupera en un 69%, ver tabla 3.10. Después de realizar la

segunda oxidación, la conversión que muestra el aditivo es mayor que la que se presentó en la primera oxidación, recuperándose la actividad en un 91 %.

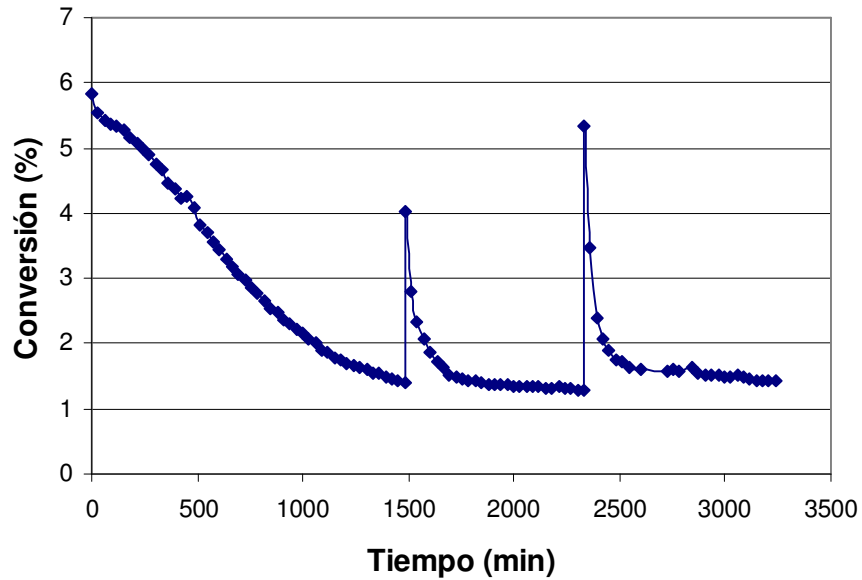


Figura 3.11. Ciclos de reacción-oxidación para el aditivo OHT(Zn:6).

Los resultados anteriores indican que es posible recuperar la actividad del aditivo como mínimo en un 69 %, al oxidarse bajo las condiciones que imperan en la zona del regenerador de la unidad de FCC. Por lo que es factible emplearlo como aditivo para la eliminación de azufre en el proceso de FCC, pues en el riser, es capaz de convertir el tiofeno en un 5.85 % (cantidad superior a la realizada por el catalizador de equilibrio 2.89 %), y en el regenerador es capaz de recuperar su actividad como mínimo en un 69 %.

Reacción	% Conversión	% Reactivación
Sin Oxidación	5.85	
1a Oxidación	4.04	69
2a Oxidación	5.33	91

Tabla 3.10. % de reactivación en la actividad del aditivo OHT(Zn:6).

3.2.2.4. Conversión del tiofeno en presencia de una mezcla del catalizador de equilibrio con el mejor aditivo.

Como se ha mencionado anteriormente, el aditivo OHT(Zn:6), fue el aditivo que presentó la mayor conversión del tiofeno y el que se considera el más viable para ser empleado como aditivo en el proceso de FCC. Por lo tanto es necesario conocer su comportamiento al estar junto el catalizador de equilibrio (CE), pues esta será su condición en el proceso.

Normalmente este tipo de aditivos se mezclan con el catalizador de equilibrio al 10 % en peso; en nuestro caso el catalizador utilizado fue el que se emplea en la refinería de Madero. Las condiciones de reacción empleadas en esta sección, fueron las mismas que las ocupadas en la evaluación catalítica de los aditivos.

Es posible arriesgar una predicción de la actividad basándose en el comportamiento del sistema como una mezcla mecánica, con la misma relación másica CE-aditivo para la prueba que se utiliza en el proceso de FCC; así como las conversiones que presentaron el catalizador de equilibrio y el aditivo OHT(Zn:6) en forma separada. En estas condiciones, la conversión esperada sería:

$$2.9(0.9) + 5.8(0.1) = 3.19$$

La conversión que presentó la mezcla catalizador de equilibrio-aditivo fue mayor a la esperada, como se puede ver en la figura 3.12. La conversión que presenta la mezcla es 93% mayor a la que mostró únicamente el catalizador de equilibrio; este hecho indica que el aditivo favorece enormemente la conversión del tiofeno. Lo anterior sugiere la posibilidad de un funcionamiento sinérgico entre ambas partes de la mezcla, lo que ocasiona una mayor conversión del tiofeno.

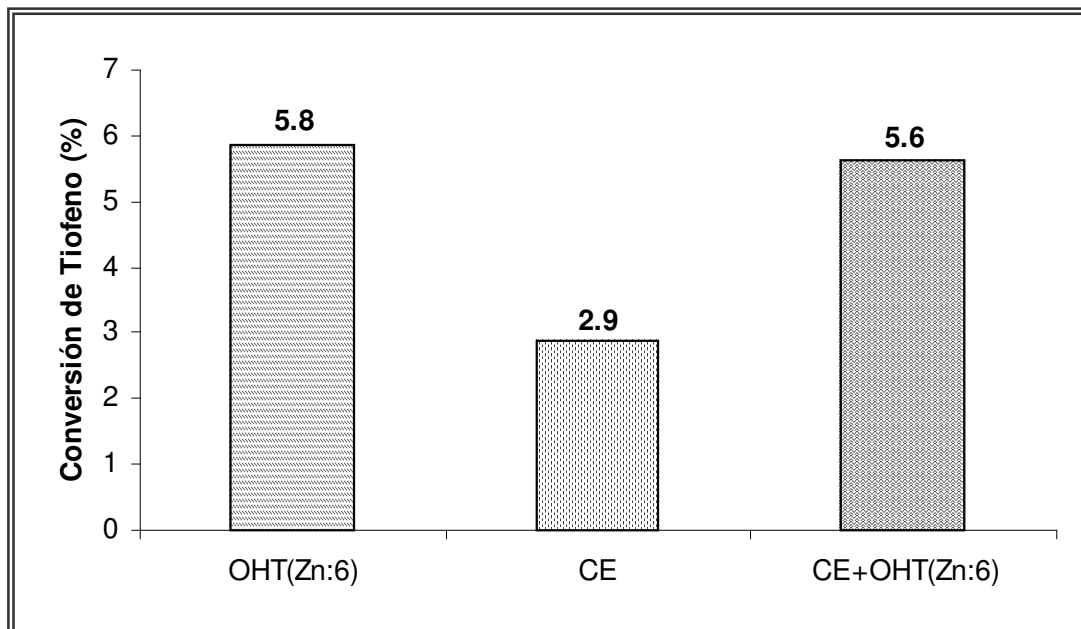


Figura 3.12. Comparación entre las conversiones que presentan el tiofeno en presencia del aditivo OHT(Zn:6), el catalizador de equilibrio (CE), y la mezcla al 10% en peso del aditivo OHT(Zn:6) con el CE.

Diversos estudios muestran el comportamiento conjunto que presentan el catalizador de craqueo junto con algún aditivo para la eliminación de azufre en la gasolina (basado principalmente en Zn soportado en alúmina), encontrando que ambos reducen efectivamente el contenido total de azufre empleando cargas reales de alimentación [14, 21-24]. Desafortunadamente no mencionan en que porcentaje es eliminado el tiofeno ó cual es su conversión, lo cual podría proporcionar cierto parámetro de comparación en cuanto a la eficiencia del aditivo que se propone en éste trabajo. Sin embargo, se piensa que la conversión que esta proporcionando el aditivo es bastante aceptable al encontrarse mezclado con el catalizador de equilibrio, lo que hace al aditivo OHT(Zn:6) un buen material para ser empleado como aditivo para la reducción de azufre.

3.2.2.5. Identificación de los productos de reacción por espectrometría de masas (EM).

De acuerdo con los resultados obtenidos en la investigación, se podría pensar que la reacción efectuada sobre el aditivo OHT(Zn:6) es una hidrodesulfuración (HDS), ocasionada por la presencia y formación de sulfuros de zinc durante la reacción. Si la reacción fuera una HDS la conversión aumentaría con la formación de los sulfuros de zinc, ó por lo menos se mantendría constante; dado que el comportamiento observado no presenta ninguna de las dos opciones se descarta la posibilidad de que la reacción efectuada sea una hidrodesulfuración. Adicionalmente, los resultados muestran que las moles totales de tiofeno convertidas son superiores a las moles de zinc presentes en el aditivo, por lo que también se descarta la posibilidad de que sea una reacción de formación de sulfuros. Por lo tanto, con los productos de las reacciones identificadas en la espectrometría de masas, se intentará establecer que tipo de reacción está ocurriendo.

La identificación de los productos de reacción se efectuó mediante la espectrometría de masas; la cual proporcionará información acerca del tipo de reacción que se está efectuando, y en consecuencia del mecanismo de reacción que está ocurriendo. Dicha técnica fue empleada únicamente para la identificación y no para la cuantificación de los productos, los cromatogramas y el reporte de identificación de productos se encuentra en el apéndice A. Las reacciones analizadas fueron las catalizadas por el catalizador de equilibrio, por el aditivo OHT(Zn:6) y por la mezcla al 10% en peso del aditivo OHT(Zn:6) con el catalizador de equilibrio.

Como se mencionó anteriormente los productos de reacción pueden proporcionar información acerca del mecanismo por el cual se esta llevando a cabo la reacción. Sin embargo, el objetivo de éste estudio no es determinar el tipo y mecanismo de

reacción, no obstante, con los resultados obtenidos hasta ahora se intentará establecerlos.

Cat. de Equilibrio	OHT(Zn:6)	C.E. + OHT(Zn:6)
H ₂ S	H ₂ S	H ₂ S
Propeno	Propeno	Propeno
Isobutano (tr)	1-metil, 1-propeno	2-Metil ,1-Propeno (tr)
2-Metil, 1-Propeno	1,3-Butadieno (tr)	2-Buteno (E) (tr)
1-Buteno	2-Metil, 1-Propeno (tr)	2-Buteno (Z) (tr)
Ciclobutano (tr)	2 Buteno (E) (tr)	Ciclobutano (tr)
2-metil 1-buteno (tr)	Tiofeno	Benceno (tr)
Benceno (tr)		Tiofeno
Tiofeno		2-Metil Tiofeno (tr)
Tolueno (tr)		3-Metil Tiofeno (tr)
3-Metil Tiofeno		

Tabla 3.11. Productos identificados por espectrometría de masas en las reacciones efectuadas con el catalizador de equilibrio, el aditivo OHT(Zn:6), y la mezcla CE-OHT(Zn:6).

Los productos obtenidos de la reacción del tiofeno en presencia del catalizador de equilibrio (CE), como el isobutano y 1-Buteno indican que el anillo tiofénico fue abierto y que el azufre fue removido, ver tabla 3.11. Conjuntamente se observa la presencia de tiofeno sin reaccionar y 3-Metil Tiofeno. Todos estos productos son característicos de una reacción de craqueo, en este caso del tiofeno sobre un catalizador basado principalmente en zeolita, como lo muestran Shan et al. [13].

Los productos obtenidos de la reacción sobre el aditivo OHT(Zn:6), muestran al igual que en el caso anterior, productos característicos del craqueo (aunque en este caso no se sabe si es una reacción debida al craqueo); sin embargo, se observa la presencia de 1,3 Butadieno, que es un hidrocarburo insaturado. En el caso de la mezcla CE-OHT(Zn:6) se observa un menor número de productos, y al igual que en los casos anteriores son productos característicos de craqueo.

En las reacciones puramente de craqueo se obtienen productos altamente insaturados; sin embargo, las reacciones de craqueo realizadas sobre una zeolita

están íntimamente ligadas a la transferencia de hidrógeno. Saintigny et al. [25] mencionan que la desulfuración del tiofeno se puede realizar únicamente en presencia de hidrógeno, pues esta reacción es termodinámicamente más favorecida que en ausencia de hidrógeno; por esta razón es importante la presencia del hidrógeno, y por lo tanto la transferencia de éste para poder desulfurar el tiofeno. Algunos autores [13,15,16] mencionan que la transferencia de hidrógeno es el paso más importante ó el paso controlante para la desulfuración del tiofeno y de los alquil-tiofenos. Los resultados de espectrometría de masas muestran claramente que hay transferencia de hidrógeno en las tres reacciones analizadas (CE, aditivo OHT(Zn:6) y la mezcla de ambos), pues si sólo se realizara el craqueo, se obtendrían compuestos altamente insaturados tales como el butino ó propino y no ocurre de esta forma.

De acuerdo con Gatte et al. [26] los catalizadores de craqueo con alta actividad a la transferencia de hidrógeno producen gasolinas con menor contenido de azufre que aquellos catalizadores con baja actividad a la transferencia de hidrógeno. Se reconoce que los catalizadores de craqueo basados principalmente en zeolitas presentan elevada actividad a la transferencia de hidrógeno; razón por la cual, el catalizador de equilibrio logró desulfurar en cierta medida el tiofeno. Adicionalmente a los productos de craqueo se observó la presencia de 3-metil tiofeno, dicho producto no es común en el craqueo con transferencia de hidrógeno; sin embargo, Shan et al. [13] encontraron dichos productos en la desulfuración del tiofeno y manifiestan que es posible la polimerización del tiofeno con los productos de craqueo para formar alquil tiofenos y benzotiofeno. Un efecto similar encontraron Myrstad et al. [15], pues al probar una mezcla al 10% en peso de un aditivo basado en Zn/hidrotalcita con un catalizador de craqueo (zeolita), para reducir el contenido de S en la gasolina de FCC, encontraron que al introducir una carga real de alimentación, la concentración de mercaptanos, tetrahidrotiofeno y alquil-tiofenos pesados disminuyó con la conversión, mientras que la concentración de tiofeno, C1-tiofeno y benzotiofeno se vio incrementada.

En la reacción realizada únicamente con el aditivo OHT(Zn:6) se observó que el aditivo por si mismo puede transferir hidrógeno y desulfurar la molécula de tofeno, pues se observó la presencia de 2-Buteno, el cual proviene de la hidrogenación del 1,3-Butadieno. La presencia de 1,3-Butadieno, al ser un compuesto insaturado, indica que el aditivo no presenta una actividad elevada a la transferencia de hidrógeno y que es posible que sobre él se esté realizando el craqueo del tiofeno. Es importante reconocer que a pesar de la falta de saturación de los productos, el aditivo desulfuró en forma bastante eficiente al tiofeno, y con una conversión de 5.8 %; es decir 2 veces la que proporciona el catalizador de equilibrio.

Fue menor el número total de productos obtenidos en la reacción de la mezcla del aditivo OHT(Zn:6) y el catalizador de equilibrio, en comparación con los productos del catalizador de equilibrio sin aditivo (tabla 3.11). La ausencia de 1,3-Butadieno indica que en éste caso, la mezcla OHT(Zn:6)-CE no solo realizó el craqueo del tiofeno, sino que también permitió una mayor transferencia de hidrógeno, la cual condujo a la saturación de los productos insaturados obtenidos en la reacción. Pese a que se obtuvo una conversión un poco inferior a la obtenida por el aditivo, la conversión fue 93 % superior a la mostrada únicamente por el catalizador de equilibrio, como puede verse en la figura 3.12. Es probable que en esta reacción ambos materiales realicen la desulfuración del tiofeno; sin embargo, se observa que la transferencia de hidrógeno fue proporcionada en gran medida por el catalizador de equilibrio, pues de lo contrario se hubieran obtenido compuestos muy similares a los obtenidos por el aditivo OHT(Zn:6).

En el proceso de craqueo catalítico fluidizado, la transferencia de hidrógeno y los depósitos de coque están íntimamente ligados, como lo han referido Andersson et al. [14]. Ya que el hidrógeno disponible para la reacción es obtenido principalmente de los hidrocarburos presentes en el proceso, por lo cual hay generación de depósitos de coque sobre el catalizador de craqueo. En el análisis

termogravimétrico del aditivo OHT(Zn:6), no se observó la presencia de carbono depositado en el aditivo, esto se debe probablemente a que se introdujo el tiofeno en una corriente de hidrógeno. Es posible que el hidrógeno de la corriente de alimentación se disocie sobre algún sitio del aditivo, originando por lo tanto que éste sea el hidrógeno disponible para reacción y no el de los hidrocarburos adsorbidos sobre el aditivo.

Lo anterior muestra que la reacción es muy compleja, pues los productos de reacción son muy variados y la reacción involucra desulfuración y craqueo, por lo que se podría decir que la reacción que se está llevando a cabo es un *Craqueo desulfurativo con transferencia de hidrógeno*. Es difícil establecer un mecanismo de reacción debido a la cantidad de productos y porque al parecer tanto el aditivo como el catalizador de equilibrio influyen en la desulfuración del tiofeno. El catalizador de equilibrio desulfura con una menor conversión, pero con una mayor cantidad de productos saturados que van desde los productos comunes de craqueo hasta a los alquil-tiofenos; y el aditivo OHT(Zn:6) desulfura con una conversión muy superior, pero con una menor cantidad de productos y sin lograr hidrogenarlos por completo. Sin embargo, en conjunto logran desulfurar e hidrogenar en forma bastante eficiente.

Con los resultados obtenidos hasta el momento se sabe que para realizar la desulfuración del tiofeno en presencia del aditivo OHT(Zn:6) se requiere inicialmente la adsorción del tiofeno (base de Lewis) sobre un sitio ácido de Lewis que ocasionará la transferencia de hidrógeno y por lo tanto la ruptura del anillo aromático, para posteriormente transferir nuevamente hidrógeno y eliminar la molécula de azufre en forma de H_2S . El hidrocarburo insaturado entonces se adsorberá sobre otro sitio para hidrogenarse y formar así propeno, 2-Buteno, y 2-Metil 1-Propeno.

Ahora, para poder proponer algún mecanismo de reacción es importante identificar en el aditivo el sitio que proporciona la acidez de Lewis; pues éste será el responsable de la transferencia de hidrógeno, lo que ocasionará la desulfuración del tiofeno. En la siguiente sección, con la ayuda de la espectroscopía del infrarrojo, se intentará identificar el sitio activo que proporciona la acidez de Lewis en el aditivo.

3.2.3. IDENTIFICACIÓN DEL SITIO ÁCIDO POR ESPECTROSCOPÍA IR.

De acuerdo con los resultados obtenidos en la evaluación catalítica, se observa que la presencia del zinc en ambas series de aditivos, tiene una influencia significativa que se ve reflejada en una mayor conversión del tiofeno al encontrarse presente el zinc. Para tener un mayor conocimiento acerca de lo que está ocurriendo en los aditivos con el Zn, Mg y Al, y en consecuencia, el efecto que tiene el zinc en la desulfuración del tiofeno, se recurrió a la espectroscopía del infrarrojo (IR). Esta técnica nos permitirá identificar los sitios ácidos de Lewis, que de acuerdo con diversos autores [13,21,22,24,26] son los responsables de la transferencia de hidrógeno y por lo tanto de la desulfuración del tiofeno.

La identificación de los sitios ácidos de Lewis se realizó introduciendo CO₂ como molécula sonda a los aditivos de las dos series propuestas. De acuerdo con Morterra et al. [27], el CO₂ puede interactuar con un catión superficial no coordinado en la región del CO₂ lineal (2400-2300 cm⁻¹), región que permite la identificación de los sitios ácidos de Lewis. Las especies lineales de CO₂ adsorbidas en esta región son completamente reversibles; es decir, son especies fisorbidas que pueden eliminarse fácilmente con vacío.

Los sistemas cristalinos que constituyen las dos series de aditivos son muy complejos, pues están interactuando simultáneamente como óxidos el Zn, el Mg y el Al. Debido a ello es importante distinguir cuál ó cuáles de estos metales

generan los sitios ácidos de Lewis que intervienen en la reacción de desulfuración del tiofeno.

3.2.3.1. Adsorción del CO₂ sobre los aditivos de la serie ES(Zn:X).

Inicialmente los aditivos fueron tratados en condiciones de vacío a 650 °C por dos horas, para asegurar la limpieza de los materiales. Después de realizar dicho tratamiento se introdujo en la celda un pulso de 40 mmHg de CO₂.

Los espectros IR de la adsorción del CO₂ sobre los aditivos sintetizados se muestran en la figura 3.13; estos presentan dos bandas en esta región, una en 2345 cm⁻¹ y otra alrededor de los 2360 cm⁻¹, indicando la presencia de ácidos de Lewis.

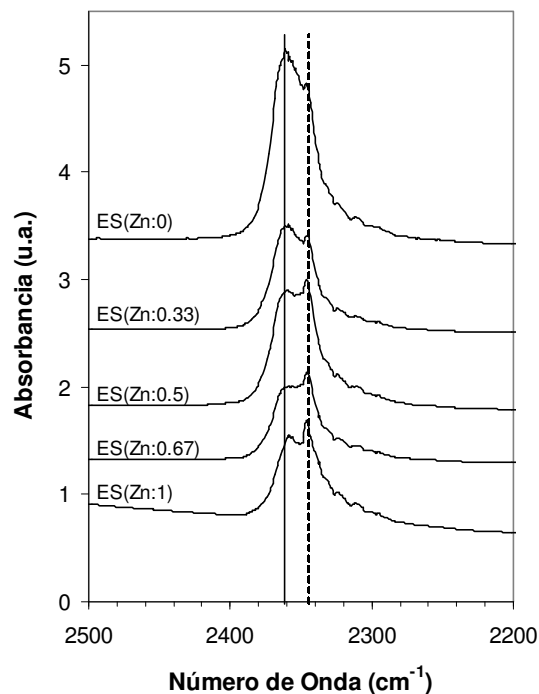


Figura 3.13. Espectros IR de la adsorción del CO₂ sobre los aditivos de la serie ES(Zn:X) en la región del CO₂ lineal. (---) Banda a los 2345 cm⁻¹ y (—) Banda a los 2360 cm⁻¹.

En la figura 3.13 se aprecia que al incrementar el contenido de zinc en el aditivo (espinela), la banda localizada alrededor de 2345cm^{-1} se define un poco más, lo que podría considerarse como un aumento en la proporción de estos sitios. Al presentar este incremento una relación directa con el contenido de zinc, se podría decir que este sitio pertenece al zinc superficial; sin embargo, no puede asegurarse tan fácilmente.

Conforme a los resultados de actividad se reconoce que la presencia del zinc influye enormemente en el comportamiento de los aditivos, y de acuerdo con Wormsbecher et al. [21,22] se espera que el zinc en su forma oxidada contribuya con sitios ácidos de Lewis en los aditivos; sin embargo, en los aditivos sintetizados también se encuentran presentes el magnesio y el aluminio, en sus respectivas formas oxidadas. Entonces, es necesario identificar el ó los metales que estarían proporcionando la acidez de Lewis en los aditivos, de esta forma se podrá descartar ó corroborar que estas bandas corresponden al zinc.

Para identificar que metal o metales generan los sitios ácidos de Lewis se decidió adsorber CO_2 sobre ZnO , MgO y Al_2O_3 . Es de esperarse, que las bandas generadas en los óxidos independientes no sean las mismas que las observadas al encontrarse los tres metales juntos. Sin embargo, con éste experimento únicamente se pretende ubicar la longitud de onda a la cual aparecen las perturbaciones en cada metal, pues con la información obtenida se espera poder analizar los espectros de los aditivos de la serie $\text{ES}(\text{Zn}:\text{X})$ que ya poseen los tres metales. De esta forma serán identificados el metal ó los metales que proporcionan los sitios activos para la desulfuración del tiofeno. A continuación se analizarán cada uno de los óxidos metálicos y se irán comparando con los espectros de los aditivos de la serie $\text{ES}(\text{Zn}:\text{X})$.

El espectro IR de la adsorción del CO_2 sobre el óxido de magnesio muestra la presencia de una sola una banda en la región del CO_2 lineal (figura 3.14a),

localizada en 2354 cm^{-1} . Después de introducir el CO_2 se realizó vacío por dos horas, a fin de eliminar el CO_2 de la celda y se obtuvo nuevamente un espectro (figura 3.14b). En éste se observa que la banda en la región del CO_2 desapareció, lo cual indica que la interacción entre el MgO y el CO_2 es muy débil; esto confirma lo aseverado por Morterra et al. [27], quienes mencionan que las interacciones en esta región son reversibles; por lo tanto en esta interacción, el CO_2 se encuentra físicamente adsorbido (fisorbido). Al comparar la posición de la banda de la adsorción del CO_2 sobre el MgO (2354 cm^{-1}) con los espectros de la adsorción de la molécula sonda sobre los aditivos de la serie ES(Zn:X) (figura 3.13), se muestra que su posición no concuerda con la posición de ninguna de las bandas observadas en los espectros de los aditivos. Lo anterior sugiere que no hay sitios ácidos de Lewis asociados al magnesio en su forma oxidada en esta región.

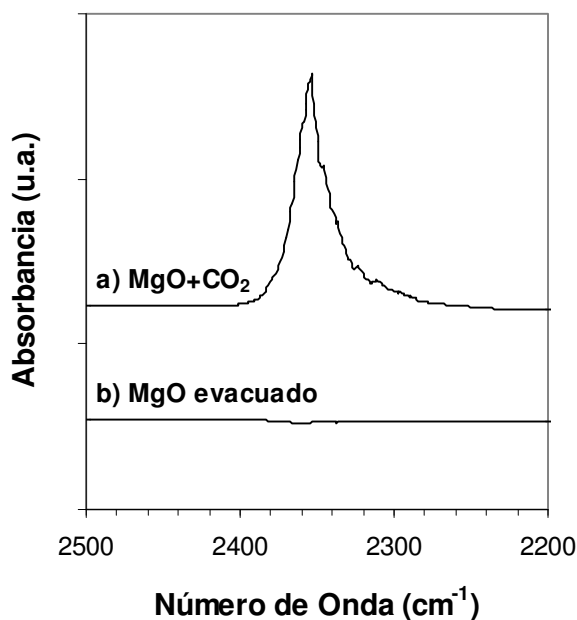


Figura 3.14. a) Espectro IR de la adsorción de un pulso de 40 mmHg de CO_2 sobre óxido de magnesio y b) espectro IR de la muestra de MgO después de evacuar durante dos horas el CO_2 adsorbido.

Al realizar la adsorción de la molécula sonda sobre una muestra de ZnO (figura 3.15a) se observa la presencia de dos bandas muy débiles, una en 2340 cm^{-1} y

otra en 2360 cm^{-1} . Sin embargo, en la literatura no se reporta la presencia de alguna banda en esta región para la adsorción del CO_2 sobre el óxido de zinc [28]. Por este motivo se comparó el espectro anterior con el de un pulso de CO_2 en la celda vacía (figura 3.15b); observándose que ambos espectros eran casi idénticos y que la intensidad de las bandas era similar. Lo anterior sugiere que las bandas observadas en el espectro del ZnO corresponden al CO_2 presente en la celda. Esto fue confirmado al hacer la diferencia entre ambos espectros (figura 3.15a y 3.15b), pues el espectro resultante no muestra la presencia de banda alguna (figura 3.15c). De acuerdo a estos resultados, las bandas observadas en la figura 3.13 no corresponden a los sitios coordinativamente insaturados del zinc. Sin embargo, no puede asegurarse que no existen este tipo de sitios, pues G. Busca [29] señala la presencia de ácidos de Lewis en el ZnO, misma que determinó utilizando piridina ó NH_3 . Es posible que la interacción entre el CO_2 y los sitios coordinativamente insaturados del Zn no sea visible debido a que la sonda empleada es muy débil para generar una perturbación observable.

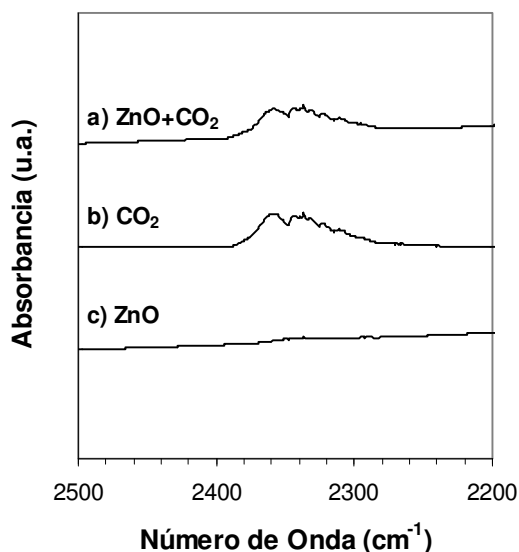


Figura 3.15. a) Pulso de 40 mmHg de CO_2 sobre ZnO, b) Pulso de 40 mmHg de CO_2 en la celda vacía, c) Diferencia entre el espectro a y b.

Al adsorber el CO_2 sobre la alúmina se presentan dos bandas, una en 2345 cm^{-1} y la segunda se observa como un hombro alrededor en 2360 cm^{-1} (figura 3.16a), De acuerdo con Morterra et al. [27] estas bandas son atribuidas a los sitios CUS ó coordinativamente insaturados del aluminio, la primera que se localiza entre 2340 cm^{-1} y 2350 cm^{-1} , asignándose al aluminio en coordinación octaédrica (Al_{cus}^{VI}), y la segunda se atribuye al sitio Al_{cus}^{IV} (2360 cm^{-1}) en coordinación tetraédrica. Adicionalmente, se observa que al igual que en el MgO, la molécula sonda se encuentra físicamente adsorbida, pues al evacuar el CO_2 durante 2 horas con vacío fue eliminado por completo, ver figura 3.16b.

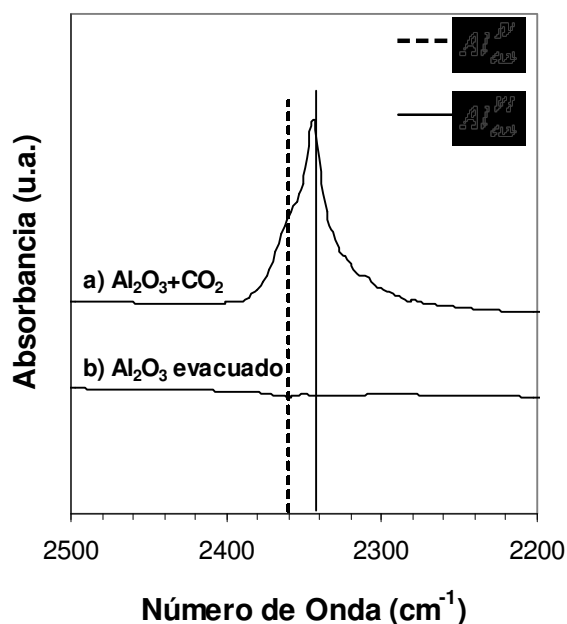


Figura 3.16. a) Espectro IR de un pulso de 40 mmHg de CO_2 sobre Al_2O_3 y b) espectro IR de la muestra de Al_2O_3 después de evacuar durante dos horas el CO_2 adsorbido.

Haciendo una comparación entre las vibraciones que se presentan en los aditivos de la serie ES(Zn:X) (figura 3.13) y las bandas que presenta la alúmina cuando se le adsorbe la molécula sonda, se observa que las bandas que se atribuyen a los sitios coordinativamente insaturados del aluminio corresponden perfectamente con las bandas que presentan la serie de aditivos ES(Zn:X), por lo que se puede decir

que las bandas encontradas al adsorber CO₂ sobre los aditivos de la serie ES(Zn:X), corresponden principalmente al aluminio en su forma oxidada. Estos resultados muestran que los sitios ácidos de Lewis presentes en los aditivos corresponden principalmente a los sitios Al_{cus}^{IV} y Al_{cus}^{VI} , y que los sitios coordinativamente insaturados de zinc los afectan, pues con la sonda empleada no fueron identificados sitios ácidos de Lewis asociados al zinc en su forma oxidada.

3.2.3.2. Adsorción del CO₂ sobre los aditivos de la serie OHT(Zn:X).

Como se recordará, de la calcinación de las hidrotalcitas fueron obtenidos los óxidos metálicos ó aditivos de la serie OHT(Zn:0). En el análisis termogravimétrico se mostró que las hidrotalcitas sufren tres pérdidas en peso importantes que corresponden a la pérdida de agua intersticial y físicamente adsorbida, a la descarboxilación y finalmente a la deshidroxilación; estos procesos de descomposición de la estructura de la hidrotalcita llevan a la formación de los óxidos que constituyen los aditivos de la serie OHT(Zn:X). Debido a esto, el tratamiento térmico al que se sometieron este tipo de materiales debió involucrar diversas temperaturas a fin de asegurar que se obtuvieran los óxidos de la descomposición térmica de las hidrotalcitas. Las hidrotalcitas fueron tratadas en condiciones de vacío (8×10^{-5} Torr) a 150, 250, 350, 450 y 650 °C, cada temperatura fue mantenida por dos horas, a fin de limpiar y obtener los óxidos que constituyen los aditivos. Al finalizar el tratamiento correspondiente a cada una de las temperaturas fue tomado un espectro IR. Después de realizar el tratamiento térmico a 650 °C se realizó la adsorción del CO₂.

Con el tratamiento térmico se observó que a partir de los 450 °C, los materiales con algún contenido de zinc exhibieron una banda en la región del CO₂ lineal sin haberse adsorbido éste, ver figura 3.17. Dicha banda se vio incrementada cuando se elevó la temperatura de la celda a 650 °C. Se cree que cuando ocurre la descarboxilación de los materiales, el CO₂ liberado es adsorbido inmediatamente por los materiales, razón por la cual se observa una banda en la región del CO₂

lineal. El hecho de que dicha banda se observe incluso al tratar el material a 650 °C, indica que los sitios ácidos de Lewis generados son muy fuertes, pues el CO₂ (eliminado de la descarboxilación) fue adsorbido inmediatamente por los materiales y fue imposible eliminarlo; es decir, el CO₂ fue quimisorbido por los materiales que presentaron dicha banda.

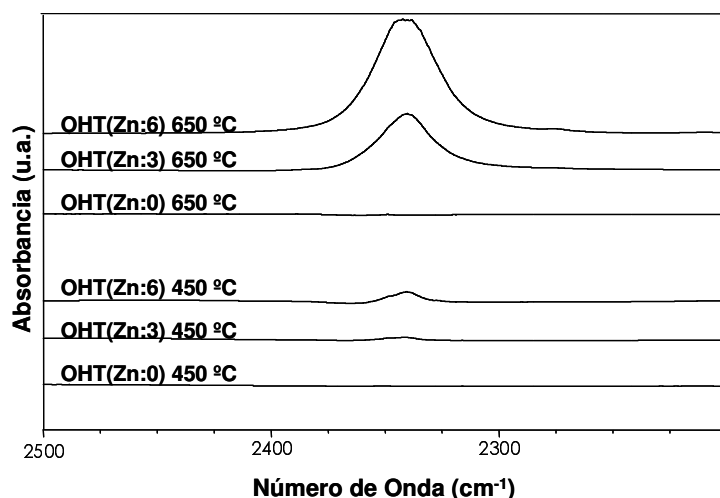


Figura 3.17. Espectros IR en la región del CO₂ lineal para las muestras OHT(Zn:6), OHT(Zn:3) y OHT(Zn:0), a 450 y 650 °C.

De acuerdo con diferentes autores [30-35], los óxidos mixtos obtenidos de la hidrotalcita tienen propiedades ácido-base, es decir que posee tanto sitios ácidos como básicos; a pesar de que se reconoce que este tipo de materiales presentan principalmente propiedades básicas. Por ello, al ser un compuesto anfótero fue posible identificar los sitios ácidos de Lewis con el CO₂ como molécula sonda, pues ésta además de titular sitios básicos, permite identificar sitios ácidos de Lewis en la región del CO₂ lineal.

Al comparar los espectros de la serie de aditivos OHT(Zn:X) (figura 3.18), con los del MgO, ZnO y Al₂O₃, figuras 3.14, 3.15 y 3.16 respectivamente, se observa que al igual que en el caso de la serie ES(Zn:X), las bandas que se presentan en los aditivos de la serie OHT(Zn:X) corresponden a las del aluminio. Esto indica que los

sitios ácidos de Lewis observables en ésta serie de aditivos corresponden primordialmente al aluminio en coordinación octaédrica y tetraédrica.

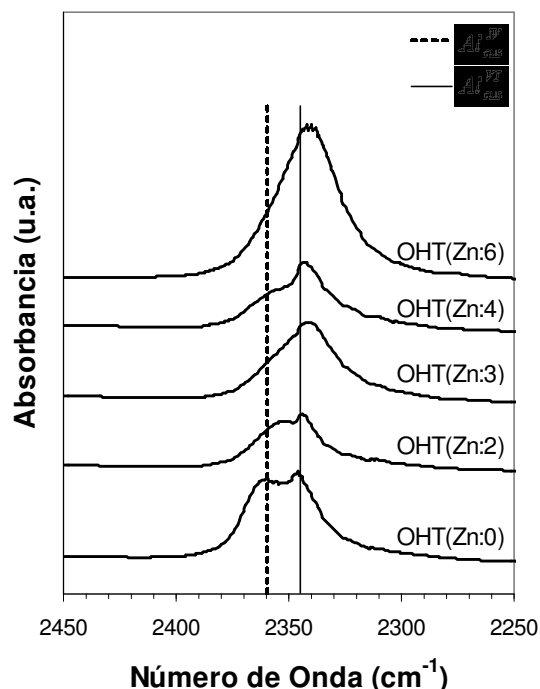


Figura 3.18. Espectros IR de un pulso de 40mmHg de CO₂ sobre los aditivos de la serie OHT(Zn:X).

Como se observa en la figura 3.18 el aditivo OHT(Zn:6) presenta una sola banda que se localiza en 2341 cm⁻¹, la cual corresponde con la posición del aluminio en coordinación octaédrica. En los aditivos OHT(Zn:0), OHT(Zn:2), OHT(Zn:3), OHT(Zn:4) se observa la presencia de dos bandas, la primera localizada entre 2341 y 2344 cm⁻¹, y la segunda entre 2353 y 2360 cm⁻¹. Al comparar ambas bandas con las de la adsorción del CO₂ sobre la alúmina se observa que corresponden con las posiciones que se atribuyen al aluminio en coordinación octaédrica y tetraédrica respectivamente.

Adicionalmente, en la figura 3.18 se observa que al aumentar el contenido de zinc en los aditivos, disminuye la cantidad de sitios de aluminio en coordinación tetraédrica y aumentan los sitios en coordinación octaédrica; teniendo el aditivo

OHT(Zn:6) únicamente sitios octaédricos. Es posible que la coordinación de los átomos de aluminio en el óxido cambie poco a poco con la cantidad de zinc que se va introduciendo en la red cristalina del aditivo, ocasionando que al haberse sustituido todo el Mg^{2+} por el Zn^{2+} se obtengan únicamente sitios CUS asociados al aluminio en coordinación octaédrica.

Por otro lado, el CO_2 adsorbido sobre los aditivos de la serie OHT(Zn:X) tratados a $650\text{ }^\circ\text{C}$, presenta una interacción muy débil, pues al eliminar el gas presente en la celda con vacío, las muestras OHT(Zn:6) y OHT(Zn:3) conservaron la misma banda que tenían antes de realizar el pulso de CO_2 . El aditivo OHT(Zn:0) no presentó banda alguna en esta región después de realizar la evacuación. Por lo que al igual que con los aditivos de la serie ES(Zn:X), el CO_2 adsorbido interaccionó solamente en forma física. Ver figura 3.19.

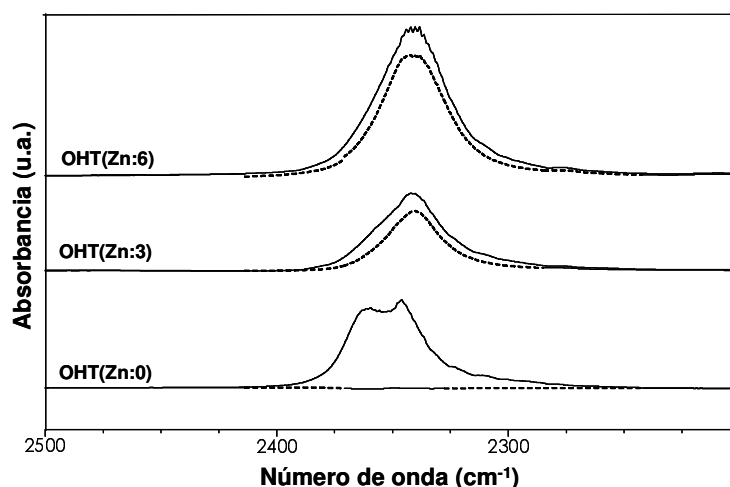


Figura 3.19. (—) Espectros IR del pulso de CO_2 sobre los aditivos OHT(Zn:6), OHT(Zn:3) y OHT(Zn:0). (---) Espectros IR de los aditivos después eliminar el CO_2 con vacío (8×10^{-5} Torr).

Como se observa en la tabla 3.12, la banda correspondiente al aluminio octaédrico y localizada en 2345 cm^{-1} se desplazó ligeramente hacia menores número de onda cuando se incrementó el contenido de zinc en los aditivos, esto indica que la fuerza

ácida de este sitio disminuyó con el contenido de zinc. Esta disminución en la fuerza ácida se debe probablemente a que los sitios del aluminio en coordinación octaédrica se encuentran ocupados (quimisorbidos) por el CO₂ que se eliminó de los materiales en el tratamiento térmico, y los sitios que quedan libres presentan únicamente una adsorción física y muy débil, pues fue posible eliminarlos con vacío. Sin embargo, también se puede decir que al realizarse el tratamiento térmico, los sitios octaédricos del aluminio llegan a ser tan fuertes que quimisorben inmediatamente el CO₂ que se libera del mismo material*. Estos resultados también indican que la presencia del zinc en su forma oxidada modifica hasta cierto punto la acidez de los sitios CUS del aluminio, haciendo que la fuerza de estos sea mayor.

Aditivo	Posición(cm⁻¹)	
OHT(Zn:0)	2360	2346.3
OHT(Zn:2)	2358.3	2344.2
OHT(Zn:3)	2357.7	2341.8
OHT(Zn:4)	2357.7	2343.5
OHT(Zn:6)		2341.1
MgO		2353.7
Al ₂ O ₃	2360	2345

Tabla 3.12. Posición de las bandas de la adsorción del CO₂ sobre los aditivos de la serie OHT(Zn:X), MgO, ZnO y Al₂O₃.

De acuerdo con los resultados obtenidos, no se identificaron sitios ácidos de Lewis asociados al Zn al titular los aditivos con CO₂; sin embargo, la presencia de los sitios coordinativamente insaturados del zinc modifican las propiedades ácidas de los sitios CUS del aluminio. La explicación a éste fenómeno puede radicar en que la electronegatividad de Pauling del zinc (1.66) [36] es un poco mayor que la del aluminio (1.47) [36] y por lo tanto le retira carga electrónica a éste último. El

* Esto se presentó únicamente en el caso de los aditivos OHT(Zn:3), OHT(Zn:4) y OHT(Zn:6)

fenómeno no se presenta al interaccionar el aluminio con el magnesio, porque la electronegatividad del Mg (1.23) [36] es menor que la del aluminio, originando que la acidez del éste sea menor en comparación con la que exhibe en presencia del zinc. Por lo tanto, es posible que los sitios ácidos de Lewis del aluminio sean los responsables de la conversión de la molécula de tiofeno, y que la presencia de los sitios coordinativamente insaturados del zinc ocasionen un aumento en su fuerza ácida.

3.2.4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

De las dos series de aditivos probados en la evaluación catalítica, se observó que la presencia del zinc en los materiales aumentó la conversión del tiofeno; sin embargo, los materiales que no contienen zinc, presentaron cierta conversión, sugiriendo que los sitios CUS asociados al aluminio también participan en la desulfuración del tiofeno. Hay que recordar que una de las premisas en las que están basados los aditivos para la eliminación de azufre en las gasolinas es que los ácidos de Lewis, en este caso de zinc y probablemente de aluminio, pueden adsorber a las bases de Lewis como el tiofeno.

En la evaluación catalítica de las dos series de aditivos propuestas, se encontró que los aditivos de la serie OHT(Zn:X), obtenidos de la calcinación de las hidrotalcitas, presentaron una mayor actividad hacia la desulfuración del tiofeno en comparación con los aditivos de la serie ES(Zn:X). Este hecho se debió probablemente al ordenamiento cristalino que presentan los aditivos de la serie OHT(Zn:X). El aditivo que presentó la mayor conversión del tiofeno fue el aditivo OHT(Zn:6).

Adicionalmente se observó que los aditivos que contenían zinc presentaron una desactivación constante a lo largo de las 19 horas que duró la reacción*. De acuerdo con el análisis termogravimétrico se determinó que la desactivación en los aditivos analizados de la serie ES(Zn:X) fue debida a la deposición de coque; sin embargo, los aditivos de la serie OHT(Zn:X) que fueron analizados no presentaron coque. La desactivación en estos últimos se debió a la presencia de sulfuros de zinc, como fue probado con la Difracción de Rayos X. Con estos resultados se resolvió la duda acerca del tipo de reacción que se estaba efectuando; entonces se descartaron la reacción de hidrosulfuración y la reacción de formación de sulfuros. Las razones fueron que no es una reacción de hidrosulfuración, puesto que los sulfuros de zinc formados no son activos como lo serían en la HDS. Tampoco es una reacción de formación de sulfuros, pues se demostró que la relación entre las moles de tiofeno convertidas por mol de zinc fue mucho mayor a uno. Lo anterior indicó que la reacción que estaba ocurriendo era una reacción de desulfuración; sin embargo, era importante saber si el aditivo OHT(Zn:6), que fue el más activo, podía recuperar su actividad después de haberla perdido por la formación de sulfuros de zinc. Para ello se realizaron dos ciclos de reacción-oxidación, sus resultados permitieron determinar que la actividad del aditivo se puede recuperar entre un 69 y 91 %; por lo tanto, es factible emplear este material como aditivo para la reducción de azufre en la gasolina de FCC.

Para determinar el tipo de reacción y establecer cuál es su mecanismo, se requieren conocer los productos obtenidos en la reacción y el posible sitio CUS donde esta está ocurriendo. De las dos series de aditivos se eligió el aditivo más activo para poder establecer, el tipo de reacción y el posible mecanismo que se está efectuando; el aditivo empleado fue el aditivo OHT(Zn:6).

* Es importante mencionar que en el reactor de la unidad de FCC, la alimentación y el catalizador de craqueo están en contacto únicamente de 5 a 10 segundos, tiempo en el cual ocurre la reacción.

En el proceso de FCC, el aditivo se encuentra mezclado con el catalizador de equilibrio, por ello fue necesario conocer los productos de reacción obtenidos de las reacciones catalizadas con el Aditivo OHT(Zn:6), el catalizador de equilibrio (CE) y de la mezcla CE-OHT(Zn:6).

Aditivo OHT(Zn:6). Dentro de los productos de reacción identificados se encontró la presencia de 1,3-butadieno, compuesto insaturado que indica una posible reacción de craqueo; sin embargo, en el resto de los productos se observan alquenos con un menor número de insaturaciones, lo que indica que hay una limitada hidrogenación y por lo tanto cierta transferencia de hidrógeno.

Catalizador de equilibrio (CE). Los productos obtenidos fueron compuestos característicos de la reacción de craqueo del tiofeno; entre ellos alquenos y alquil-tiofenos.

Mezcla CE-OHT(Zn:6). Sus productos incluyen alquenos y alquil-tiofenos; sin embargo no se observó la presencia de 1,3-butadieno. La conversión del tiofeno alcanzada con éste sistema fue muy similar a la obtenida únicamente por el aditivo; sin embargo la cantidad de aditivo empleada en la mezcla fue 10 veces menor que la que se utilizó en la evaluación del aditivo sin catalizador de equilibrio.

Cuando el aditivo OHT(Zn:6) y el CE se encuentran participando en la reacción, los productos obtenidos están relativamente hidrogenados y no se observa la presencia de 1,3-butadieno, compuesto que se observa cuando la reacción ocurre únicamente en la presencia del aditivo. Esto puede sugerir que cuando se encuentran ambos participando en la reacción, catalizador de equilibrio y aditivo, éste último está desulfurando y posiblemente craqueando (e hidrogenando un poco); pero el catalizador de equilibrio también puede estar cumpliendo la función de hidrogenar los productos que no fueron hidrogenados por el aditivo, lo cual explicaría la ausencia del 1,3-butadieno en la reacción efectuada por el sistema CE-

OHT(Zn:6). Y/O abre la posibilidad de que en este sistema el catalizador de equilibrio transfiera hidrógeno.

De acuerdo con Wormsbecher et al. [21,22] y Shan et al. [13], el aditivo proporciona los sitios para la adsorción selectiva de los sulfuros, y la zeolita (catalizador de equilibrio) proporciona los sitios de craqueo de los sulfuros. Sin embargo, al parecer y como se observa en los resultados obtenidos de la evaluación catalítica, el aditivo OHT(Zn:6) por si mismo, puede proporcionar sitios que permiten la transferencia de hidrógeno y en consecuencia la desulfuración del tiofeno. Por otro lado, sabemos que el craqueo es una reacción endotérmica y que su equilibrio se favorece a elevadas temperaturas; por lo tanto es posible que el craqueo que se observa en presencia del aditivo se vea favorecido por la temperatura y que parte de la hidrogenación observada en los productos obtenidos la lleve a cabo el mismo aditivo.

Es posible que el hidrógeno disponible para la transferencia de hidrógeno, y por lo tanto para la desulfuración, provenga de los OH's del mismo aditivo (figura 3.20), pues si el hidrógeno proviniera de los hidrocarburos craqueados, se observaría deposición de coque en el aditivo y no ocurre de esta forma. El análisis termogravimétrico realizado al aditivo OHT(Zn:6) no mostró presencia de coque. Hasta el momento no se puede decir por qué razón el aditivo no presentó coque, a pesar de que hay evidencia de la transferencia de hidrógeno, además no se sabe tampoco cuál es el sitio que proporciona hasta cierto punto la hidrogenación, pues la mayor parte de sus productos se encuentran relativamente hidrogenados. Sin embargo, al actuar en conjunto el aditivo OHT(Zn:6) y el catalizador de equilibrio, el sitio de hidrogenación proporcionado por el aditivo ya no es tan necesario, pues el catalizador de equilibrio se encarga de hidrogenar esos productos insaturados.

Los resultados llevaron a determinar que la reacción de desulfuración del tiofeno en presencia de la mezcla CE-OHT(Zn:6) es una reacción que de acuerdo a las evidencias involucra la desulfuración, el craqueo y la transferencia de hidrógeno.

Es importante mencionar que el aditivo OHT(Zn:6) proporcionó una conversión y por lo tanto una desulfuración bastante buena del tiofeno, hecho que originó que la mezcla catalizador de equilibrio-aditivo proporcionara, a nuestro parecer, una muy buena desulfuración. Desafortunadamente no se pueden comparar los resultados obtenidos con los reportados por otros investigadores, pues ellos trabajan con cargas de alimentación reales y las conversiones ó el porcentaje de reducción de azufre que reportan está referido al azufre total alimentado y no exclusivamente al tiofeno.

No es uno de los objetivos del presente trabajo realizar una propuesta del mecanismo de reacción; sin embargo, con la información que se tiene hasta el momento se realizará a forma de ejercicio el planteamiento del mecanismo de reacción. Adicionalmente, se tiene que tomar en cuenta que la reacción se vuelve más compleja cuando se mezclan el aditivo y el catalizador de equilibrio, pues como se ha mencionado anteriormente es posible que cada uno de ellos actúe por su cuenta. Por lo tanto el mecanismo se planteará basándose únicamente en el aditivo OHT(Zn:6).

De acuerdo con las figuras 3.6 y 3.7, se observa que los aditivos ES(Zn:0) y OHT(Zn:0) a pesar de no contener zinc presentaron una mínima conversión, lo que prueba que los sitios coordinativamente insaturados del aluminio tienen cierta actividad desulfuradora. Por lo tanto, cabe la posibilidad de que en el aditivo OHT(Zn:6), los sitios CUS del zinc y los del aluminio participen en la reacción de desulfuración del tiofeno. Para explicar esto existen tres posibilidades, la primera es que el zinc cambia las propiedades ácidas del aluminio, la segunda implica

cierta desulfuración sobre el zinc, y la tercera, la formación de los sulfuros de zinc debido a la presencia del ácido sulfhídrico liberado en la reacción.

La primera posibilidad involucra el hecho de que el zinc, al ser un poco más electronegativo que el aluminio, le retira carga electrónica a éste, ocasionando que los sitios CUS asociados al aluminio sean más ácidos y por lo tanto más activos en la reacción. Este efecto se puede ver en la figura 3.20, en la cual se puede observar la forma en que se lleva a cabo la reacción sobre los sitios CUS del aluminio.

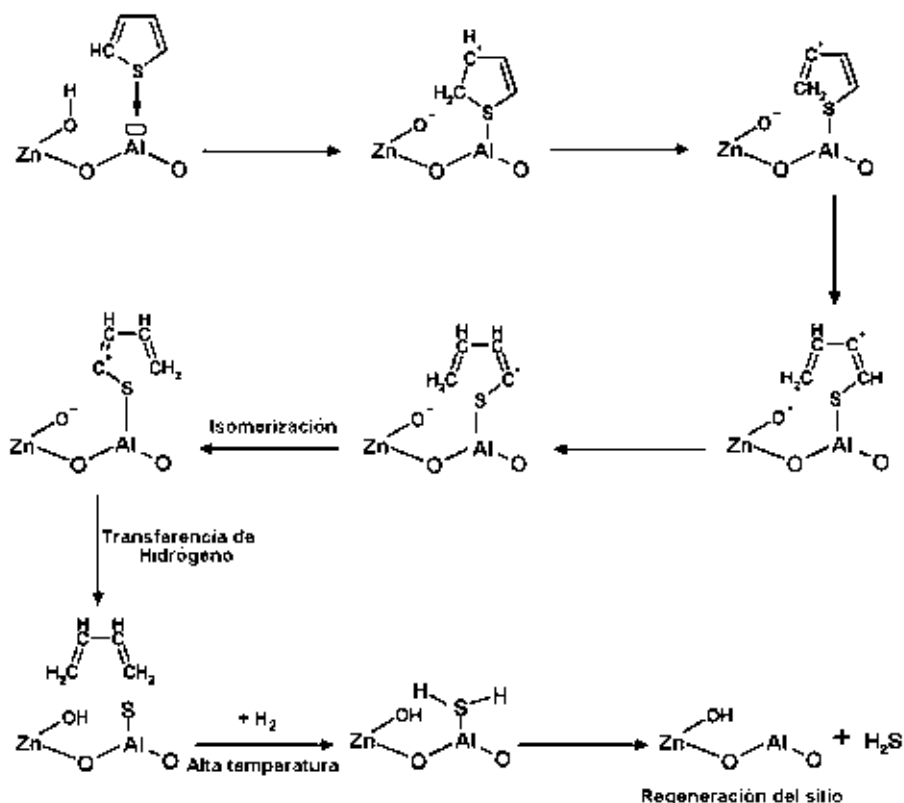


Figura 3.20. Posible mecanismo de reacción.

Por espectroscopía de infrarrojo del aditivo OHT(Zn:6) se detectaron dos sitios coordinativamente insaturados del aluminio, un sitio tetraédrico y otro octaédrico. Sin embargo, con la molécula sonda empleada no fue posible observar el sitio

ácido de Lewis correspondiente al zinc; pero la Difracción de Rayos X del aditivo después de haber reaccionado, nos muestra la presencia de sulfuros de zinc, lo que sugiere que de acuerdo con lo establecido por Wormsbecher et al. [21,22], el tiofeno como base de Lewis fue adsorbido sobre el sitio ácido de Lewis proporcionado por el zinc, para posteriormente reaccionar y formar el sulfuro de zinc; éste sitio existe a pesar de no haberse visto su presencia con la molécula sonda empleada. Este resultado conduce a la segunda posibilidad, que implica considerar la participación del zinc en la reacción de desulfuración, ver figura 3.21.

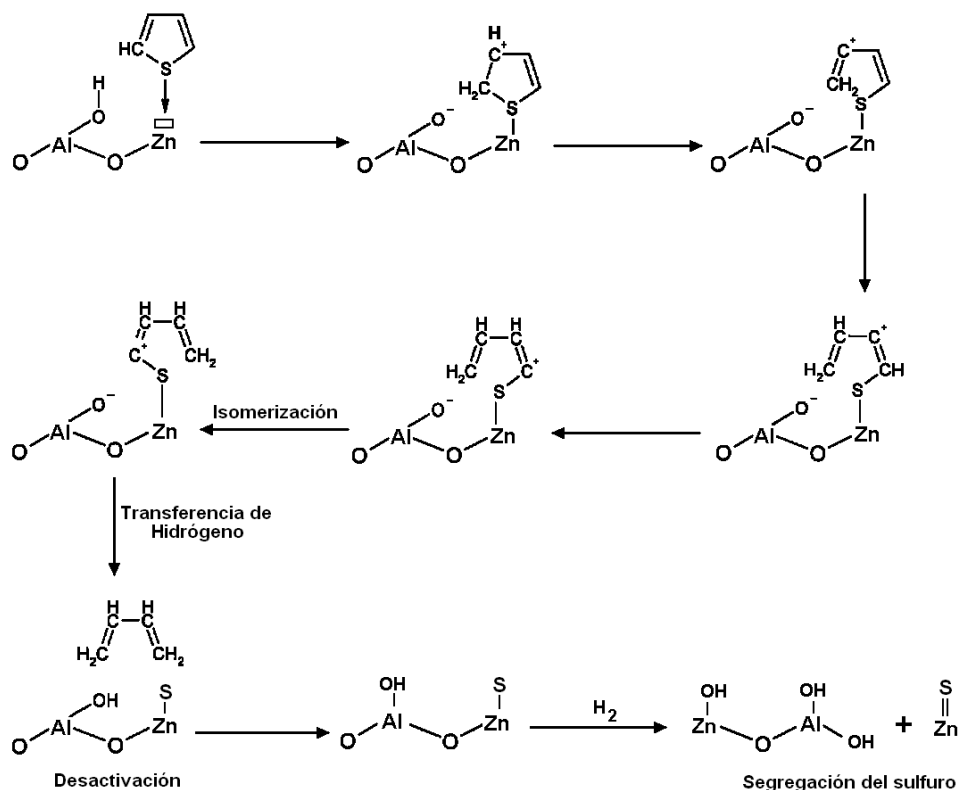


Figura 3.21. Posible mecanismo para la formación del sulfuro de zinc.

Debido a que la superficie del aditivo es heterogénea, es posible que algún sitio sobre el zinc sea más ácido que los proporcionados por el aluminio, pues dicho sitio no permitió la liberación del azufre, ocasionando la formación de sulfuro de

zinc. Aunque, hay que recordar que la reacción de desulfuración no fue una reacción de formación de sulfuros; es decir, también había sitios de zinc libres de azufre.

La tercera posibilidad implica la formación del ZnS por la reacción del ácido sulfhídrico, liberado en la reacción de desulfuración, con el ZnO presente en los aditivos (el cual fue detectado por DRX). Se considera que esta última posibilidad es la más plausible*.

No obstante, los sitios ácidos de Lewis asociados al aluminio juegan un papel muy importante, pues a pesar de que el aditivo se iba desactivando continuamente por la formación de los sulfuros de zinc, el aditivo seguía desulfurando el tiofeno aunque con una conversión menor. Se cree que a lo largo de la desactivación, parte de la conversión fue debida a los sitios ácidos de Lewis del aluminio y la otra a los sitios coordinativamente insaturados de zinc libres de azufre. Sin embargo, a medida que se iban formando los sulfuros de zinc se cree que estos se iban segregando y el aluminio recuperaba su carga electrónica original, trayendo como consecuencia una menor acidez en el aluminio y por lo tanto una menor conversión. Este hecho puede explicar porque después de varias horas de reacción (19 horas), la conversión del tiofeno frente al aditivo se mantenía constante (figura 3.7). Es posible que en este punto, todo el zinc se haya convertido en sulfuro de zinc; sin embargo, al finalizar la reacción no se cuantificó el contenido total de ZnS en el aditivo.

El mecanismo de reacción propuesto es sólo un ejercicio y queda como trabajo de una investigación posterior a esta, el mejorarlo con base en estudios que aporten los fundamentos suficientes para plantearlo. Por lo tanto, es recomendable realizar un estudio más profundo acerca del comportamiento del aluminio en el sistema Zn-Al para poder entender mejor su efecto en la desulfuración del tiofeno.

* Esta posibilidad fue propuesta durante la revisión de la tesis con el Dr. Gustavo Fuentes Zurita.

3.4 REFERENCIAS.

1. J. Scherzer, Octane-Enhancing Zeolitic FCC Catalysts, Scientific and Technical Aspects, Edit. Marcel Dekker Inc., New York USA, 1990, p 13.
2. J. T. Kloprogge, R. L. Frost, Phys. Chem. Chem. Phys., 1 (1999) 1641.
3. T. Sato, T. Wakabayashi, M. Shimada, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 25, 1 (1986) 89.
4. T. López, E. Ramos, P. Bosch, M. Asomoza, R. Gómez, Materials letters, 30 (1997) 279.
5. A. Béres, I. Pálinkó, I. Kiricsi, J. B. Nagy, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, Appl. Catal. A: General, 182 (1999) 237.
6. A. H. Padmasri, A. Venugopal, V. Durga Kumari, K.S. Rama Rao, P. Kanta Rao, J. Molec. Catal. A: Chemical, 188 (2002) 255.
7. J.I. Di Cosimo, V.K. Díez, M. Xu, E. Iglesia, C.R. Apesteguía, J. Catal. 178 (1998) 499.
8. J.-a. Wang, C.-l. Li, Appl. Surface Science, 161 (2000) 406.
9. I. Crespo, C. Barriga, V. Rives, M.A. Ulibarri, Solid State Ionics, 101-103 (1997) 729.
10. A. Corma, A.E. Palomares, F. Rey, Appl. Catal. B: Environmental, 4 (1994) 29.
11. J. Shen, M. Tu, C. Hu, J. Solid State Chem., 137 (1998) 295.
12. A. A. Vargas, Tesis: Síntesis y evaluación de las hidrotalcitas ternarias Mg-Zn-Al como precursores de aditivos para la reducción de las emisiones SO_x en el proceso de FCC, 2001.
13. H.H. Shan, C.Y. Li, C.H. Yang, H. Zhao, B.Y. Zhao, J.F. Zhang, Catal. Today, 77 (2002) 117-126.
14. P-O.F. Andersson, M. Pirjamali, S.G. Järås, M. Boutonnet-Kizling, Catal. Today, 53 (1999) 565.
15. T. Myrstad, H. Engan, B. Seljestokken, E. Rytter, Appl. Catal. A: General 187 (1999) 207-212.
16. A. Corma, C. Martínez, G. Ketley, G. Blair, Appl. Catal. A: General, 208 (2001) 135.
17. F. Cavani, F. Trifiró, A. Vaccari, Catalysis Today, 11 (1991) 173.
18. T. Sato, T. Wakabayashi, M. Shimada, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 25, 1, 1986, 89-92.

19. T. López, E. Ramos, P. Bosch, M. Asomoza, R. Gómez, *Materials letters*, 30 (1997) 279-282.
20. J.T. Klopogge, R.L. Frost, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1, 1999, 1641-1647.
21. R.F. Wormsbecher and G. Kim, U.S. Patent 5,376,608 (1994).
22. R.F. Wormsbecher and G. Kim, U.S. Patent 5,525,210 (1996).
23. F. Hernández-Beltrán, J. C. Moreno-Mayorga, R. Quintana-Solórzano, J. Sánchez-Valente, F. Pedraza-Archila, M. Pérez-Luna, *Appl. Catal B: Environmental*, 34 (2001) 137-148.
24. F. Hernández-Beltrán, R. Quintana-Solórzano, J. Sánchez-Valente, F. Pedraza-Archila, F. Figueras, *Appl. Catal. B: Environmental*, 42 (2003) 145-154.
25. X. Saintigny, R.A. van Santen, S. Clémendot, F. Hutschka, *J. Catal.* 183 (1999) 107.
26. R.R. Gatte, R.H. Harding, T.G. Albro, D.S. Chin, R.F. Wormsbecher, *ACS Preprints Symposia* 37 (1) (1992) 33.
27. C. Morterra, G. Magnacca, *Catal. Today* 27 (1996) 497.
28. M. L. Hair, *Infrared spectroscopy in Surface Chemistry*, 1^a edic., Edit. Marcel Dekker, inc., New York, 1967, 211.
29. G. Busca, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1 (1999) 723.
30. E. Dumitriu, V. Hulea, C. Chelaru, C. Catrinescu, D. Tichit, R. Durand, *Appl. Catal A: General* 178 (1999) 145.
31. S. Casenave, H. Martinez, C. Guimon, A. Auroux, V. Hulea, A. Cordoneanu, E. Dumitriu, *Thermochimica Acta* 379 (2001) 85.
32. F. Prinetto, M. Manzoli, G. Ghiotti, M. de J. Martinez Ortiz, D. Tichit, B. Coq, *Journal of Catalysis* 222 (2004) 238-249
33. M. Turco, G. Bagnasco, U. Costantino, F. Marmottini, T. Montanari, G. Ramis, G. Busca, *J. Catal* 228 (2004) 43.
34. X. Ye, N. Mac, W. Hua, Y. Yue, Ch. Miao, Z. Xie, Z. Gao, *J of Molec Catal A: Chemical* 217 (2004) 103.
35. P. Kuśtrowski, L. Chmielarz, E. Bożek, M. Sawalha, F. Roessner, *Materials Research Bulletin* 39 (2004) 263.
36. J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry*, 4ta. Edición, Harper Collins, Nueva York, 1993.

CONCLUSIONES

Con los métodos de síntesis empleados fue posible obtener espinelas e hidrotalcitas ternarias Mg-Zn-Al.

- De las dos series de aditivos sintetizadas, la serie OHT(Zn:X) dio los mejores resultados de conversión; en esta serie se encontró el aditivo OHT(Zn:6) quien resultó ser el más activo de ambas series.
- La presencia del aditivo más activo incrementó en un 93 % la conversión que presentó únicamente el catalizador de equilibrio.
- La desulfuración realizada por el aditivo OHT(Zn:6) se está llevando a cabo por transferencia de hidrógeno, además de que se presenta craqueo.
- El aditivo OHT(Zn:6) puede desulfurar al tiofeno por sí mismo, y no sólo es el material que adsorbe la molécula de tiofeno, para que después sea craqueada por el catalizador de craqueo.
- Por espectroscopia IR se observaron sitios ácidos de Lewis asociados al aluminio en su forma oxidada empleando CO₂ como molécula sonda, no siendo así en el caso del zinc, por lo que se considera que los sitios CUS asociados al zinc son muy débiles. Sin embargo, G. Busca ha observado sitios ácidos de Lewis asociados al zinc con sondas más fuertes, entre ellas amoniaco y piridina.
- La presencia del zinc en los aditivos incrementó la conversión del tiofeno, sin embargo, al no encontrarse sitios ácidos de Lewis fuertes asociados al zinc, se piensa que el efecto que causa este es que al interaccionar con el aluminio en la misma red cristalina, el zinc le retire carga electrónica a este originando

que los sitios CUS del aluminio sean más ácidos y por lo tanto más activos, trayendo como consecuencia un aumento en la conversión del tiofeno.

- Sometiendo el aditivo OHT(Zn:6) a las condiciones simuladas del regenerador de la unidad de FCC fue posible recuperar su actividad entre un 69 y 91 %; este hecho hace factible su uso como aditivo para la reducción de azufre en la gasolina de FCC.

Recomendaciones:

Es bastante atractiva la conversión que presentó el tiofeno al reaccionar con el aditivo OHT(Zn:6), cuyos óxidos provienen de la hidrotalcita Zn-Al, por lo que es trascendental seguir investigando el comportamiento del aditivo en ésta reacción, aunque tal vez ahora con moléculas más complejas. Otro punto importante es investigar el comportamiento que tendría el aditivo OHT(Zn:6) frente a una corriente de alimentación real, a fin de determinar la selectividad que tendría el aditivo a los compuestos de azufre, en especial a los compuestos como el tiofeno, los alquil tiofenos, benzotiofenos y alquil benzotiofenos, pues dichos compuestos son los más difíciles de eliminar de la gasolina. El realizar un estudio de IR más completo, el cual involucre la adsorción de tiofeno ó alquil tiofenos, aportaría información muy valiosa para poder establecer un mejor mecanismo de reacción.

APENDICE A**CROMATOGRAMAS Y REPORTES DE IDENTIFICACIÓN DE COMPUESTOS.**

En esta sección se muestran los cromatogramas y los reportes de identificación de compuestos para las reacciones que se presentan a continuación.

Reacción del tiofeno sin catalizador.

Una incógnita que había era saber cuál era la cantidad de tiofeno que se craqueaba ó desintegrar por el efecto de la temperatura, por ello se realizó la reacción haciendo pasar la corriente de hidrógeno saturado con tiofeno por el reactor sin catalizador, a una temperatura de 520 °C. Los resultados que se muestran a continuación son del cromatógrafo de gases Hewlett Packard 5890 serie II con detector FID; estos resultados indican que no hay craqueo térmico del tiofeno.

Data File C:\HPCHEM\1\DATA\HYCTIO\001F0103.D

Sample Name: TIOFENO

Instrument 1 30/03/2005 04:05:48 p.m. PCV

```
=====
Injection Date : 30/03/2005 03:42:05 p.m.   Seq. Line : 1
Sample Name   : TIOFENO                      Location  : Vial 1
Acq. Operator : PCV                          Inj       : 3
Acq. Instrument : Instrument 1                Inj Volume : External
Sequence File : C:\HPCHEM\1\SEQUENCE\HYCTIOF.S
Method        : C:\HPCHEM\1\METHODS\TIOFE03.M
Last changed  : 16/03/2005 02:50:22 p.m. by PCV
HDS de tiofeno
=====
```

Area Percent Report

```
=====
Sorted By      : Retention Time
Multiplier     : 1.0000
Dilution       : 1.0000
Use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
Signal 1: FID1 B,
Peak RetTime  Sig  Type  Area  Height  Area
#   [min]           counts*s  [counts]  %
=====
```

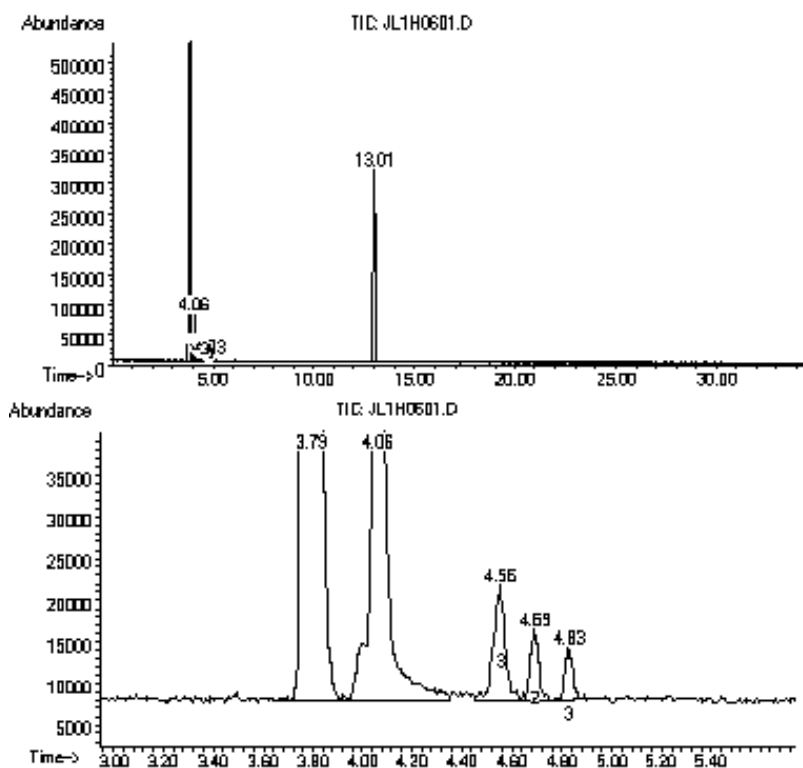
```

-----|-----|-----|-----|-----|-----|
1  9.076  1  BV  1.25438e4  3721.13989  1.000e2
Totals :                1.25438e4  3721.13989
=====

```

Aditivo OHT(Zn:6).

A continuación se muestran los cromatogramas y los reportes de identificación de productos generados al realizar el análisis de los productos de la reacción del aditivo OHT(Zn:6), por espectrometría de masas. El análisis se realizó en un equipo HP plus GI800B que consta de un cromatógrafo de gases acoplado a un detector de ionización de electrones.



Summary Library Search Report

Information from Data File:

File : C:\HPCHEM\1\JL1H0601.D
 Operator :
 Acquired : 30 Jun 103 5:46 pm using AcqMethod TIOFALE
 Sample Name:
 Misc Info :
 Vial Number: 1

Search Libraries: C:\DATABASE\NBS75K.L Minimum Quality: 0
 C:\DATABASE\GCDEVAL.L Minimum Quality: 0

Unknown Spectrum: Apex minus start of peak
 Integration Params: AutoIntegrate

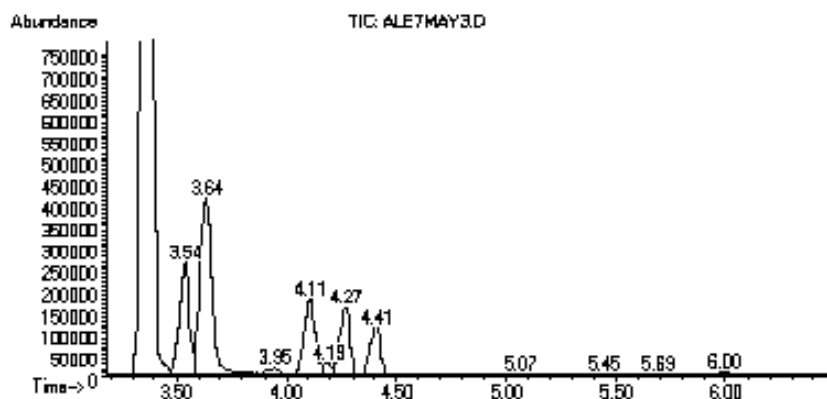
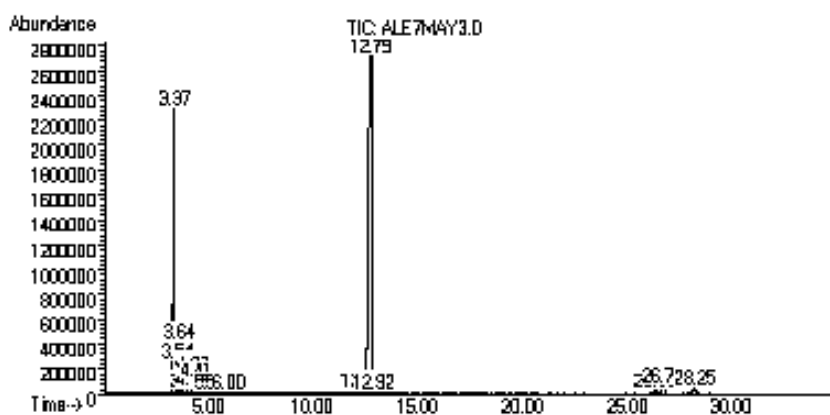
Pk#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
1	3.79	80.47	C:\DATABASE\NBS75K.L			
2	4.07	2.80	C:\DATABASE\NBS75K.L			
			1-Propene, 2-methyl-	62306	000115-11-7	87
			1-Butene	62309	000106-98-9	87
3	4.55	0.46	C:\DATABASE\NBS75K.L			
			1,3-Butadiene	62292	000106-99-0	87
4	4.69	0.20	C:\DATABASE\NBS75K.L			
			1-Propene, 2-methyl-	62304	000115-11-7	78
5	4.83	0.14	C:\DATABASE\NBS75K.L			
			1-Propene, 2-methyl-	62304	000115-11-7	80
			2-Butene, (E)-	62302	000624-64-6	59
6	13.01	15.93	C:\DATABASE\NBS75K.L			
			Thiophene	539	000110-02-1	91

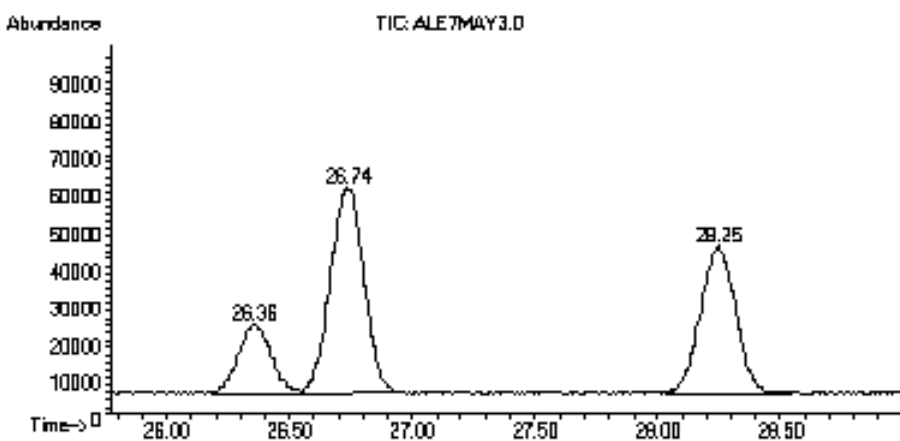
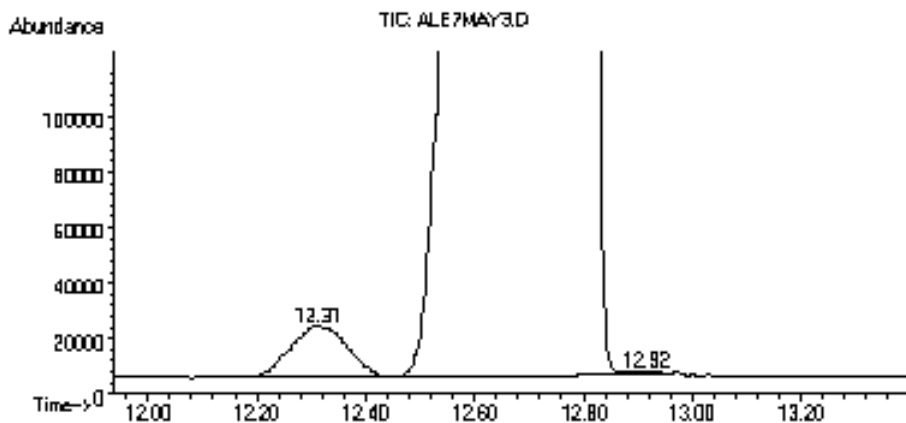
Total Area: 99773936

El primer pico que aparece tanto en el cromatograma como en el reporte de identificación de productos es una mezcla de gases atmosféricos que incluyen N₂, CO₂ y H₂O. Este mismo pico se observa también en las reacciones del catalizador de equilibrio, y en la mezcla CE-OHT(Zn:6).

CATALIZADOR DE EQUILIBRIO (CE).

A continuación se muestran los cromatogramas y los reportes de identificación de productos generados del análisis de los productos por espectrometría de masas, de la reacción realizada con el catalizador de equilibrio. El análisis se realizó en un equipo HP plus GI800B que consta de un cromatógrafo de gases acoplado a un detector de ionización de electrones.





Summary Library Search Report

Information from Data File:

File : C:\HPCHEM\1\ALE7MAY3.D
 Operator :
 Acquired : 6 May 103 11:26 pm using AcqMethod TIOFALE
 Sample Name:
 Misc Info :
 Vial Number: 1

Search Libraries: C:\DATABASE\NBS75K.L Minimum Quality: 0
 C:\DATABASE\GCDEVAL.L Minimum Quality: 0

Unknown Spectrum: Apex minus start of peak
 Integration Params: AutoIntegrate

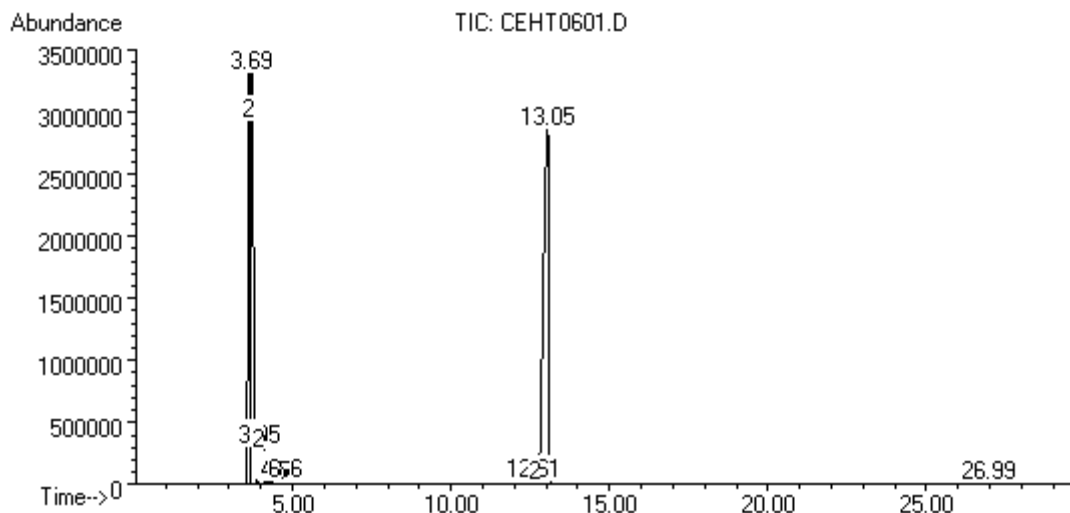
Pk#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
1	3.37	18.79	C:\DATABASE\NBS75K.L			
2	3.54	2.00	C:\DATABASE\NBS75K.L Hydrogen sulfide	19	007783-06-4	90

3	3.64	3.96	C:\DATABASE\NBS75K.L Propene	62258	000115-07-1	60
4	3.95	0.14	C:\DATABASE\NBS75K.L Isobutane	98	000075-28-5	83
5	4.11	1.51	C:\DATABASE\NBS75K.L 1-Propene, 2-methyl- 1-Butene Cyclobutane	62306 62309 62310	000115-11-7 000106-98-9 000287-23-0	87 87 83
6	4.27	1.24	C:\DATABASE\NBS75K.L 1-Butene 1-Propene, 2-methyl- 2-Butene	62309 62306 62303	000106-98-9 000115-11-7 000107-01-7	87 83 76
7	4.41	0.91	C:\DATABASE\NBS75K.L Cyclobutane 1-Butene 1-Propene, 2-methyl-	62310 62309 62306	000287-23-0 000106-98-9 000115-11-7	90 90 87
8	5.70	0.04	C:\DATABASE\NBS75K.L 2-Pentene	231	000109-68-2	74
9	6.00	0.04	C:\DATABASE\NBS75K.L 1-Butene, 2-methyl- Cyclopropane, 1,1-dimethyl- cis- Cyclopropane, 1,2-dimethyl-, trans-	62458 62468 62459	000563-46-2 001630-94-0 002402-06-4	83 83 83
10	12.31	0.34	C:\DATABASE\NBS75K.L Benzene	62628	000071-43-2	83
11	12.79	68.27	C:\DATABASE\NBS75K.L Thiophene	62713	000110-02-1	91
12	26.36	0.44	C:\DATABASE\NBS75K.L Toluene	63030	000108-88-3	90
13	26.74	1.33	C:\DATABASE\NBS75K.L Thiophene, 3-methyl- Thiophene, 2-methyl-	63179 1219	000616-44-4 000554-14-3	91 91
14	28.25	1.00	C:\DATABASE\NBS75K.L Thiophene, 3-methyl- Thiophene, 2-methyl-	63179 219	000616-44-4 000554-14-3	91 83

Total Area: 398979613

MEZCLA: CATALIZADOR DE EQUILIBRIO (CE) – ADITIVO OHT(Zn:6).

A continuación se muestran los cromatogramas y los reportes de identificación de productos generados del análisis de los productos por espectrometría de masas, de la reacción realizada con la mezcla CE-OHT(Zn:6).



Summary Library Search Report

Information from Data File:

File : C:\HPCHEM\1\CEHT0601.D
 Operator : Alejandra Vargas
 Acquired : 19 May 104 6:17 pm using AcqMethod TIOFALE
 Sample Name: PRIMERA INYECCION 0 MIN
 Misc Info :
 Vial Number: 1

Search Libraries: C:\DATABASE\NBS75K.L Minimum Quality: 0
 C:\DATABASE\GCDEVAL.L Minimum Quality: 0

Unknown Spectrum: Apex minus start of peak
 Integration Params: AutoIntegrate

Pk#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
1	3.68	57.13	C:\DATABASE\NBS75K.L			
2	4.43	0.30	C:\DATABASE\NBS75K.L			
			1-Propene, 2-methyl-	62306	000115-11-7	62
			2-Butene	76	000107-01-7	50
			2-Butene, (Z)-	77	000590-18-1	43

3	4.58	0.04	C:\DATABASE\NBS75K.L			
			Cyclobutane	62310	000287-23-0	4
			2-Butene, (E)-	62301	000624-64-6	3
			2-Butene, (Z)-	77	000590-18-1	3
4	4.66	0.03	C:\DATABASE\NBS75K.L			
			2-Butene, (E)-	62302	000624-64-6	27
			2-Butene	62303	000107-01-7	16
			1-Propene, 2-methyl	62306	000115-11-7	9
5	12.61	0.16	C:\DATABASE\NBS75K.L			
			Benzene	62626	000071-43-2	83
6	13.05	42.29	C:\DATABASE\NBS75K.L			
			Thiophene	62713	000110-02-1	91
7	26.99	0.05	C:\DATABASE\NBS75K.L			
			Thiophene, 2-methyl-	1219	000554-14-3	9
			Thiophene, 3-methyl-	63179	000616-44-4	9

Total Area: 730900497

*Para las personas creyentes, Dios esta al principio.
Para los científicos está el final de todas sus reflexiones.*

Max Planck