



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERIA

FACULTAD DE QUÍMICA

**DESARROLLO DE CATALIZADORES
MULTIFUNCIONALES $Ni(Co)Mo/Al_2O_3-B(x)$ Y
EVALUACIÓN DE SU DESEMPEÑO EN REACTORES
DE DOBLE LECHO**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN INGENIERIA

INGENIERÍA QUÍMICA – CATÁLISIS E INGENIERÍA DE REACTORES

P R E S E N T A :

LEON PABLO TORRES MANCERA

TUTOR:

Dr. JORGE RAMÍREZ SOLÍS

2008





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente:	Dr. Martín Hernández Luna
Secretario:	Dr. Luís Cedeño Caero
Vocal:	Dr. Ricardo Gómez Romero
1er suplente.	Dr. Rogelio Cuevas García
2do suplente	Dr. Luís Noreña Franco

Lugar donde se realizó la tesis:



UNICAT, Departamento de ingeniería Química,
Facultad de Química, UNAM

TUTOR DE TESIS
Dr. JORGE RAMÍREZ SOLIS

FIRMA

A mi Princesa:

Canto a tu canto que deshace los silencios; a tu habla de soles que iluminan mis sentidos; a tu majestad sin par a quien doy mis sueños e ilusiones y este canto de amor, porque tú, amada compañera, haces el prodigio de que germine y de que florezca y por ende viva y sea

Gracias

Tu amante compañero

A mí amada familia:

Porque ningún hombre puede fallar si hay alguien que lo visualice como triunfador

Gracias por el apoyo incondicional que siempre me han brindado, por su comprensión, y por ser la motivación y base de mis logros, pero sobre todo porque la bendición de compartir su vida conmigo me ha hecho un hombre pleno y muy feliz.

LEON PABLO

Agradecimientos:

A la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México y a la unidad de investigación en catálisis por haberme formado.

Al Dr. Jorge Ramírez por su amistad, apoyo, orientación y en especial por su influencia en mi manera de pensar, analizar y enfrentar la vida.

A todas las personas que forman parte de la UNICAT por su apoyo y amistad.

A mis alumnos que me han hecho comprender que:

“un hombre aprende mientras enseña”.

A Q. I. María Cecilia Salcedo Luna por su colaboración con los experimentos de Difracción de Rayos X de polvos

A I. Q. Iván Puente Lee por su colaboración con los experimentos de Microscopía Electrónica

ÍNDICE

Resumen.....	1
Abstract.....	3
Introducción.....	5
Capítulo I. Antecedentes.....	7
1.1 Azufre en combustibles de transporte.....	7
1.2 Hidrodesulfuración.....	8
1.3 Termodinámica de reacciones de HDS e HYD.....	9
1.4 Cinética de las reacciones de HDS.....	12
1.5 Reactividad de compuestos azufrados.....	14
1.6 Catalizadores de HDS.....	17
1.7 Sitios activos de HDS.....	18
1.8 Mecanismo de reacción en HDS.....	21
1.9 Hidrodesulfuración profunda.....	25
1.10 Efecto del solvente.....	27
1.11 Inhibición de las reacciones de HDS.....	28
1.12 Papel del soporte.....	30
1.13 Naturaleza de la baja reactividad de β -DBTs.....	33
1.14 Desarrollo de catalizadores de HDS profunda.....	36
1.15 $B_2O_3-Al_2O_3$	37
1.16 Doble lecho catalítico.....	38
1.17 Hipótesis.....	41
1.18 Objetivo.....	42
Capítulo II. Desarrollo Experimental.....	43
2.1 Síntesis de soportes y catalizadores.....	43
2.1.1 Preparación de soportes	43
2.1.2 Preparación de catalizadores.....	45
2.2 Caracterización	46
2.2.1 Propiedades texturales	46
2.2.1.1 Procedimiento experimental	47
2.2.1.2 Determinación de área específica	48
2.2.1.3 Histéresis y forma de los poros.....	49
2.2.1.4 Distribución de tamaño de poro.....	50
2.2.2 Difracción de Rayos X	51
2.2.2.1 La celda Unidad	52
2.2.2.2 Ley de Bragg.....	52
2.2.2.3 Índices de Miller.....	54
2.2.2.4 Identificación de compuestos	54
2.2.3 Desorción a Temperatura programada.....	55
2.2.4 Espectroscopia de Reflectancia Difusa (UV-VIS DRS)	57
2.2.4.1 Teoría	58

2.2.5 FT-IR de moléculas sonda.....	60
2.2.6 Microscopía electrónica.....	63
2.2.7 Resonancia magnética nuclear.....	65
2.2.7.1 Energía de transición.....	66
2.2.7.2 Desplazamiento químico.....	67
2.3 Actividad catalítica.....	68
2.3.1 Activación de los catalizadores.....	68
2.3.1.1 Procedimiento de sulfuración en reactor intermitente.....	68
2.3.1.1 Procedimiento de sulfuración en reactor continuo.....	69
2.3.2 Evaluación de la actividad catalítica.....	69
2.3.2.1 Actividad en reactor intermitente.....	69
2.3.2.1 Actividad en reactor continuo.....	70
2.4 Análisis e identificación de compuestos por cromatografía de gases...	72
2.4.1 Detector de ionización de flama (FID).....	74
2.4.2 Detector de espectrometría de masas.....	74
2.4.1 Detector fotométrico de flama pulsada (FID).....	75

Capítulo III Resultados de la caracterización.....76

3.1 Fisisorción de Nitrógeno.....	76
3.2 Espectroscopia de reflectancia difusa.....	77
3.3 Desorción a Temperatura programada.....	80
3.4 Difracción de rayos X de polvos	83
3.5 Espectroscopia de Infrarrojo de transformada de Fourier.....	84
3.5.1 Superficie de $Al_2O_3-B(x)$	84
3.5.2 Especies de boro.....	86
3.5.3 Adsorción de piridina.....	87
3.5.3 Adsorción de monóxido de carbono.....	90
3.5.3.1 Catalizadores $CoMo/Al_2O_3-B(x)$	90
3.5.3.2 Catalizadores $NiMo/Al_2O_3-B(x)$	95
3.6 Microscopia electrónica.....	99
3.7 Resonancia Magnética Nuclear.....	102
3.8 Resumen caracterización.....	104

Capítulo IV Resultados de la actividad catalítica.....106

4.1 Productos de Hidrodesulfuración.....	106
4.2 Esquema de reacción de HDS de 4,6-DMDBT.....	107
4.3 Reactor continuo.....	109
4.3.1 Isomerización de 4,6-DMDBT.....	109
4.3.2 HDS de 4,6-DMDBT en hexadecano.....	110
4.4 Reactor intermitente.....	112
4.5 Reactor continuo vs reactor intermitente.....	117

Capítulo V Resultados de Inhibición de HDS por carbazol.....	121
5.1 HDS de 4,6-DMDBT sin carbazol.....	121
5.2 Inhibición de HDS de 4,6-DMDBT en presencia de carbazol.....	126
Capítulo VI Resultados de la comparación con catalizadores comerciales.....	131
6.1 compuestos involucrados en inhibición de la HDS de 4,6-DMDBT en presencia de dibenzotiofeno, nataleno y carbazol	131
6.2 Características de los catalizadores comerciales.....	133
6.3 HDS de 4,6-DMDBT.....	134
6.4 HDS de 4,6-DMDBT + DBT.....	135
6.5 HDS de 4,6-DMDBT + DBT. en presencia de naftaleno.....	137
6.6 HDS de 4,6-DMDBT + DBT. en presencia de carbazol.....	139
Capítulo VII Resultados de hidrodesulfuración en doble lecho catalítico.....	144
7.1 Un solo lecho catalítico.....	144
7.1.1 Comparación CoMo/Al ₂ O ₃ vs CoMo/Al ₂ O ₃ -B(1.0).....	144
7.1.2 Comparación NiMo/Al ₂ O ₃ vs NiMo/Al ₂ O ₃ -B(3.0).	147
7.2 Experimentos en doble lecho.....	150
7.2.1 Proyección del desempeño de las combinaciones CoMo/Al ₂ O ₃ -B(1.0) y NiMo/Al ₂ O ₃ -B(3.0) en doble lecho...	150
7.2.2 HDS de DBT y 4,6-DMDBT.....	152
7.2.2 HDS de DBT y 4,6-DMDBT en presencia de naftaleno y carbazol.....	156
7.3 Reducción de azufre a 30 ppm mediante HDS en doble lecho...	158
7.4 Resumen actividad catalítica.....	161
 Capítulo VIII. Discusión.....	163
 Conclusiones.....	176
 Apéndices.....	178
 Referencias.....	194

RESUMEN

En el presente trabajo se estudió el desarrollo de catalizadores multifuncionales a base de NiMo y CoMo soportados en Al_2O_3 modificado con 0, 1 y 3% en peso de boro. Con esta modificación se busca encontrar un balance entre las funciones de hidrodeshidrosulfuración (HDS) y ácida que incida en una remoción profunda de azufre de compuestos refractarios tipo 4,6-DMDBT, a través de la combinación del aprovechamiento de las rutas alternas de remoción de azufre; isomerización e hidrogenación, con una capacidad adecuada en la ruta convencional de desulfuración directa (hidrogenólisis).

Se efectuaron pruebas de actividad catalítica en la HDS de 4,6-DMDBT en ausencia y en presencia de compuestos inhibidores de la HDS. Se utilizó naftaleno para representar la inhibición debida a compuestos aromáticos y carbazol para la inhibición por compuestos nitrogenados. También se analizó el desempeño en HDS de la combinación de los catalizadores desarrollados en este proyecto en función del orden en el que son empacados en un doble lecho catalítico. Con estos experimentos se exploró la posibilidad de lograr niveles ultra-bajos de azufre de menos de 30 ppm. Se comparó también la actividad de los catalizadores desarrollados con dos catalizadores comerciales de HDS con formulación a base de NiMo soportado en Al_2O_3 modificado con fósforo. Adicionalmente se realizó la caracterización de las propiedades físicas, estructurales y químicas de los catalizadores relacionadas con la actividad catalítica mediante diversas técnicas.

Se confirmó que la modificación con boro de catalizadores Ni(Co)Mo/ Al_2O_3 -B(x) disminuye la fuerte interacción entre los metales y Al_2O_3 . Con esto se generan más sitios activos y se favorece la formación de sitios tipo II. Lo que resulta en mayor actividad en hidrogenación (HYD) e hidrodeshidrosulfuración. Además el incremento la densidad y fuerza de sitios ácidos como consecuencia de la incorporación de boro produce la isomerización de 4,6-DMDBT. Estos dos efectos inciden en una mayor remoción de azufre de los compuestos azufrados más refractarios.

Los catalizadores soportados en Al_2O_3 -B(x) presentan diferencias en actividad en función del promotor Ni o Co. En catalizadores CoMo/ Al_2O_3 se obtiene

un máximo en actividad en HDS con 1.0% de boro mientras que en los promovidos con níquel el máximo se da con 3.0%. Esta diferencia se atribuye a que con 3.0% de boro los sulfuros de cobalto presentan mayor segregación que los correspondientes sulfuros de níquel. Los catalizadores NiMo/Al₂O₃-B(x) tienen una mayor capacidad de hidrogenación y más baja actividad en hidrocrqueo comparados con los CoMo/Al₂O₃-B(x). Los catalizadores promovidos con Ni presentan mejor balance entre las funciones catalíticas ácida y de HDS y por tanto mejor desempeño en HDS profunda en un intervalo amplio de condiciones de reacción.

Se evidenció una fuerte inhibición de la HDS por carbazol. El efecto negativo en la HDS ocasionado por carbazol se puede disminuir con catalizadores con alta capacidad de hidrogenación, dado que la hidrodensnitrógenación (HDN) de carbazol requiere forzosamente de dos pasos de hidrogenación previos a la remoción de nitrógeno. Se encontró que la reactividad de carbazol en (HDN) es considerablemente menor que la correspondiente de 4,6-DMDBT en HDS. La incorporación de boro en Ni(Co)Mo/Al₂O₃ mejora la función hidrogenante. Por tanto, estos catalizadores tienen alta actividad en HDN de carbazol.

De los catalizadores desarrollados en este proyecto, NiMo/Al₂O₃-B(3.0) presentó alta actividad catalítica además de alta estabilidad a diversas condiciones de reacción como temperatura o relación hidrógeno-hidrocarburo. Comparado con dos catalizadores comerciales, NiMo/Al₂O₃-B(3.0) presenta mayor actividad en HDS de 4,6-DMDBT y HDN de carbazol y prácticamente la misma actividad en hidrogenación de naftaleno y HDS de DBT.

En doble lecho catalítico se obtienen mejores resultados cuando se utiliza NiMo/Al₂O₃-B(3.0) en los dos lechos, mientras que la combinación más efectiva para la remoción de azufre es CoMo/Al₂O₃-B(1.0)-NiMo/Al₂O₃-B(3.0). Mediante el empleo de los catalizadores CoMo/Al₂O₃-B(1.0) y NiMo/Al₂O₃-B(3.0) en doble lecho es posible lograr la remoción de azufre hasta los niveles ultrabajos de azufre (< 30ppm) que están siendo y serán impuestos por las legislaciones ambientales modernas en todo el mundo.

ABSTRACT

In this work the development of multifunctional catalysts based on NiMo and CoMo supported on boron-modified Al_2O_3 containing 0, 1 and 3 wt% B was studied. The aim of this modification is to find an adequate balance among the hydrodesulphurization (HDS) and acidic catalytic functions in order to achieve the deep HDS of sulfur refractory compounds like 4,6-DMDBT, by means of the combination of HDS alternative routes; hydrogenation and isomerization, with an adequate capacity in the conventional direct desulfurization route (hydrogenolysis).

The catalytic activity was tested in HDS of 4,6-DMDBT in absence and presence of compounds inhibitors of the HDS. Naphthalene was used to represent the inhibition due to aromatic compounds and Carbazole to the inhibition of nitrogen compounds. The activity in HDS of the combination of the catalysts studied in this project was analyzed according to the order in which they are packed in a double bed reactor. With these experiments the possibility to achieve ultra low sulfur levels of less than 30 ppm was explored. The activity of the catalysts developed in this project was compared to the corresponding of two commercial catalysts whose formulation is based on NiMo supported on phosphorus-modified Al_2O_3 . In addition the physical, structural and chemical properties related to catalytic activity was examined by several techniques.

It was confirmed that boron modification of Ni(Co)Mo/ Al_2O_3 -B(x) catalysts diminishes the strong metal- Al_2O_3 interaction. Consequently a higher amount of active sites are generated and the creation of HDS type II sites is favored, which results in higher hydrogenation (HYD) and hydrodesulphurization activities. Besides, the enhancement in acid sites strength and density resulting from boron incorporation produces isomerization of 4,6-DMDBT. These two effects render a high sulfur removal from the highest refractory sulfur compounds.

The catalysts supported on boron-modified Al_2O_3 show differences in catalytic activity depending on the promoter Ni or Co. In CoMo/ Al_2O_3 -B(x) catalysts a maximum in HDS activity is obtained at 1.0% wt B, while in Ni-promoted the maximum is observed at 3.0% wt B. The difference is attributed to a higher

segregation of cobalt sulphided species compared to nickel ones at the boron content of 3.0% wt. The NiMo/Al₂O₃-B(x) catalysts show higher hydrogenation function and lower hydrocracking activity compared to CoMo/Al₂O₃-B(x). Ni-promoted catalysts show a better balance among acid and hydrodesulphurization functions and therefore better achievement in deep HDS on a broad range of reaction conditions.

A strong inhibition of HDS by carbazole was evidenced. This negative effect can be diminished by using catalysts with high hydrogenation activity given that the hydrodenitrogenation (HDN) of carbazole requires two hydrogenation steps previously to the nitrogen removal. It was found that the reactivity of carbazole in HDN is considerably lower than the corresponding of 4,6-DMDBT in HDS. The boron incorporation into Ni(Co)Mo/Al₂O₃ catalysts improves the HYD capability. Therefore, boron-modified catalysts possess high activity in the HDN of carbazole.

Among the catalysts developed in this project, NiMo/Al₂O₃-B(3.0) shows high activity joint to high stability to several reaction conditions such as temperature and hydrogen-hydrocarbon ratio. Compared to two commercial catalysts NiMo/Al₂O₃-B(3.0) shows higher activity in HDS of 4,6-DMDBT and HDN of carbazole and practically the same activity in HYD of naphthalene and HDS of DBT.

In double catalytic bed the highest sulfur removal is obtained when NiMo/Al₂O₃-B(3.0) is used in both beds, while the most effective combination is CoMo/Al₂O₃-B(1.0)-NiMo/Al₂O₃-B(3.0). It was proved that by using CoMo/Al₂O₃-B(1.0) y NiMo/Al₂O₃-B(3.0) in double catalytic bed is possible to accomplish the sulfur removal to ultra-low levels (<30 Sppm) required by the modern environmental regulations imposed worldwide.

INTRODUCCIÓN

La hidrodesulfuración (HDS) ha sido por muchos años una de las áreas más importantes de la refinación del petróleo. Este es un proceso de remoción de azufre de compuestos organosulfurados en presencia de hidrógeno formando H_2S como subproducto. En los últimos años se incrementó el interés en este campo debido a que las normas ecológicas referentes a los contenidos de contaminantes permitidos en los combustibles son cada vez más estrictas, lo que está obligando a la producción de combustibles más limpios, en el caso del azufre se requerirán niveles ultrabajos en un futuro muy cercano (<30 ppm). Las especificaciones no sólo implican la disminución del contenido de azufre, sino también menor densidad, menos hidrocarburos poliaromáticos, menor punto de ebullición y mayor número de cetano. Así que el problema no es sólo la disminución de azufre; Sin embargo es la parte a la que se ha dado mayor importancia. Estos nuevos requerimientos tendrán grandes consecuencias para las refinerías y tendrán que destinarse mayores esfuerzos para mejorar los procesos e introducir catalizadores nuevos y más activos, los cuales deberán estar diseñados para tratar los tipos de moléculas predominantes bajo condiciones de hidrodesulfuración profunda. Aunado a esto, se sabe que se tendrán que procesar cargas cada vez más pesadas, lo que implica no sólo una mayor cantidad de moléculas refractarias sino también una inhibición más fuerte de la HDS debida a compuestos aromáticos y nitrogenados.

En el proceso de HDS conforme se disminuye el contenido de azufre los compuestos azufrados remanentes son más refractarios. La remoción de azufre de estos compuestos por la ruta de desulfuración directa resulta difícil debido al impedimento estérico de los sustituyentes alquilo en posiciones adyacentes al átomo de azufre (compuestos tipo 4,6-dimetildibenzotiofeno). Esto ha hecho necesario el desarrollo de nuevos catalizadores diseñados para la eliminación de azufre de compuestos dibenzotiofénicos alquil sustituidos, las propuestas incluyen la introducción de catalizadores multifuncionales que además de mejorar las funciones de hidrogenación y desulfuración promuevan reacciones de

isomerización de los grupos metilo. En esta propuesta de formulación de catalizadores modernos de HDS se busca desarrollar catalizadores con un balance adecuado en las capacidades de desulfuración directa, hidrogenación e isomerización. Puesto que con la hidrogenación e isomerización selectiva de compuestos dibenzotiofénicos alquilsustituidos se generan compuestos azufrados intermediarios con menor impedimento estérico alrededor del átomo de azufre, con esto se facilita la posterior remoción del azufre mediante desulfuración directa.

Una alternativa de solución para lograr la hidrodesulfuración profunda es el desarrollo de esquemas reactor-catalizador capaces de aprovechar al máximo las condiciones del proceso (temperatura, presión parcial de H_2 , perfil de concentraciones de H_2S , etc.). Otra posible solución es el desarrollo de catalizadores con alta actividad en la HDS de compuestos altamente refractarios presentes en las cargas de petróleo.

En el presente trabajo se estudia el desarrollo de catalizadores multifuncionales basados en los componentes convencionales NiMo o CoMo que suministran las funciones de hidrogenación e hidrodesulfuración y se incorpora la función ácida mediante la adición de boro al soporte (0, 1 y 3% en peso de boro). Con los catalizadores desarrollados se estudia el aprovechamiento de las rutas de reacción; isomerización, hidrogenación y desulfuración directa en la HDS de 4,6-DMDBT (sólo y en presencia de DBT, naftaleno y carbazol). También se explora la propuesta de utilizar un reactor de doble lecho para lograr una hidrodesulfuración profunda de fracciones diesel del petróleo y se evalúa el desempeño de las combinaciones de catalizadores en función del orden en que los catalizadores son empacados en el doble lecho. Adicionalmente también se compara la actividad de los catalizadores desarrollados en este proyecto con catalizadores comerciales de HDS.

Se realiza la caracterización de los catalizadores Ni(Co)Mo/ Al_2O_3 modificados con boro mediante diversas técnicas con el fin de determinar el efecto del boro en las propiedades estructurales y superficiales de los soportes y catalizadores, así como en la dispersión, cantidad y arreglo de los sitios activos.

CAPITULO I

ANTECEDENTES

1.1 AZUFRE EN COMBUSTIBLES DE TRANSPORTE

El contenido de azufre en los combustibles esta siendo restringido mediante normas ecológicas en todo el mundo debido a que durante la combustión éste se convierte a SO_x , el cual no sólo contribuye a la lluvia ácida sino también envenena los convertidores catalíticos utilizados para el tratamiento de emisiones en automotores. Dado que existen muchos compuestos azufrados en los combustibles derivados del petróleo, el contenido de azufre se expresa usualmente como porcentaje en peso en el combustible.

Existen tres tipos principales de combustibles de transporte; gasolina, diesel y querosina que difieren en composición y propiedades. Los tipos más comunes de compuestos azufrados se enlistan enseguida:

Intervalo de gasolina: nafta, nafta de FCC,

- Mercaptanos (RSH), Sulfuros (R_2S) y disulfuros (RSSR),
- Tiofeno y sus derivados alquilados,
- Benzotiofeno (BT).

Intervalo de querosina: nafta pesada, destilados intermedios,

- Benzotiofeno y sus derivados alquilados.

Intervalo de diesel: destilados intermedios, aceite cíclico ligero (LCO),

- Benzotiofenos alquilados.
- Dibenzotiofeno (DBT) y sus derivados alquilados

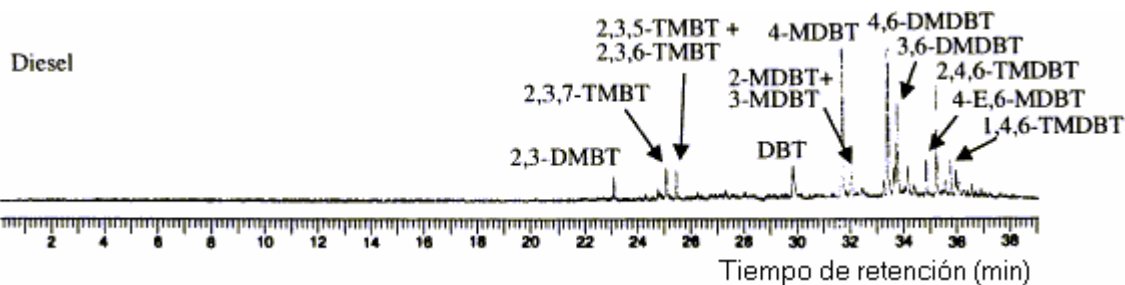


Figura 1. Cromatograma de compuestos azufrados en un diesel comercial¹.

Para todos los combustibles de transporte las normas ecológicas han venido restringiendo cada vez el contenido de azufre^{2,3}. En este trabajo el interés se centra en la hidrodesulfuración de compuestos en el intervalo de diesel. Para este combustible las regulaciones varían según el país o región, en la comunidad europea y en Japón por ejemplo el contenido de azufre se limitó en 2005 a 50 ppm y se plantea que para el 2010 el nivel máximo de azufre sea de 10ppm. En México las regulaciones actuales se encuentran en la norma oficial mexicana NOM-086⁴. Para diesel de fuentes móviles esta norma establece como límite máximo 300 ppmS a partir de enero de 2006 y 15 ppmS para septiembre de 2008.

1.2 HIDRODESULFURACIÓN

La hidrodesulfuración es el proceso de remoción de azufre de compuestos organosulfurados en presencia de hidrógeno formando H₂S como subproducto. El proceso se emplea mundialmente y se ha utilizado por más de 70 años. La mayoría de los procesos actuales de HDS consisten en reactores de lecho fijo de flujo descendente. En los cuales el hidrógeno se utiliza en exceso y se recircula después de remover parcialmente el H₂S. El nivel de H₂S en la corriente de recirculación se debe mantener a un nivel mínimo óptimo para mantener la actividad y estabilidad del catalizador, ya que el H₂S es un fuerte inhibidor de la hidrodesulfuración.

Tabla 1. Condiciones de proceso para varios procesos de HDT³.

Alimentación	proceso	Temperatura (°C)	Presión de H ₂ (MPa)	LHSV (1/h)	Consumo de H ₂ (Nm ³ /m ³) ^a
nafta	HDT	320	1-2	3-8	2-10
queroseno	HDT	330	2-3	2-5	5-10
Gasoleo atmosférico	HDT	340	2.5-4	1.5-4	20-40
Gasoleo de vacío	HDT	360	5-9	1-2	50-80
Residuo atmosférico	HDS	370-410	8-13	0.2-0.5	100-175
Gasoleo de vacío	HDC	380-410	9-14	1-2	150-300
Residuo ¹	HDC	400-440	10-15	0.2-0.5	150-300

a. Nm³/m³ = Volumen de H₂ en m³ normal (1 bar, 0°C) por m³ de hidrocarburo procesado.

Las unidades instaladas para hidrot ratamiento son principalmente reactores a presión moderada (hasta 3 Mpa). Las condiciones típicas usadas en procesos comerciales se muestran en la tabla 1.

1.3 TERMODINÁMICA DE REACCIONES DE HDS Y HYD.

La remoción de azufre de compuestos organoazufrados mediante reacción con hidrogeno ocurre mediante dos rutas: desulfuración directa e hidrogenación. Cuando el catalizador contiene una función ácida también pueden ocurrir reacciones de isomerización, alquilación o desintegración catalítica. La gran mayoría de estas reacciones son exotérmicas. Los valores de ΔH para algunas reacciones típicas en el proceso de HDS se muestran en las tablas 3y 4.

Tabla 2. K_{eq} y ΔH_f^0 de reacciones de hidrogenación de aromáticos⁵.

Reacción	$\text{Log}_{10} K_{eq}$ (200°C)	$\text{Log}_{10} K_{eq}$ (300°C)	$\text{Log}_{10} K_{eq}$ (400°C)	ΔH_f^0 * (KJ/mol)
Benceno + 3H ₂ \leftrightarrow ciclohexano	3.94	0.13	-2.69	-206
Tolueno + 3H ₂ \leftrightarrow metilciclohexano	3.54	-0.19	-2.71	-205
Etilbenceno + 3H ₂ \leftrightarrow etilciclohexano	3.17	-0.45	-3.07	-202
propilbenceno + 3H ₂ \leftrightarrow propilciclohexano	2.91	-0.75	-3.23	-201
cumeno + 3H ₂ \leftrightarrow isopropilciclohexano	4.31	0.84	-1.35	-184
n-butilbenceno + 3H ₂ \leftrightarrow n-butilciclohexano	2.75	-0.88	-3.32	-199
ciclohexeno + H ₂ \leftrightarrow ciclohexano	5.51	3.24	1.65	-118
estireno + H ₂ \leftrightarrow etilbenceno	6.95	4.68	3.07	-118
estireno + 4H ₂ \leftrightarrow etilciclohexano	10.13	4.23	0.2	-319
Naftaleno + 2H ₂ \leftrightarrow tetralina	1.26	-1.13	-2.80	-140
tetralina + 3H ₂ \leftrightarrow trans-decalina	0.74	-2.95	-5.56	-193
Naftaleno + 5H ₂ \leftrightarrow trans-decalina	2.00	-4.08	-8.36	-333
Bifenilo + 3H ₂ \leftrightarrow ciclohexilbenceno	3.13	-1.20	-4.25	-225
ciclohexilbenceno + 3H ₂ \leftrightarrow biciclohexilo	2.47	-1.86	-4.91	-225
Bifenilo + 6H ₂ \leftrightarrow biciclohexilo	5.60	-3.06	-9.16	-450

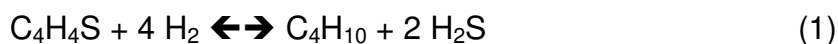
*Los valores de ΔH son por mol de compuesto aromático que reacciona

Al aumentar la temperatura de reacción la rapidez de reacción se incrementa. Sin embargo, debido a que las reacciones de HDS son exotérmicas, la conversión de equilibrio disminuye al incrementar la temperatura. El efecto de la temperatura sobre la constante de equilibrio para las reacciones de HDS se puede ver en las tablas 3 y 4. En los dos tipos de reacciones la K_{eq} disminuye con la temperatura, lo que implica que la conversión máxima que se puede alcanzar también se reduce. A las temperaturas usuales de HDS (300-380°C) la ruta de hidrogenación resulta más afectada por la disminución en la constante de equilibrio que la ruta de desulfuración directa.

Tabla 3 Constantes de equilibrio y ΔH_f° de reacciones de hidrodesulfuración⁵

Reacción	$\log_{10} K_{eq}$ (200°C)	$\log_{10} K_{eq}$ (300°C)	$\log_{10} K_{eq}$ (400°C)	ΔH_f° * (KJ/mol)
Mercaptanos				
$\text{CH}_3\text{-SH} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{S}$	8.38	7.06	6.15	-72
$\text{C}_2\text{H}_5\text{-SH} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{S}$	6.99	5.91	5.16	-59
$\text{C}_3\text{H}_7\text{-SH} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{S}$	6.92	5.87	5.15	-57
$\text{C}_2\text{H}_5\text{-SH} \rightleftharpoons \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{S}$	-0.25	1.26	2.31	78
$\text{C}_3\text{H}_7\text{-SH} \rightleftharpoons \text{CH}_2=\text{CH-CH}_3 + \text{H}_2\text{S}$	-0.20	1.08	1.97	67
Tiofenos				
tiofeno + 4 H ₂ \rightleftharpoons n-C ₄ H ₁₀ + H ₂ S	14.13	9.33	6.04	-262
3-metiltiofeno + 4 H ₂ \rightleftharpoons 2-metilbutano + H ₂ S	13.88	9.11	5.82	-258
2-metiltiofeno + 4 H ₂ \rightleftharpoons n-pentano + H ₂ S	13.33	8.77	5.6	-250
tiofeno + 2H ₂ \rightleftharpoons tetrahidrotiofeno	3.17	1.12	-0.21	-116
Benzotiofenos				
Benzotiofeno + 3H ₂ \rightleftharpoons etilbenceno + H ₂ S	16.65	12.85	10.20	-203
Dibenzotiofeno + 2H ₂ \rightleftharpoons Bifenilo + H ₂ S	15.23	12.50	10.61	-148
Benzotiofeno + H ₂ \rightleftharpoons dihidrodibenzotiofeno	1.55	0.49	-0.23	-58
Dibenzotiofeno+3H ₂ \rightleftharpoons hexahidrodibenzotiofeno	5.47	1.54	-0.98	-230

A manera de ejercicio se calcularon los valores de las constantes de equilibrio para la HDS de tiofeno y la HYD de benceno utilizando datos termodinámicos de Poling y col⁶.



Para la reacción 1 los valores de ΔH_f° y ΔG_f° son -261.32 KJ/mol y -176.1KJ/mol respectivamente. Mientras que para la reacción 2; $\Delta H_f^\circ=-205.98$ KJ/mol y $\Delta G_f^\circ=-97.49$ KJ/mol. Los valores de las constantes de equilibrio calculados difieren hasta en un orden de magnitud comparados con los datos de las tablas 3 y 4, aunque ambos tienen la misma tendencia. A 300°C por ejemplo: los datos de las tablas indican que para la HYD de benceno $K_{eq} = 1.35$ y para HDS de tiofeno $K_{eq} = 2.14 \cdot 10^9$. Mientras que con los cálculos se obtuvo $K_{eq} = 0.19$ para HYD de benceno y $K_{eq} = 2.58 \cdot 10^8$ para HDS de tiofeno. Los resultados de los valores de K_{eq} calculados se muestran en la figura 2. Adicionalmente se incluyen los valores para la HYD y HDS de dibenzotiofeno. De cualquier manera se comprueba que termodinámicamente la HYD es afectada en mayor medida que la HDS. A 350°C por ejemplo, la HDS de tiofeno tiene un valor de K_{eq} de $2.5 \cdot 10^6$, mientras que el valor correspondiente para la HYD de benceno es de $4.73 \cdot 10^{-3}$.

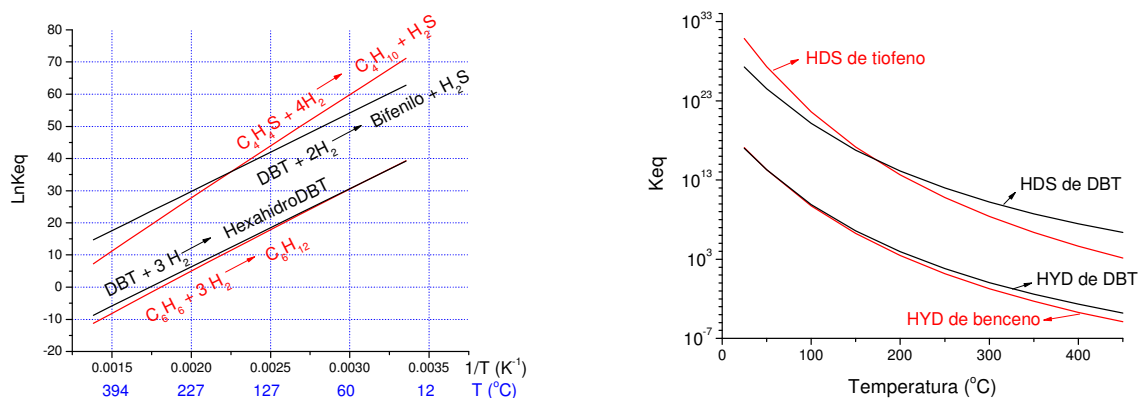


Figura 2. K_{eq} en función de T para la HDS de tiofeno y DBT e HYD de benceno y DBT.

En el caso de la HDS de compuestos tipo 4,6-DMDBT es deseable impulsar la ruta de hidrogenación, pero teniendo en cuenta que la temperatura de reacción no debe ser muy alta para evitar que esta reacción se vea limitada termodinámicamente. A presiones moderadas (3 Mpa) y temperaturas por encima de 340°C, la hidrogenación de DBT también comienza a estar limitada termodinámicamente (Figura 3). Para la ruta de desulfuración directa no existen límites termodinámicos en la remoción de azufre de compuestos organosulfurados por reacción con hidrógeno^{2,3,7,8}.

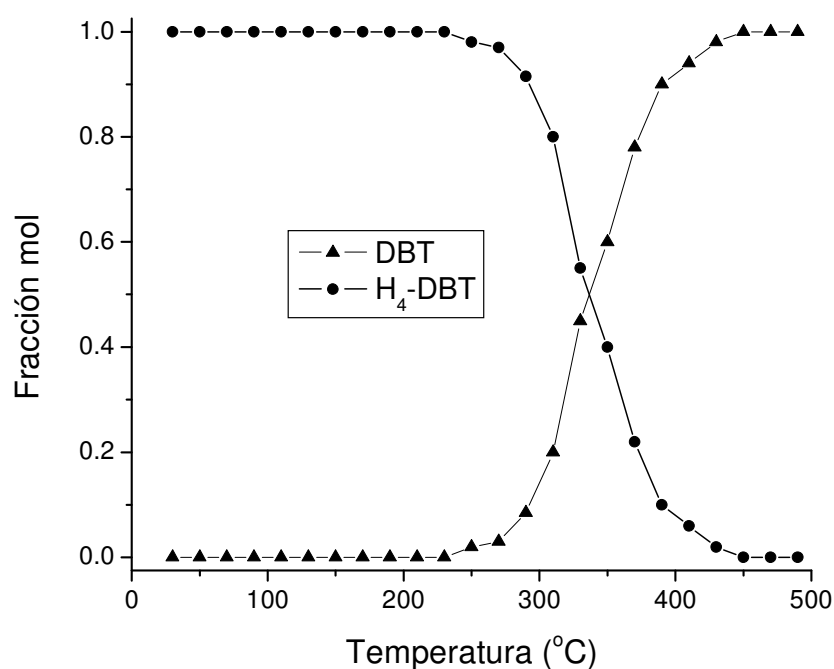


Figura 3. Equilibrio termodinámico en hidrogenación de DBT a H₄-DBT (2.9 Mpa)³.

1.4 CINÉTICA DE LAS REACCIONES DE HIDRODESULFURACIÓN

La cinética de las reacciones de HDS ha sido muy estudiada^{1-3, 8,9}. Ésta se ha determinado usando diversos compuestos azufrados, aunque los más utilizados son tiofeno, dibenzotiofeno y más recientemente 4,6-dimetildibenzotiofeno. Las reacciones de HDS se han estudiado en un intervalo relativamente amplio de condiciones de temperatura y presión, y también se han empleado diversos disolventes y catalizadores. Existen por ende varias expresiones cinéticas para la

rapidez de hidrodesulfuración^{1-3, 8,9}. Para las reacciones de HDS mediante un mecanismo LHHW la rapidez de reacción se puede escribir como sigue²:

$$r_i = \frac{k_i \cdot K_i \cdot \theta_i \cdot P_i}{\left(1 + \sum K_j \cdot P_j\right)^n} f(P_H)$$

Donde r_i es la rapidez de reacción de la especie i , k_i es la constante de rapidez de reacción, P_i es la presión parcial (se pueden emplear también concentraciones), K_i es la constante de adsorción del compuesto azufrado, θ_i es el número de sitios activos, K_j y P_j son las constantes de adsorción y las presiones parciales de todas las especies adsorbidas, n es una constante que refleja el número de especies adsorbidas en el paso limitante de la reacción y el término $f(P_H)$ se refiere a una función de la presión de hidrogeno. Generalmente se considera que el paso limitante es la reacción en la superficie entre las especies adsorbidas (compuesto azufrado e hidrogeno).

En la literatura frecuentemente se considera orden cero o uno respecto al hidrogeno. Si el H_2 se adsorbe en un sitio diferente al del reactivo aparecería otro término en la rapidez de reacción y tendrían que considerarse diferentes valores para el orden respecto al H_2 . Se puede formular la siguiente expresión general:

$$f(P_H) = \frac{K_H \cdot P_H^a}{\left(1 + K_H \cdot P_H^b\right)^c}$$

Donde a puede tener valores de $1/2$ o 1 , b de $1/2$ o 1 y c de 1 o 2 en función del paso limitante de la reacción y de si el hidrogeno se adsorbe en forma molecular o disociativa.

Un enfoque alternativo es representar la rapidez global de HDS como la suma de dos contribuciones; desulfuración directa (DDS) e hidrogenación (HYD), asumiendo que estas dos reacciones ocurren en sitios diferentes¹⁰:

$$R = \frac{k_{DDS} \cdot K_{DDS} \cdot \theta_{DDS} \cdot C_S^n \cdot P_{H_2}^\alpha}{\left(1 + K_{H_2S} \cdot P_{H_2S}\right)} + \frac{k_{HYD} \cdot K_{HYD} \cdot \theta_{HYD} \cdot C_S^m \cdot P_{H_2}^\beta}{\left(1 + K_I \cdot C_I\right)}$$

El primer término representa la rapidez de desulfuración directa, la cual se incrementa con un aumento en la presión de H_2 y es inhibida por H_2S . El segundo término representa la rapidez de hidrogenación que también se favorece con un incremento en la presión de hidrogeno y se inhibe por adsorción de compuestos

no azufrados en sitios de hidrogenación. Los inhibidores de la ruta HYD pueden ser compuestos aromáticos y nitrogenados. Mientras que el inhibidor de la ruta DDS es el H₂S generado en la reacción, aunque es posible que esta ruta se pueda inhibir también por compuestos nitrogenados.

Debido a lo complejo de la cinética de las reacciones de HDS en muchas ocasiones ésta se simplifica a una reacción de pseudo-primer orden respecto al compuesto azufrado; $R_{ap} = k_{ps1} \cdot C_S$: Por esta razón es más frecuente encontrar valores de k_{ps1} en la literatura.

1.5 REACTIVIDAD DE COMPUESTOS AZUFRADOS.

Basados en estudios cinéticos de HDS de fracciones diesel^{11,12}. Los compuestos azufrados se pueden clasificar en cuatro categorías de acuerdo a su reactividad, usualmente descrita mediante la constante de rapidez de reacción de pseudo-primer orden. El primer grupo está formado predominantemente por alquil-BTs (alquil-benzotiofenos); el segundo por DBT (dibenzotiofeno) y alquil-DBTs sin sustituyentes en las posiciones 4 o 6; el tercero por alquil-DBTs con un sustituyente en la posición 4 o 6 y el cuarto por alquilDBTs con sustituyentes en las posiciones 4 y 6 (también denominados β-DBTs). La distribución de los 4 tipos de compuestos azufrados como % en peso en un gasoleo típico es de 39, 20, 26 y 15 y la constante de reacción relativa en HDS es 36, 8, 3 y 1 respectivamente^{11,12}.

Se ha logrado un avance sustancial en el entendimiento y aplicaciones prácticas de catalizadores de hidrotratamiento basados en sulfuros metálicos^{2,3,10,14,15}. La hidrodesulfuración de compuestos tiofénicos se realiza mediante dos rutas: hidrogenación (hidrogenación seguida de hidrogenólisis) y la ruta de hidrogenólisis directa (eliminación de un átomo de azufre vía rompimiento del enlace C-S^{9,16-22}). Se cree que la hidrogenación y la hidrogenólisis ocurren en sitios activos diferentes. La mayoría de los resultados en la literatura muestran que la conversión de DBTs en ciclohexilbencilos (ruta de hidrogenación) es prácticamente la misma en todos los reactivos, mientras que la conversión hacia bifenilos (vía hidrogenólisis) decrece en el orden DBT>4-MDBT>4,6-DMDBT^{2,3}.

Esto implica que sólo la hidrogenólisis es sensible a la presencia de sustituyentes alquilo adyacentes al átomo de azufre. Sobre un catalizador comercial CoMo la constante de rapidez de hidrogenación de DBT y 4,6-DMDBT es similar (0.015 y 0.010 min^{-1} respectivamente), mientras que la constante de hidrogenólisis en la HDS de 4,6-DMDBT es de 0.004 min^{-1} , que es 12 veces menor que la correspondiente para DBT (0.048)^{17,23,24}.

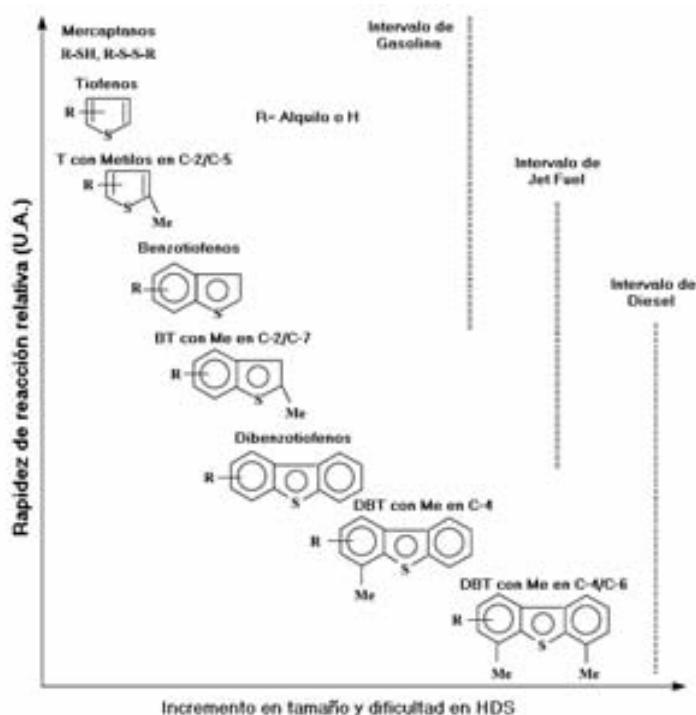


Figura 4. Reactividad de varios compuestos azufrados en función del tamaño y posición de los compuestos alquilo¹².

En la Figura 5 se presenta el esquema de hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT sobre un catalizador típico NiMo/Al₂O₃ a 325°C y 2.5MPa de H₂. Tomando como base un valor de 100 para la constante de rapidez de desulfuración directa (K_{D0}), se presentan los valores relativos de las constantes de rapidez de reacción para cada paso. Los valores originales de las constantes de reacción para 4,6-DMDBT, 4-MDBT y DBT se presentan en la Tabla 4. Los datos confirman que la presencia de sustituyentes metilo afecta mayormente a la ruta de desulfuración directa comparada con la ruta de hidrogenación. Estos resultados se han confirmado en diversos estudios. Por esta razón se afirma que la desulfuración de compuestos refractarios (β -DBTs) se realiza predominantemente por la ruta de hidrogenación.

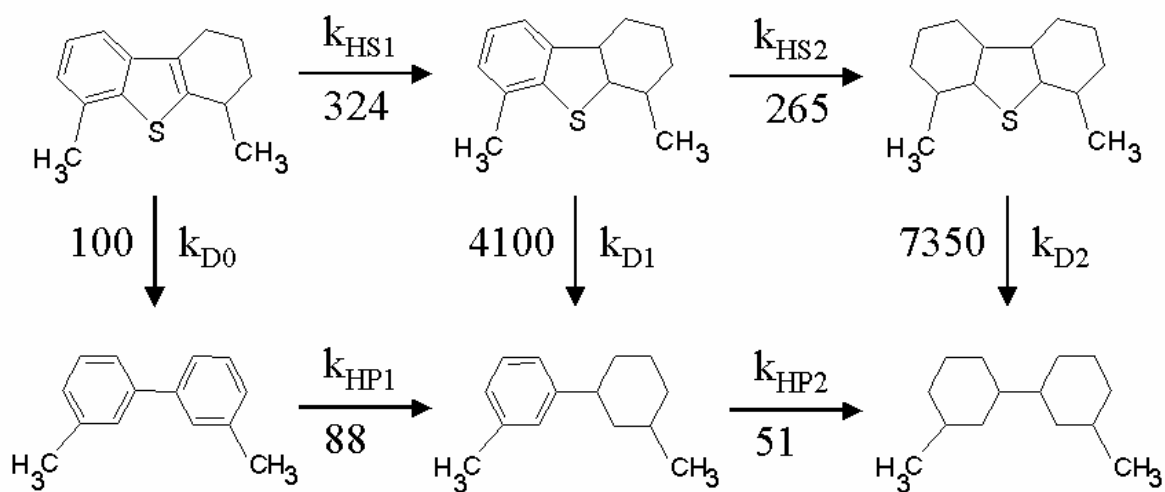


Figura 5. Esquema de reacción de HDS de 4,6-DMDBT.³

Tabla 4. Constantes de rapidez de reacción en la HDS de DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT sobre un catalizador NiMo/Al₂O₃, a 2.5Mpa H₂ y 325°C, $k_i \cdot 10^5 (\text{s} \cdot \text{gcat})^{-1}$.³

k	DBT	4-MDBT	4,6-DMDBT
k_{D0}	86.1	14.4	6.6
k_{D1}	2840	432	293
k_{D2}			488
k_{HS1}	18.9	30	21.5
k_{HS2}			17.6
k_{HP1}	16.4	12.3	5.8
k_{HP2}			3.4

La modificación de la reactividad de los compuestos azufrados debida a la presencia de grupos alquilo en el DBT depende de la posición de los sustituyentes. En general los grupos alquilo distantes del átomo de azufre incrementan la reactividad en HDS, lo que se atribuye al incremento en la densidad electrónica alrededor del átomo de azufre (efecto inductivo). Mientras que los alquilos adyacentes al azufre reducen la reactividad debido a efectos estéricos².

1.6 CATALIZADORES DE HDS

El proceso de HDS se ha venido realizando mediante catalizadores sulfurados $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ o $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$. A pesar de que éstos se han utilizado por muchos años, la naturaleza y estructura de las especies activas aun no se han explicado completamente. A través de los años se han hecho diversos intentos por explicar la actividad catalítica en HDS de los sulfuros de los metales de transición. Las propuestas más trascendentes se resumen a continuación:

- Calor de formación óptimo del enlace metal-azufre (Chianelli²⁵⁻²⁷). Una alta actividad catalítica es el resultado del balance entre la fuerza del enlace H_2S -Metal y la del hidrocarburo-azufre-metal. Sí el enlace H_2S -M es demasiado fuerte, el H_2S no se liberará y si el enlace hidrocarburo-azufre-metal es muy débil el compuesto azufrado no se adsorberá.
- Mínima energía de formación del enlace metal-azufre (Topsøe²). Bajas energías de formación del enlace M-S favorecen el máximo número de sitios coordinativamente insaturados (vacantes de azufre) para la reacción.
- Fuerza del enlace metal-azufre (Startsev⁷). Se requiere un valor adecuado de la fuerza del enlace M-S. Enlaces M-S que son muy fuertes (Ti-S) o muy débiles (Cu-S) corresponden a baja actividad.
- Estructura electrónica (Smith and Johnson²⁸). Una alta actividad catalítica es el resultado de la transferencia electrónica desde Co o Ni hacia molibdeno. La actividad óptima es el resultado del estado de oxidación adecuado de Co o Ni y la longitud del enlace M-S.
- Fase mixta Ni(Co)-Mo-S (Topsøe²). El catalizador se compone de una o varias capas de cristales de MoS_2 , con el promotor Ni o Co decorando los bordes de los cristales. Los sitios activos son vacantes de azufre en los bordes y esquinas de las estructuras Ni(Co)-Mo-S.

Aunque la mayoría de las anteriores hipótesis se han confirmado mediante resultados experimentales, ninguna de ellas explica la naturaleza exacta de los

sitios activos, el modelo más aceptado es el de la fase mixta Co-Mo-S o Ni-Mo-S. No obstante, recientemente Topsøe y sus colaboradores han desarrollado catalizadores con alta actividad para la HDS de compuestos tipo 4,6-DMDBT basados en sitios activos llamados “brim”. En la siguiente sección se discute la naturaleza de los sitios activos con base en los modelos Ni(Co)-Mo-S y brim.

1.7 SITIOS ACTIVOS DE HDS

La caracterización de los sitios activos en HDS ha sido objeto de numerosos estudios, se han empleado prácticamente todas las técnicas analíticas disponibles hasta la fecha y también se han utilizado poderosas herramientas teóricas con el objeto de elucidar completamente este complejo problema. Toda la información obtenida se ha interpretado con base en diferentes modelos que con el tiempo han evolucionado en el modelo Co(Ni)-Mo-S.

En el modelo Co(Ni)-Mo-S se postula que los sitios activos son sitios coordinativamente insaturados (vacantes) que ocurren en los bordes y las esquinas de los cristallitos de la fase Ni(Co)-Mo-S. La porción de fase activa de MoS₂ promovido tiene esencialmente la misma estructura del MoS₂ convencional pero los promotores Ni o Co decoran los bordes de los cristales de MoS₂. En la Figura 6 se puede ver una representación de la estructura de un cristal de MoS₂. En esta estructura se pueden generar vacantes de azufre en los bordes y esquinas del cristal. Es decir dos tipos de sitios activos diferentes, algunos autores afirman que los sitios en las esquinas son los responsables de la extracción directa de azufre de los compuestos azufrados, mientras que los sitios en los bordes serían activos en hidrogenación^{2,3}. Una complicación extra surge de que los cristales de MoS₂ y de Ni(Co)-Mo-S pueden apilarse formando varias capas. Los cristales de una sola capa normalmente no están completamente sulfurados porque se encuentran enlazados al soporte a través de oxígeno (enlaces Mo-O-Al en caso del soporte Al₂O₃). Los sitios activos en una sola capa de MoS₂ o Ni(Co)-Mo-S que interactúan con el soporte a través de enlaces Mo-O-soporte reciben el nombre de sitios tipo I. Los cristales en las capas superiores (capa 2 o mayor)

tienen menos interacción con el soporte y como consecuencia sus sitios activos presentan mayor actividad que los correspondientes en la primera capa. Los sitios en las capas segunda y mayores reciben el nombre de sitios tipo II ^{2,29-31}.

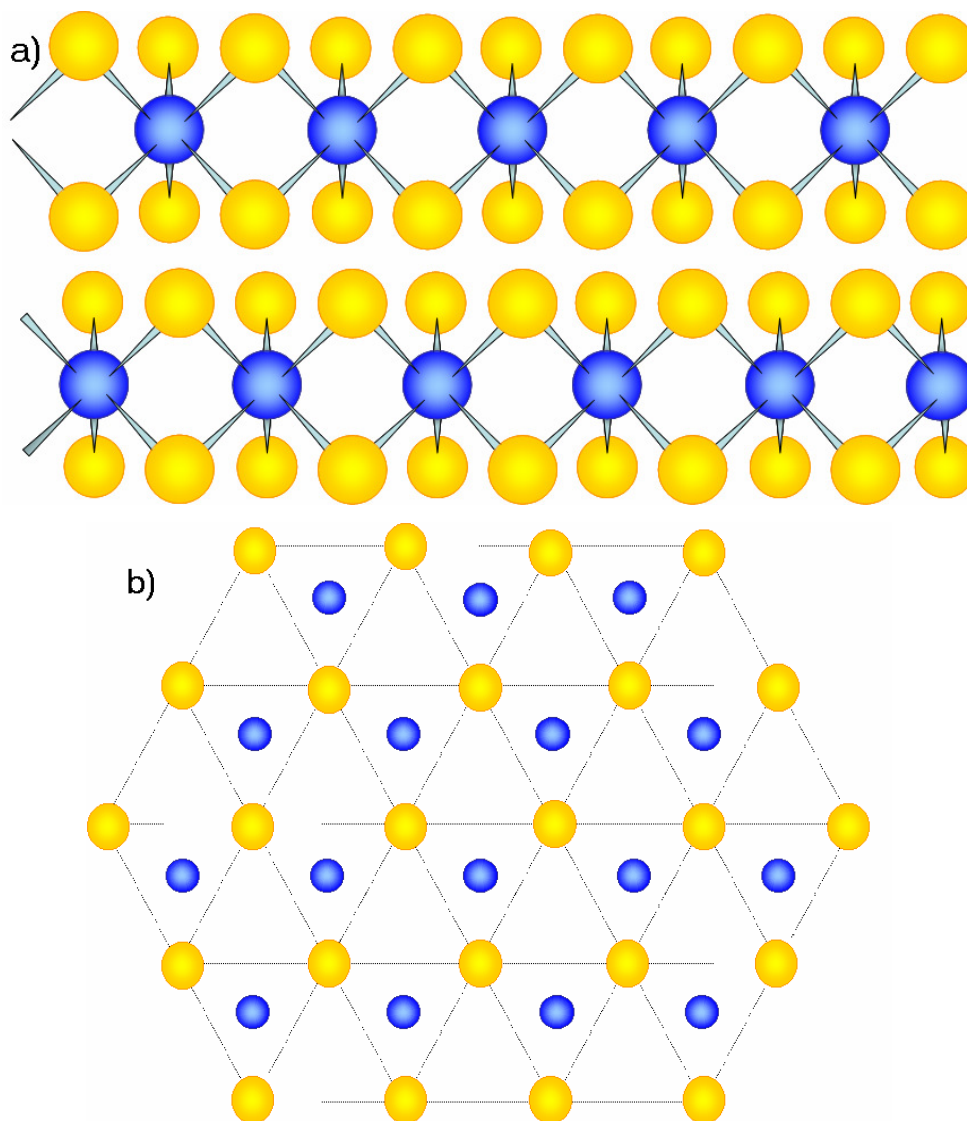


Figura 6. Estructura Cristalina de MoS₂: a) vista lateral, b) vista superior.

Es posible convertir los sitios tipo I a sitios tipo II mediante sulfuración a alta temperatura porque se logra romper los enlaces Mo-O-soporte y transformarlos a enlaces Mo-S, disminuyendo con esto la interacción con el soporte². Este hecho desmiente la idea generalizada de que los sitios Tipo I ocurren siempre en monocapas y los Tipo II en estructuras apiladas de cristales de MoS₂ o Co(Ni)-Mo-S. En este modelo de la fase mixta Co(Ni)-Mo-S se cree además que

los grupos superficiales SH localizados en los bordes de MoS₂ proveen el hidrógeno necesario para las reacciones de hidrogenación e hidro-remoción².

Por otro lado, Topsøe y sus colaboradores mediante técnicas de microscopía modernas obtuvieron lo que ellos llaman las primeras imágenes directas de las estructuras de nano-cristales de MoS₂ y Ni(Co)-Mo-S con resolución atómica³²⁻³⁴. Combinando estas imágenes con cálculos teóricos lograron detectar sitios con carácter metálico en las orillas o cantos (brim) de dichos cristales (adyacentes a los bordes). Ellos bautizaron a estos sitios como “sitios brim”. Lograron también determinar la posición exacta de los promotores, la cual en esencia coincide con la propuesta en el modelo de la fase Ni(Co)-Mo-S con la única diferencia de que la presencia de los promotores Ni o Co distorsiona ligeramente la estructura original del MoS₂³³⁻³⁶. En la figura 7 se muestra una representación de los nano-cristales de Ni(Co)Mo-S con sitios brim.

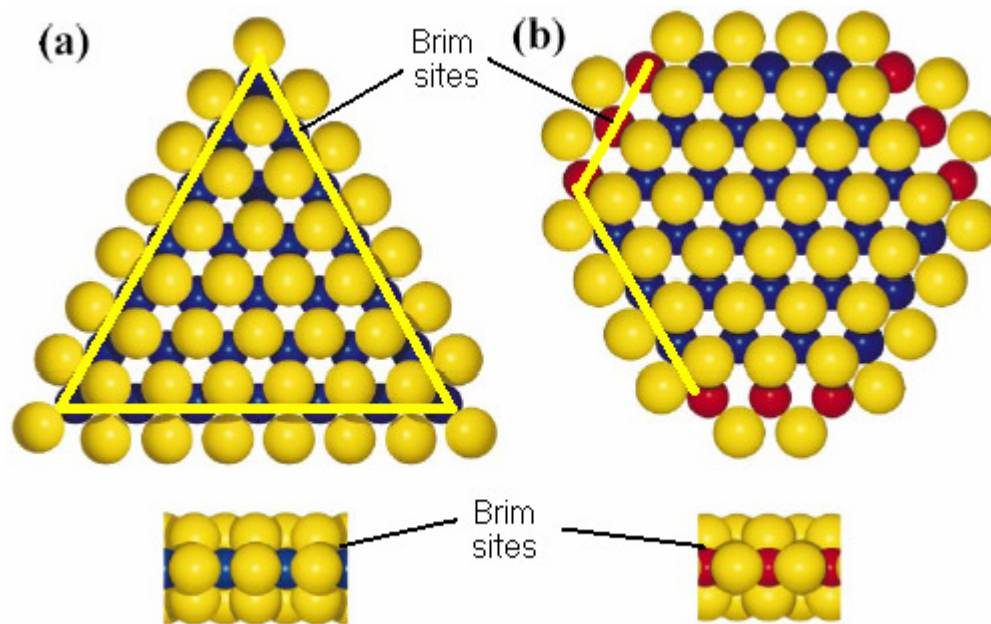


Figura 7. Modelo de sitios BRIM. a) MoS₂, b) Co-Mo-S.³²

El grupo de Topsøe también ha propuesto que el mecanismo de HDS de tiofeno en sitios brim ocurre de la siguiente manera³⁷⁻³⁸: El tiofeno se enlaza a un sitio brim debido al carácter metálico de éste, con el hidrógeno disponible en los sitios de borde adyacentes en forma de SH ocurre una transferencia de hidrógeno. Con el tiofeno, aun sobre un sitio brim, puede ocurrir ya sea rompimiento de un

enlace C-S (ring-opening) o hidrogenación de un doble enlace C=C. El intermediario buteno-tiolato formado por ruptura del enlace C-S puede emigrar ya sea a otro sitio brim o incluso a una vacante de azufre en el borde o esquina del cristal donde el segundo enlace C-S se rompe. En el caso de que el segundo enlace C-S se rompa sobre un sitio brim, entonces en este mecanismo no se involucran vacantes de azufre, lo que implicaría que en estos catalizadores la inhibición por H₂S es nula. En el mecanismo propuesto, las reacciones de hidrogenación no involucran vacantes de azufre, con este hecho se explicaría también porque la ruta HYD no se inhibe por H₂S.

Hay que mencionar que los estudios de Topsøe y colaboradores se realizaron en nano-cristales modelo cuyas propiedades pueden diferir de las de catalizadores industriales. No obstante, ellos han logrado desarrollar catalizadores comerciales para HDS profunda basados en la denominada tecnología BRIM³²⁻³⁴.

1.8 MECANISMO DE REACCIÓN EN HDS

Existen dos rutas principales para la remoción de azufre de compuestos azufrados; desulfuración directa (DDS) e hidrogenación (HYD)^{2,3}. En la DDS el átomo de azufre se remueve de la estructura del compuesto azufrado y se reemplaza por hidrógeno sin que ocurra hidrogenación de ningún enlace C=C. En la HYD se asume que se hidrogena al menos un anillo aromático adyacente al átomo de azufre. Hay que recordar que las rutas de hidrogenación están sujetas a restricciones termodinámicas (sección 1.3). Rutas alternas incluyen isomerización o transalquilación de los grupos alquilo adyacentes al átomo de azufre, con las cuales se reduce el impedimento estérico.

Se cree que la ruta DDS involucra la interacción entre un átomo del metal en la superficie del catalizador y el enlace carbón-azufre de la molécula azufrada³⁹. Esta trayectoria es posible porque el enlace metal-azufre es energéticamente favorable. Después de la inserción del átomo de azufre en la superficie del catalizador ocurren varios pasos para poder liberar al átomo de azufre como H₂S y regenerar el sitio catalítico (ver figura 8).

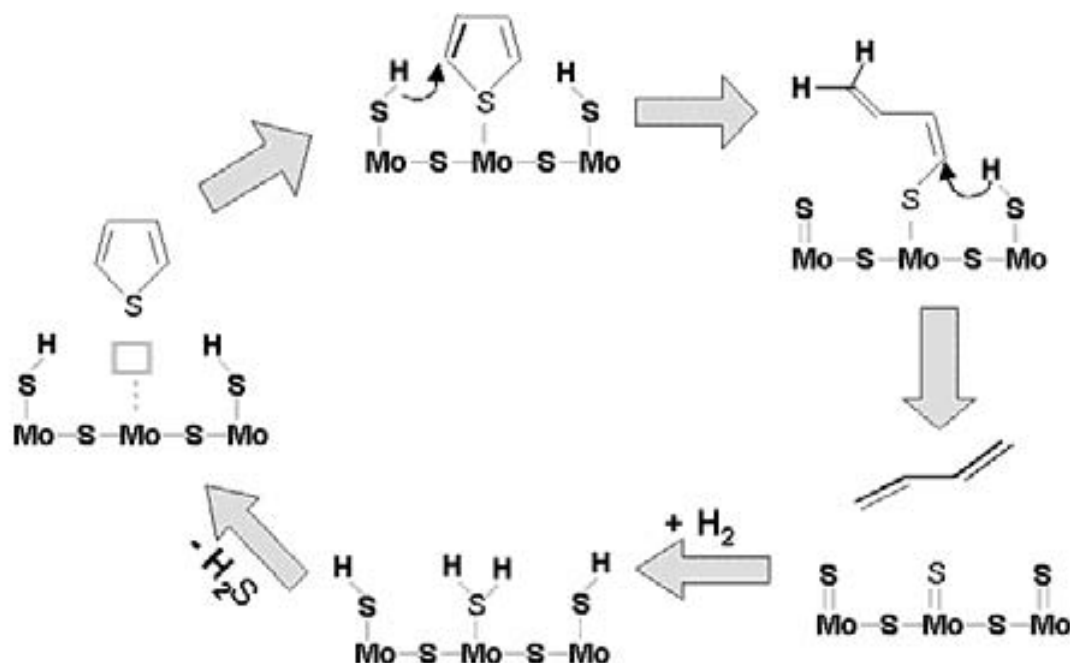


Figura 8. Mecanismo de HDS en la ruta de desulfuración directa (DDS) ^{2,3,39}

La ruta HYD involucra la hidrogenación de uno o más de los dobles enlaces en el o los anillos aromáticos adyacentes al átomo de azufre. La hidrogenación desestabiliza al anillo aromático debilitando el enlace C-S, además se disminuye el impedimento estérico alrededor del átomo de azufre. Con esto se facilita la posterior inserción de un átomo metálico superficial en el enlace (ruta DDS).

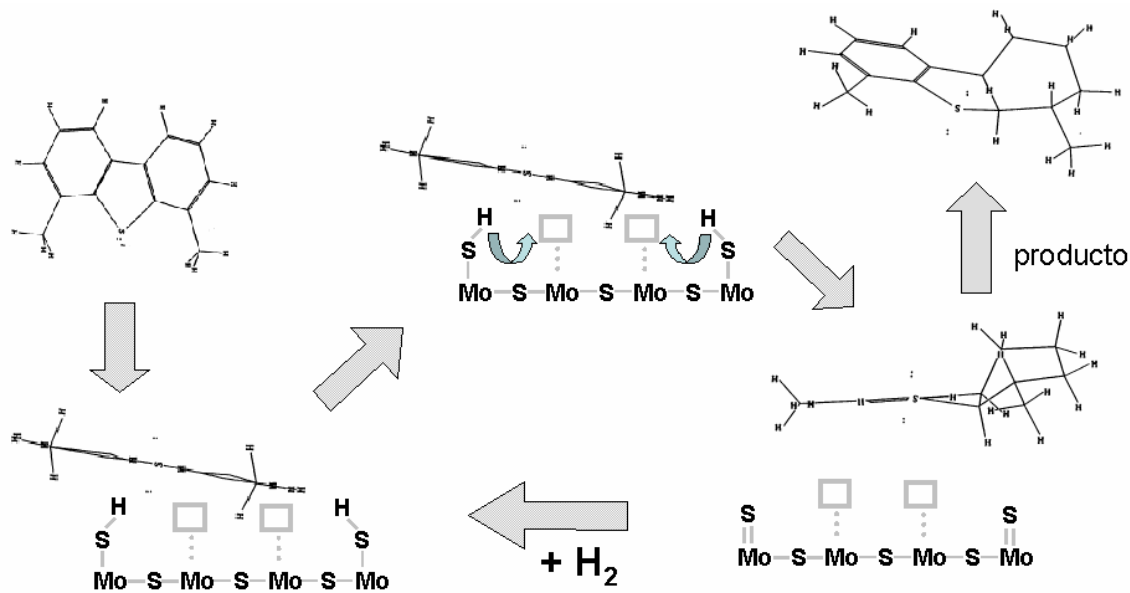


Figura 9. Mecanismo probable de hidrogenación.

Se cree que en la ruta de hidrogenación la adsorción de la molécula a través del anillo aromático se da en forma plana⁴⁰, por tanto es posible que el sitio activo en hidrogenación este compuesto por un arreglo de dos o tres vacantes para que sea posible la interacción entre la superficie del catalizador y los dobles enlaces de la molécula. Existe evidencia experimental de que cristales apilados de MoS₂ o CoMoS (sitios tipo II) favorecen mayormente la ruta de hidrogenación comparados con cristales dispersos de una sola capa (Tipo I). Este resultado podría deberse a que en los bordes de cristales de MoS₂ apilados es más fácil formar el arreglo de multivacantes del probable sitio de hidrogenación (figura 10), ya que dicho arreglo se lograría mediante cooperación de vacantes entre capas adyacentes del cristal.

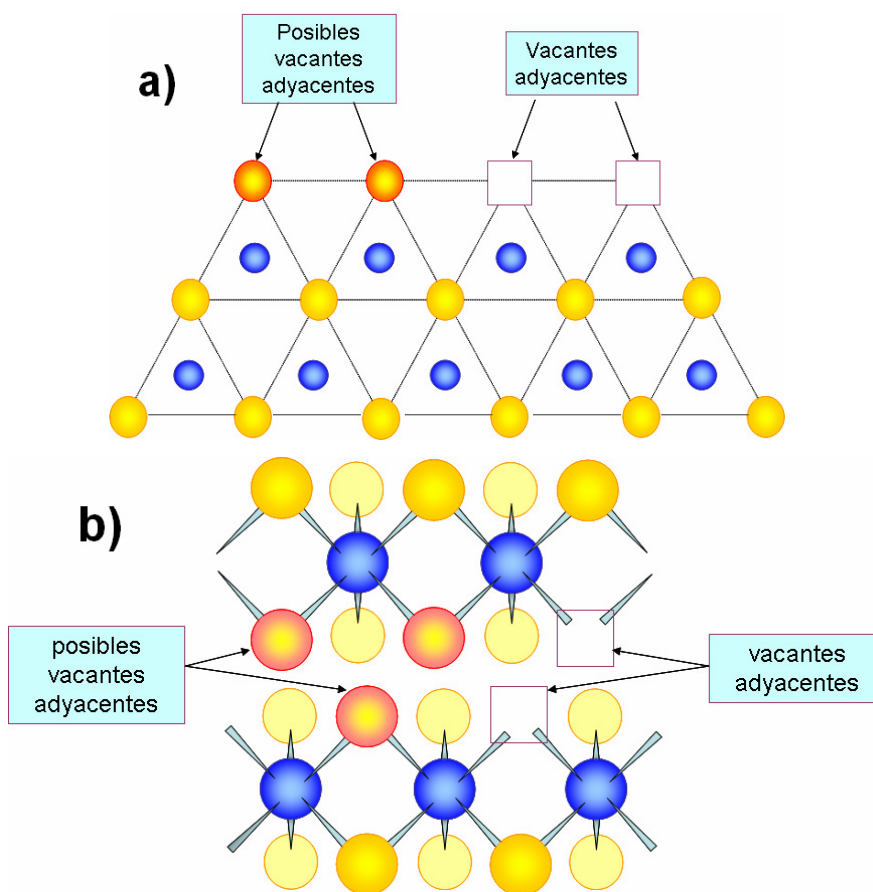


Figura 10. Arreglo geométrico del probable sitio de hidrogenación en; a) sitios tipo I, b) sitios tipo II

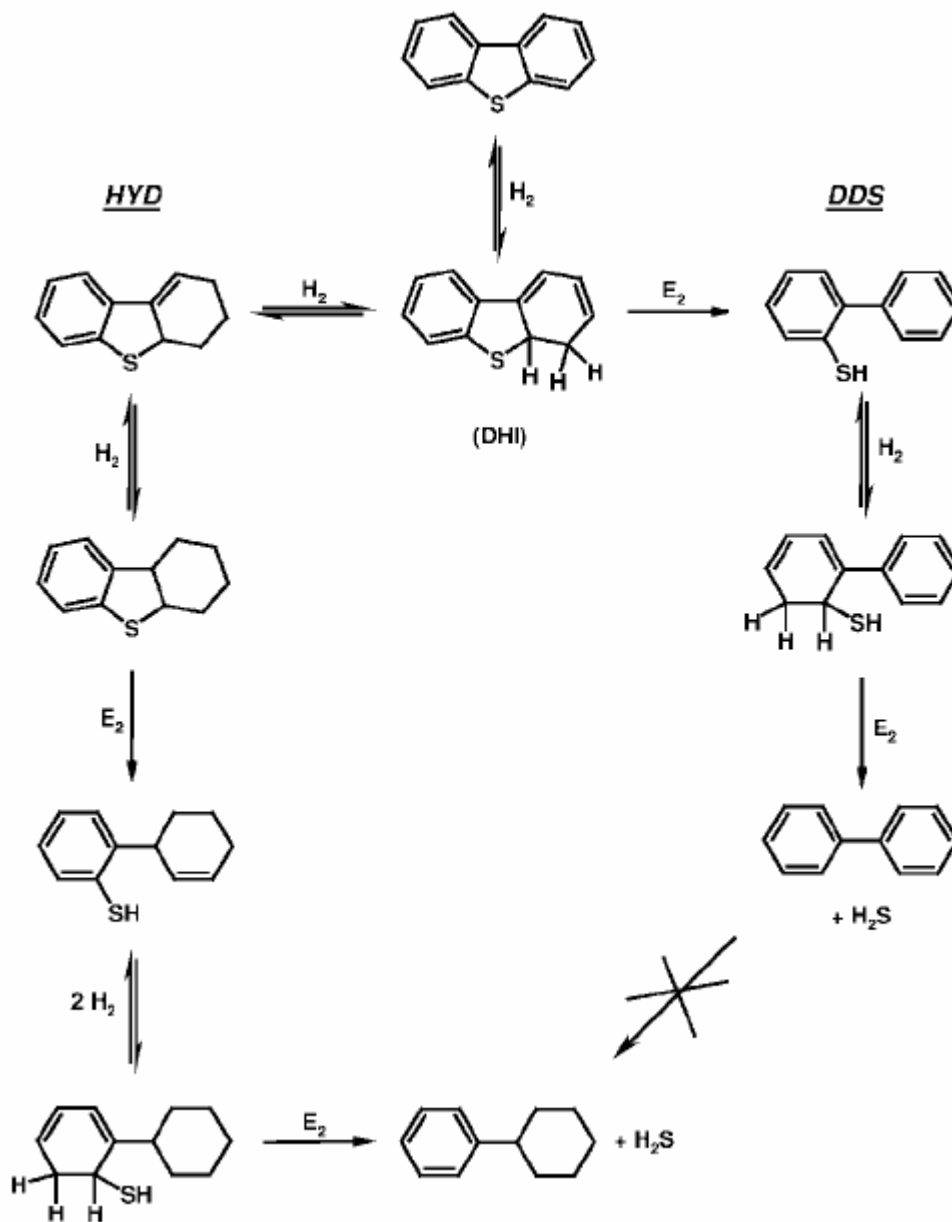


Figura 11. Las trayectorias de DDS e HYD con dihidro-DBT como intermediario en común.⁴⁴⁻⁴⁶

También se ha propuesto un mecanismo para la HDS de compuestos tipo DBT, en el que la DDS y la HYD ocurren con un primer paso en común; la hidrogenación parcial del DBT⁴¹⁻⁴⁶ (Figura 11). La descomposición del intermediario dihidro-DBT formado determina la selectividad hacia HYD o DDS. Se afirma que la preferencia sobre la ruta de HYD o DDS se da en función de las propiedades tanto del catalizador como del reactivo⁴³⁻⁴⁶. Los autores justifican el

mecanismo con resultados experimentales de adsorción de alquil-DBTs y de selectividad a productos de HYD y DDS en la HDS de dichos compuestos. Basados en el mecanismo con intermediario común para la DDS e HYD y en que sus resultados muestran que la constante de adsorción de compuestos DBT y 4,6-DMDBT es prácticamente la misma, ellos atribuyen la menor reactividad de 4,6-DMDBT a la ruta de desulfuración directa⁴⁴⁻⁴⁶. Es decir al impedimento estérico en la descomposición del intermediario dihidrogenado del 4,6-DMDBT (rompimiento de un enlace C-S).

1.9 HDS PROFUNDA.

La desulfuración profunda de fracciones diesel de petróleo se refiere a la disminución de la cantidad de azufre a niveles ultrabajos que serán y de hecho ya están siendo impuestos en todo el mundo (< 30ppm). Los problemas más importantes que deben enfrentarse en el proceso de hidrotratamiento para lograr la desulfuración profunda se enuncian a continuación:

- Baja reactividad de dibenzotiofenos alquilsustituidos con sustituyentes adyacentes al átomo de azufre (β -DBTs).
- Inhibición de las reacciones de hidrodeshulfuración por aromáticos, H₂S y compuestos nitrogenados.
- Consumo excesivo de hidrógeno debido a hidrogenación no selectiva de compuestos aromáticos no azufrados.
- Límites en la temperatura de reacción debidos a; razones termodinámicas (ruta de hidrogenación), degradación de la calidad del producto (fluorescencia, formación de gomas) y a la inducción de reacciones secundarias no deseadas.

Tomando como referencia la actividad de un catalizador comercial CoMo/Al₂O₃ se realizó un estudio en el que se estima la cantidad de catalizador requerido para llegar a niveles ultrabajos de azufre de hasta 0.1ppm partiendo de una alimentación con 1.0% en peso de S⁴⁷. Dicha proyección se basó en una operación en una sola etapa de desulfuración (un solo lecho catalítico). En la

figura 12 se muestra el contenido de azufre en función del volumen de catalizador necesario para la desulfuración. Se presenta también la remoción total de azufre así como la remoción de azufre por grupos. Es claro que la remoción de azufre de los compuestos del grupo 4 (β -DBTs) es la que representa el mayor problema. Por esta razón, la desulfuración profunda debe resolver el problema de desulfurar compuestos muy poco reactivos. Además, los efectos inhibidores por H_2S , aromáticos y/o nitrogenados se verán intensificados.

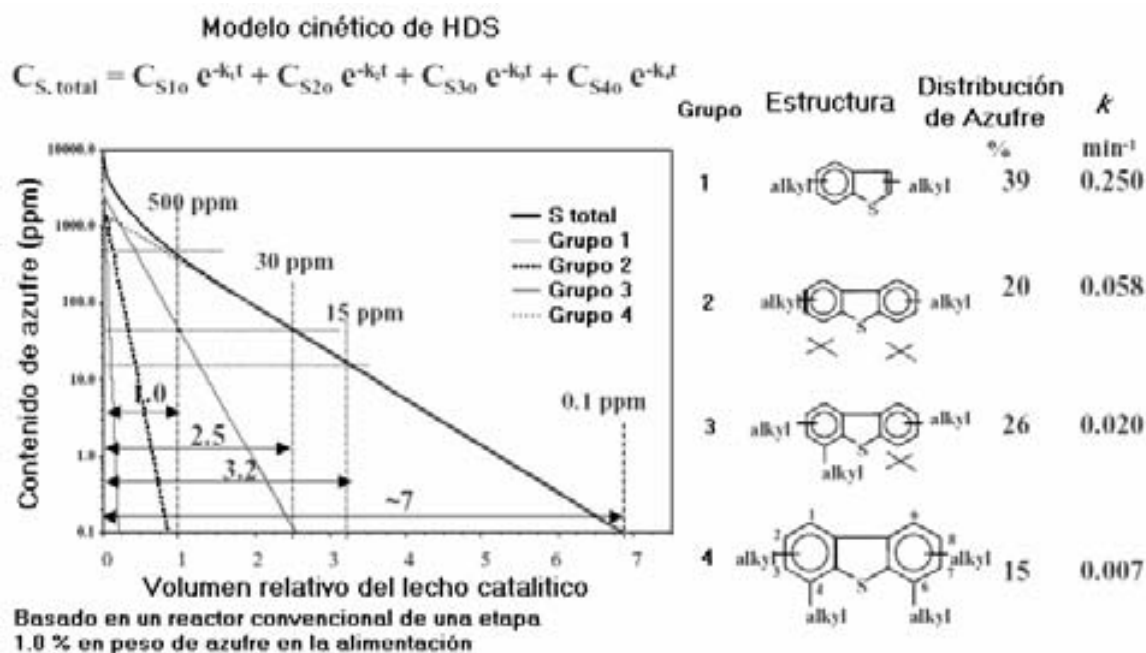


Figura 12. Simulación de HDS de diesel⁴⁷

Las posibles soluciones que se han propuesto para la HDS profunda se resumen a continuación^{3,47,48}:

- Nuevos catalizadores con alta actividad.
- Catalizadores que ofrecen trayectorias alternas de desulfuración (hidrogenación, isomerización,..).
- Adición de etapas de HDS: Incrementar los lechos catalíticos en el reactor o bien añadir reactores en serie.
- Diseños novedosos de reactores.
- Procesos alternos a la HDS (biodesulfuración, desulfuración oxidativa,..).

1.10 EFECTO DEL SOLVENTE

En estudios de HDS de BT y DBT sobre diferentes solventes se determinó el siguiente orden en actividad xileno > decalina > tetralina, > hexadecano. Se encontró que el cambio de solvente no afecta el valor de la energía de activación de la reacción, pero si modifica el calor de reacción. La primera explicación que dieron los autores sobre estos resultados se basó en una adsorción competitiva^{49,50}. En un trabajo similar se dio la misma explicación por otros autores^{51,52}. Sin embargo esto implica que un compuesto saturado como la decalina o el hexadecano se adsorben más fuertemente que un compuesto aromático, esto contradice la mayoría de los resultados experimentales y teóricos en los que se afirma ocurre lo opuesto. En un artículo posterior los mismos autores afirman que el efecto del solvente es consecuencia de la distribución de fases del solvente en el equilibrio líquido-vapor a las condiciones de reacción utilizadas⁵³. Por tanto diferentes solubilidades de DBT o hidrógeno en el solvente localizado en los poros del catalizador daría diferentes valores de concentración en la superficie catalítica y por tanto diferentes reactividades^{54,55}. De hecho se ha comprobado que si existe una diferencia en la solubilidad de hidrógeno o de compuestos azufrados sobre varios solventes⁵⁵. En la figura 13 se observa una gráfica de solubilidad de H₂ para varios solventes en función de la presión de H₂.

El efecto del solvente se puede visualizar como un problema de difusión tanto de reactivos como de hidrogeno. Ya que ambos se deben de difundir a través del seno del solvente que se encuentra a su vez dentro de los poros del catalizador. Lógicamente la difusividad de hidrogeno y reactivos se verá afectada por la solubilidad de éstos en un solvente dado. Curiosamente, se ha observado incluso que en ausencia de solvente la rapidez de HDS de DBT y de 4,6-DMDBT es menor que cuando se utiliza algún solvente⁵⁵.

El efecto del solvente se puede volver importante porque una opción para resolver el problema de HDS profunda es mediante el impulso de la función hidrogenante en el catalizador. En el caso de que el suministro de H₂ limite la rapidez de reacción, el funcionamiento de catalizadores altamente hidrogenantes

se vería diezmado debido a la disminución del suministro de H_2 al catalizador por efectos de solubilidad y/o difusión.

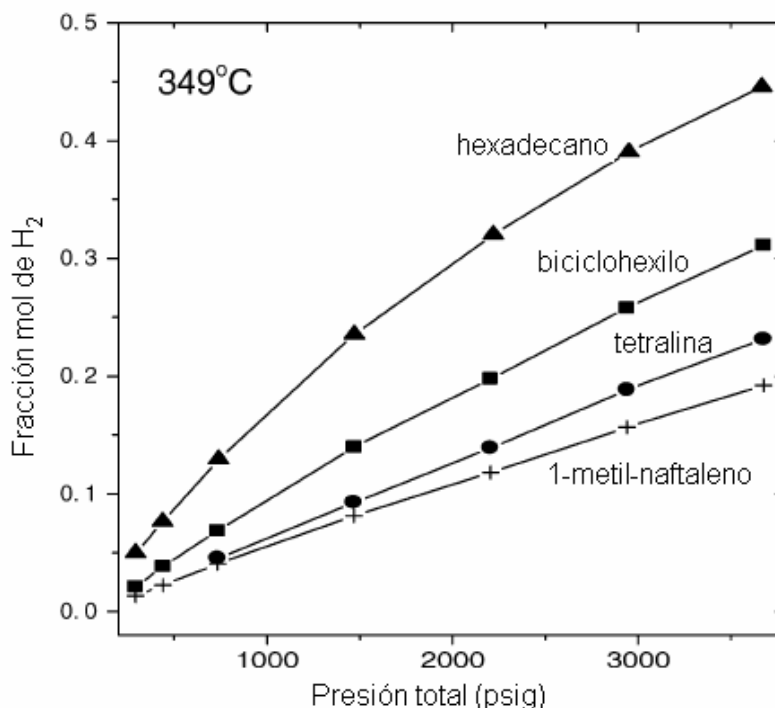


Figura 13. Solubilidad de H_2 en diversos solventes⁵⁶⁻⁵⁹

1.11 INHIBICIÓN DE LA REACCIÓN DE HDS.

La inhibición de la actividad catalítica en HDS se ha estudiado considerablemente^{2,3,8,54}. Algunos de los inhibidores incluyen compuestos aromáticos, nitrogenados, H_2S , amoníaco, hidrocarburos saturados (solventes) e incluso agua. Se cree que la inhibición de la reacción de HDS por la mayoría de estos compuestos se debe a una adsorción competitiva. No obstante el hecho de que la actividad de un mismo catalizador cambie por efecto de un cambio en el solvente puede explicarse en términos del equilibrio líquido-vapor, la solubilidad y la difusividad (sección 1.10). Sin embargo, esta disminución en la actividad catalítica usualmente es pequeña comparada con la inhibición de compuestos que si compiten por sitios activos.

Hasta hace algunos años se consideraba que el inhibidor más importante en las reacciones de HDS era el H_2S que se produce en la misma reacción. Esto porque el H_2S compite con los compuestos azufrados por la adsorción en los sitios activos (vacantes de azufre). Se sabe que la ruta de hidrogenólisis es más vulnerable a la inhibición por H_2S que la hidrogenación^{2,8,60-62}. De hecho se ha observado que el H_2S puede en algunos casos incrementar la hidrogenación^{62,63-65}. Lo cual puede ser el resultado de un aumento en los grupos SH superficiales debido a la disociación de H_2S^2 . Se ha reportado además que el efecto inhibitor de H_2S es menos pronunciado en la HDS de compuestos azufrados tipo DBT con sustituyentes alquilo adyacentes al átomo de azufre (β -DBTs) que en los compuestos sin sustituyentes en tales posiciones^{44,63,66}. Lo que concuerda con el hecho de que la ruta principal de desulfuración de β -DBTs es la hidrogenación-hidrogenólisis y no la hidrogenólisis directa.

La competencia por adsorción en sitios activos de HDS se puede volver importante en dos casos; cuando la concentración de los inhibidores es alta o cuando el inhibidor se adsorbe fuertemente aun a concentraciones bajas. El primer caso es el de los compuestos aromáticos no azufrados que tienen una constante de equilibrio de adsorción menor a la de los compuestos azufrados pero que su concentración llega a ser muy alta en las corrientes a tratar (típicamente de 20 a 40% de aromáticos). El caso de inhibidores fuertes es el de los compuestos nitrogenados. Dado que éstos poseen una constante de equilibrio de adsorción muy alta se adsorben fuertemente. Por tanto con cantidades pequeñas de compuestos nitrogenados se puede observar una disminución severa de la actividad en HDS. Además, el efecto inhibitor de los compuestos nitrogenados se torna más severo con la disminución en el contenido de azufre⁶⁷⁻⁷¹, ya que la proporción relativa de compuestos de nitrógeno a compuestos de azufre se incrementa.

El nitrógeno presente en las fracciones pesadas del crudo se encuentra en forma de compuestos organonitrogenados heterocíclicos básicos (piridínicos) o no básicos (pirrólicos). Los compuestos nitrogenados no básicos representan una fracción importante del total del nitrógeno contenido en los crudos pesados

(alrededor de 70% en promedio)^{2,38,39}. Se ha estudiado el efecto inhibitor de la HDS tanto de compuestos nitrogenados básicos^{74,75} como no básicos⁷⁶⁻⁷⁸. En general se acepta que el carbazol y los alquilcarbazoles son los compuestos nitrogenados que más inhiben la HDS⁷⁶⁻⁷⁸.

1.12 PAPEL DEL SOPORTE

Se ha utilizado casi exclusivamente óxido de aluminio (Al_2O_3) como soporte de catalizadores de HDS debido a sus buenas propiedades texturales y mecánicas aunadas a su relativo bajo costo. Sin embargo, desde los primeros estudios se reconoció que Al_2O_3 no es un soporte inerte y que los promotores Ni o Co reaccionan con el soporte ocupando sitios tetraédricos y octaédricos en la superficie o incluso llegan a formar NiAl_2O_4 o CoAl_2O_4 dependiendo de las condiciones de preparación⁷⁹. La interacción del promotor con el soporte tiene como consecuencia que una fracción del promotor no pueda formar parte de la fase activa. En la figura 14 se muestra una representación de un catalizador CoMo soportado en Al_2O_3 .

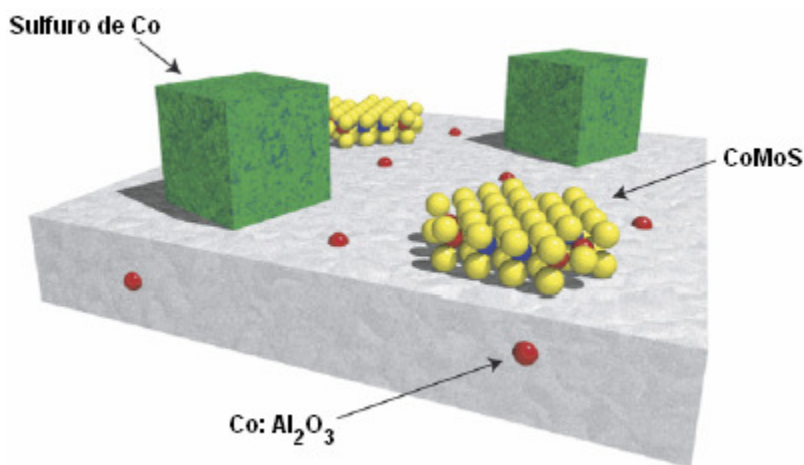


Figura 14. CoMoS soportado en Al_2O_3 .

En la preparación de catalizadores de hidrotratamiento la incorporación de la fase activa se realiza generalmente mediante impregnación con sales de molibdeno. En este proceso ocurre una reacción entre dichos precursores y los grupos hidroxilo superficiales más reactivos de Al_2O_3 . De tal manera que el

molibdeno queda anclado a la superficie a través de enlaces Mo-O-Al. Debido a esto, a cargas menores de una monocapa de Mo se generan cristales dispersos de MoS₂ de una sola capa. Estos cristales no se sulfuran completamente a las temperaturas normales de sulfuración (300-400°C) y los cristales de MoS₂ permanecen anclados a la superficie a través de enlaces Mo-O-Al. Es decir se producen sitios tipo I que tienen baja actividad catalítica (sección 1.6).

Debido a la pérdida de promotor en el seno de Al₂O₃ y a la interacción entre la fase activa y el soporte se ha contemplado el uso de soportes alternos. Muchos de los estudios de soportes alternos carecen de justificación científica y se han realizado por prueba y error. Es decir se sintetizan catalizadores CoMo o NiMo soportados en un material alternativo y se compara su actividad con la correspondiente en un catalizador soportado en Al₂O₃.

Se han estudiado varios materiales como soportes de sulfuros de W o Mo como componentes activos⁸⁰⁻⁸², algunos ejemplos son; SiO₂⁸³⁻⁸⁵, MgO^{86,87}, ZrO₂^{88,89}, TiO₂⁹⁰⁻⁹⁶, carbon^{63,97-103}, zeolitas^{40,44,104-120}, materiales mesoporosos como MCM-41^{15,121-135}, HMS^{136,137}, SBA^{127,138-142}, arcillas pilareadas¹⁴³ así como óxidos mixtos¹⁴⁴⁻¹⁶⁴. Algunos catalizadores soportados en óxidos como TiO₂ o ZrO₂ presentan una muy alta actividad intrínseca^{90-96,165,166}. Sin embargo, estos soportes tienen área específica baja, poca estabilidad térmica y propiedades mecánicas pobres. Para superar estas desventajas se han utilizado mezclas de estos óxidos con γ -Al₂O₃ y así sacar provecho de las propiedades de los dos sistemas. Algunos sistemas mixtos con SiO₂, MgO, ZrO₂ y B₂O₃² también han presentado buenas propiedades como soportes de catalizadores de HDS.

En los estudios de soportes de HDS se han utilizado varios componentes y los métodos de preparación son muy diversos. Algunos materiales difieren notablemente en área específica y en propiedades electrónicas o acidez. Por tanto la comparación directa con el sistema soportado en Al₂O₃ puede no ser completamente válida. No obstante, en muchos casos se reportan actividades superiores o equiparables a las de catalizadores soportados en Al₂O₃, pero frecuentemente tanto la caracterización del sistema catalizador-soporte como la explicación del incremento en actividad es incompleta.

El incremento en actividad resultante del efecto del soporte se atribuye a una o varias de las siguientes razones; incremento de vacantes aniónicas (incremento en la promoción de MoS_2), incremento en la dispersión (mayor número de sitios activos) o disminución de la interacción metal-soporte (generación de sitios catalíticos tipo II). Basados en el modelo CoMoS las dos últimas razones se pueden explicar de manera simple como sigue; Se generan más sitios activos cuando la fracción de promotores que se pierde en el soporte se disminuya al máximo. Se generan sitios catalíticos más activos (sitios tipo II) a medida que la ruptura del enlace Mo-O-soporte se hace más fácil. Es decir, a medida que el anclaje del Mo en el soporte es más débil y por tanto las especies de Mo son más fácilmente sulfurables. Esto depende del número y fuerza de los enlaces Mo-O-soporte en el catalizador en estado oxidado.

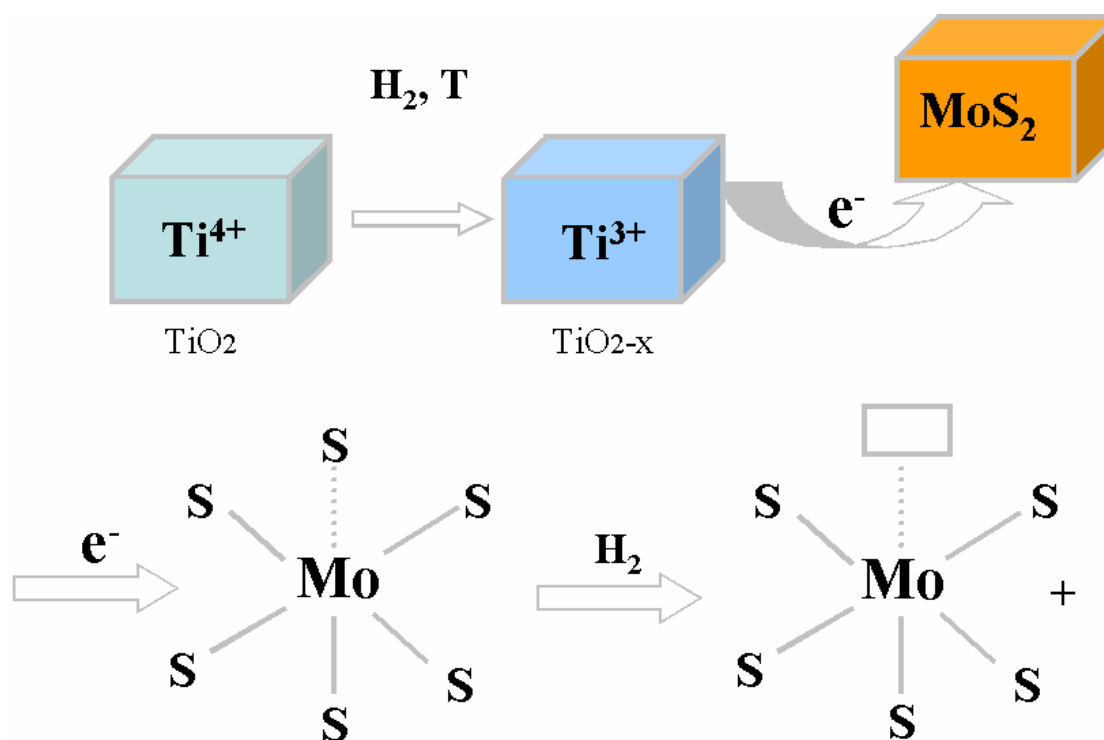


Figura 15. Promoción de MoS_2 mediante el soporte de TiO_2 .⁹³

El aumento en la actividad por un incremento en las vacantes aniónicas se puede explicar considerando las propiedades electrónicas del soporte. Para catalizadores soportados sobre óxidos semiconductores Ramírez y colaboradores

⁹⁰⁻⁹³ proponen un modelo redox en el que el soporte interviene directamente en la transferencia de electrones facilitando el ciclo catalítico. En soportes de óxidos no estequiométricos como TiO_2 , el metal puede presentar más de un estado de oxidación. Desde el punto de vista electrónico la promoción se puede visualizar como una transferencia de electrones desde el promotor al MoS_2 . Esta transferencia de electrones puede ocurrir en el caso de TiO_2 desde especies de Ti^{3+} a la banda de conducción de $\text{Mo}3d$. Aunado a esto, el carácter semiconductor del TiO_2 permite que partículas de MoS_2 aisladas físicamente puedan estar interconectadas eléctricamente a través de la superposición de las bandas de conducción de $\text{Mo}3d$ y de TiO_2 . Por lo tanto, en soportes con propiedades redox, es posible la promoción electrónica de la fase activa de MoS_2 , generándose catalizadores con sitios con mayor actividad catalítica (ver figura 15).

Los sitios ácidos de algunos materiales usados como soporte de catalizadores de HDS pueden promover reacciones ácidas como isomerización, alquilación, o hidrocraqueo^{3,40,44}. Este tipo de reacciones pueden incidir en un incremento en la actividad en HDS profunda, ya que en los compuestos dibenzotiofénicos alquilsustituídos los sustituyentes alquilo pueden sufrir isomerización, transalquilación o incluso demetilación³. Con estas reacciones los compuestos tipo 4,6-DMDBT pueden transformarse en compuestos menos refractarios.

1.13 NATURALEZA DE LA BAJA REACTIVIDAD DE β -DBTs.

Una perspectiva geométrica de la HDS de compuestos azufrados tipo DBT con sustituyentes alquilo en las posiciones 4 y 6 se muestra en la figura 16. En dicha figura se observa que la interacción del sustrato vía el átomo de azufre con las esquinas o bordes de los cristales de MoS_2 se ve obstaculizada por la presencia de los metilos adyacentes al átomo de azufre.

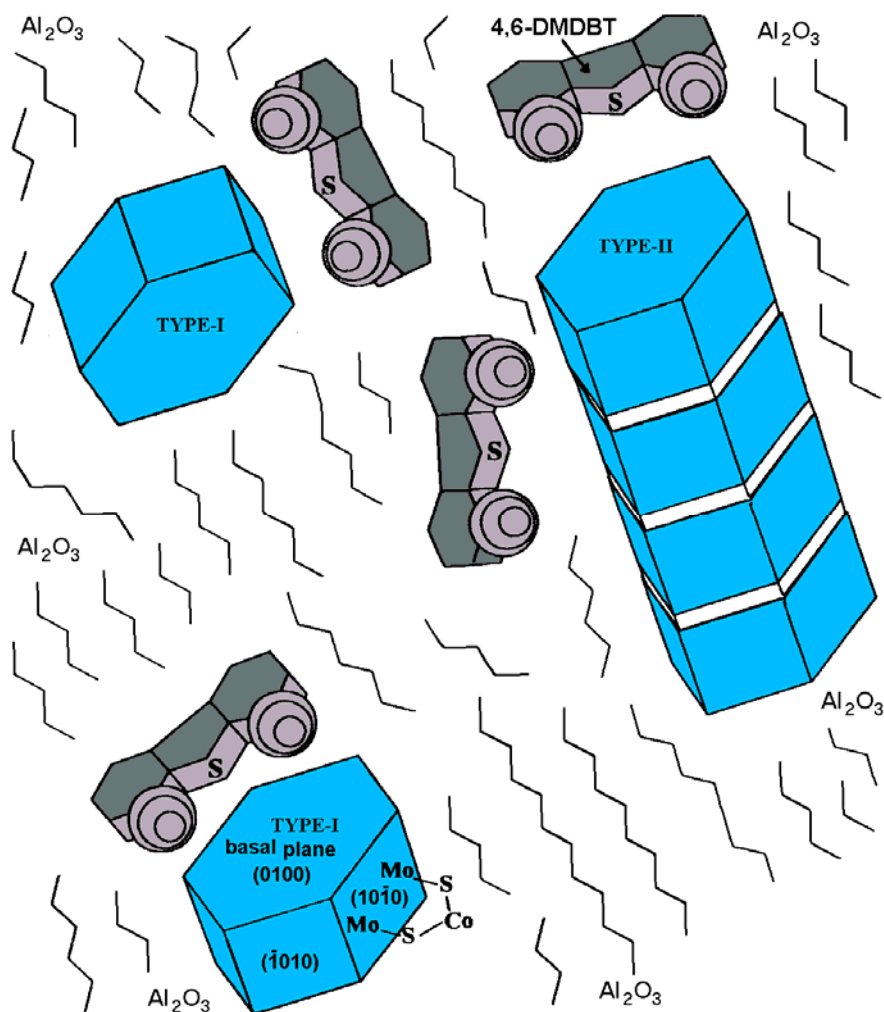


Figura 16. Consideraciones geométricas en HDS profunda.³

En general se acepta que el carácter refractario de los β -DBTs se debe a que su adsorción en el sitio catalítico está impedida estéricamente debido a la presencia de los grupos alquilo adyacentes al átomo de azufre¹⁶⁷⁻¹⁶⁹. No obstante, algunos autores afirman que la reacción de rompimiento del enlace C-S (hidrogenólisis) es la que se ve desfavorecida por la presencia de los grupos alquilos⁴⁰⁻⁴⁶. Ellos aseveran que la razón de la menor reactividad hacia la ruta de desulfuración directa de 4,6-DMDBT frente a DBT no es el impedimento estérico de la adsorción, sino la descomposición de un intermediario dihidrogenado que proponen es común para las rutas de HYD y DDS (figura 11). En el mecanismo propuesto el primer paso es la hidrogenación de un doble enlace de uno de los

dos anillos aromáticos formando el intermediario dihidrogenado. En este intermediario puede repetirse este primer paso dos veces para hidrogenar el segundo y tercer doble enlace del mismo anillo aromático. Si el intermediario hidrogenado reacciona vía un proceso de eliminación ácido-base se regenera la aromaticidad del anillo aromático y se rompe un enlace C-S. Para la eliminación completa del átomo de azufre tendría que repetirse este último ciclo pero ahora en el segundo anillo aromático.

Respecto a la ruta de hidrogenación, esta no se ve impedida por la presencia de grupos alquilo⁴⁰, ya que la adsorción de la molécula se da en forma plana y la reacción ocurre en sitios distintos a los de hidrogenólisis (figura 17). Existen muchos resultados experimentales que corroboran que la hidrogenación de compuestos tipo DBT sin impedimento estérico y con impedimento estérico (β -DBTs) ocurren prácticamente a la misma velocidad^{2,3,40}, mientras que la rapidez de la ruta de desulfuración directa de DBTs es al menos un orden de magnitud mayor que la de β -DBTs^{16,23,24}

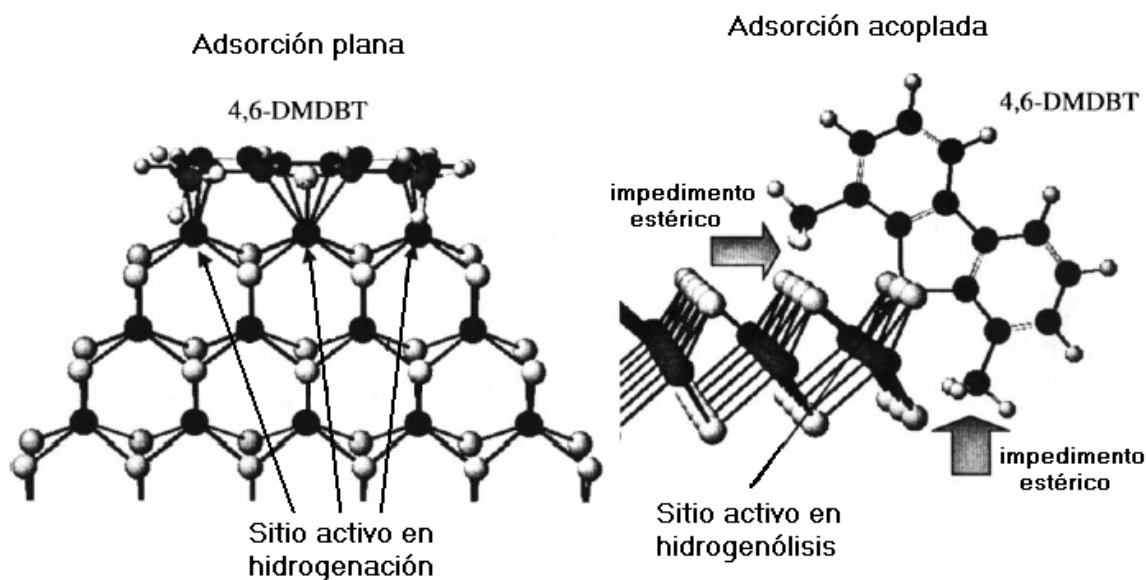


Figura 17. Adsorción de 4,6-DMDBT en sitios de hidrogenación e hidrogenólisis⁴⁷.

1.14 DESARROLLO DE CATALIZADORES DE HDS PROFUNDA

Las alternativas para el desarrollo de catalizadores de hidrodesulfuración profunda que se han estudiado incluyen; el incremento de la actividad de los catalizadores de HDS actuales mediante el uso de soportes alternos y/o la inclusión de aditivos y también se ha explorado el desarrollo de catalizadores a base de sulfuros de metales con mayor actividad intrínseca a los tradicionales Mo o W tales como Ru, Os, Re, Rh, Ir... Mediante el uso de soportes alternos a aditivos se pretende ya sea disminuir la interacción metal soporte y de esta manera generar sitios con mayor actividad (sitios tipo II) o promover electrónicamente la actividad de WS_2 o MoS_2 .

Desde el punto de vista de la función que tienen que realizar los catalizadores de HDS, una alternativa en el desarrollo de catalizadores de hidrodesulfuración profunda es la incorporación de funciones que ayuden a la disminución del impedimento estérico de compuestos refractarios tipo 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) mediante rutas alternas a la desulfuración directa^{3,31,40,170-173}. Con la hidrogenación de un anillo aromático o la isomerización de los sustituyentes alquilo adyacentes al átomo de azufre se generan moléculas más fáciles de desulfurar ya que se disminuye el impedimento estérico alrededor del átomo de azufre^{3,31,170-172}. La ruta de hidrogenación no presenta impedimento estérico, ya que la molécula se adsorbe en forma plana⁴⁰. Pero tiene la desventaja de la competencia por sitios de hidrogenación de compuestos aromáticos no azufrados^{3,40}. La isomerización requiere de sitios ácidos, la mayoría de los estudios de catalizadores ácidos de HDS están basados en zeolitas^{40,44,104-120}. No obstante, este tipo de catalizadores es susceptible a desactivación por formación de coque y su actividad en una carga real puede inhibirse debido a la presencia de compuestos nitrogenados básicos. Por tanto, es posible concebir a los futuros catalizadores de HDS profunda como un material que combine varias de las propiedades mencionadas anteriormente. Por ejemplo, un buen catalizador de HDS profunda debería tener solo sitios tipo II y tener sitios ácidos con la fuerza suficiente para realizar la isomerización de 4,6-DMDBT.

1.15 B₂O₃-Al₂O₃

Algunos catalizadores comerciales de HDS suelen llevar aditivos en su formulación (P, B, F, C,..). Esto para mejorar la estabilidad térmica y/o mecánica, incrementar el tiempo de vida del catalizador o mejorar las propiedades ácidas. Si el papel de los promotores (Co o Ni) aun no esta bien esclarecido es menos aun lo que se sabe acerca del desempeño de aditivos.

El sistema de Al₂O₃-B₂O₃ se utiliza como catalizador en diversas reacciones ácidas y se afirma que la cantidad de sitios ácidos se puede controlar mediante la cantidad de boro en la superficie ¹⁷⁴⁻¹⁷⁸. De acuerdo a experimentos de desorción de amoníaco a temperatura programada, Al₂O₃-B₂O₃ presenta sitios de fuerza intermedia, que correlacionan con la actividad catalítica en reacciones catalizadas por ácidos ^{179,180}. Este tipo de acidez se atribuye a boratos en la superficie de Al₂O₃ ¹⁷⁹⁻¹⁸¹, aunque también se ha reportado una acidez muy fuerte a bajos contenidos de B ¹⁷⁵. En un estudio de Al₂O₃ modificada con Si, Zr, B,y Ga, con relación molar M/Al =0.1 B₂O₃-Al₂O₃ presentó la más alta área específica y mayor densidad y fuerza de sitios ácidos ¹⁸².

Catalizadores de HDS soportados en Al₂O₃-B₂O₃ presentan mayor actividad que los soportados en Al₂O₃ ^{178,183-186}. De hecho se reporta que existe una proporción de boro a la cual la actividad es máxima ¹⁸³. Sin embargo, la mayoría de los estudios se realizaron con compuestos como tiofeno o dibenzotiofeno, pero se ha puesto poca atención en los efectos de la modificación de alúmina con boro sobre las funciones catalíticas (hidrogenación, desulfuración y acidez). Muralidhar y colaboradores⁸³ analizaron el efecto de varios soportes y aditivos sobre las funciones de hidrogenación, hidrodésulfuración e hidrodésintegración y encontraron que al utilizar boro como aditivo se presenta una ligera disminución en hidrogenación e hidrodésulfuración, pero máxima actividad en hidrodésintegración. Lewandoski y colaboradores¹⁸⁷ encontraron que la incorporación de boro en catalizadores NiMo/Al₂O₃ incrementa la cantidad de sitios de acidez intermedia, sin afectar considerablemente la actividad en HDS, pero afectando la actividad en HDN, y que estos catalizadores tienen alta resistencia al envenenamiento por

formación de coque. Lecrenay y colaboradores¹⁵³ compararon Zr, P y B como aditivos de catalizadores Ni(Co)Mo/Al₂O₃ y descubrieron que los catalizadores modificados con boro presentaron máxima actividad en HDS y la menor inhibición de HDS de 4,6-DMDBT en presencia de naftaleno y H₂S. Debido a la mayor actividad de catalizadores de hidrotratamiento soportados en Al₂O₃-B₂O₃ y a las propiedades ácidas aportadas por el soporte es factible que en catalizadores NiMo y CoMo soportados en Al₂O₃ modificada con boro se puedan obtener catalizadores multifuncionales efectivos en la HDS de compuestos altamente refractarios.

1.16 DOBLE LECHO CATALÍTICO

El proceso convencional de HDS se realiza con catalizadores sulfurados CoMo/Al₂O₃ o NiMo/Al₂O₃^{2,3,8,17,47,54,188}. Su desempeño en términos del nivel de desulfuración, actividad y selectividad dependen de las propiedades del catalizador empleado (concentración de especies activas, propiedades del soporte, ruta de síntesis,..), de las condiciones de reacción (procedimiento de sulfuración, temperatura, presiones parciales de H₂ y de H₂S, LHSV, .) naturaleza y concentración de los compuestos azufrados presentes en la alimentación, así como del diseño del reactor y del proceso.

Es posible realizar la desulfuración profunda de fracciones de petróleo al incrementar la severidad del proceso de HDS (aumentar temperatura y/o presión). Sin embargo, esto favorece reacciones secundarias no deseadas. Por ejemplo, cuando la gasolina de FCC se desulfura a alta presión de H₂, una gran cantidad de olefinas se satura y esto trae como consecuencia que el número de octano decrezca. La severidad de las condiciones de operación también está limitada por el diseño de las unidades de HDS existentes¹⁸⁹ (Típicamente T = 300-400°C, P = 0.7-5 MPa). Así que en lugar de aplicar condiciones de proceso más severas sería mejor utilizar nuevos catalizadores de HDS con mayor actividad y selectividad. Un catalizador de hidrotratamiento ideal debe ser capaz de remover azufre, nitrógeno y en el caso de crudos pesados como el de México también metales (V, Ni, Cr,). Para fracciones diesel también debe ser capaz de mejorar otras especificaciones de los combustibles como número de cetano o contenido de

aromáticos que son importantes para la calidad del combustible y para cumplir con las regulaciones ambientales modernas.

La eficiencia del hidrotratamiento también se puede mejorar mediante el empleo de diseños avanzados de reactor. Sie¹⁹⁰ analizó la configuración de reactores industriales de HDS profunda en términos del orden de reacción y el efecto de la concentración de H₂S. El diseño de la configuración del reactor involucra una o dos etapas de desulfuración. La mayoría de los procesos en uso actualmente utilizan un solo reactor debido a la necesidad de desulfurar sólo hasta un nivel de alrededor de 350 ppmS en promedio. Los reactores de HDS son de lecho empacado y usualmente operan con flujo en paralelo (hidrógeno e hidrocarburos). Sin embargo, éste flujo en paralelo no es el óptimo tecnológicamente para la HDS profunda¹⁹⁰. Esto debido a que el H₂S generado en la reacción inhibe fuertemente la actividad del catalizador para desulfurar los compuestos refractarios remanentes en la parte baja del reactor. Por tanto se puede utilizar un segundo reactor para lograr niveles ultrabajos de azufre. La actividad en el segundo reactor se puede incrementar si se remueve el H₂S y el NH₃ generado en el primer reactor. Sin embargo, esto implica además agregar una segunda unidad de HDS y la instalación de un sistema de eliminación de H₂S, lo que implica un costo importante de inversión. Una opción mucho más económica es tener dos o tres lechos catalíticos en un mismo reactor.

Un ejemplo de una configuración de reactores con dos o tres lechos catalíticos es el proceso SynSat desarrollado por ABB Limnus y Criterion^{189, 191, 192} (figura 18). Este proceso opera primero con flujo en paralelo y en la segunda etapa con flujo en contracorriente. Con este esquema se logra sacar ventaja del perfil de H₂ en la parte baja del reactor, ya que al eliminar el H₂S producido en la reacción, se recupera la presión parcial de H₂ inicial. Con esto se favorece una mayor remoción de azufre de los compuestos más refractarios debido que éstos se desulfuran preferentemente por la ruta de hidrogenación aunada a la disminución en el efecto inhibitor de H₂S. En contraste, en el esquema tradicional de flujo en paralelo a medida que se disminuye en el lecho la presión de H₂ disminuye y la de

H_2S aumenta, lo que hace aun más difícil la remoción de azufre de los compuestos más refractarios.

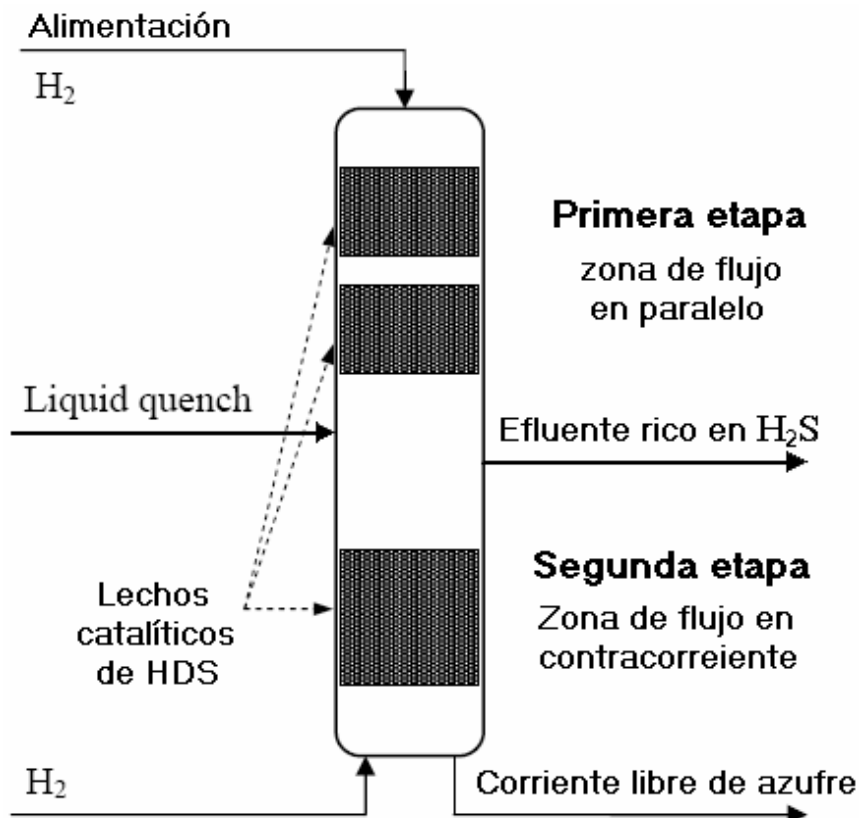


Figura 18. Proceso SynSat

Hasta el momento los trabajos publicados en la literatura científica referentes al desempeño de la combinación de catalizadores en doble lecho indican que en el primer lecho se desulfuran los compuestos más reactivos (Benzotiofenos y DBTs sin sustituyentes en las posiciones 4 o 6), mientras que el segundo lecho desulfura los compuestos más refractarios (DBTs con sustituyentes en las posiciones 4 y/o 6)¹⁹²⁻²¹⁶. Esto implica que el primer lecho debe estar compuesto por un catalizador con una importante función desulfurante, por ejemplo CoMo. Entretanto el segundo lecho se debe componer de una importante función hidrogenante, ya que es más fácil desulfurar por esta ruta a los compuestos más refractarios. Así que catalizadores NiMo, que son buenos hidrogenantes, son buenos candidatos para el segundo lecho. Otra opción para lograr la remoción de azufre de β -DBTs es mediante la inclusión de una función ácida, esto para lograr la isomerización de β -DBTs disminuyendo así el

impedimento estérico. En teoría, es posible incluir varias funciones catalíticas en un mismo catalizador para obtener un catalizador multifuncional. En el caso de la HDS profunda es deseable promover rutas de desulfuración alternas a la desulfuración directa como isomerización e hidrogenación. El desarrollo de catalizadores multifuncionales con funciones desulfurante, hidrogenante y ácida adecuadas que repercutan en alta actividad catalítica en la HDS de compuestos refractarios, es uno de los aspectos que se estudia en el presente trabajo.

La inclusión de catalizadores multifuncionales de HDS en doble lecho ha sido muy poco estudiada. A pesar de que con ésta se pueden aprovechar trayectorias alternas de reacción que favorecen una mayor desulfuración. Además la adición de un segundo lecho catalítico es probablemente la alternativa menos costosa para lograr los niveles ultrabajos de azufre. Por estas razones, en la presente tesis se estudia el desarrollo de catalizadores multifuncionales de HDS, se analiza su desempeño en reactores de doble lecho y se compara la actividad de los catalizadores desarrollados con la de catalizadores comerciales.

1.17 HIPÓTESIS

La disminución de la interacción metal soporte en catalizadores NiMo/Al₂O₃ y CoMo/Al₂O₃ aunada al mejoramiento de la acidez resultantes de la modificación con boro, permitirá obtener catalizadores multifuncionales con diferencias en actividad en hidrogenación, desulfuración directa e isomerización.

Mediante el uso de catalizadores modificados con boro, se logrará una mayor remoción de azufre de compuestos refractarios tipo 4,6-DMDBT como consecuencia del aprovechamiento de las rutas alternas de hidrogenación y ácidas (isomerización, trans-alquilación o demetilación) aunado al mejoramiento en la capacidad de desulfuración directa.

Será posible lograr la hidrodesulfuración hasta niveles de azufre ultrabajos (<30 ppm.) mediante la combinación apropiada de catalizadores en un reactor de doble lecho; En el 1er lecho con catalizadores con mayor selectividad hacia la ruta de desulfuración directa, mientras que el 2o lecho con catalizadores de

hidrodesulfuración profunda con un balance adecuado en las funciones catalíticas (hidrogenante-hidrodesulfurante y ácida).

1.18 OBJETIVOS

Comparar y analizar el impacto de las propiedades de catalizadores NiMo y CoMo soportados en Al_2O_3 modificado con boro en el desempeño en la HDS de 4,6-DMDBT sólo y combinación con compuestos competidores o inhibidores de la HDS (DBT, naftaleno o carbazol) en función del aprovechamiento de las rutas de hidrodesulfuración; desulfuración directa, hidrogenación e isomerización

Evaluar el desempeño de la combinación de los catalizadores desarrollados en HDS en un reactor de doble lecho en función del orden en el que son empacados en un doble lecho catalítico y explorar esta opción como una propuesta para lograr la remoción de azufre a niveles ultrabajos de menos de 30 ppm de azufre.

CAPITULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL

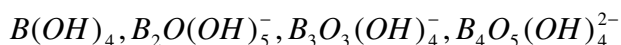
2.1 SÍNTESIS DE SOPORTES Y CATALIZADORES

Se prepararon soportes de Al_2O_3 modificado con boro mediante impregnación con H_3BO_3 en metanol. A estos soportes se les depositó la fase activa (molibdeno) mediante impregnación incipiente y posteriormente el promotor (níquel o cobalto). Las cantidades de boro utilizadas fueron 0.0, 1.0 y 3.0% en peso. En lo sucesivo a estos soportes se les designa como $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B(X)}$, en donde X representa el porcentaje en peso de boro.

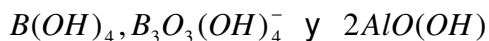
Para los catalizadores, las cantidades utilizadas de fase activa fueron 12% en peso de MoO_3 y una relación atómica de promotor de 0.33, es decir, $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo})=0.33$ o $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})=0.33$. La nomenclatura de los catalizadores que se emplea es la siguiente; para los catalizadores no promovidos se usa $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B(X)}$. En el caso de los catalizadores promovidos se emplean los prefijos Ni para los promovidos con níquel o Co para los promovidos con cobalto. Así $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B(3.0)}$ se usa para designar al catalizador de Molibdeno promovido con níquel soportado en alúmina modificada con 3.0% en peso de boro.

2.1.1 PREPARACIÓN DE SOPORTES

Para la obtención de los soportes de Al_2O_3 modificada con boro se partió de boehmita catapal B, que se impregnó con una solución de H_3BO_3 en metanol. La química en solución del boro es compleja, dependiendo del pH, la concentración, la presencia de otros cationes y la temperatura se pueden presentar varias especies de poliboratos hidratados, así como monoboratos y ácido bórico. Las especies que se generan por hidrólisis de ácido bórico son las siguientes²¹⁷⁻²¹⁸:

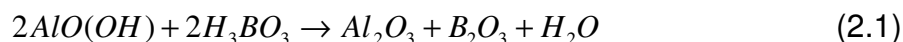


La presencia del ion borato tetraédrico se vuelve importante a pH básico, mientras que el anion trimero es el principal poliborato formado en la mayoría de las condiciones²¹⁸. Por tanto durante la impregnación de la boehmita se podrían tener las siguientes especies:



La evolución de este sistema durante la maduración, secado y calcinado genera el soporte de alumina borada. En este sistema las estructuras probables de boro serían; B₂O₃ depositado en la superficie de Al₂O₃, la formación de una fase entre Al y B (borato de aluminio por ejemplo; Al₄B₂O₉) o la inclusión de cationes de boro en la red de Al₂O₃.

El proceso global desde la impregnación hasta el soporte calcinado se puede resumir en la siguiente reacción, aunque haciendo la aclaración que el soporte final no consiste necesariamente de Al₂O₃ y B₂O₃. Esta fue la reacción que se consideró en los cálculos de las cantidades de H₃BO₃ y boehmita utilizada.



A la boehmita se le determinó el volumen de impregnación, que resultó de 0.8 ml/g. Las cantidades empleadas para obtener Al₂O₃-B₂O₃ en función del porcentaje en peso de boro se presentan en la tabla 2.1. Los cálculos detallados de las cantidades utilizadas en la preparación de soportes se pueden ver en el apéndice A.

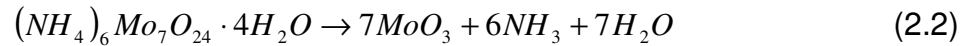
Tabla 2.1 Cantidades utilizadas en la preparación de soportes

Soporte	Boehmita (g)	Fracción de boro	H ₃ BO ₃ (g)
Al ₂ O ₃	1.0	0.0	-----
Al ₂ O ₃ -B(1.0)	1.0	1.0	0.0502
Al ₂ O ₃ -B(3.0)	1.0	3.0	0.1614

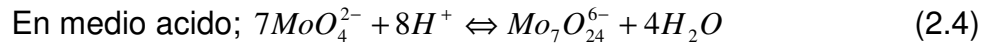
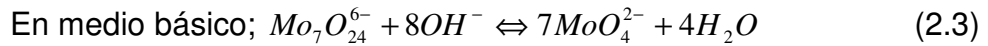
Para la muestras con 3.0% de boro la impregnación tuvo que realizarse en dos etapas. Esto debido a la solubilidad limitada del H₃BO₃ (0.4g/ml). Después de 2 horas de maduración el material se seco a 100°C por 12h y se calcinó por 4h a 550°C empleando una velocidad de calentamiento de 3.0°C/min.

2.1.2 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

Los catalizadores se prepararon mediante impregnación por volumen de poros, para obtener una concentración final de 12% en peso de trióxido de molibdeno sobre los soportes. La reacción en cuestión se puede simplificar como:



Sin embargo, el proceso es más complejo. Las especies de molibdeno en solución están fuertemente influenciadas por el pH;



Así en medio básico predominan las especies aisladas de molibdeno ($7MoO_4^{2-}$), mientras que en medio ácido predominan especies polimerizadas ($Mo_7O_{24}^{6-}$). Hay que considerar que estas especies deben interactuar con la superficie del soporte que también se puede cargar preferentemente en función del pH de impregnación. Un sólido en un medio con un pH por encima de su punto isoelectrico (PIE) se carga negativamente, mientras que por debajo de su PIE se carga positivamente. El PIE de Al_2O_3 esta entre 8 y 9 y el de B_2O_3 alrededor de 5.5. Normalmente el valor del PIE de un óxido mixto se encuentra entre los valores de los óxidos que lo originaron y es función de la composición. De tal manera que el PIE de los óxidos mixtos estudiados en este proyecto debe de estar ligeramente por debajo del correspondiente a Al_2O_3 .

Con la disolución de Heptamolibdato de amonio en agua se obtiene un pH de alrededor de 5.5, por lo que no es necesario modificar el pH de la solución impregnante para favorecer la interacción entre las especies polimerizadas de Mo y la superficie del soporte.

La impregnación de los soportes se realizó con una solución de heptamolibdato de amonio tetrahidratado (Merck, 99%). Se requieren 0.1673 g de heptamolibdato de por cada gramo de soporte para obtener 12% de MoO_3 . En el apéndice B se presentan los cálculos de la impregnación de soportes. Después de

la impregnación, los catalizadores se secaron a temperatura ambiente y después a 100°C por 24 horas y finalmente se calcinaron a 550°C por 4 horas con una velocidad de calentamiento de 3°C/min.

La adición de los promotores, níquel ó cobalto, fue posterior a la de molibdeno. Los precursores de níquel y cobalto fueron nitratos; $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ ó $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Baker). La adición también se realizó por impregnación incipiente con el fin de obtener una relación atómica de promotor de 0.33. Es decir, $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo})=0.33$ o $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})=0.33$. El tratamiento después de la impregnación es exactamente el mismo que en el caso de molibdeno.

2.2 CARACTERIZACIÓN

2.2.1 PROPIEDADES TEXTURALES ^{219,220}

Las reacciones catalizadas por materiales sólidos ocurren en la superficie exterior e interior de los poros de los catalizadores. La rapidez de formación de productos es una función de la superficie disponible, así cuanto mayor sea el área accesible a los reactivos mayor será la rapidez de reacción (cantidad de reactivos convertidos a productos por unidad de tiempo y por unidad de masa de catalizador). La única excepción a este principio son aquellas reacciones en donde la velocidad de reacción esta limitada por el transporte de masa de los reactivos de la fase fluida al material sólido catalítico. Tradicionalmente se dispersan metales catalíticos a través de toda la superficie interna de un soporte poroso disponible, como γ -alúmina o sílica de alta área específica, con el objeto de crear una alta superficie que sea completamente accesible a los reactivos debido a su estructura porosa. Por otro lado, dependiendo del modo de preparación, los catalizadores de óxidos metálicos pueden tener una superficie específica lo suficientemente alta y una buena estructura porosa para ser empleada directamente, aunque mediante modificaciones en su composición se puede promover una mayor actividad catalítica.

El área específica no es la única propiedad física que determina el grado de adsorción y reacción catalítica. También es importante la estructura porosa del material catalítico o soporte, la cual, aunque contribuye al área específica total, debe ser tratado como un factor separado. Esto debido a que la distribución de poros por tamaño en un catalizador sea tal que resulte inaccesible para moléculas grandes de reactivos y por tanto restrinja la rapidez de conversión de reactivos a productos al impedir la difusión en un medio poroso.

Las mediciones por fisisorción se utilizan ampliamente para la determinación de área específica y distribución de tamaño de poro de catalizadores. La fisisorción (o adsorción física) ocurre cuando un gas (adsorbato) se pone en contacto con un sólido desgasificado (adsorbente) a temperatura cercana a la temperatura de condensación del adsorbato. El fenómeno es diferente al de quimisorción y se produce por el mismo balance de fuerzas intermoleculares atractivas y repulsivas responsables de la condensación de los vapores y de la desviación de la idealidad de los gases reales.

2.2.1.1 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La superficie sólida se debe limpiar (al menos para remover el material fisisorbido) antes de realizar una medición de adsorción. Los gases adsorbidos previamente se remueven mediante desgasificación del adsorbente con el auxilio de una combinación de bombas de vacío (rotatoria y de difusión) y bombeando a través de una trampa fría. Las condiciones exactas de desgasificación (temperatura del adsorbente, tiempo de bombeo y presión residual) requeridas para lograr isothermas de adsorción reproducibles dependen de la naturaleza del sistema de adsorción y del propósito de la investigación. Para la determinación de área superficial y distribución de tamaño de poros por adsorción de nitrógeno, normalmente un vacío del orden de 10^{-4} Torr es adecuado.

En el método de fisisorción de nitrógeno una cantidad conocida de gas se inyecta a un volumen confinado que contiene el adsorbente, y el volumen de gas adsorbido (a la presión de equilibrio) es la diferencia entre el volumen de gas

inyectado y el requerido para llenar el espacio vacío (a la misma presión). La isoterma de adsorción se construye punto a punto mediante la admisión sucesiva de cargas de gas, dejando pasar tiempo suficiente para lograr el equilibrio en cada punto. Generalmente se usa helio para la calibración del espacio vacío.

2.2.1.2 DETERMINACIÓN DE ÁREA ESPECÍFICA

El método de BET (Brunauer, Emmett y Teller)²²¹, ha sido adoptado por varios organismos oficiales como un procedimiento estándar para la determinación del área específica (British Standard²²²; Deutsch Normen²²³; Norme Francaise²²⁴; American National Standard²²⁵).

Mediante la introducción de varias simplificaciones, la teoría de BET extiende el modelo de Langmuir a adsorción en multicapas. Así, la adsorción en la primera capa toma lugar en un arreglo de sitios superficiales de energía uniforme. Las moléculas en la primera capa actúan como sitios para adsorción en multicapas, las cuales en el caso más simple tienden a infinito cuando P tiende a P_o (presión de saturación). Más aún, se supone que las características de evaporación-condensación son idénticas para todas las capas, excepto para la primera y que los calores de adsorción para las capas segunda y mayores son iguales al calor de condensación del adsorbato. La suma de las cantidades adsorbidas en todas las capas da la isoterma:

$$\frac{n}{n_m} = \frac{C \cdot (P / P_o)}{(1 - P / P_o) \cdot [1 + (C - 1) \cdot P / P_o]} \quad (2.5)$$

en la cual n representa los moles adsorbidos en el equilibrio a la presión relativa P/P_o , n_m es el número de moles que se pueden adsorber en una capa de espesor monomolecular y C es una constante que depende del sistema gas-sólido.

Por conveniencia la ecuación de BET se expresa más comúnmente en la forma:

$$\frac{P}{n \cdot (P_o - P)} = \frac{1}{n_m \cdot c} + \frac{(C-1)}{n_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_o} \quad (2.6)$$

que demanda una relación lineal entre $P/n(P_o-P)$ y P/P_o (gráfica de BET). Con las isothermas conocidas experimentalmente, el intervalo de linealidad de la gráfica de BET esta restringido, usualmente dentro de un intervalo de P/P_o entre 0.05 y 0.3.

El cálculo del área específica, S_{BET} , a partir del valor de n_m , requiere el conocimiento del área promedio, a_m , que ocupa una molécula del adsorbato en la monocapa completa, es decir:

$$S_{BET} = n_m \cdot N_A \cdot a_m \quad (2.7)$$

en donde N_A es el número de Avogadro. Este procedimiento de cálculo de S_{BET} se basa en la suposición de que para una temperatura y adsorbato dados, el valor de a_m permanece constante e independiente de la naturaleza del adsorbente.

Emmett y Brunauer²²⁶ suponen que el empaquetamiento de las moléculas de adsorbato en la monocapa completa es la misma que en la fase condensada (generalmente tomada como líquida). Para nitrógeno a 77 K suponiendo empaquetamiento líquido, esta suposición lleva al valor de $a_m=0.162 \text{ nm}^2$, un valor que ha sido adoptado por muchos autores²¹⁹.

2.2.1.3 HISTERESIS Y FORMA DE LOS POROS.

Las isothermas de adsorción de sólidos porosos normalmente exhiben histéresis (esto es, las curvas de adsorción y desorción siguen diferentes trayectorias), la cual en algunos casos se extiende a presiones muy bajas

La forma de las histéresis se relaciona a la forma de los poros. El arreglo de poros que da lugar a los 5 tipos de lazos de histéresis se describe a continuación:

Tipo A. Poros tubulares abiertos por los dos extremos, con sección transversal aproximadamente constante, poros de cuello de botella.

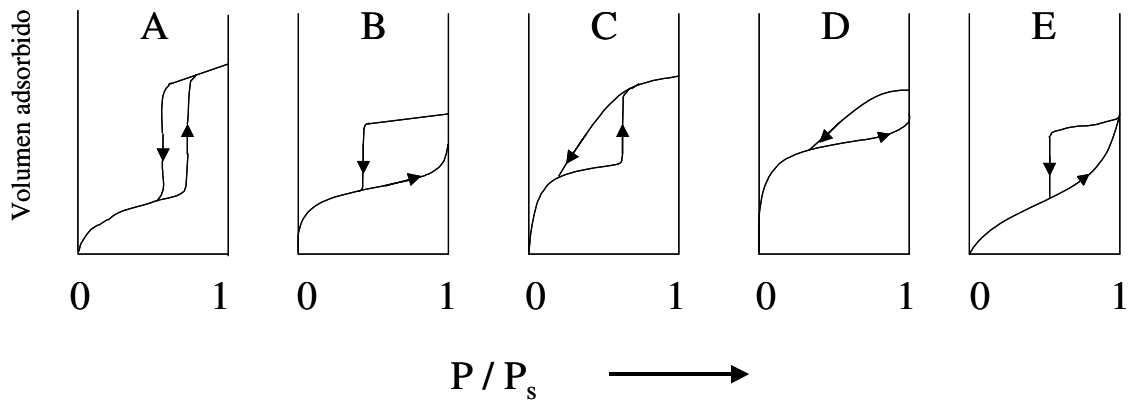
Tipo B. Poros de hendiduras entre placas paralelas; Poros muy amplios con entradas estrechas.

Tipo C. Distribución heterogénea de poros que mostrarían un comportamiento tipo A si se presentan en un intervalo restringido de diámetros; ciertos poros de forma cónica.

Tipo D. La mayoría de las hendiduras; poros con cuerpos anchos y una distribución de cuellos estrecha.

Tipo E. Cavidades esféricas de radio variable, pero cuello constante; poros de cuello de botella, vacíos entre partículas esféricas empacadas de forma compacta

Figura 2.1 Tipos de histéresis²¹⁹.



2.2.1.4 DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PORO

Para las reacciones catalizadas por sólidos es de gran importancia conocer la distribución del tamaño de poros de un catalizador, ya que no sólo dependen de la cantidad de espacios vacíos sino también del tamaño de la abertura de estos. Este es un problema difícil puesto que los espacios de una determinada partícula no son uniformes en cuanto a tamaño, forma y longitud y por lo general están interconectados.

El volumen de espacios vacíos o volumen de poros de una partícula catalítica se estima con base en la cantidad total de N_2 adsorbido sobre la muestra a presión cercana a la de saturación.

El volumen de los poros correspondiente a diferentes radios se determina por la desorción del N_2 contenido en los poros correspondientes a diversas presiones relativas (P/P_0). La diferencia de la curva para un volumen de poros acumulativo en función del radio proporciona la distribución de tamaños de poro. El intervalo de diámetro de poros que se puede determinar con la técnica de fisisorción de nitrógeno es de 17 - 600 Å.

El método de fisisorción de nitrógeno también permite determinar la distribución de tamaño de poro mediante algún modelo. El más usado es el de BJH (Barret, Joyner y Halenda)²²⁷. El modelo BJH asume que los poros son cilíndricos y que la cantidad de adsorbato en equilibrio con la fase gaseosa se retiene por el adsorbente mediante dos mecanismos, la adsorción física sobre las paredes de los poros y la condensación capilar en el interior de los poros.

El cálculo de volumen y diámetro de poros puede hacerse con base en los datos obtenidos de una isoterma de adsorción, ya sea tomando los datos de adsorción o desorción, la elección de unos datos u otros suele hacerse en función del tipo de material, más específicamente en función del tipo de poros del material. Para los materiales analizados en el presente trabajo se tomaron los datos de la curva de desorción.

Los experimentos de fisisorción de nitrógeno se realizaron en un equipo Tristar de Micromeritics.

2.2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLVOS ²²⁸⁻²³³

Se ha convenido en llamar rayos X a la radiación electromagnética cuya longitud de onda se encuentra entre 0.1 y 100 Å. La radiación X se produce generalmente bombardeando materia con electrones de alta energía, al hacer incidir un haz de electrones acelerado por una diferencia de potencial, sobre un trozo de metal, este emite radiación X por efecto del bombardeo electrónico.

Las estructuras de los materiales inorgánicos, la mayoría de los cuales son cristalinos en el estado sólido, son un factor clave en el control de sus propiedades

físicas y químicas. Las técnicas usadas para identificar e investigar estos materiales involucran caracterización del seno del material (bulk).

En el estado cristalino se pueden encontrar a los átomos y moléculas como un arreglo ordenado, lo cual se requiere para lograr condiciones de difracción, cuando se cumplen estas condiciones un espécimen cristalino irradiado apropiadamente puede dar origen a cientos o miles de rayos difractados, cada uno de los cuales contiene información acerca del arreglo atómico y del movimiento térmico. Debido a la inmensa cantidad de datos estructurales que se pueden obtener de esta manera es que la cristalografía puede derivar soluciones completas y detalladas de la estructura y el empaquetamiento de las moléculas en el cristal.

2.2.2.1 LA CELDA UNIDAD

Los cristales son partículas sólidas con forma regular y caras planas y brillantes. La regularidad de su apariencia externa es un reflejo de un alto grado de orden interno. Cada cristal se deriva de un “bloque de construcción” básico que se repite una y otra vez, en todas direcciones de manera perfectamente regular. Este bloque de construcción se conoce como celda unidad. Todos los materiales cristalinos adoptan, en el estado sólido, una distribución regular de átomos o iones en el espacio. La porción más simple de la estructura que se repite por traslación y muestra la simetría completa se define como celda unidad

2.2.2.2 LEY DE BRAGG

Los rayos X interactúan con la materia de tal manera que un rayo incidente en un material cristalino será difractado en varias direcciones por los átomos o iones del material. Si los centros de difracción se encuentran separados por distancias comparables a la longitud de onda de los rayos X puede ocurrir interferencia entre los rayos X difractados por algún átomo. Debido a un arreglo

ordenado de los centros difractores se puede alcanzar interferencia máxima o mínima.

Las distancias entre los átomos o iones en los sólidos son típicamente de unos pocos cientos de picómetros (equivalente a pocos Angstroms), que son comparables con la longitud de onda de los rayos X producidos por el bombardeo de metales con electrones.

La difracción de rayos X de un sólido cristalino se puede ver al considerar la difracción de los puntos de una familia de planos, como se muestra enseguida:

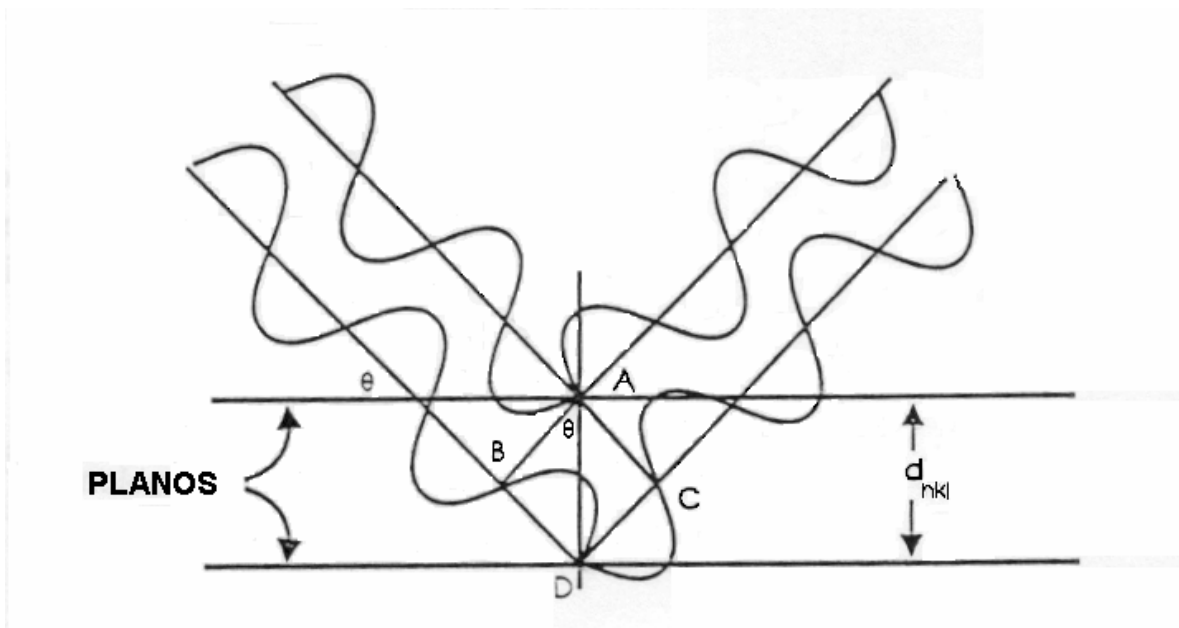


Figura 2.2 Derivación de la Ley de Bragg

La difracción del rayo incidente de los puntos A y D en los planos vecinos produce una difracción en fase de los rayos X (interferencia constructiva) si la distancia adicional recorrida por el fotón difractado de D es un múltiplo entero de la longitud de onda. Esta diferencia de trayectoria $BD + DC$ dependerá de la distancia interplanar d_{hkl} , donde hkl son los índices de Miller de los planos en consideración, y también está relacionado con el ángulo de incidencia del Rayo X, θ . Para una diferencia de trayectoria que sea un múltiplo entero de la longitud de onda se puede obtener la siguiente relación entre θ y d_{hkl} :

$$BD + DC = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta = n\lambda \quad (2.8)$$

donde n es un entero y λ es la longitud de onda de los rayos X. La expresión $2d\sin\theta=n\lambda$ se conoce como la ley de Bragg. Esta ecuación expresa el requerimiento de que los rayos difractados aparecen sólo a ciertos ángulos discretos, cuando la radiación de una longitud de onda fija incide sobre los planos de un cristal cuyas distancias interplanares están dadas por d_{hkl} .

2.2.2.3 ÍNDICES DE MILLER

La forma más común de designar planos en una estructura cristalina es mediante los índices de Miller. Para una celda unidad tridimensional se requieren tres índices para designar un plano y se designan convencionalmente como h , k y l : Los índices de Miller para una familia particular de planos son (h,k,l) donde h , k y l son enteros positivos, negativos o cero. En el caso de una estructura tridimensional la obtención de los índices de Miller se puede hacer considerando los dos planos adyacentes de la red que cortan los ejes a , b y c en el origen y en la distancia más corta a lo largo de las direcciones de la celda. Los índices de Miller de esta familia de planos están dados por los recíprocos de las intercepciones fraccionarias a lo largo de cada dirección de la celda. El recíproco de la intercepción con la celda unidad en la dirección a da h , en la dirección b da k y en la dirección c , da l . Para los planos que son paralelos a una de las direcciones de la celda la intercepción es infinito, y por tanto, el índice de Miller para este eje es $1/\infty=0$. La separación de los planos se conoce como el espaciamiento d y se representa normalmente por d_{hkl} .

2.2.2.4 IDENTIFICACIÓN DE COMPUESTOS

Al resultado de la difracción de rayos X de un material, obtenido por el método de DRX de polvos, se le denomina difractograma. Este diagrama es

producido por el arreglo cristalino de la muestra, y por tanto, cada compuesto químico presenta un diagrama distinto y único. Para identificar un compuesto, o mejor dicho, la fase o fases cristalinas de un compuesto, la lista de distancias interplanares obtenidas experimentalmente se compara con las tarjetas clasificadas (Powder Diffraction File ,PDF) del Joint Committee of Powder Diffraction Standards (J.C.P.D.S., actualmente sustituido por el International Center of Diffraction Data (ICDD)), que es un archivo que contiene más de 45000 datos de difracción de rayos X sobre diversos materiales clasificados y ordenados.

Los análisis de difracción de rayos X se realizaron en un equipo SIEMENS D5000 con una radiación de cobre $\text{CuK}\alpha$ con una longitud de onda de 1.5406 \AA , los difractogramas se tomaron en el intervalo de $2^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$. En el apéndice C se muestran las tarjetas del ICDD de los posibles compuestos cristalinos.

2.2.3 DESORCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA ²³⁴

El uso del análisis térmico en la caracterización de materiales sólidos se basa en el hecho de que, en un intervalo de temperatura escogido apropiadamente, un sólido experimentará cambios físicos y/o químicos. Los intercambios de materia y/o energía con los alrededores están siempre involucrados en tales transformaciones y el análisis térmico permite detectarlos.

La temperatura característica a la cual ocurrirá un cambio en una muestra dada depende de la naturaleza del sistema en estudio (composición de la muestra y de la atmósfera que lo rodea), y de factores que afectan la cinética de transformación. Tales factores están relacionados con el arreglo usado para el análisis térmico (flujo de los reactivos gaseosos, efectividad de la transferencia de masa y calor entre el sólido y los alrededores, programa de temperatura, etc.), mientras otros están relacionados con la muestra sólida (tamaño de partícula, estructura porosa, grado de dispersión en un material inerte, presencia de impurezas, cristalinidad, etc.).

En el campo de la catálisis heterogénea, el análisis térmico se usa como una herramienta para investigar cambios en la reactividad de la superficie y/o en el

seno de las muestras con los alrededores, como un resultado de las variaciones en composición, método de preparación o tratamiento preliminar.

La idea básica de las técnicas de desorción y reducción a temperatura programada es monitorear las reacciones de un catalizador sólido con su ambiente gaseoso mediante el análisis continuo de la fase gaseosa.

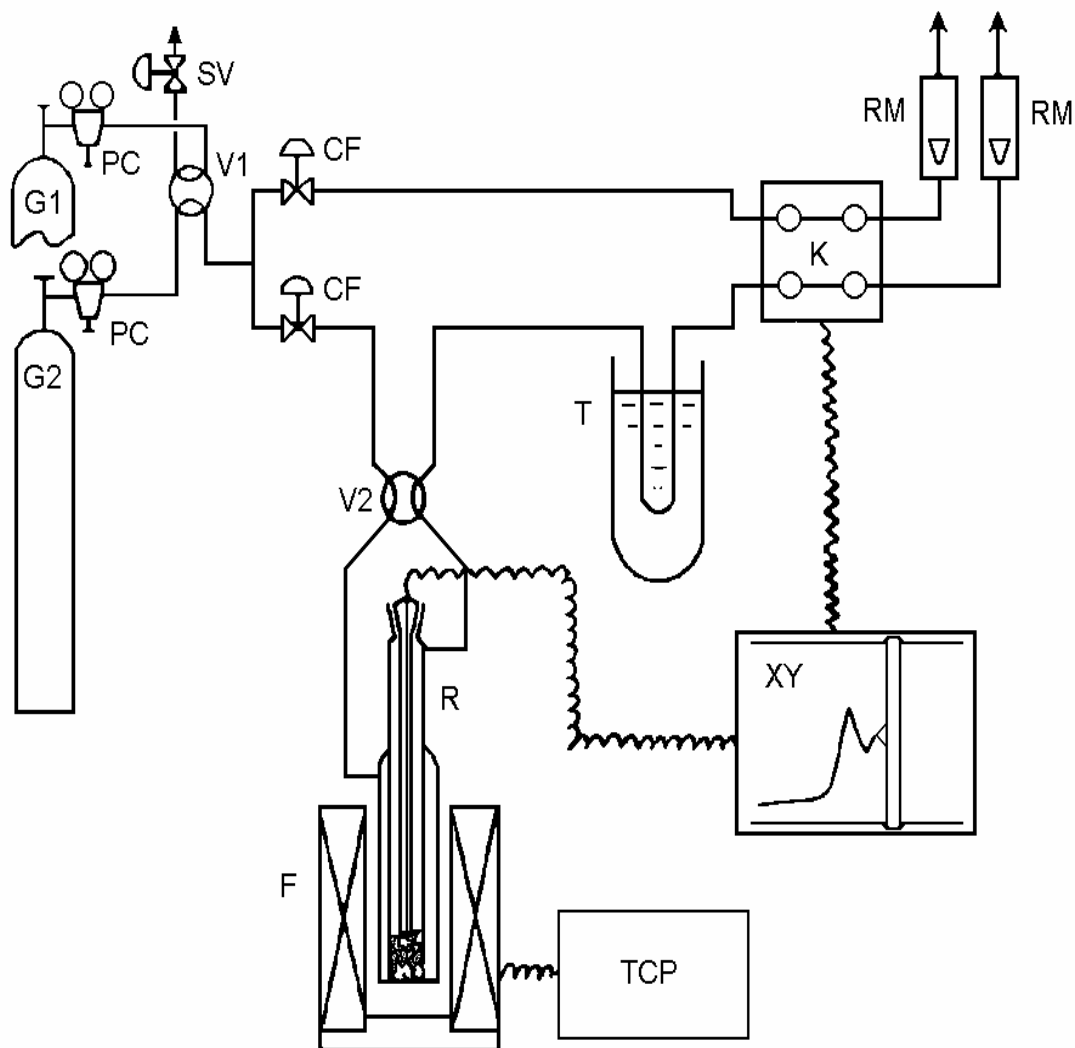


Figura 2.3 Equipo de TPD:

G1 y G2, cilindros de gas (1, gas puro; 2 mezcla reductora). V1, válvula de selección de gas; FC, controladores de flujo; V2, válvula de aislamiento del reactor; R, reactor de cuarzo; F, horno; TCP, programador controlador de temperatura; T, trampa; K, katarómetro; XY, registrador; RM, rotámetro.

La desorción a temperatura programada (TPD) fue desarrollada en 1963 por Amenomiya y Cvetanovic²³⁵, y fue una extensión a polvos sólidos de la técnica de “Desorción instantánea” (Flash Desorption) de gases de filamentos metálicos calentados en alto vacío²³⁶. En los estudios de TPD un sólido previamente equilibrado con un adsorbato en condiciones establecidas se somete a un programa de incremento de temperatura y la cantidad de gas desorbido se monitorea continuamente.

Una representación esquemática de un aparato de TPD se presenta en la figura 2.3. Este aparato es del tipo “flujo dinámico a través de un lecho fijo” y el progreso de la reacción se monitorea por análisis continuo del gas efluente, usando un detector de conductividad térmica (Katarómetro). Durante los experimentos de TPD, la muestra sólida se barre con un gas inerte (Argón o Helio). El progreso de la reacción se determina por el decremento en la concentración de hidrógeno del gas efluente.

En este trabajo se realizó el experimento de TPD utilizando amoniaco como adsorbato, el intervalo de temperaturas estudiado fue de temperatura ambiente a 500°C. Se empleo un equipo ISRI modelo RIG-100 equipado con un detector de conductividad térmica.

2.2.4 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA²³⁷⁻²⁴⁰

La interacción de la luz con partículas catalíticas es y ha sido muy utilizada como la principal herramienta en la caracterización de catalizadores. La espectroscopía de Reflectancia Difusa cubre las regiones del espectro de infrarrojo cercano (NIR), visible y ultravioleta (UV) y se pueden estudiar, en principio, propiedades del seno y de la superficie de los catalizadores. Para poder hacer análisis cuantitativo se requiere una teoría de la interacción de la luz con un medio que absorbe, emite y dispersa.

La tabla 2.2 resume las propiedades y componentes del soporte y la fase adsorbida que pueden estudiarse por DRS. El intervalo de número de onda es de 5000 a 50,000 cm^{-1} . En dicho intervalo la información acerca de las propiedades

de los catalizadores se puede obtener de transiciones vibracionales y electrónicas en moléculas adsorbidas, de transiciones electrónicas dentro de orbitales “d” de iones de metales de transición, de transiciones electrónicas entre ligandos e iones de metales de transición y de transiciones electrónicas que involucran defectos y el “intervalo de banda prohibida” (band gap) de los catalizadores. El “intervalo de banda prohibida” es la diferencia en energía entre la banda de conducción y la banda de valencia y se presenta como una absorción continua empezando en una frecuencia característica y se extiende a números de onda mayores.

Tabla 2.2 Propiedades de los catalizadores que se pueden estudiar por DRS.

Seno (bulk) y Superficie	Intervalo de número de onda	Fase adsorbida	Intervalo de número de onda
Banda prohibida	UV 30,000 a 50,000 cm^{-1}	Iones de metales de transición	NIR, visible, UV 5000 a 50,000 cm^{-1}
Defectos	UV 30,000 a 50,000 cm^{-1}	Moléculas con grupos Cromofóricos	UV, visible 14,000 a 50,000 cm^{-1}
Iones de metales de transición	NIR, visible, UV 5000 a 50,000 cm^{-1}	Sobretonos vibracionales y bandas de combinación	NIR 5000 a 14,000 cm^{-1}

2.2.4.1 TEORÍA

Las dimensiones de las partículas catalíticas son comparables a la longitud de onda del haz incidente. Esto hace imposible distinguir los fenómenos de reflexión, refracción y difracción: la luz es dispersada. En DRS la intensidad de la luz dispersada a una longitud de onda dada de un grosor “infinitamente delgado” de una capa de un catalizador estrechamente empacado se compara con la dispersión de una capa infinitamente delgada de una referencia no absorbente (blanco). La proporción de la intensidad de la luz dispersada por el catalizador a aquella de la referencia se registra como una función de la longitud de onda. Esto constituye el espectro de reflectancia difusa. Existen dos formas de iluminar la muestra y la referencia. En el primer modo, un rayo de luz dispersada golpea

directamente en forma perpendicular en la muestra y en la referencia. La primera capa de partículas orientadas al azar dispersa la luz en todas direcciones, independientemente del ángulo de incidencia, y garantiza la iluminación difusa de las otras partículas. La luz dispersada de la muestra y la referencia se colecta en una esfera de integración y se detecta mediante una celda de Sulfuro de Plomo (NIR) o un multiplicador (UV-Visible) en la parte superior de la esfera de integración. Dado que la esfera de integración puede dispersar la luz y no absorberla, se cubre perfectamente con una capa fina. En el segundo modo de operación la muestra y la referencia se iluminan con radiación difusa no dispersada, su carácter difuso se garantiza por la esfera de integración. En principio, las mediciones de luminiscencia de las muestras no ofrecen dificultades. En el modo 1 se obtiene el espectro de absorción, en el modo 2 se registran absorción y luminiscencia y la diferencia es el espectro de luminiscencia.

Los espectros experimentales contienen una parte de absorción y una parte de dispersión. Para partículas estrechamente empacadas el rayo de luz se somete a una dispersión múltiple en un gran número de partículas. Si al mismo tiempo, se dan las relaciones de fase e interferencias entre los rayos de luz dispersada, se hace imposible una solución general cuantitativa al problema de múltiple dispersión. Existen dos aproximaciones. En la aproximación del continuo (por mucho la más popular) no se toman en cuenta las características de las partículas individuales. En la aproximación estadística se caracterizan las partículas individuales. La validez de esta aproximación depende de la exactitud con la cual se puedan caracterizar dichas partículas.

La teoría más popular, la del continuo, es la teoría de Schuster-Kubelka-Munk (SKM). El Flux **I** de iluminación monocromática difusa y el flux **J** de luz difusa dispersada se aproximan a dos fluxes opuestos, perpendiculares a la superficie de una película infinitamente delgada de catalizador. La ecuación de Schuster-Kubelka-Munk (SKM) es:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S} \quad (2.9)$$

$$R_{\infty} = \frac{\text{intensidad} \cdot \text{de} \cdot \text{la} \cdot \text{luz} \cdot \text{reflejada} \cdot \text{de} \cdot \text{la} \cdot \text{muestra}}{\text{intensidad} \cdot \text{de} \cdot \text{la} \cdot \text{luz} \cdot \text{reflejada} \cdot \text{de} \cdot \text{la} \cdot \text{referencia}} \quad (2.10)$$

R_{∞} se obtiene directamente del espectrómetro. K y S son los coeficientes de absorción y dispersión de la ecuación de Schuster-Kubelka-Munk (SKM), respectivamente, y son característicos del sistema en investigación. El coeficiente real de absorción, α_{ν} , y el coeficiente real de dispersión, σ_{ν} , a la frecuencia ν están relacionados con K y S como sigue:

$$\alpha_{\nu} = \eta K \quad \text{y} \quad \sigma_{\nu} = \chi S \quad (2.11)$$

Combinando las ecuaciones 2.43 y 2.44 se tiene

$$\frac{\alpha_{\nu}}{\sigma_{\nu}} = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{\eta}{\chi} \quad (2.12)$$

Las ecuaciones 2.9 y 2.10 fueron desarrolladas por Klier^{241,242}. Generalmente la proporción η/χ es constante e igual a 3/8 para valores de K/S entre 0 y 0.3. Para muestras fuertemente absorbentes ($K/S > 0.3$ o $R_{\infty} < 0.5$) (η/χ) decrece. Así a bajas concentraciones de centros absorbentes la ecuación SKM es una buena representación del espectro de absorción.

Los espectros de soportes y catalizadores se tomaron en el intervalo de longitud de onda de 200 a 2500 nm, tomando como referencia BaSO₄ para los soportes y para los catalizadores el soporte correspondiente. El análisis se efectuó en un espectrómetro Cary 500 UV-VIS-NIR.

2.2.5 FT-IR DE MOLÉCULAS SONDA ²⁴¹⁻²⁴⁶

El término infrarrojo (IR) cubre el intervalo del espectro electromagnético entre 0.78 y 1000 μm . En el contexto de la espectroscopia infrarroja la energía de

la radiación suele medirse en números de onda, la cual tiene unidades de cm^{-1} y es igual al inverso de la longitud de onda.

La región IR suele dividirse en tres regiones; infrarrojo cercano, medio y lejano. La tabla 2.3 muestra los intervalos de longitud y número de onda correspondientes a las distintas zonas de infrarrojo. La región más utilizada está entre 4000 y 400 cm^{-1} .

Tabla 2.3 Longitudes de onda en infrarrojo.

Región IR	Intervalo de longitud de onda (μm)	Intervalo de longitud de onda (cm^{-1})
Cercano	0.78-2.5	12800-4000
Medio	2.5-50	4000-200
Lejano	50-1000	200-10

La espectroscopia IR se basa en que la interacción de la radiación IR con la materia produce cambios en los estados rotacionales y vibracionales de las moléculas. Para que una molécula absorba radiación IR, las vibraciones o rotaciones de la molécula deben causar un cambio neto en el momento dipolar de la molécula. El campo eléctrico oscilante de la radiación interacciona con las fluctuaciones en el momento dipolar dentro de la molécula. Si la frecuencia de la radiación incidente coincide con la frecuencia vibracional de la molécula entonces la radiación se absorberá causando un cambio en la amplitud de la vibración molecular. La espectroscopia IR mide transiciones rotacionales y vibracionales que son útiles en la caracterización de compuestos, grupos funcionales o enlaces entre átomos.

Las posiciones de los átomos en las moléculas no son fijas, sino que están sujetas a diferentes vibraciones. Estas vibraciones se pueden clasificar en dos categorías principales: estiramiento y doblamiento (stretching y bending). El estiramiento es un cambio en la distancia interatómica a lo largo del eje de enlace. El doblamiento es un cambio en el ángulo entre dos enlaces. Existen cuatro tipos de estiramiento que en la literatura suelen denominarse con nombres en inglés

debido a la falta de una traducción exacta al español: rocking (mecer), scissoring (tijeretear), wagging (menear), twisting (torcer).

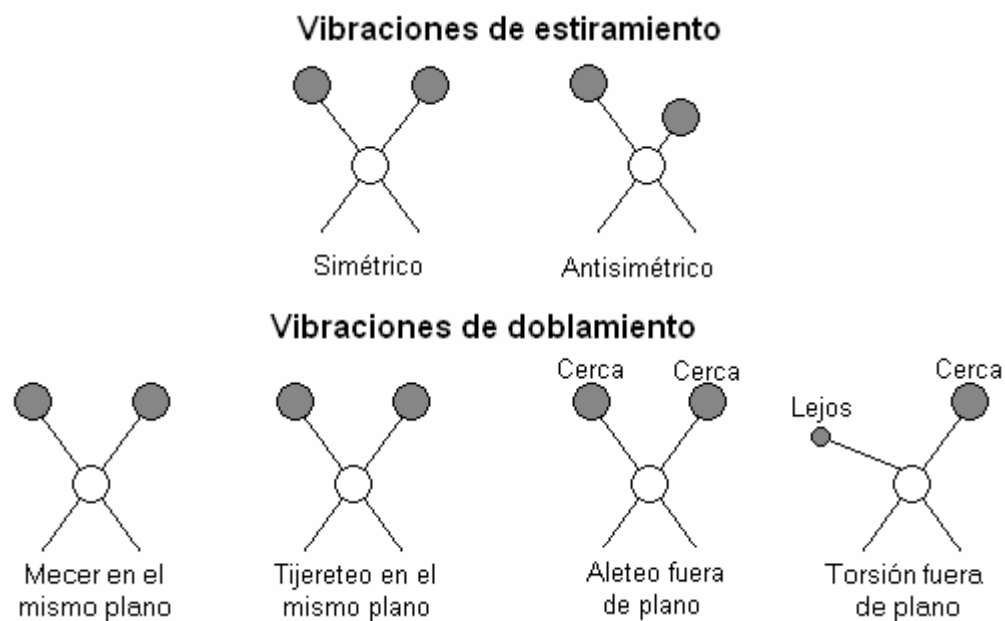


Figura 2..4 Vibraciones de estiramiento y doblamiento.

Además de las vibraciones ya mencionadas, pueden ocurrir interacciones entre vibraciones (acoplamiento) si los enlaces que vibran están unidos a un solo átomo central. El acoplamiento vibracional está influenciado por varios factores; Un acoplamiento fuerte de vibraciones de estiramiento ocurre cuando existe un átomo común entre los dos enlaces vibratorios. Un acoplamiento de vibraciones de doblamiento ocurre cuando existe un enlace común entre grupos vibratorios y un acoplamiento entre vibraciones de estiramiento y de doblamiento ocurre si el enlace de estiramiento está junto a un ángulo que varía debido al doblamiento. El acoplamiento es mayor cuando los grupos acoplados tienen aproximadamente las mismas energías. No se observa acoplamiento entre grupos separados por dos o más enlaces.

En catálisis heterogénea la técnica de IR suele utilizarse para el análisis de la superficie mediante el análisis de las perturbaciones que sufren ciertas moléculas al adsorberse en la superficie de los catalizadores. Estas moléculas, llamadas moléculas sonda, pueden proveer de información precisa a cerca de los sitios catalíticos superficiales. En el presente trabajo se utilizó la adsorción de

piridina para analizar los sitios ácidos. También se empleó la adsorción de CO que da información acerca de las vacantes de azufre en los sulfuros metálicos.

Para los experimentos de adsorción de CO y piridina analizada por FT-IR se prepararon discos a presión (6-10 mg/cm²) y las muestras se colocaron en una celda de IR. En el caso de la adsorción de CO, los catalizadores se sulfuraron in situ a 400°C por 4 horas con un flujo de 20 mL/min de una mezcla de 15% en volumen de H₂S en H₂, durante el enfriamiento se hizo pasar un flujo de H₂ para remover el exceso de H₂S. Posteriormente se evacuó la celda a 723 K por 2 hrs. Los espectros de la superficie de los catalizadores antes de adsorber CO se tomaron a temperatura ambiente. La adsorción de CO se realizó mediante la adición de pequeños pulsos hasta alcanzar una presión de equilibrio de 1.0 Torr. Estos espectros se tomaron a 100 K. La adsorción de piridina se utilizó para medir la acidez de los soportes. En este caso, previo a la adsorción, la muestra fue tratada a 450°C en flujo de oxígeno por 2 hrs. Después se evacuó a la misma temperatura por otras 2 horas. Se agregó un pulso de piridina y se tomaron espectros de la muestra a temperatura ambiente, 100, 200 y 300°C. Los espectros fueron tomados en un espectrofotómetro Nicolet 760 FT-IR con una resolución de 2cm⁻¹ y 200 barridos.

2.2.6. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA ²⁴⁷⁻²⁵⁰.

En esta técnica se utiliza un haz de electrones de alta energía para analizar objetos a una escala muy fina. Este análisis puede proveer información de la topología, morfología, composición y cristalografía de los especímenes analizados. Se puede distinguir entre dos tipos de microscopía electrónica; microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión: (SEM y TEM por sus siglas en inglés)

Un microscopio electrónico funciona exactamente igual que uno óptico, con la excepción que el electrónico usa un haz de electrones en vez de luz para obtener la “imagen” del espécimen. En la figura 2.5. Se presenta un esquema simplificado de un microscopio electrónico de transmisión. Arriba la fuente virtual

representa la fuente de electrones, comúnmente una pistola termoiónica, que produce un haz monocromático. Este haz se enfoca en un coherente y delgado rayo mediante las lentes condensadoras 1 y 2. Las primeras lentes condensadoras determinan el “tamaño de spot” (el intervalo del tamaño del rayo que golpea la muestra). Las segundas lentes condensadoras (normalmente controladas por el botón de intensidad o brillantez) es el que realmente cambia el tamaño del rayo en la muestra, desde una mancha amplia y difusa hasta un rayo del tamaño de la punta de un alfiler. El rayo se restringe mediante la apertura del condensador (seleccionada por el operador), eliminando los electrones de alto ángulo (aquellos que se encuentran lejos del eje óptico). El rayo golpea el espécimen y una parte se transmite. La porción transmitida se enfoca mediante la lente objetiva y se transforma en una imagen.

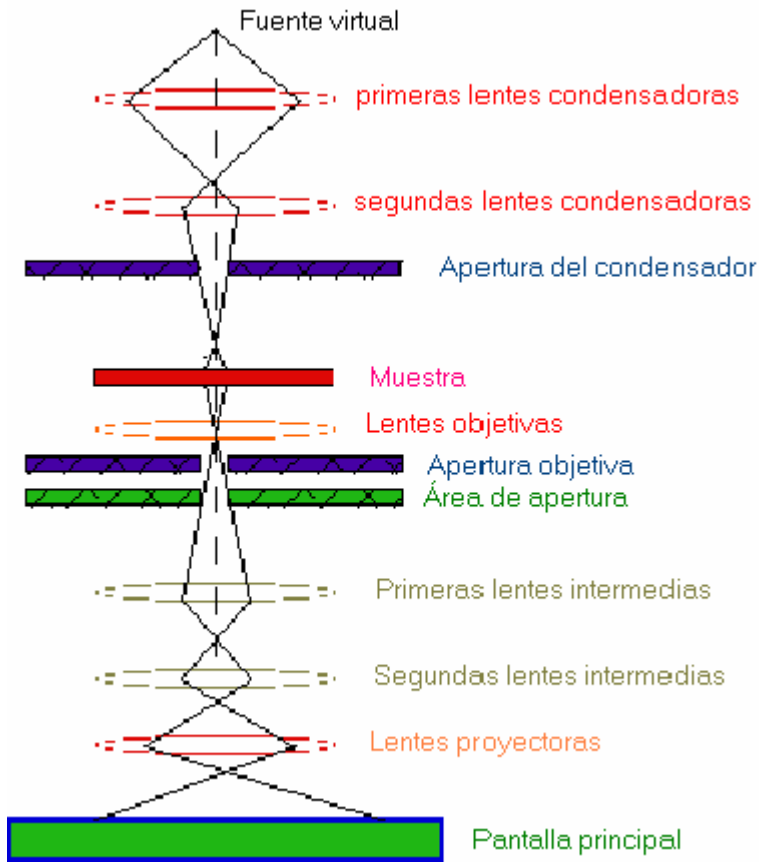


Figura 2.5 Esquema simplificado de un microscopio electrónico de transmisión

Adicionalmente, la apertura objetiva y el área de apertura pueden restringir el rayo; la apertura objetiva realza el contraste al bloquear los electrones difractados de alto ángulo, el área de apertura permite al usuario examinar la difracción periódica de los electrones que resulta del arreglo ordenado de átomos en la muestra. La imagen se transfiere a través de la columna mediante las lentes intermedias y proyectoras ampliándose en el recorrido. La imagen se recolecta en la pantalla principal, las zonas oscuras de la imagen representan aquellas áreas de la muestra donde pocos electrones fueron transmitidos (con mayor espesor o más densos). Las áreas más claras de la imagen representan las áreas de la muestra donde más electrones fueron transmitidos (son más delgados o menos densos).

2.2.7 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE ^{11}B y ^{27}Al . ²⁵¹⁻²⁵⁴

La resonancia magnética nuclear (RMN) está basada en la medición de absorción de la radiación de radiofrecuencia por un núcleo en un campo magnético fuerte. La absorción de la radiación hace que el spin nuclear se alinee o gire en dirección de mayor energía. Luego de absorber energía los núcleos reemiten radiación y vuelven al estado de energía más bajo. La RMN es una herramienta analítica muy poderosa y teóricamente muy compleja. Con esta técnica se puede deducir el ambiente químico de algunos elementos a partir de la interacción de los espines nucleares atómicos con un campo magnético externo.

Las partículas subatómicas como electrones, protones y neutrones poseen un momento magnético de spin. En muchos átomos estos espines se encuentran apareados, de tal manera que el núcleo atómico no tiene un momento de spin global, como en el caso del carbono 12. Sin embargo en algunos átomos como ^1H o ^{13}C el núcleo si posee un momento de spin global. Las reglas para determinar el spin neto de un núcleo son las siguientes:

1.- Si el número de protones y el de neutrones son ambos pares el núcleo globalmente no posee spin (spin nulo).

2.- Si la suma del número de neutrones más el de protones es impar, el núcleo tiene un espín semi-entero múltiplo de $\frac{1}{2}$ ($\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$, $\frac{5}{2}$, ..)

3.- Si el número de protones y el de neutrones son ambos impares el núcleo tiene un espín entero (1,2,3,..).

La mecánica cuántica indica que un núcleo con espín global I tendrá $2I + 1$ posibles orientaciones. Así un núcleo con $I = \frac{1}{2}$ tendrá dos orientaciones posibles. En ausencia de un campo magnético, estas orientaciones son de igual energía, pero si se aplica un campo magnético los niveles energéticos se desdoblan y a cada nivel se le asigna un número cuántico magnético m .

Cuando el núcleo se encuentra en un campo magnético, las poblaciones iniciales en los niveles energéticos esta determinada por la termodinámica mediante la distribución de Boltzmann. Esto significa que el nivel energético más bajo tendrá un poco más núcleos que el nivel energético superior. Es posible entonces excitar núcleos del nivel energético menor al mayor mediante radiación electromagnética, donde la frecuencia de radiación requerida para tal excitación esta determinada por la diferencia entre los niveles energéticos.

2.2.7.1 ENERGÍA DE TRANSICIÓN

El núcleo posee carga positiva y un momento de espín, esto genera un pequeño campo magnético. El núcleo posee por tanto un momento magnético μ , que es proporcional a su espín I .

$$\mu = \frac{\gamma \cdot I \cdot h}{2 \cdot \pi} \quad (2.13)$$

La constante γ se llama relación giromagnética y es una constante nuclear fundamental cuyo valor es diferente para cada núcleo y h es la constante de Planck. La energía de un nivel energético particular esta dada por:

$$E = -\frac{\gamma \cdot h}{2 \cdot \pi} m \cdot B \quad (2.14)$$

Donde B es la fuerza magnética del campo en el núcleo. La diferencia de energía entre los niveles (energía de transición) se calcula como:

$$\Delta E = \frac{\gamma \cdot h \cdot B}{2 \cdot \pi} \quad (2.15)$$

El campo magnético en el núcleo no es igual al campo externo aplicado, ya que los electrones alrededor del núcleo lo apantallan. La diferencia entre el campo magnético aplicado y el campo magnético en el núcleo se llama apantallamiento nuclear

2.2.7.2 DESPLAZAMIENTO QUÍMICO.

Cuando un núcleo activo en NMR se coloca en un campo magnético éste entra en resonancia a una frecuencia específica en función de la fuerza del campo. Sin embargo, dependiendo del ambiente químico local, los protones de una molécula pueden resonar a frecuencias ligeramente diferentes. Como esta frecuencia depende de la fuerza del campo magnético aplicado se requiere convertir a un valor independiente de la fuerza del campo, este valor es el desplazamiento químico. El desplazamiento químico se reporta como una medida relativa a una frecuencia de resonancia de referencia. Esta diferencia entre la frecuencia de resonancia y la frecuencia de referencia se divide por la señal de la frecuencia de referencia para obtener el desplazamiento químico. Las unidades del desplazamiento químico son partes por millón, porque la diferencia en la frecuencia es del orden de hertz, mientras que la frecuencia de la señal de referencia esta en megahertz.

Los núcleos de ^{27}Al y ^{11}B son activos en RMN. El aluminio puede encontrarse como; Al tetraédrico (70-50 ppm), Al penta-coordinado (alrededor de 40 ppm) y Al octaédrico (10,-10 ppm)^{179,255}. Mientras que con el boro se obtienen señales alrededor de 20ppm para boro trigonal y 2 ppm para boro tetraédrico^{181,256-264}.

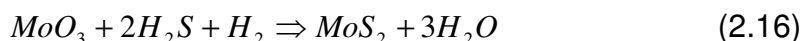
2.3 ACTIVIDAD CATALÍTICA.

Los catalizadores estudiados en este proyecto se evaluaron en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) en dos tipos de reactores; intermitente y continuo. La realización de los experimentos en reactor intermitente obedece a que estos permiten un mejor seguimiento de la cinética y los intermediarios de reacción. Mientras que en los experimentos en reactor continuo los catalizadores son evaluados en condiciones más parecidas a las que se usan industrialmente.

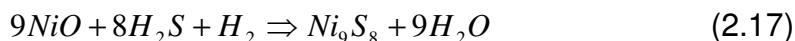
En los experimentos también se hicieron variaciones en la alimentación con la idea de analizar la inhibición de la HDS profunda por compuestos aromáticos y nitrogenados.

2.3.1 ACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Antes de poner a prueba los catalizadores en la reacción de hidrodesulfuración se necesita sulfurarlos para dar lugar a la formación de la fase activa (sulfuro metálico), en el caso del molibdeno ocurre una reducción de Mo(VI) en MoO₃ a Mo(IV) en MoS₂, se pretende que se complete la siguiente reacción:



En el caso de los promotores, níquel y cobalto, presentes como óxidos (NiO y Co₃O₄), también se sulfuran, como sigue:



2.3.1.1 PROCEDIMIENTO DE SULFURACIÓN EN REACTOR INTERMITENTE

Se pesa la cantidad de catalizador a utilizar. Posteriormente se depositan en un reactor de vidrio con plato poroso. Se coloca el reactor en un equipo que consta de una línea en la que se pueden hacer pasar gases, un horno con controlador de temperatura y un termopar. Se hace pasar una corriente de

nitrógeno, alrededor de 20 ml/min, al mismo tiempo que se inicia el calentamiento con una velocidad de 10°C/min aproximadamente y se mantienen estas condiciones hasta que se alcanza la temperatura de 150°C. Una vez alcanzada esta temperatura se reemplaza el flujo de nitrógeno por uno de una mezcla sulfhídrico/hidrógeno (H₂S/H₂, 20% vol) de 20 ml/min y se continúa calentando hasta alcanzar 400°C, ya que se llega a esta temperatura se mantiene así por cuatro horas. Al final de este lapso se suspende el calentamiento para dejar enfriar y se vuelve a pasar la corriente de nitrógeno. Después de esto el catalizador, ahora sulfurado, está listo para cargarse al reactor.

2.3.1.2 PROCEDIMIENTO DE SULFURACIÓN EN REACTOR CONTINUO

Se controla el tamaño de partícula del catalizador a utilizar (malla 60 = 0.25 mm). Se pesa el catalizador molido y se carga en el reactor. Para la sulfuración se hace pasar un flujo de 0.1 ml/min de una mezcla de disulfuro de carbono en ciclohexano (1.4% en peso de azufre) y un flujo de H₂ de 100cc/min. En esta etapa el reactor opera a presión atmosférica. La temperatura se incrementa de ambiente a 300°C y se mantiene así por 4 horas. Después de este procedimiento el catalizador queda preparado para la reacción.

2.3.2 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA.

2.3.2.1 ACTIVIDAD EN REACTOR INTERMITENTE

En la reacción de hidrosulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) la mezcla de reacción que se utilizó fue una solución de 4,6-DMDBT en decano con un contenido de azufre de 0.1% en peso. En cada experimento se usaron 40 ml de esta solución.

Para el estudio de la inhibición de la HDS por compuestos de nitrógeno la mezcla de reacción consistió en 40 mL de una mezcla n-decano con m-xileno (70/30 en volumen) con carbazol (80 ppm de N) y 4,6-DMDBT (0.1% en peso de azufre). En todos los experimentos se usaron 150 mg de catalizador.

El procedimiento de reacción es el siguiente: Se carga el reactor con la solución correspondiente (con o sin presencia de carbazol) y se agrega el catalizador ya sulfurado, se cierra el reactor y se presuriza con hidrógeno a una presión de 650 lb/in². Se revisa que el reactor no tenga fugas y se procede a colocarlo en la canastilla de calentamiento y a conectarle los aditamentos necesarios (conexión del termopar, mangueras de entrada y salida de agua de enfriamiento, tubo con enfriamiento para tomar muestra). Hecho lo anterior el reactor se calienta hasta la temperatura de reacción (300-325°C) y se mantiene a esta temperatura durante todo el experimento (6 horas). Se toman pequeñas cantidades de muestra cada hora para seguir el curso de la reacción. Los resultados se analizan mediante cromatografía de gases.

2.3.2.2 ACTIVIDAD EN REACTOR CONTINUO.

Una vez que se ha sulfurado el catalizador, se comienza la puesta en marcha de la reacción. Este procedimiento consiste en ajustar la temperatura a aquella de la reacción (300, 325 o 350°C), alimentar la mezcla de reacción correspondiente la cual se precalienta antes de entrar al reactor y elevar la presión mediante hidrógeno desde atmosférica hasta la presión de operación 800 lb/in², este último proceso toma alrededor de media hora. Los flujos de operación son; mezcla líquida reaccionante de 0.2ml/min, y flujo de hidrógeno gas de 100cc/min. La reacción se desarrolla por un periodo de tiempo necesario para llegar al estado estacionario, para la reacción de HDS normalmente 4 horas son suficientes para este fin. Una vez terminado este periodo se puede realizar otro experimento con este mismo catalizador simplemente al cambiar la alimentación o temperatura. Debido a este hecho en este tipo de reactor es fácil examinar varias condiciones (temperaturas, alimentación, presión,..). Aprovechando esta propiedad se realizaron variaciones en la alimentación al reactor para evaluar el impacto de la presencia de inhibidores en el desempeño de los catalizadores desarrollados.

En la medición de la actividad en reactor continuo se utilizaron varias mezclas de reacción:

- Una mezcla de 4,6-DMDBT en n-hexadecano conteniendo 500 ppmS.
- Una mezcla de 4,6-DMDBT en decano (500 ppmS)
- Una mezcla de DBT (1000ppmS) y 4,6-DMDBT (500ppmS) en n-decano.
- Una mezcla de DBT (1000ppmS), 4,6-DMDBT (500ppmS) y naftaleno (2% en peso) en n-decano-m-xileno (70/30 v/v).
- Una mezcla de DBT (1000ppmS), 4,6-DMDBT (500ppmS) y carbazol (80 ppmN) en n-decano-m-xileno (70/30 v/v).

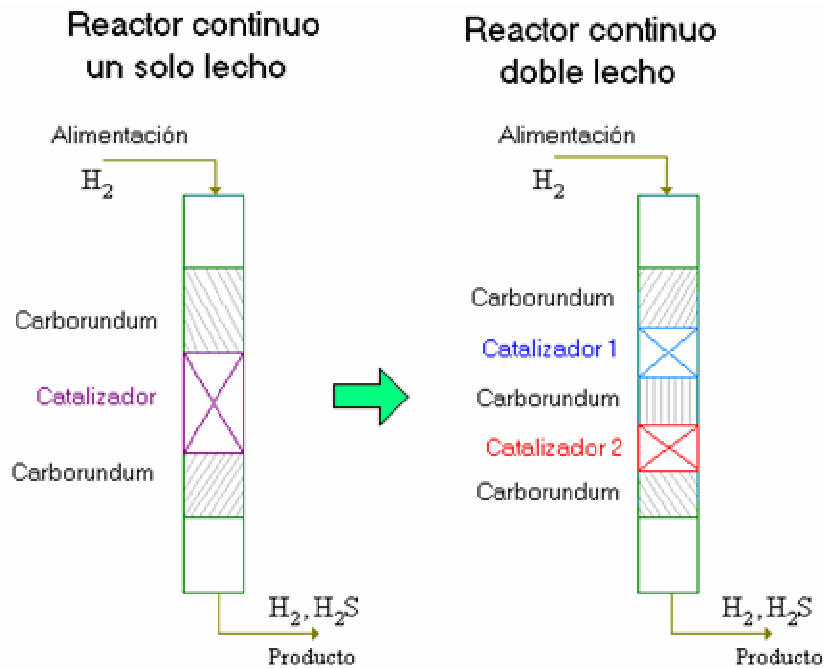


Figura 2.6. Reactor continuo.

Los experimentos de doble lecho catalítico también se realizaron en reactor continuo. El procedimiento es exactamente igual al descrito para un solo lecho en el reactor continuo, con la única diferencia que en el momento de cargar el reactor se empacaron dos lechos catalíticos. Figura 2.6 muestra claramente esta diferencia.

Finalmente en la figura 2.7 se resumen las condiciones utilizadas en los dos tipos de reactores. Como se puede observar, la relación hidrógeno a hidrocarburo es muy diferente en los dos tipos de reactores. En el reactor continuo el cociente entre los moles de hidrógeno y los moles de hidrocarburo alimentados al reactor (H_2/HC) es de 325 y esta relación se mantiene constante durante todo el

experimento. Por otro lado, en el reactor intermitente la relación H_2/HC es inicialmente de 3.7 y su valor disminuye conforme avanza la reacción ya que el hidrógeno es un reactivo que se consume durante el experimento. Por tanto, es posible que haya diferencias en los resultados obtenidos entre los reactores continuo e intermitente.

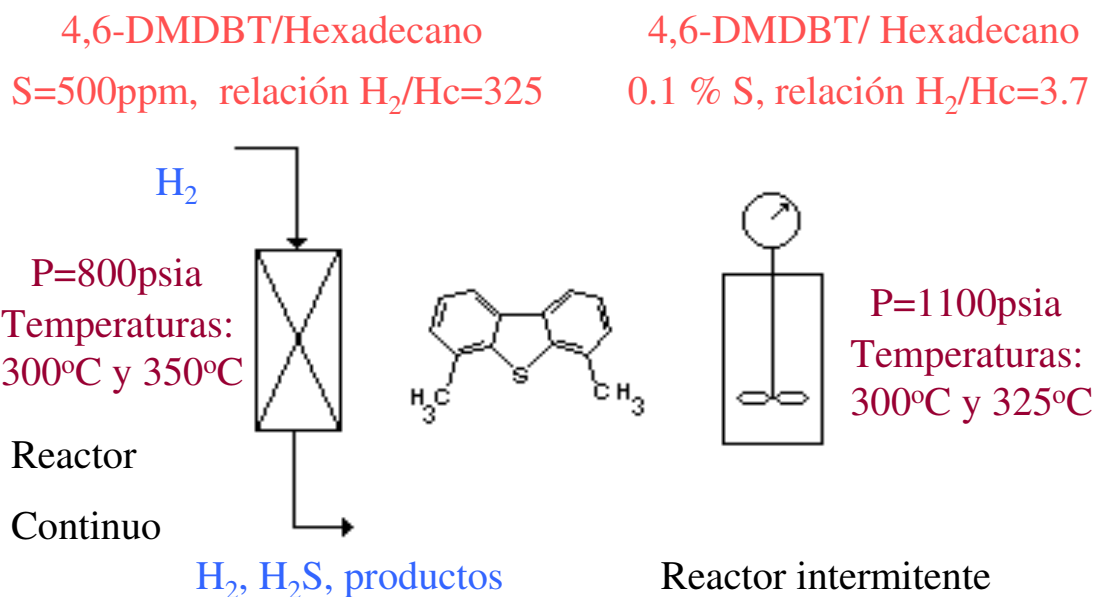


Figura 2.7 Condiciones en reactor continuo e intermitente.

2.4 ANÁLISIS E IDENTIFICACIÓN DE LOS COMPUESTOS POR CROMATOGRFÍA DE GASES ²⁶⁵⁻²⁶⁸

La cromatografía de gases involucra la vaporización e inyección de una muestra a la entrada de una columna cromatográfica, la muestra se transporta a través de la columna por el flujo de una fase móvil inerte. La columna contiene una fase líquida estacionaria la cual esta adherida en la superficie de un sólido inerte o directamente al interior de la columna. A la salida de la columna el cromatógrafo esta equipado con un detector; existen diversos tipos de detectores que se escogen en función de los compuestos que se requiere cuantificar.

El gas acarreador debe ser químicamente inerte, los gases usados comúnmente son He, N₂, Ar y CO₂. La elección del gas acarreador depende del tipo de detector que se utilice. A la entrada del gas acarreador normalmente el cromatógrafo cuenta con una malla molecular para atrapar agua y otras impurezas.

Para una eficiencia óptima de la columna. La muestra no debe ser muy grande y se debe de introducir como un pulso de vapor para evitar ensanchamiento de los picos y pérdida de resolución. La forma de inyección más común es mediante una microjeringa a través de un septum de goma hacia un puerto evaporador a la entrada de la columna. La temperatura del puerto de muestreo es usualmente 50°C mayor que el punto de ebullición del compuesto menos volátil de la muestra. Para columnas capilares el volumen de inyección es típicamente de entre 1.0 y 3.0 µl.

Existen dos modos de inyección denominados; dividido (split) y sin división (splitless). En el modo dividido una fracción significativa de la muestra inyectada fluye a través del inyector hacia la purga y sólo una pequeña fracción de la muestra es cromatografiada (separada) por la columna. Por el contrario, en el modo sin división toda o casi toda la muestra inyectada fluye y se separa dentro de la columna capilar.

Las columnas capilares tienen un diámetro interno típicamente del orden de décimas de milímetro y pueden ser de dos tipos: de pared recubierta (WCOT, wall-coated open tubular) o de recubrimiento soportado (SCOT, support-coated open tubular). Las columnas de pared recubierta consisten de un tubo capilar cuyas paredes se recubren con una fase líquida estacionaria. En las columnas de recubrimiento soportado, la pared interna se recubre con una pequeña capa de material inerte sobre la cual la fase estacionaria se adsorbió previamente. Las columnas de recubrimiento soportado son generalmente menos eficientes que las de pared recubierta.

En cromatografía de gases se pueden utilizar muchos detectores que varían en selectividad. Un detector no selectivo responde a todos los componentes excepto al gas acarreador, un detector selectivo responde a compuestos con una

propiedad física o química en común y un detector específico responde sólo a una clase de compuestos químicos. Los detectores también pueden agruparse en detectores dependientes de la concentración y detectores dependientes del flujo másico. La señal de un detector dependiente de la concentración esta relacionada con la concentración del soluto en el detector y normalmente no destruye la muestra. Los detectores dependientes del flujo másico normalmente destruyen la muestra y la señal esta relacionada con la velocidad a la cual las moléculas de soluto entran al detector.

2.4.1 DETECTOR DE IONIZACIÓN DE FLAMA (FID)

En un detector de ionización de flama (FID), el efluente de la columna se mezcla con aire e hidrógeno y se quema. Los compuestos orgánicos quemados en la flama producen iones y electrones que pueden conducir electricidad a través de la flama. Se aplica un potencial eléctrico en la punta de la flama y se cuenta con un electrodo colector arriba de la flama. Finalmente, se mide la corriente resultante de la pirolisis de cualquier compuesto orgánico. Los detectores de ionización de flama son sensitivos a la masa más que a la concentración, esto tiene como ventaja que los cambios en la velocidad de flujo de la fase móvil no afectan la respuesta del detector. El FID es un detector general útil para el análisis de compuestos orgánicos, tiene alta sensibilidad, un intervalo amplio de respuesta lineal y bajo ruido. También es robusto y fácil de utilizar aunque destruye la muestra que analiza.

2.4.2 DETECTOR DE ESPECTROMETRÍA DE MASAS ²⁶⁹⁻²⁷¹

Otro tipo de detector empleado en cromatografía de gases que es muy caro pero muy útil es la versión adaptada de un espectrómetro de masas. Esta poderosa técnica analítica pertenece a la clase de instrumentos acoplados (ya que cada parte puede existir de manera independiente), por lo que suele denominarse cromatografía de gases/espectrometría de masas (GC/MS).

En la espectrometría de masas se fragmentan las moléculas en átomos o moléculas ionizadas. Después se utiliza la diferencia en la razón masa/carga (m/e) de los fragmentos ionizados para lograr su separación. La espectrometría de masas es útil tanto en la cuantificación como en la determinación de información química y estructural de moléculas. Dichas moléculas presentan diferentes patrones de fragmentación, por tanto el análisis de cada patrón de fragmentación sirve para la identificación de la composición y estructura de los componentes analizados.

La operación general de un espectrómetro de masas consiste en tres pasos principales; la creación de iones en fase gaseosa, separación de los iones en espacio o tiempo con base en la relación masa-carga y la medición de la cantidad de iones de cada relación masa-carga.

2.4.3 DETECTOR FOTOMÉTRICO DE FLAMA PULSADA (PFPD) ²⁷²⁻²⁷⁴

El PFPD se basa en una flama pulsada para la generación de la luminiscencia química. El detector opera con una mezcla hidrógeno-aire. Esta mezcla se quema y luego se propaga hacia una cámara de combustión de tres a cuatro veces por segundo donde el frente de la flama se extingue. Las emisiones luminosas de carbón junto con las emisiones de la combustión de hidrógeno/oxígeno se completan en dos o tres milisegundos, después de lo cual un número de especies heteroatómicas genera emisiones retardadas que pueden durar de 4 a 20 milisegundos. Estas emisiones retardadas se filtran y se detectan mediante un tubo fotomultiplicador apropiado que tiene una válvula controlada electrónicamente con el fin de eliminar la emisión de carbón de fondo.

Capítulo III

RESULTADOS DE LA
CARACTERIZACIÓN

3.1 FISISORCIÓN DE NITRÓGENO

Los resultados de la caracterización de las propiedades texturales de los soportes determinadas mediante fisisorción de nitrógeno se presentan en la Tabla 3.1. Con los contenidos de boro utilizados en este trabajo ($B < 3.0$) se observa que el área específica aumenta con la carga de boro. De hecho se obtiene un máximo en la superficie con 1.0% de boro en el soporte. Después de este punto el área comienza a disminuir con mayores contenidos de boro. El aumento en área específica a bajos contenidos de boro ya se ha reportado previamente ¹⁸².

Tabla 3.1 Propiedades texturales

Muestra	Area específica BET (m ² /g)	Diámetro promedio de poros (Å)	Volumen de poros (cc/g)
Al ₂ O ₃	229	67	0.55
Al ₂ O ₃ -(1B)	242	59	0.49
Al ₂ O ₃ -(3B)	237	60	0.45
Mo/Al ₂ O ₃	184	64	0.42
Mo/Al ₂ O ₃ -(1B)	212	56	0.41
Mo/Al ₂ O ₃ -(3B)	195	57	0.38
CoMo/Al ₂ O ₃	176	66	0.38
CoMo/Al ₂ O ₃ -(1B)	215	57	0.42
CoMo/Al ₂ O ₃ -(3B)	190	60	0.34
NiMo/Al ₂ O ₃	186	65	0.39
NiMo/Al ₂ O ₃ -(1B)	195	57	0.36
NiMo/Al ₂ O ₃ -(3B)	183	57	0.34
Ni/Al ₂ O ₃ -(1B)	231	67	0.44
Co/Al ₂ O ₃ -(1B)	245	58	0.44

La figura 3.1 muestra la distribución de tamaño de poros de los soportes de Al₂O₃-B(x). El diámetro de los poros de Al₂O₃ decrece ligeramente al incorporar

boro. El diámetro promedio disminuye de 67 Å en Al_2O_3 a alrededor de 60 Å en las muestras con boro. Además es perceptible que con la incorporación de boro la distribución de poros se hace más estrecha.

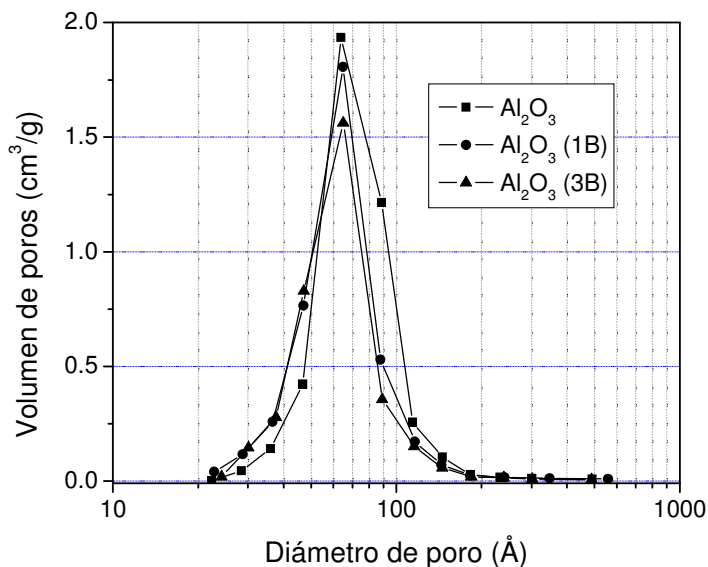


Figura 3.1. Distribución de diámetro de poros de soportes.

En el caso de los catalizadores se observa la misma tendencia en la relación entre el área específica y el contenido de boro. Aunque los valores del área específica son menores en los catalizadores debido a la presencia de las fases metálicas.

3.2 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA

Para averiguar si la incorporación de boro en catalizadores $\text{Ni}(\text{Co})\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ produce cambios en la coordinación de los metales se obtuvieron los espectros de los catalizadores en el estado oxidado. Se encontró que en general las cantidades relativas de Mo y de promotores coordinados en forma tetraédrica disminuyen con el incremento en el contenido de boro.

La figura 3.2 muestra los espectros de los catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ modificados con boro en la zona de absorción de especies de cobalto. El incremento en el contenido de boro genera una disminución del triplete atribuido a

cobalto en coordinación tetraédrica, Co(Td), bandas con máximos en 540, 580 y 625 nm²⁷⁵⁻²⁸¹. La banda de absorción de especies octaédricas (450 nm) no muestra un aumento significativo. Esto debido a que las transiciones d-d de compuestos de geometría octaédrica dan lugar a señales considerablemente menos intensas que las de compuestos con geometría tetraédrica.

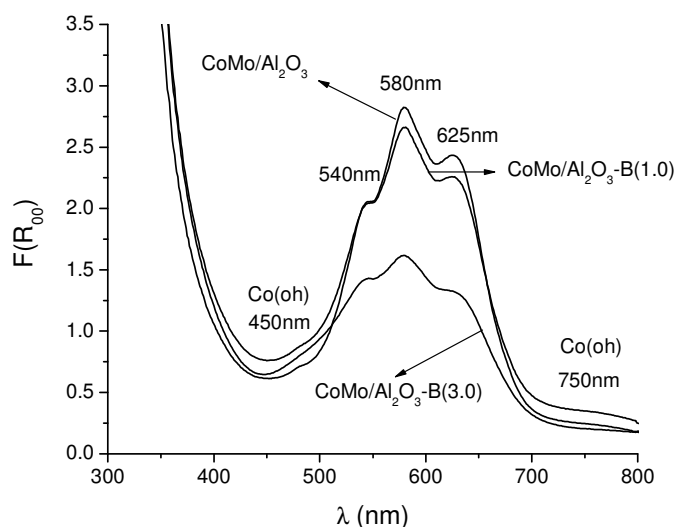


Figura 3.2 espectros DRS de CoMo/Al₂O₃-B(x), zona de Co.

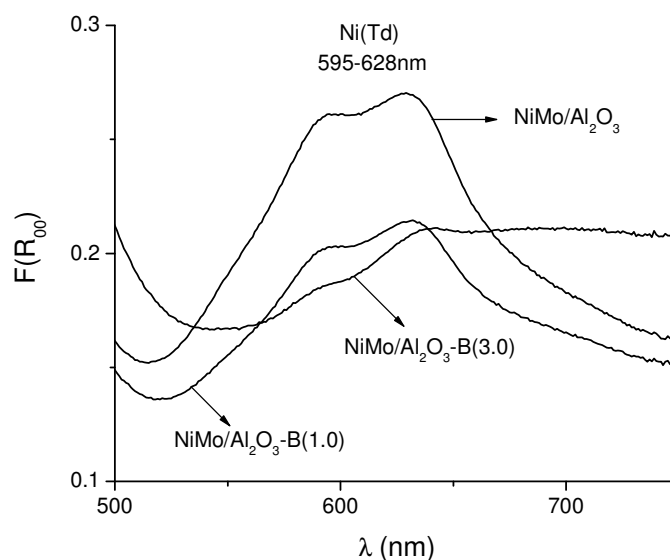


Figura 3.3 espectros DRS de NiMo/Al₂O₃-B(x), zona de Ni.

En la figura 3.3 se muestran los espectros de los catalizadores promovidos con níquel. Con el incremento en el contenido de boro se observa una disminución en la intensidad de las absorciones debidas a níquel tetraédrico (Ni(Td), bandas en 595-668nm^{121,282-287}). Además con el catalizador con 3.0 % de boro en el soporte se aprecia un incremento en las especies de níquel octaédrico en óxido de níquel (Ni(Oh) en NiO banda en 750nm²⁸⁷). Esto sugiere que con altos contenidos de boro se pudieron haber formado especies de NiO segregado.

En la figura 3.4 se grafica la relación de intensidades entre las bandas de promotor en coordinación octaédrica a promotor coordinado tetraédricamente. Claramente esta figura confirma que al aumentar el contenido de boro se incrementa la proporción de Ni y Co en coordinación octaédrica disminuyendo la de promotor tetraédrico.

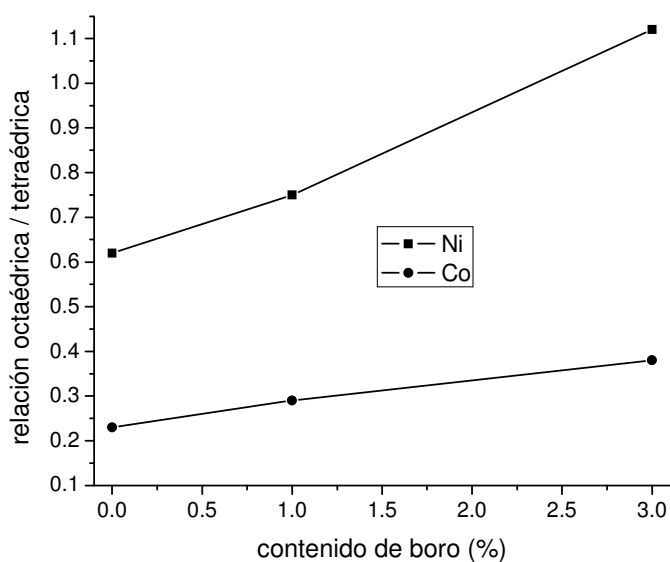


Figura 3.4. Relación de la coordinación del promotor octaédrica a tetraédrica.

En el caso del molibdeno, las bandas de transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$ de especies de molibdeno coordinado tetraédrica y octaédricamente aparecen entre 200 y 400 nm²⁸⁸⁻³⁰⁴. La figura 3.5 muestra claramente que en la región de 280-330nm, donde aparece la absorción de especies octaédricas, la intensidad de los espectros se incrementa con el contenido de boro. Consistentemente, con el aumento en la cantidad de boro se observa un corrimiento hacia mayores

longitudes de onda indicando la presencia de una mayor proporción de molibdeno en coordinación octaédrica.

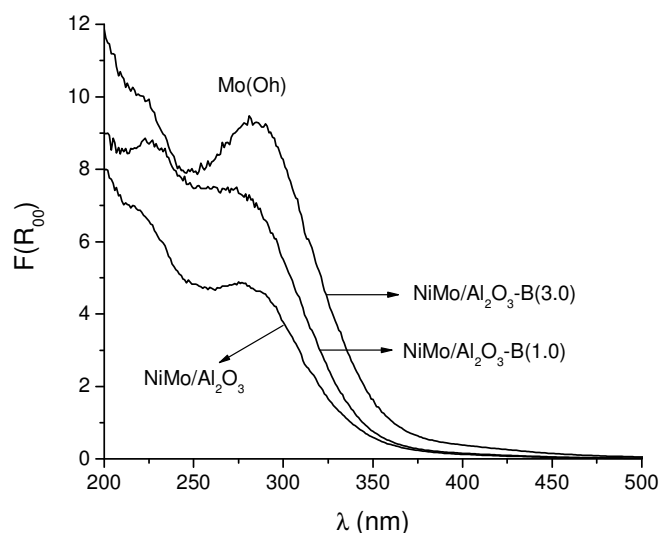


Figura 3.5 espectros DRS de NiMo/Al₂O₃-B(x), zona de Mo.

Se ha reportado que el boro prefiere una coordinación tetraédrica en la superficie de Al₂O₃¹⁷⁹. Por lo tanto debe de haber una fracción mayor de sitios octaédricos disponibles para Ni, Co y Mo porque una fracción importante de los sitios tetraédricos ya está ocupada con boro²⁷⁵.

3.3 DESORCIÓN DE NH₃ A TEMPERATURA PROGRAMADA.

Para determinar los cambios en las propiedades ácidas de soportes y catalizadores provocados por la inclusión de boro se utilizó la desorción de amoníaco a temperatura programada. En la Figura 3.6 se muestran los termogramas obtenidos con los soportes. La adición de 1.0% de boro no produce cambios apreciables en las propiedades ácidas respecto a las de Al₂O₃. Pero con un contenido de boro de 3.0% en peso aparece un pico intenso alrededor de 220 °C, indicando que se forman sitios ácidos de fuerza intermedia. Este pico se atribuye en la literatura a sitios con actividad catalítica en diversas reacciones ácidas^{179,180}. Es notable además que aumenta la densidad total de sitios ácidos,

ya que los valores estimados por esta técnica fueron de 12.3 mmol/g para $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}(3.0)$ comparada con 7.6 mmol/g del soporte de Al_2O_3 . Los resultados de TPD- NH_3 muestran que tanto la fuerza como la densidad de sitios ácidos se incrementan con la incorporación de boro en Al_2O_3 . En concordancia con lo reportado en la literatura,¹⁷⁴⁻¹⁸⁷

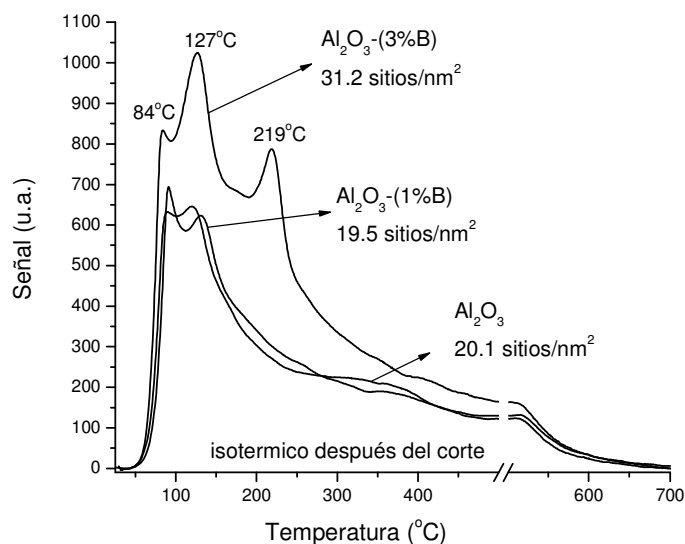


Figura 3.6. TPD- NH_3 de soportes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}(x)$

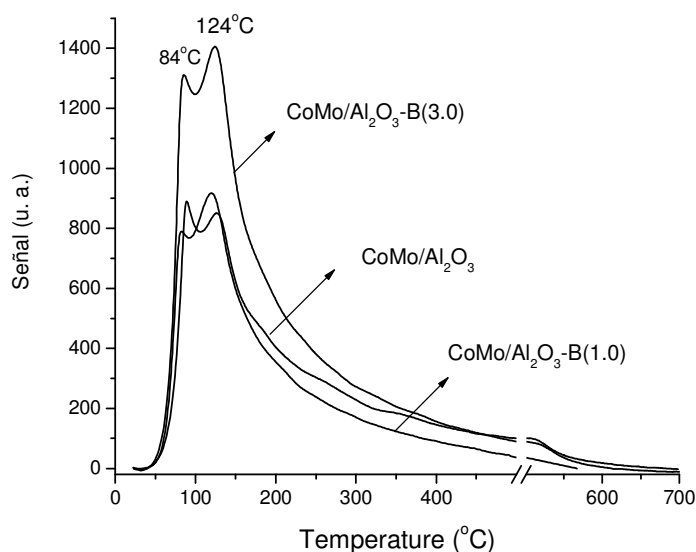


Figura 3.7 TPD- NH_3 de catalizadores $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3\text{-B}(x)$

Los resultados de acidez de catalizadores CoMo se muestran en la figura 3.7. Se observa que la cantidad de amoniaco desorbido es considerablemente mayor en $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}(3.0)$ 12 mmol/g. El termograma de este catalizador presenta dos picos muy intensos de acidez débil con máximos en 85°C y 124°C . Hay que notar que no aparece el pico característico de acidez de alúmina borada (220°C), aunque en esta zona la acidez del catalizador modificado con 3.0% B es mayor que la del libre de boro, En el caso del catalizador con 1.0 % de boro, disminuye ligeramente la densidad de sitios ácidos, pasa de 9.1 mmol/g en $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a 7.6 en $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}(1.0)$. Aunque los termogramas de ambos catalizadores son muy similares entre si.

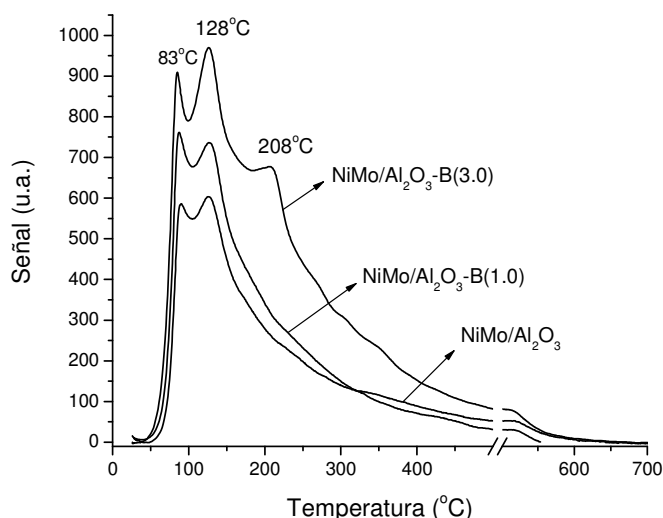


Figura 3.8 TPD-NH₃ de catalizadores $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}(x)$

Por otro lado, en los catalizadores promovidos con níquel, la acidez aumenta desde 1% de boro en el soporte (figura 3.8). Ya que la densidad de sitios ácidos aumenta ligeramente de 6.5 en $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a 6.8 en $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}(3.0)$. Mientras que en el catalizador con 3% de boro se estimó que se adsorbieron 11.0 mmoles/g. Además, el pico atribuido a la acidez de alúmina borada en 208°C si aparece, aunque ligeramente menos intenso, lo que indica que en este catalizador se conserva parcialmente la acidez que provee el soporte.

El incremento en la acidez, fuerza y cantidad de sitios, ya se ha reportado en muchos trabajos^{174-187, 305-309}. Dicho aumento se ha relacionado a grupos BO_4 en la superficie^{176,305,310}. Adicionalmente, es posible también que se generen sitios Brønsted debidos a grupos OH ligados átomos de boro (B-OH).

3.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X DE POLVOS

Los posible existencia de fases cristalinas de metales se examinó mediante DRX. Los resultados obtenidos con los soportes se muestran en la figura 3.9.

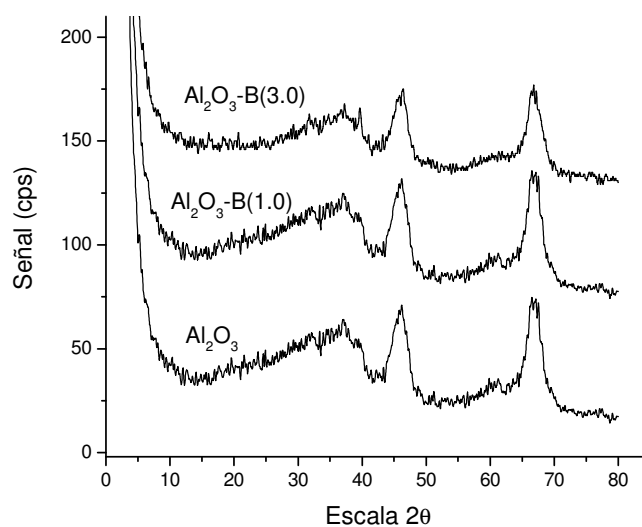


Figura 3.9 DRX de soportes

Todos los difractogramas de los soportes presentan dos picos anchos centrados alrededor de 46 y 67 en la escala 2θ . Los cuales son característicos de la fase cristalina $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Los difractogramas no muestran reflexiones debidas a la presencia de cristales de B_2O_3 , indicando que el boro se encuentra relativamente bien disperso sobre la superficie de Al_2O_3 . Esto esta en concordancia con resultados reportados previamente^{178,184}.

Los catalizadores NiMo y CoMo también fueron analizados para averiguar si la incorporación de metales resultaba en la formación de fases metálicas cristalinas. Pero no se detectaron fases metálicas cristalinas de Ni, Co o Mo. Tal como lo muestra la figura 3.10, solo se presenta la fase cristalina de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Este

resultado indica que los metales se mantienen relativamente bien dispersos y que no hay aglomeración considerable que genere fases cristalinas metálicas detectables por esta técnica.

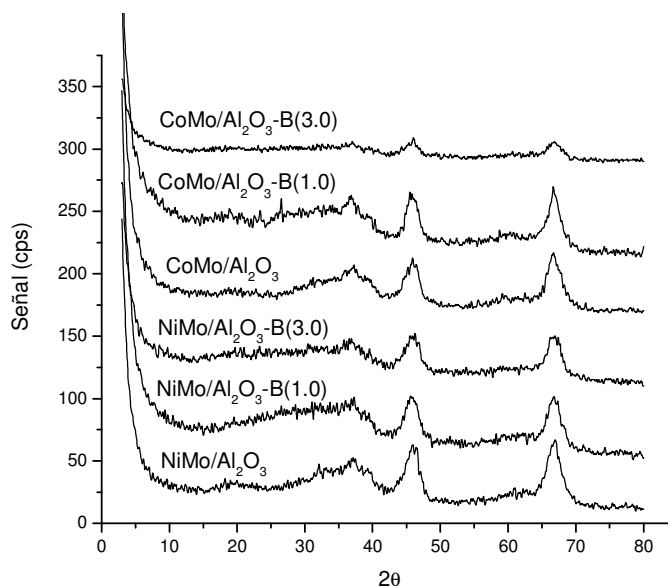


Figura 3.10 DRX de catalizadores

3.5 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO DE TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

3.5.1 SUPERFICIE DE $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B(X)}$.

La superficie de los soportes de Al_2O_3 modificada con boro se puede analizar mediante los espectros de infrarrojo en la zona de hidroxilos. La superficie de Al_2O_3 se ha estudiado bastante³¹¹⁻³¹⁸ y se sabe que existen al menos cinco tipos de grupos hidroxilo, con bandas en 3775, 3745, 3730 3690 y 3590 cm^{-1} . De acuerdo al modelo de Knozinger³¹⁵, estas bandas son el resultado de los dos tipos de coordinación de aluminio en Al_2O_3 (Al^{IV} tetraédrico y Al^{VI} octaédrico), cuya combinación da lugar a los diferentes grupos OH superficiales.

En la Figura 3.11 se presenta el espectro IR de Al_2O_3 . Se aprecia una banda en 3773 cm^{-1} que corresponde a los grupos OH de mayor basicidad. Se observa también un hombro en 3742 cm^{-1} correspondiente a hidroxilos neutros^{315,316}, existen también bandas de grupos hidroxilos ácidos; la primera en 3730 cm^{-1} y una segunda banda ancha entre 3690 y 3670 cm^{-1} .

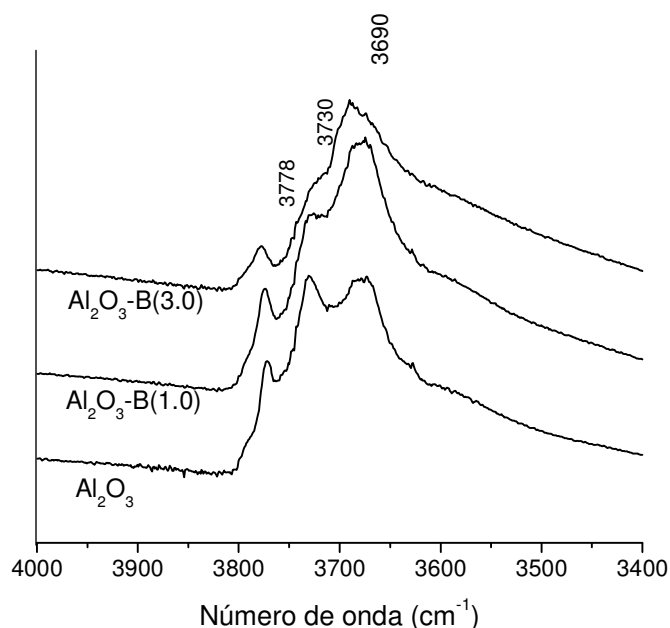


Figura 3.11. Espectros FT-IR de Al₂O₃-B(x) en la región de hidroxilos. Muestras evacuadas a 500°C.

Con la incorporación de 1.0% de boro la banda de hidroxilos básicos en 3773cm⁻¹ disminuye en intensidad alrededor de 10%. La banda en 3730 cm⁻¹ prácticamente se conserva, mientras que la banda de hidroxilos ácidos se ensancha y su intensidad crece alrededor de 27% con respecto al soporte de Al₂O₃ sin boro (banda en 3690 cm⁻¹). Este resultado puede atribuirse a la contribución de grupos B-OH, cuya banda se reporta en 3695 cm⁻¹ ^{176,258,319-322}. Es decir, existe la contribución tanto de hidroxilos ácidos de Al₂O₃ como de grupos OH's enlazados a boro.

Con el incremento en la carga de boro a 3.0% la banda debida a los grupos hidroxilos básicos disminuye aún más, siendo 57% menos intensa que en Al₂O₃. La banda en 3730cm⁻¹ (OH's neutros) también disminuye en intensidad casi a la mitad con respecto a la muestra sin boro. La banda correspondiente a la contribución de hidroxilos ácidos de Al₂O₃ y B-OH (≈3690cm⁻¹) es igual de intensa que en el soporte sin boro. No obstante, esta banda es bastante más ancha, lo que puede deberse a una mayor población de B-OH.

En concordancia con resultados reportados previamente, la adición de boro en Al_2O_3 disminuye la cantidad relativa de hidroxilos básicos y genera una superficie más ácida a través de grupos B-OH superficiales³²³.

3.5.2 ESPECIES DE BORO

Es posible obtener información acerca de las estructuras de boro presentes en los soportes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B(X)}$ a partir de los espectros IR. Bandas en la región de $1500\text{-}1200\text{cm}^{-1}$ se han asignado a estiramiento asimétrico de B-O de grupos BO_3^{3-} en orto-boratos de tierras raras³²⁴⁻³²⁵. En el caso de B_2O_3 la absorción debida a la vibración de dichos grupos aparece como un máximo en 1260cm^{-1} y un hombro en 1450cm^{-1} ³²⁶⁻³²⁸. Los boratos en coordinación tetraédrica se caracterizan por absorciones debidas a estiramientos simétricos y asimétricos en la región de $1100\text{-}900\text{cm}^{-1}$.

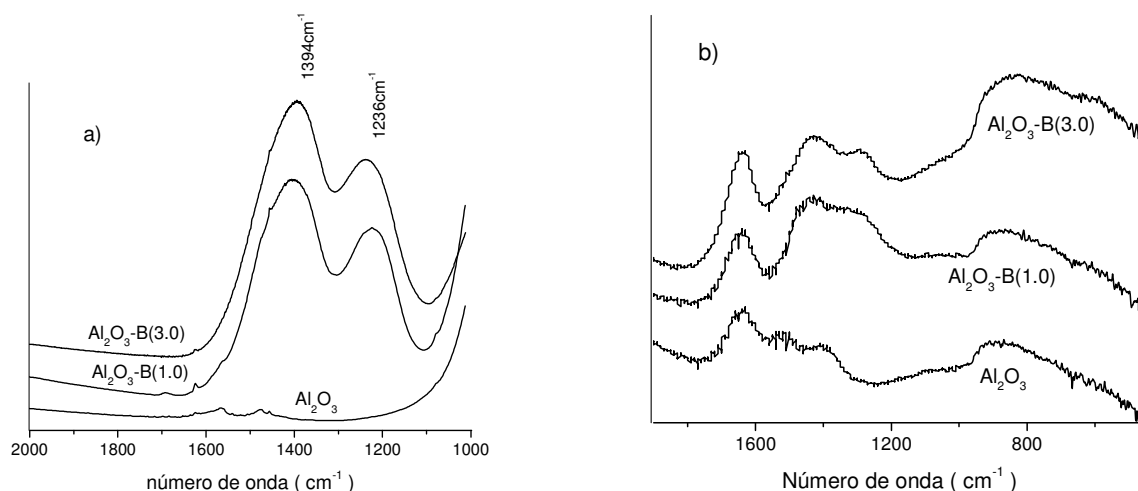


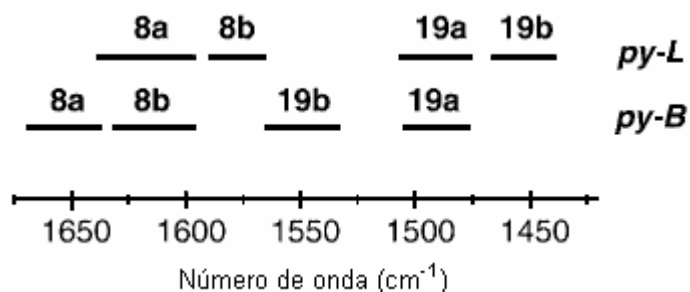
Figura 3.12 Espectros de infrarrojo de soportes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B(X)}$. (a) FT-IR de muestras evacuadas a 500°C . (b) DRIFT

La figura 3.12 muestra la región del espectro donde aparecen las vibraciones B-O. La figura 3.12a corresponde a los espectros de las muestras $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B(x)}$ analizadas por FT-IR después de un tratamiento de 2 horas en vacío a

500°C. En dicha figura se puede apreciar claramente la absorción debida a especies trigonales de boro (bandas en 1394 y 1236 cm^{-1}). La zona de números de onda debajo de 1000 cm^{-1} no se muestran porque en esta región los espectros presentaron demasiado ruido. Por esta razón la zona de boro coordinado tetraédricamente se analizó mediante DRIFT, aunque hay que aclarar que para este análisis las muestras no fueron pretratadas; por lo que los espectros corresponden a muestras hidratadas. En la figura 3.12b se observan las bandas de boro trigonal. Además también se aprecia que en la zona de boro tetraédrico (1100-900 cm^{-1}) la absorción se incrementa con el contenido de boro, lo que sugiere que al incrementar la carga de boro se incrementa la cantidad de grupos BO_4 . Este resultado ya ha sido observado por diversas técnicas ^{176,305,310}.

3.5.3 ADSORCIÓN DE PIRIDINA.

Para analizar la acidez de las muestras se empleo piridina como molécula sonda. La cual genera vibraciones asignadas a sitios ácidos en la región de 1400 a 1700 cm^{-1} ³²⁹⁻³⁴³. El esquema 1 muestra un resumen de los números de onda asociados a cada modo de vibración en la adsorción de piridina.



Esquema 3.1. Longitudes de onda y modos de vibración de piridina ³²⁹

Los resultados obtenidos con el soporte de Al_2O_3 se muestran en la figura 3.13. No hay indicios de la presencia de sitios Brønsted (banda en 1540 cm^{-1}). Se observan bandas en 1613, 1595, 1578, 1492 y 1448 cm^{-1} debidas a sitios ácidos de Lewis. Con el incremento en la temperatura disminuye la intensidad de todas las bandas y sólo permanecen dos bandas (1613 y 1448 cm^{-1}).

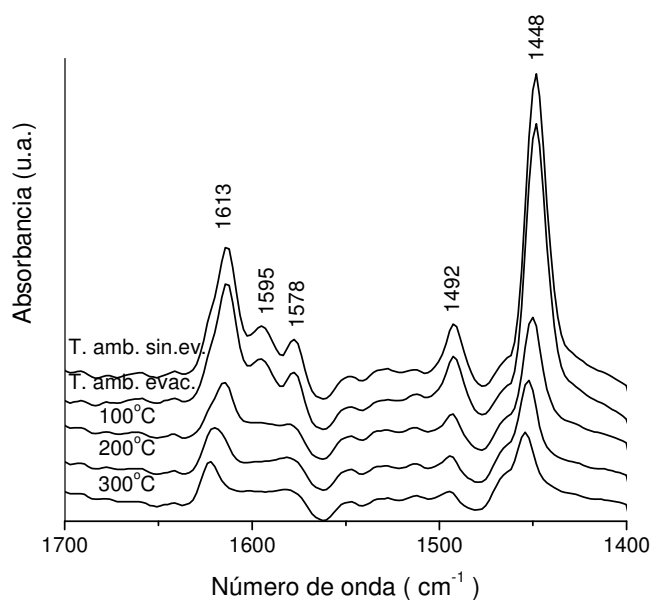


Figura 3.13. Espectros FT-IR con piridina adsorbida en Al₂O₃

Al incorporar 1.0% de boro en Al₂O₃ la intensidad de las bandas aumenta a en comparación con el soporte sin boro (figura 3.14). Tampoco en esta muestra aparecen bandas debidas a sitios ácidos de Brønsted. Además las bandas originalmente en 1492 y 1448 cm⁻¹ se desplazan a 1485 y 1440 cm⁻¹ en los espectros a temperatura ambiente sin evacuar.

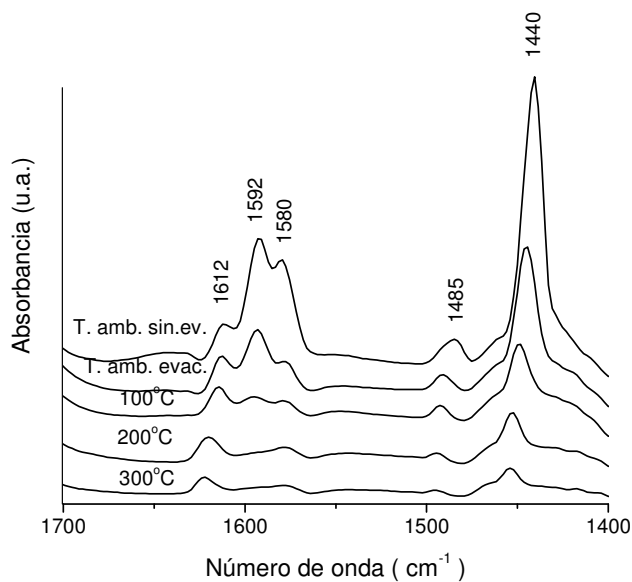


Figura 3.14 Espectros FT-IR con piridina adsorbida en Al₂O₃-B(1.0)

Los espectros de FT-IR del soporte con 3.0% de boro se muestran en la figura 3.15. Todas las bandas son más intensas que en la muestra sin boro. Nuevamente hay desplazamiento de las bandas en 1492 y 1448 cm^{-1} de piridina en Al_2O_3 a 1482 y 1440 cm^{-1} en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}(3.0)$. Es también notable el crecimiento de la intensidad relativa de la banda en 1580 cm^{-1} . Tampoco se detectaron sitios ácidos de Brønsted en esta muestra.

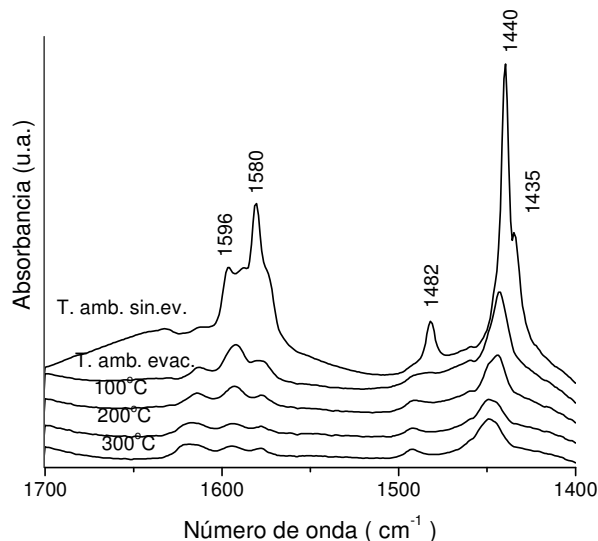


Figura 3.15. Espectros FT-IR con piridina adsorbida en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}(3.0)$

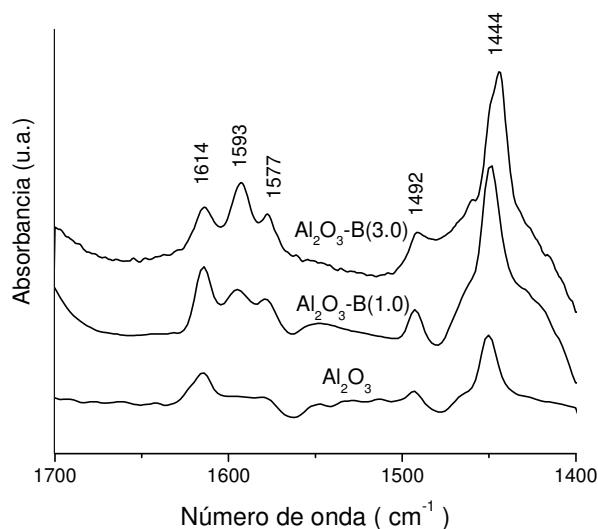


Figura 3.16 Espectros FT-IR de piridina adsorbida en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}(x)$ evacuada a 100°C.

Para comparar la cantidad de sitios ácidos de Lewis en la figura 3.16 se presentan los espectros de los soportes con piridina adsorbida y evacuados a 100°C, se escogió esta temperatura para eliminar las contribuciones de piridina fisisorbida y enlazada por puentes de hidrógeno. En dicha figura se aprecia claramente que la banda alrededor de 1448 cm^{-1} característica de piridina interactuando con sitios ácidos de Lewis se hace más ancha e intensa conforme se incrementa la carga de boro. Hay que notar que la banda en 1614 cm^{-1} característica también de sitios de Lewis es más intensa en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}(1.0)$

Los resultados de FT-IR de piridina muestran que la adición de boro en Al_2O_3 incrementa la densidad de sitios ácidos de Lewis. Acorde con reportes previos, la incorporación de boro en Al_2O_3 resulta en un incremento en acidez que se ha explicado de la siguiente manera: a bajos contenidos de boro, éste titula los hidroxilos más básicos de la Al_2O_3 generando una pequeña cantidad de sitios ácidos muy fuertes¹⁷⁵; con el incremento en la carga de boro se forman sitios ácidos de fuerza intermedia. La generación de este tipo de sitios se ha explicado mediante la formación de BO_4 en la superficie¹⁷⁹⁻¹⁸¹.

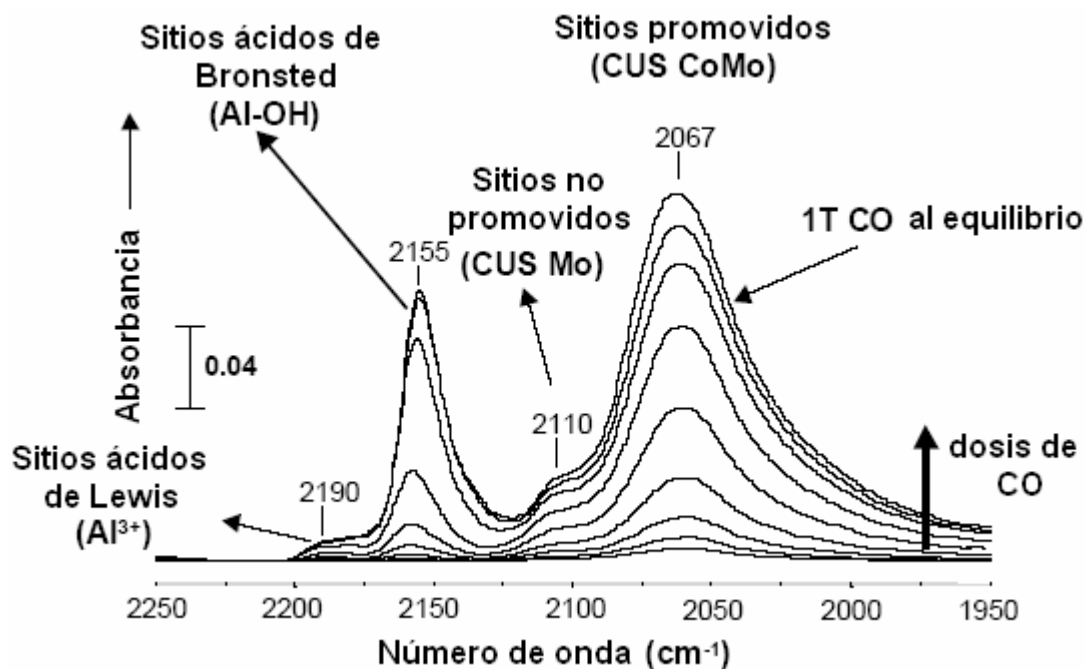
3.5.4 ADSORCIÓN DE MONÓXIDO DE CARBONO.

3.5.4.1 CATALIZADORES $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}(x)$

La adsorción de CO es muy útil en la caracterización de catalizadores en el estado sulfurado. Es posible obtener información de sitios coordinativamente insaturados en sulfuros metálicos (también denominados vacantes de azufre). Asimismo puede proveer información de sitios ácidos del soporte. En el esquema 2 se muestra un ejemplo de adsorción de CO monitoreada por FT-IR en un catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sulfurado.

Los resultados de IR de la adsorción de CO en el catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se presentan en la Figura 3.17. Se muestran los espectros tomados después de cada pulso (hasta 3 pulsos de CO). Para el espectro de 1.0 Torr al equilibrio se agregó

un pulso más y se evacuó hasta obtener la presión de 1.0 Torr en el sistema, después se tomó el espectro.



Esquema 2. FT-IR de adsorción de CO en CoMo/Al₂O₃.³⁴⁴

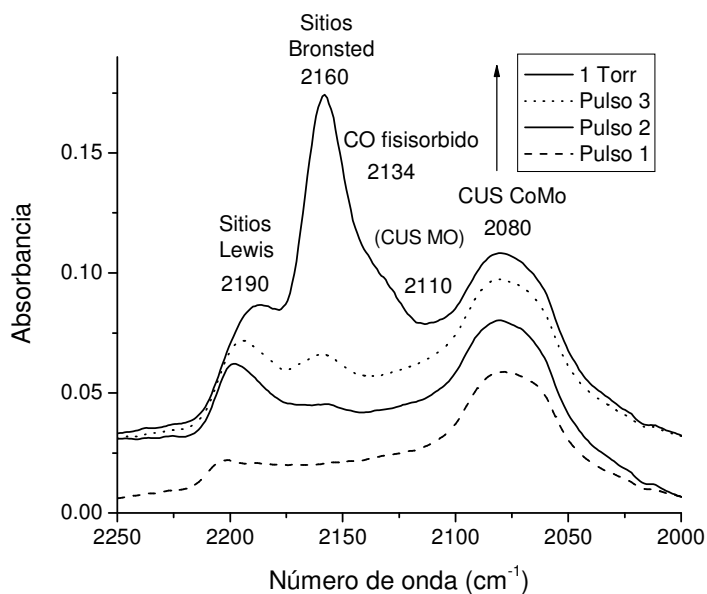


Figura 3.17 Espectros de CO adsorbido en CoMoS/Al₂O₃.

Para la comparación de los diferentes catalizadores en lo sucesivo se utilizará únicamente el espectro de 1.0 torr al equilibrio. En la figura 3.18 Se presenta dicho espectro para el catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ junto con una deconvolución del mismo, esto con el fin de identificar y comparar la proporción de las distintas especies. Se encontró que el espectro se puede descomponer en 6 bandas; de izquierda a derecha; una banda en 2189 cm^{-1} de sitios ácidos de Lewis de Al^{3+} , otra en 2159 cm^{-1} de sitios ácidos de Brønsted, una tercera en 2141 cm^{-1} que puede atribuirse a CO fisisorbido ³⁴⁵, una pequeña banda de CUS de molibdeno en 2107 cm^{-1} , una banda muy ancha en 2077 cm^{-1} que se debe a CUS de molibdeno promovidos con cobalto y una banda en 2067 cm^{-1} que se puede atribuir a sulfuro de cobalto segregado que no promueve a MoS_2 ^{345,346}.

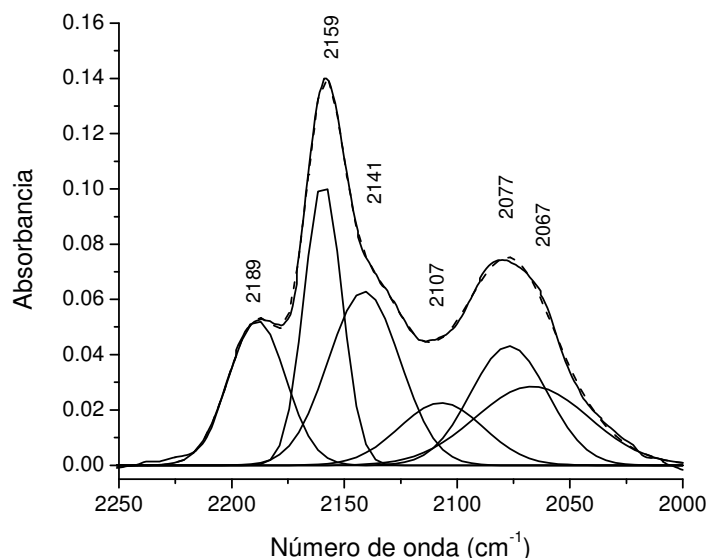


Figura 3.18 Espectro FT-IR de CO adsorbido en $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

En la figura 3.19 se presenta el espectro tomado a una presión de 1.0 torr de CO al equilibrio para el catalizador $\text{CoMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}(1.0)$. Aunque a simple vista solo son evidentes tres bandas, mediante deconvolución este espectro también se puede descomponer en seis bandas; sitios ácidos de Lewis de Al^{3+} en 2192 cm^{-1} de, sitios ácidos de Brønsted en 2154 cm^{-1} de, CO fisisorbido en 2141 cm^{-1} , CUS

de molibdeno en 2107 cm^{-1} , CUS de molibdeno promovidos con cobalto en 2077 cm^{-1} y sulfuro de cobalto segregado en 2067 cm^{-1} .

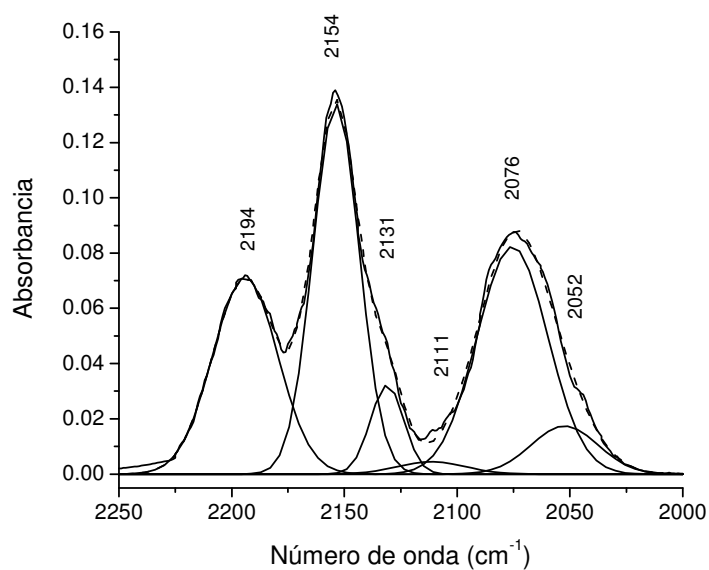


Figura 3.19 Espectro FT-IR de CO adsorbido en $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}(1.0)$

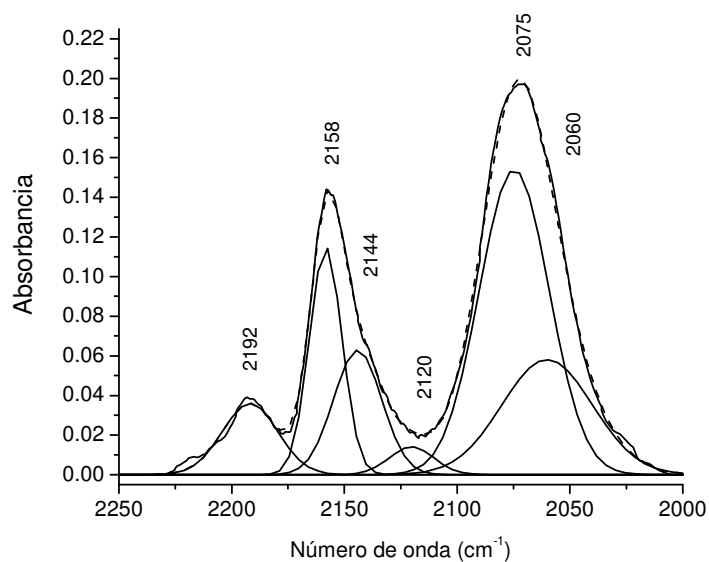


Figura 3.20 Espectro FT-IR de CO adsorbido en $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}(3.0)$

En la figura 3.20 se muestra el espectro de adsorción de CO (1.0 Torr al equilibrio) del catalizador sulfurado CoMo con 3,0% de boro. Mediante

deconvolución se encontró la presencia de seis bandas correspondientes a; sitios ácidos de Lewis de Al^{3+} , sitios ácidos de Brønsted, CO fisisorbido, CUS de molibdeno, CUS de molibdeno promovidos con cobalto y sulfuro de cobalto segregado.

Los espectros de CO adsorbido en los catalizadores sulfurados $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}(x)$ se muestran en la figura 3.21. Las bandas correspondientes a sitios ácidos de Lewis Al^{3+} (2188cm^{-1}) y de sitios ácidos de Brønsted (2159cm^{-1}) son ligeramente más intensas en el catalizador con 1.0% de boro respecto al libre de boro. Con el incremento en la carga de boro estas bandas disminuyen. Esto se puede deber a que a mayor carga de boro la superficie de Al_2O_3 queda cada vez menos expuesta. La banda correspondiente a MoS_2 sin promover (2112cm^{-1}) es menos intensa en los catalizadores que contienen boro. Esto aunado a una considerable mayor intensidad de la banda de sitios promovidos (2078cm^{-1}) sugiere un mayor nivel de promoción en los catalizadores modificados con boro.

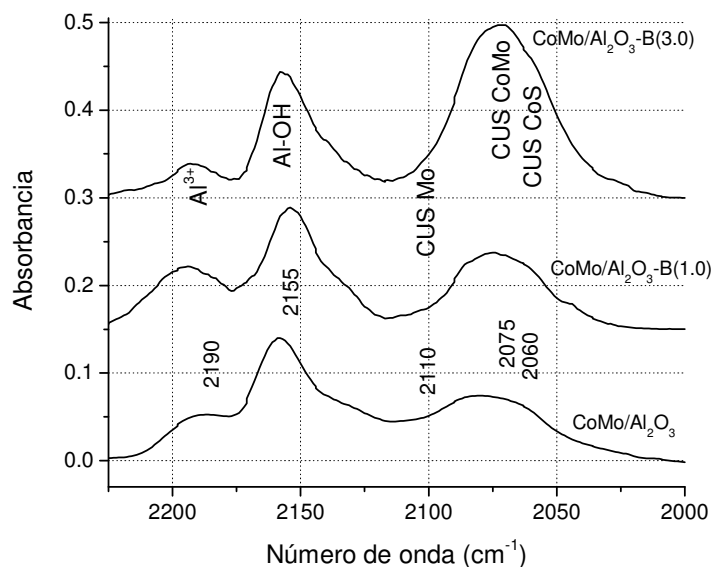


Figura 3.21 Espectros FT-IR de CO adsorbido en $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}(x)$ 1.0 Torr. al equilibrio

El nivel de promoción (relación entre sitios promovidos y sitios no promovidos) se estimó de dos maneras; como el cociente de las intensidades de

las bandas CUS de CoMoS y CUS de MoS₂) y como el cociente de las áreas correspondientes a dichas bandas. Estos valores se presentan en la tabla 3.2, claramente con la incorporación de boro aumenta el nivel de promoción. En el catalizador CoMo/Al₂O₃-B(1.0) este nivel de promoción es máximo. Además se observa que el nivel de promoción es mayor en el catalizador con 3% de boro comparado con el catalizador sin boro.

Tabla 3.2. Nivel de promoción en catalizadores CoMo/Al₂O₃-B(x)

%B	Intensidad CoMoS	Intensidad MoS ₂	Relación CoMoS/MoS ₂	Área CoMoS	Área MoS ₂	Relación CoMoS/MoS ₂
0	0.045	0.021	2.1	2.015	0.983	2.1
1	0.082	0.005	18.4	3.234	0.169	19.2
3	0.132	0.014	9.5	4.943	0.353	14.0

Respecto a la banda de sulfuro de cobalto segregado (2060cm⁻¹) la intensidad de ésta disminuye primero de 0 a 1% de boro en los catalizadores, pero después se incrementa notablemente con la carga de 3.0%, esto implica que con altas cargas de boro una parte del cobalto no actúa como promotor y tiende a segregarse en la superficie.

3.5.4.2 CATALIZADORES NiMo/Al₂O₃-B(x)

En las figuras 3.22 a 3.24 se presentan los espectros IR correspondientes a la adsorción de CO efectuada a una presión de 1.0 torr al equilibrio en catalizadores NiMo-Al₂O₃-B(x).

Para el catalizador NiMo/Al₂O₃ se observan 3 máximos localizados en 2190, 2155 y 2132 cm⁻¹ (figura 3.22). De acuerdo a lo reportado en la literatura³⁴⁴⁻³⁴⁶ se asignan a CO coordinado en sitios Lewis de Al³⁺, CO enlazado a grupos OH pertenecientes al soporte de alúmina y CO adsorbido en sitios de molibdeno promovidos con níquel respectivamente. Como se puede observar en esta misma figura, existe un hombro muy ancho en la región de ~ 2120-2050 cm⁻¹ indicando la

presencia de otras especies sulfuradas. En un intento por lograr la plena identificación de todas las especies detectables por adsorción de CO se realizó la deconvolución del espectro, obteniendo como resultado la presencia de 2 bandas más localizadas en 2110 y 2087 cm^{-1} . Estos máximos se asignan a CUS de Mo y Ni³⁴⁴⁻³⁴⁶.

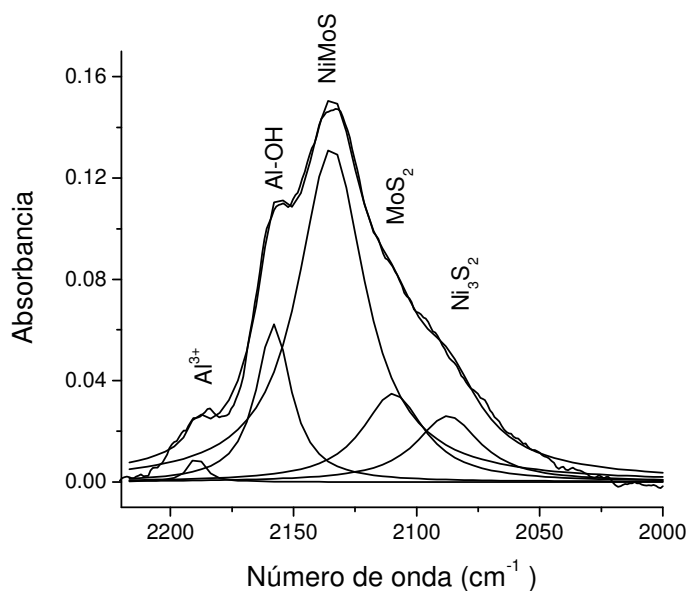


Figura 3.22 Espectro FT-IR de CO adsorbido en NiMo/Al₂O₃

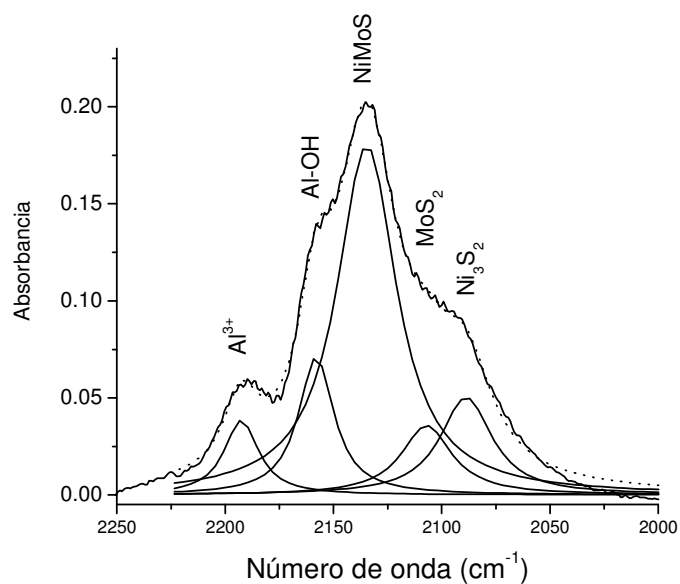


Figura 3.23 Espectro FT-IR de CO adsorbido en NiMo/Al₂O₃-B(1.0)

Los resultados de FT-IR de CO en el catalizador NiMo/Al₂O₃-B(1.0) se presentan en la figura 3.23. La deconvolución del espectro muestra 5 bandas en 2190, 2155, 2132, 2110 y 2087 cm⁻¹ que corresponden a CO coordinado en sitios Lewis de Al³⁺, CO enlazado a grupos OH de Al₂O₃, CO adsorbido en sitios de Mo promovidos con Ni, CO en sitios de Mo no promovidos y CO en sitios de Ni respectivamente. Todas las bandas del espectro de este catalizador son más intensas que el correspondiente a la muestra sin boro.

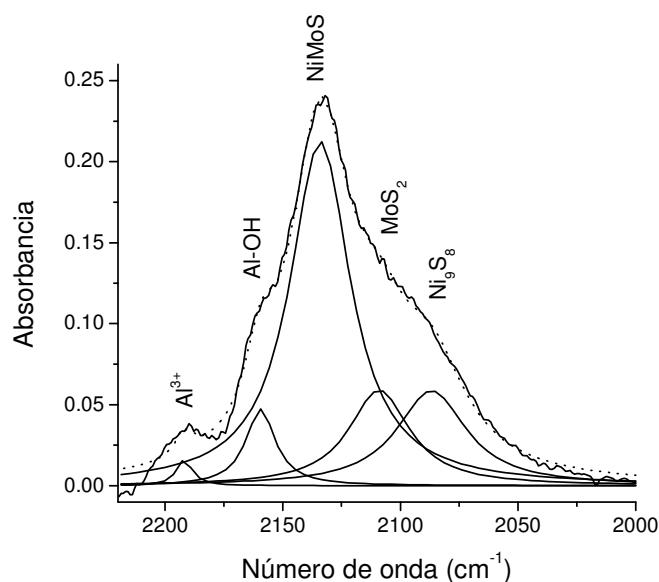


Figura 3.24 Espectro FT-IR de CO adsorbido en NiMo/Al₂O₃-B(3.0)

En la figura 3.24 se presenta el espectro de FT-IR de CO de NiMo/Al₂O₃-B(3.0). La deconvolución revela la presencia de las mismas bandas que en NiMo/Al₂O₃; sitios ácidos de Lewis de Al³⁺, sitios ácidos de Brønsted de Al-OH, CUS de sitios de Mo promovidos con Ni, CUS de sitios de Mo no promovidos y CUS de sitios de Ni. Con este catalizador las bandas son más intensas que en el catalizador NiMo sin boro. Por ejemplo la banda de CUS de NiMoS es 1.6 veces más intensa en NiMo/Al₂O₃-B(3.0) comparada con el catalizador libre de boro. Esto indica que la adición de boro en catalizadores NiMo favorece una mayor generación de sitios activos.

Los espectros de CO adsorbido en los catalizadores sulfurados NiMo/Al₂O₃-B(x) se muestran en la figura 3.25. En dicha figura se observa que las bandas correspondientes a sitios ácidos de Lewis Al³⁺ (2188cm⁻¹) y de sitios ácidos de Brønsted (2159cm⁻¹) son más intensas en el catalizador con 1.0% de boro respecto al libre de boro y nuevamente con el incremento en la carga de boro éstas bandas disminuyen. La banda correspondiente a MoS₂ sin promover (2112cm⁻¹) se hace ligeramente más intensa al aumentar la carga de boro. De manera más notoria, la banda asignada a sitios activos promovidos (NiMoS) también se incrementa con la carga de boro.

La intensidad de la banda de sulfuro de níquel segregado (2087cm⁻¹) se incrementa con la carga de boro. Este resultado indica que con altas cargas de boro una fracción del níquel se aglomera en la superficie y por tanto no da lugar a la fase activa NiMoS.

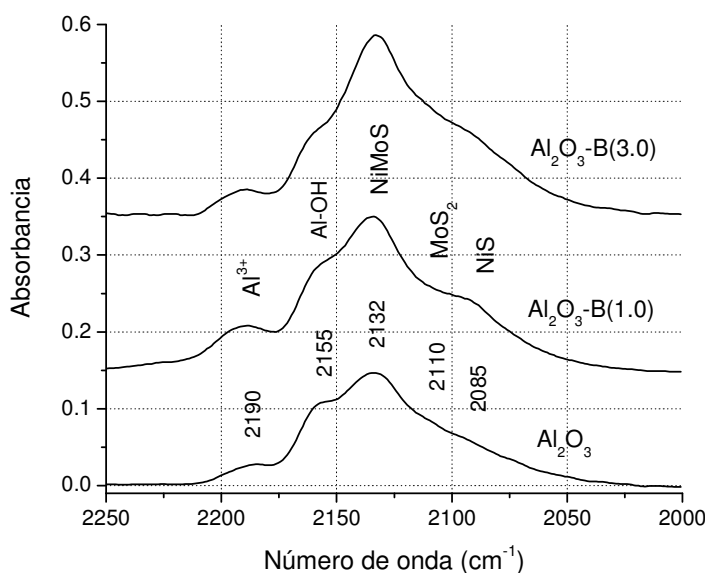


Figura 3.25 Espectros FT-IR de CO adsorbido en CoMo/Al₂O₃-B(x) 1.0 Torr. al equilibrio

Los valores del nivel de promoción estimado como la relación de intensidades y de áreas correspondientes a las bandas de NiMoS (2132cm⁻¹) y MoS₂ (2110 cm⁻¹) se presentan en la tabla 3.3. El nivel de promoción presenta un

máximo con 1% de boro. Mediante el cociente de intensidades el nivel de promoción es prácticamente el mismo en los catalizadores con 3% y libre de boro, mientras que la relación de áreas indica mayor promoción en NiMo/Al₂O₃-B(3.0) comparado con NiMo/Al₂O₃. Tanto la intensidad como el área de las bandas asignadas a NiMoS y MoS₂ se incrementan con el contenido de boro, indicando que un aumento en la cantidad de las especies sulfuradas de Mo y NiMo.

Tabla 3.3. Nivel de promoción en catalizadores NiMo/Al₂O₃-B(x)

%B	Intensidad NiMoS	Intensidad MoS ₂	Relación NiMoS/MoS ₂	Area NiMoS	Area MoS ₂	Relación NiMoS/MoS ₂
0	0.132	0.035	3.8	6.801	1.689	2.5
1	0.180	0.036	5.1	9.455	1.597	5.9
3	0.213	0.059	3.6	10.443	2.893	3.6

3.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

En la figura 3.26 y 3.27 se muestran micrografías para las series CoMo/Al₂O₃-B(x) y NiMo /Al₂O₃-B(x). Adicionalmente con base en modelos geométricos ³⁴⁷⁻³⁴⁹ se estimaron los siguientes parámetros: longitud promedio, grado de apilamiento promedio y dispersión de átomos de Mo (de esquina, de borde y total). Estos valores se presentan en la tabla 3.4.

Tabla 3.4. Longitud, apilamiento y dispersión promedio de catalizadores sulfurados

Catalizador	L promedio (Å)	Apilamiento promedio	Dispersión Mo borde	Dispersión Mo esquina	Dispersión Mo total
CoMo/Al ₂ O ₃	41.2	1.80	0.212	0.042	0.255
CoMo/Al ₂ O ₃ B(1.0)	41.4	1.75	0.207	0.041	0.248
CoMo/Al ₂ O ₃ -(3.0)	39.0	2.00	0.209	0.043	0.251
NiMo/Al ₂ O ₃	36.7	1.48	0.236	0.055	0.291
NiMo/Al ₂ O ₃ B(1.0)	40.4	1.74	0.214	0.045	0.259
NiMo/Al ₂ O ₃ -B(3.0)	37.0	1.83	0.235	0.055	0.290

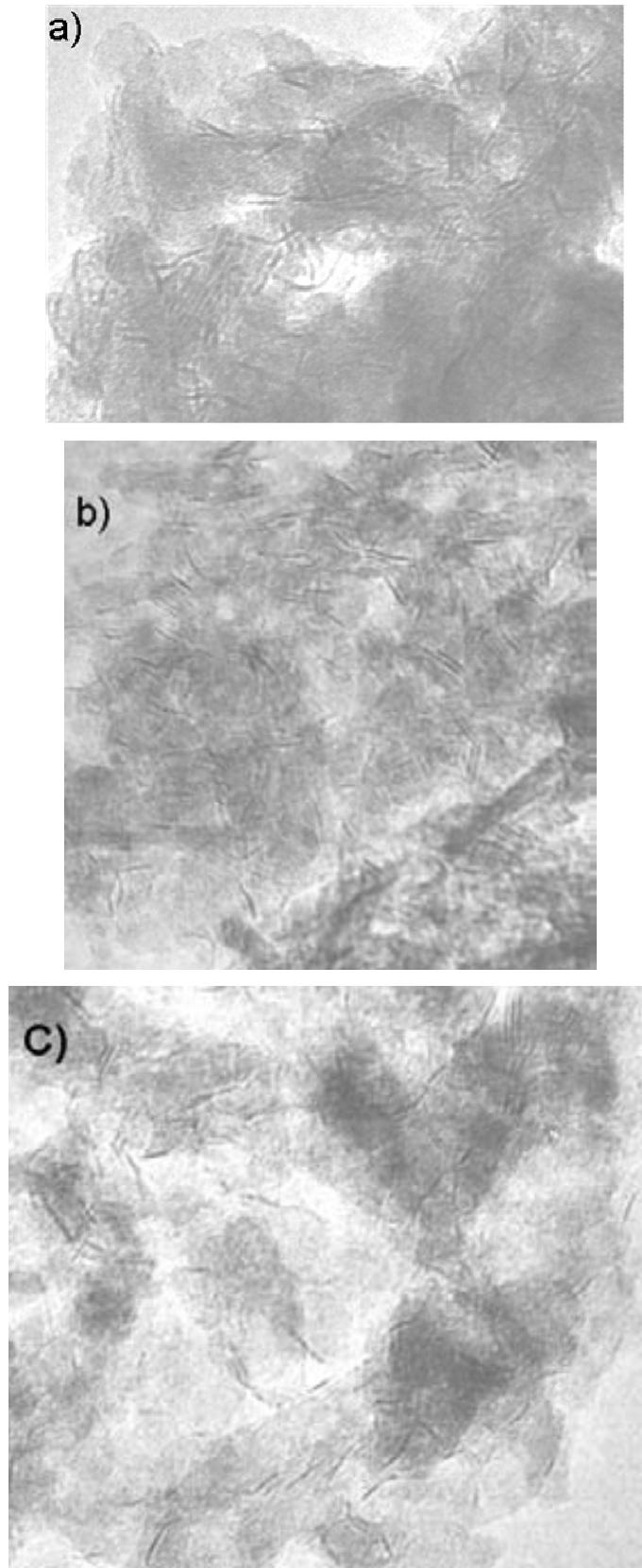


Figura 3.26 HRTEM de CoMoS/Al₂O₃-B(x); a) 0%B, b) 1%B y c) 3% B

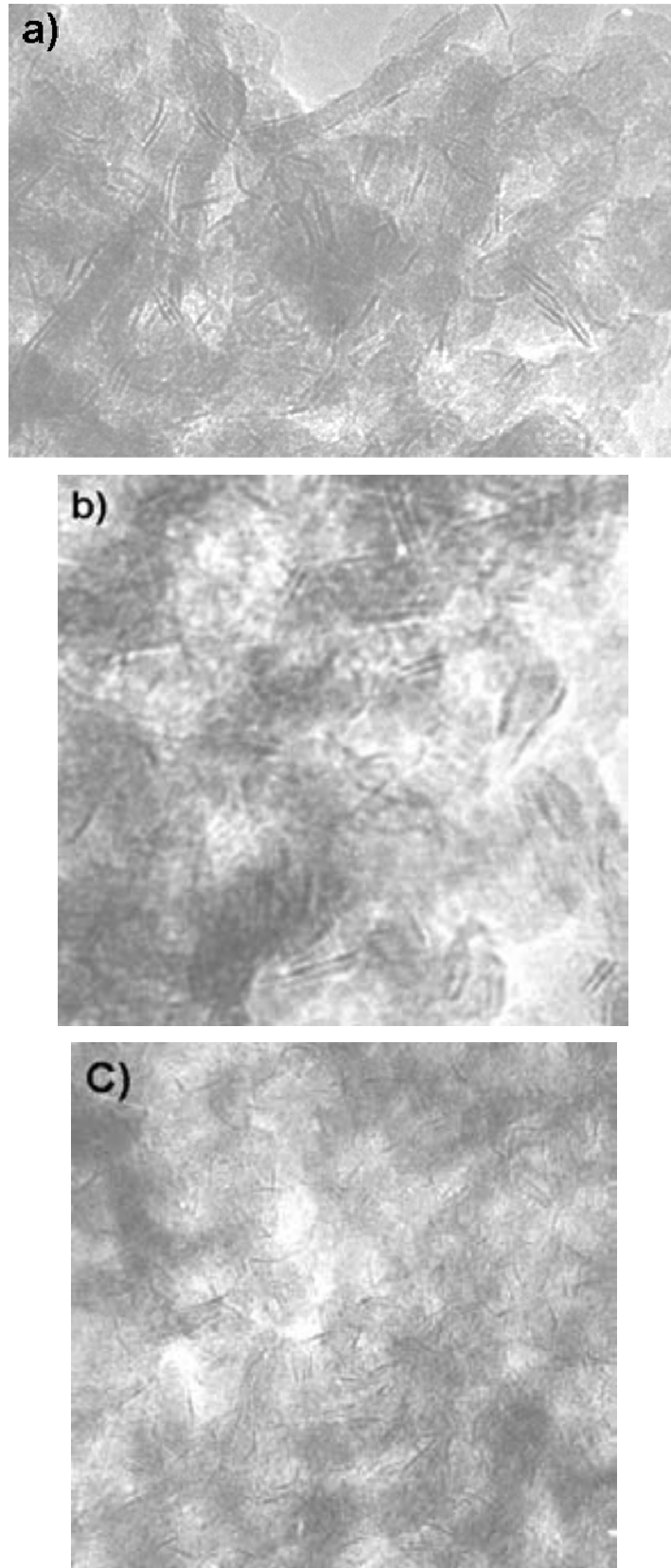


Figura 3.27 HRTEM de NiMoS/Al₂O₃-B(x); a) 0%B, b) 1%B y c) 3% B

Los resultados de microscopia que se resumen en la tabla 3.4 son el resultado del análisis estadístico de más de 200 cristales de Ni(Co)Mo-S en 6 micrografías diferentes para cada catalizador. Estos resultados muestran que para la serie CoMo/Al₂O₃-B(X) el tamaño promedio de cristalito no cambia considerablemente. El grado de apilamiento es prácticamente el mismo en los catalizadores con 1.0% y sin boro, pero con 3.0 % de boro se incrementa ligeramente. Los valores de dispersión de Mo son también muy parecidos.

En el caso de los catalizadores promovidos con Ni se observa que la longitud promedio de los cristales es mayor en el catalizador con 1.0% de boro y prácticamente el mismo en los catalizadores con 3.0 % y sin boro. El grado de apilamiento en cambio claramente se incrementa con el contenido de boro.

Los catalizadores NiMo con 3.0% y sin boro presentan la misma dispersión. Sin embargo, la dispersión del catalizador con 1.0% de boro es la más baja de la serie. Comparativamente los catalizadores promovidos con Ni presentan cristales ligeramente más pequeños y una mayor dispersión que los catalizadores CoMo.

3.7 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Los resultados de RMN ²⁷Al para las muestras Al₂O₃, Al₂O₃-B(1.0) y Al₂O₃-B(3.0) se muestran en la figura 3.28. Existen una banda en 68 ppm debida a Al tetraédrico y otra en 7 ppm correspondiente a Al octaédrico. No se observan cambios en la proporción de estas bandas con la carga de boro, por lo que se puede decir que la presencia de boro no afecta la estructura local del soporte inicial de Al₂O₃.

La figura 3.29 muestra los resultados de RMN de ¹¹B para Al₂O₃-B(1.0) y Al₂O₃-B(3.0). Aparecen las bandas de boro trigonal en 13.5 ppm y boro tetraédrico en 2 ppm. Se observa que en la muestra con 1% de boro la proporción de las bandas de B(Tg) a B (Td) es mayor que en la muestra con 3.0% de boro. En otras palabras con el aumento en la carga se favorece la coordinación tetraédrica de boro.

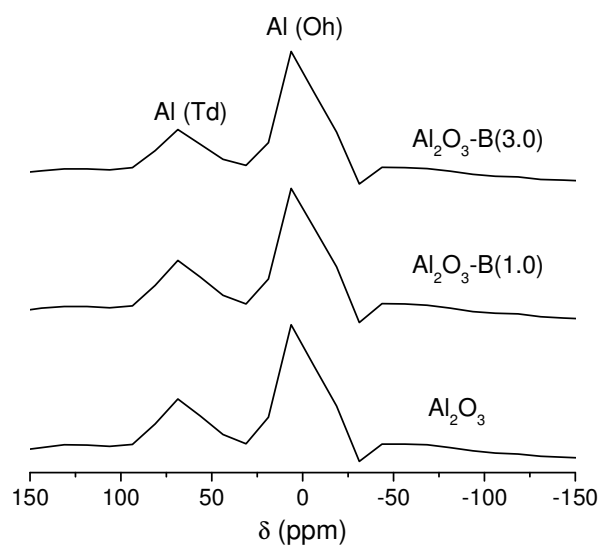


Figura 3.28. Espectros de RMN de ^{27}Al para la serie $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}(x)$

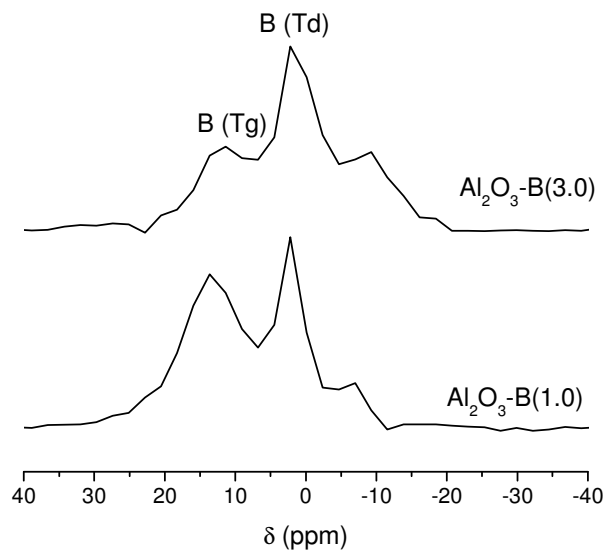


Figura 3.29. Espectros de RMN de ^{11}B para la serie $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}(x)$.

La proporción de boro trigonal es mayor en el soporte con 1% de boro, la coordinación de boro en B_2O_3 es trigonal. Por tanto, en esta muestra una fracción importante de boro se encuentra en la superficie de Al_2O_3 con una estructura similar a la de B_2O_3 . Se ha reportado que a bajos contenidos el boro se dispersa formando una monocapa homogénea en la superficie de Al_2O_3 ^{323,350}. Con 3%

de boro en el soporte la proporción de boro tetraédrico relacionado a boratos se incrementa, resultado que ya ha sido observado ^{176,305,310}. En consecuencia la superficie de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}(3.0)$ es más rica en especies BO_4 , éstas especies se han relacionado con la mayor acidez de alumina borada respecto a Al_2O_3 ¹⁷⁹⁻¹⁸¹.

3.8 RESUMEN CARACTERIZACIÓN

Los resultados de la caracterización de los catalizadores modificados con boro se resumen a continuación:

- La adición de boro en Al_2O_3 con cargas de hasta 3% no afecta significativamente los valores de área específica ya que se obtienen materiales con áreas semejantes a las de Al_2O_3 sin modificar ($230 \text{ m}^2/\text{g}$) con la adición de metales esta propiedad disminuye ligeramente.
- Mediante DRS se encontró que la presencia de boro disminuye la proporción de especies de Ni, Co y Mo en coordinación tetraédrica.
- Los metales Ni, Co y Mo se mantienen relativamente bien dispersos sobre los soportes estudiados y no hay aglomeración considerable que genere fases cristalinas metálicas detectables por DRX.
- La adición de boro disminuye la cantidad relativa de los hidroxilos más básicos de Al_2O_3 y genera una superficie más ácida a través de grupos B-OH superficiales.
- La incorporación de boro incrementa la cantidad y fuerza de sitios ácidos del soporte. Los sitios ácidos de los materiales $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}(x)$ son de tipo Lewis y no se encontró evidencia de sitios Brønsted.
- Por FT-IR de CO se encontró que existe una mayor cantidad de especies sulfuradas en los catalizadores modificados con boro. En los catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}(x)$ el nivel de promoción; CUS de CoMoS a CUS de MoS_2 aumenta con el contenido de boro. De hecho, se obtiene máxima promoción con el catalizador con 1.0% de boro. El grado de promoción de los catalizadores promovidos con níquel tiene la misma tendencia de los

promovidos con cobalto. Se observó también que con cargas de 3.0% de boro los promotores Ni y Co comienzan a segregarse en la superficie.

- Para $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3\text{-B(X)}$ el tamaño promedio de cristalito no cambia considerablemente. El grado de apilamiento es prácticamente el mismo en los catalizadores con 1.0% y sin boro (1.8), pero con 3.0 % de boro se incrementa ligeramente (2.0). Los valores de dispersión de Mo son también muy parecidos en toda la serie (alrededor de 0.25 átomos expuestos/átomos totales)
- En el caso de los catalizadores promovidos con Ni se observa que la longitud promedio de los cristales es mayor en el catalizador con 1.0% de boro (40 Å) y prácticamente el mismo en los catalizadores con 3.0 % y sin boro (37 Å). El grado de apilamiento en cambio claramente se incrementa con el contenido de boro, los valores estimados son 1.5, 1.7 y 1.8 para 0, 1 y 3% de boro respectivamente. Los catalizadores con 3.0% y sin boro presentan la misma dispersión (0.29 átomos expuestos/átomos totales).
- Los resultados de FT-IR de CO muestran que al incorporar boro en cantidades de 1 y 3% a catalizadores $\text{Co(Ni)Mo/Al}_2\text{O}_3$ se incrementa tanto el grado de sulfuración como el de promoción. Esto aunado a un mayor apilamiento observado por HR-TEM cuando las muestras contienen boro, permite inferir que los catalizadores modificados con boro tienen una mayor cantidad de sitios activos y que además una proporción también mayor de éstos son apilados (sitios tipo II).
- El boro se coordina en la superficie de Al_2O_3 en forma trigonal y tetraédrica. Los resultados de FT-IR y ^{11}B NMR muestran que al aumentar la carga de boro se incrementa la proporción de boro tetraédrico. Mediante ^{27}Al NMR se encontró que la incorporación de boro no afecta la estructura local del soporte inicial de Al_2O_3 . Es decir, aparentemente la proporción de Al en coordinación octaédrica y tetraédrica es la misma en las muestras con y sin boro.

Capítulo IV

RESULTADOS DE LA
ACTIVIDAD CATALÍTICA

4.1 PRODUCTOS DE HIDRODESULFURACIÓN

Con un catalizador de HDS que contenga una función ácida pueden ocurrir los siguientes tipos de reacción: hidrogenación, desulfuración e isomerización. La combinación de estas tres funciones catalíticas genera un esquema de reacción complicado. La tabla 4.1 presenta algunos de los posibles productos en la HDS de 4,6-DMDBT. Para establecer una notación de los reactivos y productos de reacción, se presenta también la abreviatura con la que se designarán los compuestos en lo sucesivo. Complementariamente la figura 4.1 muestra la estructura de dichos compuestos.

Tabla 4.1 Compuestos involucrados en HDS de 4,6-DMDBT.

Número en Figura 4.1	Fórmula	Peso molecular	Nombre	Abreviatura
1	C ₁₄ H ₁₂ S	212	4,6-dimetildibenzotiofeno	4,6-DMDBT
2	C ₁₄ H ₁₄	182	3,3'-dimetildifenilo	3,3-DMDFL
3	C ₁₄ H ₂₀	188	3-(3'-metilciclohexil)tolueno	3,3-MCHT
4	C ₁₄ H ₁₂ S	212	4,X-dimetildibenzotiofeno	4,X-DMDBT
5	C ₁₄ H ₁₄	182	3,X'-dimetildifenilo	3,X-DMDFL
6	C ₁₄ H ₂₀	188	3-(X'-metilciclohexil)tolueno	3,X-MCHT
7	C ₁₄ H ₂₆	192	3,3'-dimetildiciclohexilo	3,3-DMDCH
8	C ₁₄ H ₂₆	192	3,X'-dimetildiciclohexilo	3,X-DMDCH
9	C ₇ H ₈	92	Tolueno	Tolueno
10	C ₇ H ₁₄	98	Metilciclohexano	MCH

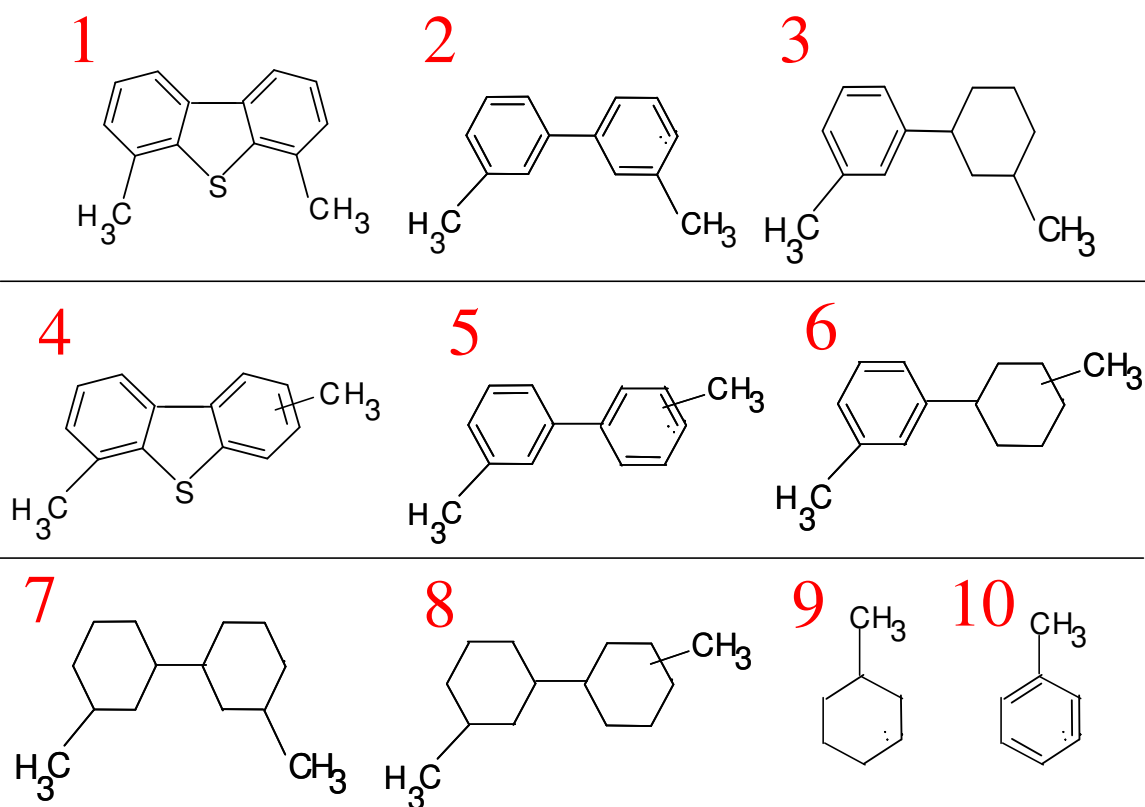


Figura 4.1 Productos de HDS de 4,6-DMDBT

4.2 ESQUEMA DE REACCIÓN DE HDS DE 4,6-DMDBT.

El esquema de la figura 4.2 muestra de manera simplificada las trayectorias y productos de reacción que se pueden obtener con un catalizador de HDS conteniendo una función ácida. Las tres reacciones involucradas son; hidrogenación (+H₂), desulfuración (-H₂S) y reacciones ácidas (isomerización o rompimiento representadas por una flecha gris en el esquema). Se puede ver que se esperan varios productos y que además son muy parecidos entre sí. Este hecho implica un trabajo considerable para identificar y cuantificar todos los productos de reacción. Por esta razón, la caracterización de los productos de reacción se realizó mediante cromatografía de gases empleando tres tipos de detectores; uno de ionización de flama que puede detectar compuestos orgánicos, un detector fotométrico de flama pulsada que detecta selectivamente compuestos

de azufre y la utilización de espectrometría de masas para la caracterización química y estructural de compuestos.

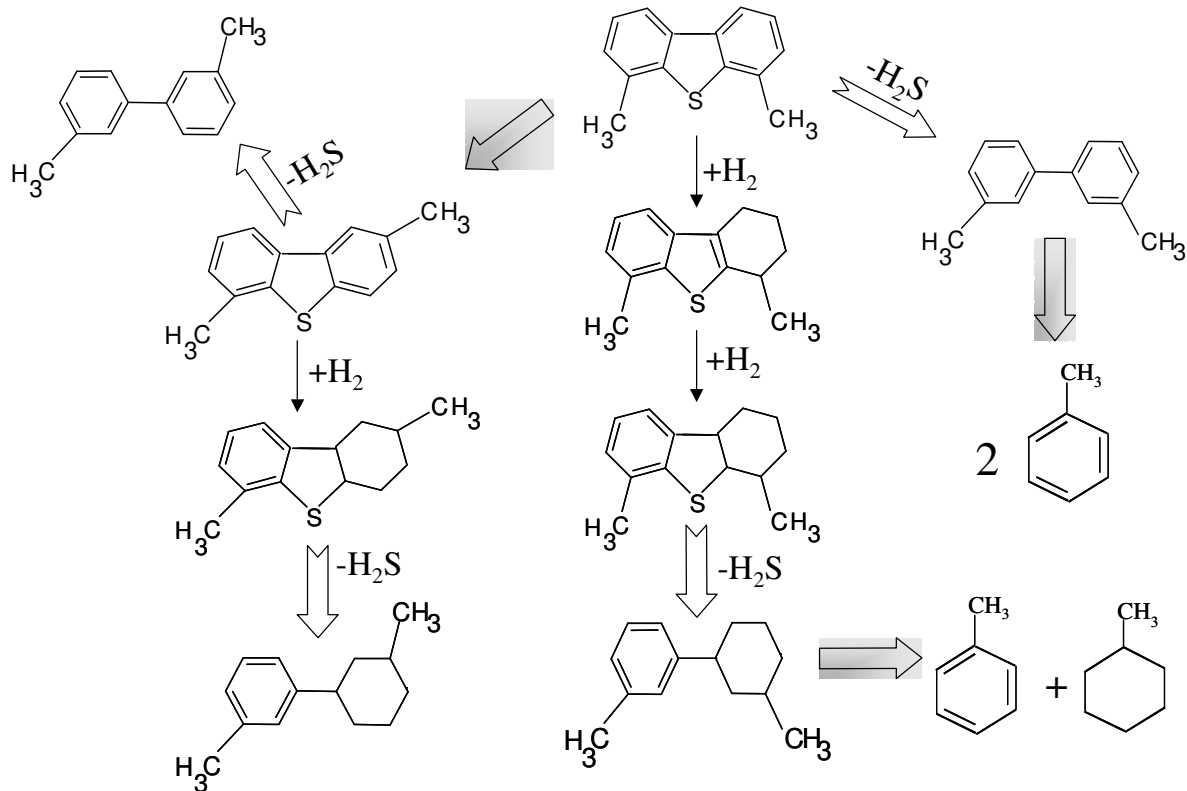


Figura 4.2. Esquema simplificado de reacción con un catalizador ácido de HDS⁴⁴.

El esquema de reacción con un catalizador ácido de HDS, Puede ser todavía más complicado que el esquema simplificado de la figura 4.2. Por ejemplo, las moléculas aromáticas podrían hidrogenarse hasta saturación. Lo que involucra al menos dos pasos de hidrogenación. Del mismo modo, las reacciones ácidas podrían isomerizar y/o romper las moléculas más de una vez. No obstante, un esquema simplificado como el 4.2 es suficiente para evaluar el efecto del boro en las distintas trayectorias de reacción en los catalizadores desarrollados en este proyecto.

4.3 REACTOR CONTINUO

4.3.1 ISOMERIZACIÓN DE 4,6-DMDBT

Antes de evaluar el desempeño en HDS de los catalizadores desarrollados en este proyecto, se probó si la acidez del soporte de Al_2O_3 modificado con boro es suficientemente fuerte para hacer reaccionar al 4,6-DMDBT y producir compuestos más fáciles de desulfurar. Es decir, se exploró la posible disminución del impedimento estérico a través de reacciones catalizadas por ácidos (isomerización, transalquilación o hidrodeseintegración).

Para este efecto se probó la actividad del soporte más ácido $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}(3.0)$ usando una alimentación de 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) en decano conteniendo 500 ppm de azufre. En la figura 4.3 se presentan estos resultados. La conversión de 4,6-DMDBT obtenida es de 14% a 300°C, 22% a 325°C y 26% a 350°C. En esta misma gráfica se muestra que se producen también reacciones de hidrodeseintegración (o rompimiento) con el disolvente, que aunque se observan conversiones bajas de n-decano hay que recordar que este se encuentra en un gran exceso comparado con el 4,6-DMDBT.

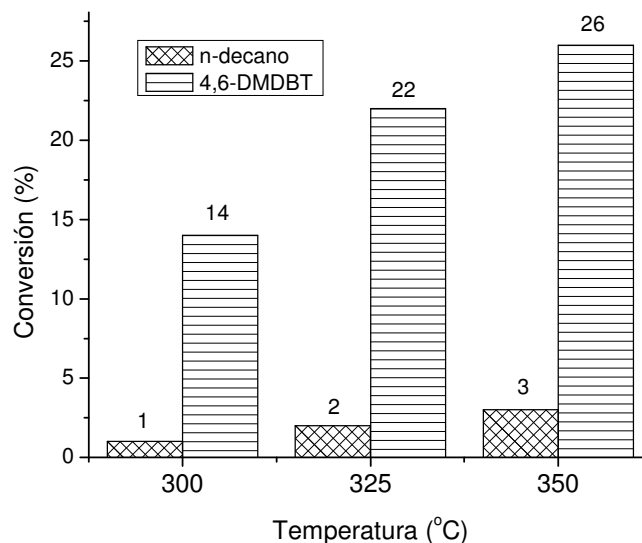


Figura 4.3. Actividad catalítica de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}(3.0)$

El 4,6-DMDBT reacciona sobre el soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}(3.0)$ mediante isomerización. Se pudieron detectar al menos dos isómeros del 4,6-DMDBT. En el apéndice D se muestran los espectros de masas de los isómeros mencionados. Es posible afirmar que el soporte de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}(3.0)$ posee acidez suficiente para lograr la isomerización de 4,6-DMDBT convirtiéndolo en un compuesto menos refractario.

4.3.2 HDS DE 4,6-DMDBT EN HEXADECANO

Se investigó la actividad de los catalizadores a 300°C . La tabla 4.2 presenta las conversiones de 4,6-DMDBT, también se presenta la conversión del disolvente (hexadecano) que experimentó rompimiento con $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}(1.0)$.

Tabla 4.2 Actividad en HDS de 4,6-DMDBT, $T = 300^\circ\text{C}$.

Catalizador	Conversión de 4,6-DMDBT	Conversión de hexadecano	Catalizador	Conversión de 4,6-DMDBT	Conversión de hexadecano
$\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}$	52	0	$\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$	44	0
$\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}$ B(1.0)	64	4	$\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}$ B(1.0)	29	0
$\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}$ B(3.0)	46	0	$\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}$ B(3.0)	51	0

Los resultados obtenidos con la serie de catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}(x)$ muestran que el catalizador con 1% de boro presenta mayor conversión de 4,6-DMDBT. Este catalizador también presenta actividad en hidrodeseintegración (rompimiento) de hexadecano. Sin embargo, al aumentar la carga de boro a 3.0% la conversión disminuye. Este comportamiento de la actividad con la carga de boro en catalizadores CoMo ya ha sido reportado^{183,351,352}.

En el caso de los catalizadores promovidos con níquel, la conversión del catalizador con 1.0% de boro disminuye en relación al catalizador sin boro, de 44 a

29%. Sin embargo, con 3.0% de boro la conversión es de 51% , la máxima en esta serie de catalizadores.

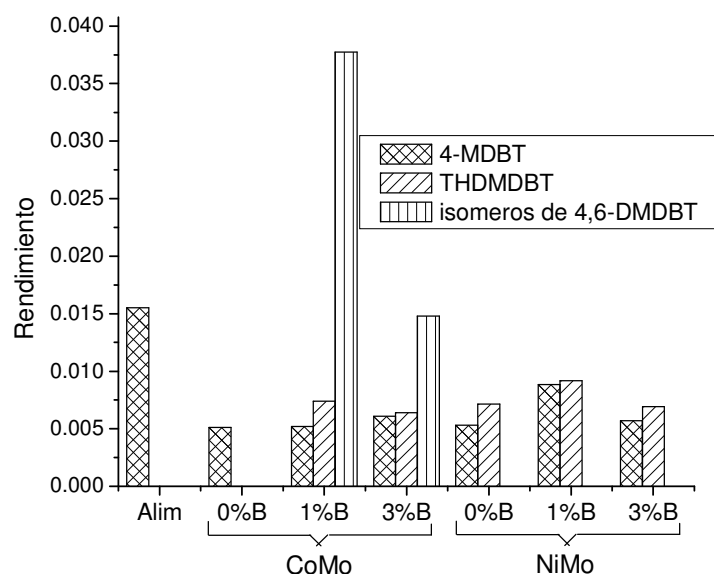


Figura 4.4 Intermediarios de reacción a 300°C.

Para verificar si al aprovechamiento de las rutas alternas de reacción realmente esta ocurriendo (particularmente en el caso de la ruta de isomerización) se analizó la presencia de isómeros de 4,6-DMDBT, que en la práctica resultan intermediarios, ya que éstos se desulfuran a isómeros de 3,3-DMDFL (también llamados 3,X-DMDFL en este proyecto). En correspondencia, también se analizó la presencia del intermediario de reacción de la ruta de hidrogenación tetrahidrodimetildibenzotiofeno (THDMDBT).

En la figura 4.4 se grafica el rendimiento de los intermediarios, definido como moles de producto por moles iniciales de reactivo ($n_i / n^{\circ}4,6\text{-DMDBT}$). Únicamente en los catalizadores CoMo/ Al_2O_3 modificados con boro es evidente la presencia de los isómeros del 4,6-DMDBT. Este resultado sugiere que los catalizadores CoMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}(x)$ son más ácidos que los correspondientes promovidos con níquel. Además que la máxima actividad en HDS observada con el catalizador CoMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}(1.0)$ se debe al aprovechamiento de la ruta alterna de isomerización. La cantidad relativa de THDMDBT que proviene de la ruta de hidrogenación es la misma en todos los catalizadores excepto en CoMo/ Al_2O_3 .

4.4 REACTOR INTERMITENTE

Con el objeto de seguir más detalladamente la evolución del 4,6-DMDBT y sus intermediarios de reacción, se realizaron experimentos en reactor intermitente. En la Figura 4.5 se presentan los resultados de la conversión de 4,6-DMDBT a 300°C obtenida con la serie de catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}(x)$. Claramente se observa que la modificación con boro en estos catalizadores disminuye la actividad en HDS.

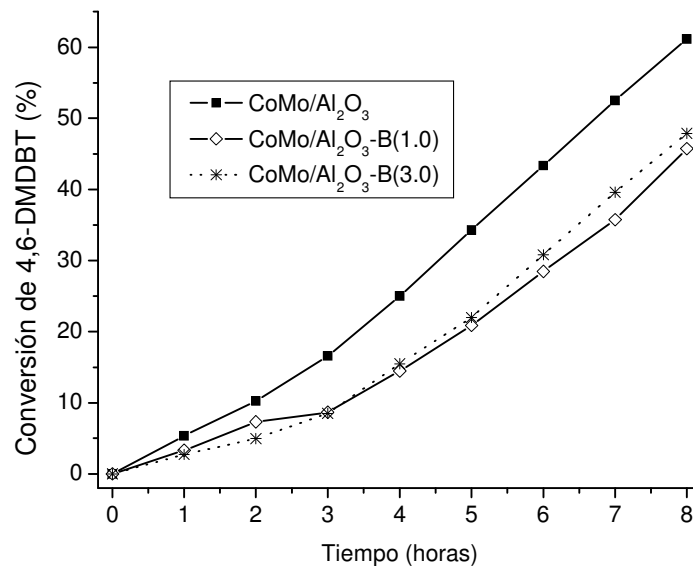


Figura 4.5. HDS de 4,6-DMDBT a 300°C con catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}(x)$.

Reactor intermitente, 4,6-DMDBT en hexadecano como alimentación

La conversión de 4,6-DMDBT obtenida a 300°C con la serie de catalizadores $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}(x)$ se muestra en la figura 4.6. En este caso no se aprecian diferencias significativas en la conversión y es posible decir que todos los catalizadores presentan prácticamente la misma actividad.

Al incrementar la temperatura de 300 a 325°C se incrementa la actividad, pero se conserva la menor actividad de los catalizadores CoMo modificados con boro respecto a $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (ver figura 4.7).

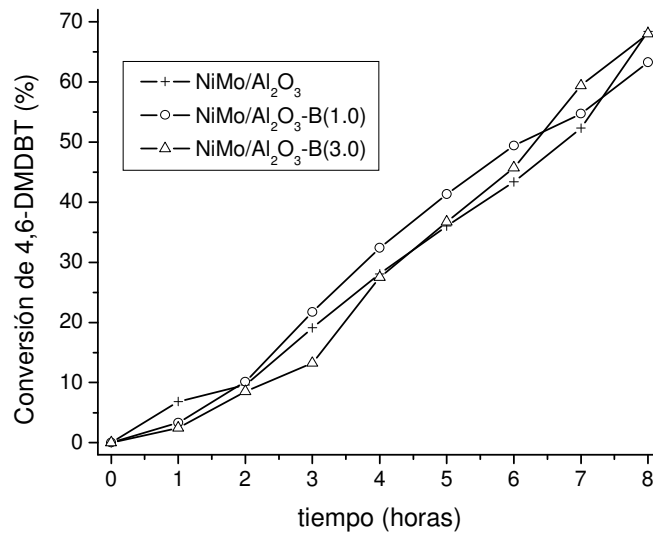


Figura 4.6 HDS de 4,6-DMDBT a 300°C con catalizadores NiMo/Al₂O₃-B(x).
Reactor intermitente, 4,6-DMDBT en hexadecano como alimentación

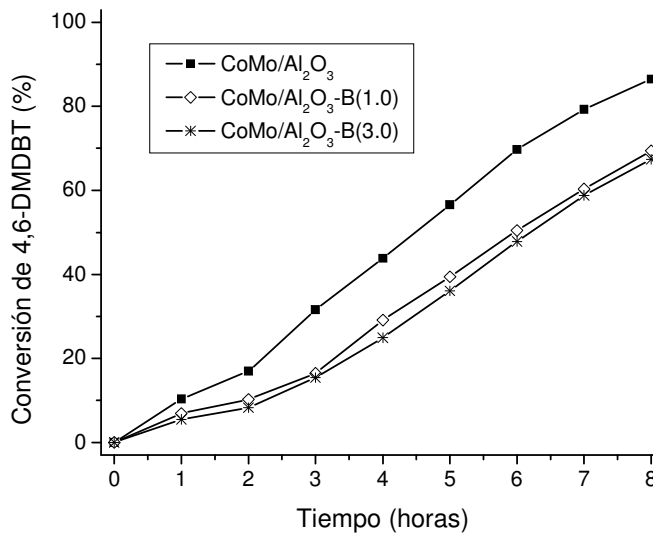


Figura 4.7. HDS de 4,6-DMDBT a 325°C con catalizadores CoMo/Al₂O₃-B(x).
Reactor intermitente, 4,6-DMDBT en hexadecano como alimentación

En el caso de la serie de catalizadores promovidos con níquel se observa que a 325°C el catalizador con 3.0% de boro si presenta una actividad mayor. De hecho, la conversión final obtenida con este catalizador es 10% mayor que la

correspondiente en el libre de boro. El catalizador con 1.0% de boro presenta prácticamente la misma actividad de aquel sin modificar.

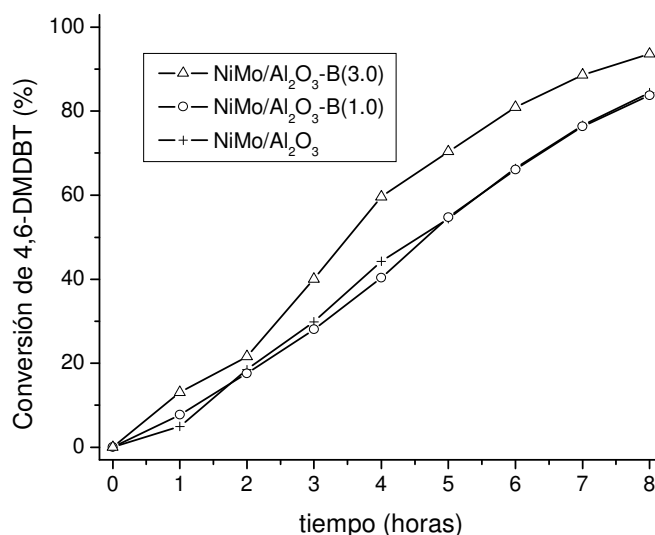


Figura 4.8. Actividad de catalizadores NiMo/Al₂O₃-B(x), en reactor intermitente a 325°C, hexadecano como disolvente.

La figura 4.9 muestra los intermediarios obtenidos a 300°C. Del lado izquierdo se presenta la serie de catalizadores CoMo/Al₂O₃-B(x) y del lado derecho los catalizadores promovidos con níquel. Hay que notar que no se observa generación de isómeros del 4,6-DMDBT con ningún catalizador. Además, la concentración de 4-MDBT nunca sobrepasa a la detectada en la alimentación. Es decir, en estos experimentos no se encontró evidencia de productos generados por la ruta ácida. En cuanto a la ruta de hidrogenación (HYD) es notable que los catalizadores CoMo/Al₂O₃-B(x), presentan una menor generación de intermediarios hidrogenados en comparación con sus equivalentes NiMo. De hecho, en la serie de catalizadores NiMo/Al₂O₃-B(x) se observa la generación de un segundo compuesto proveniente de la ruta de HYD (HHDMDBT). Se encontró que la producción de compuestos de HYD se da en mayor proporción en reactor intermitente que en reactor continuo, por lo que estos experimentos fueron útiles en la identificación plena de estos intermediarios mediante espectrometría de masas. Los espectros de estos compuestos se muestran en el apéndice D.

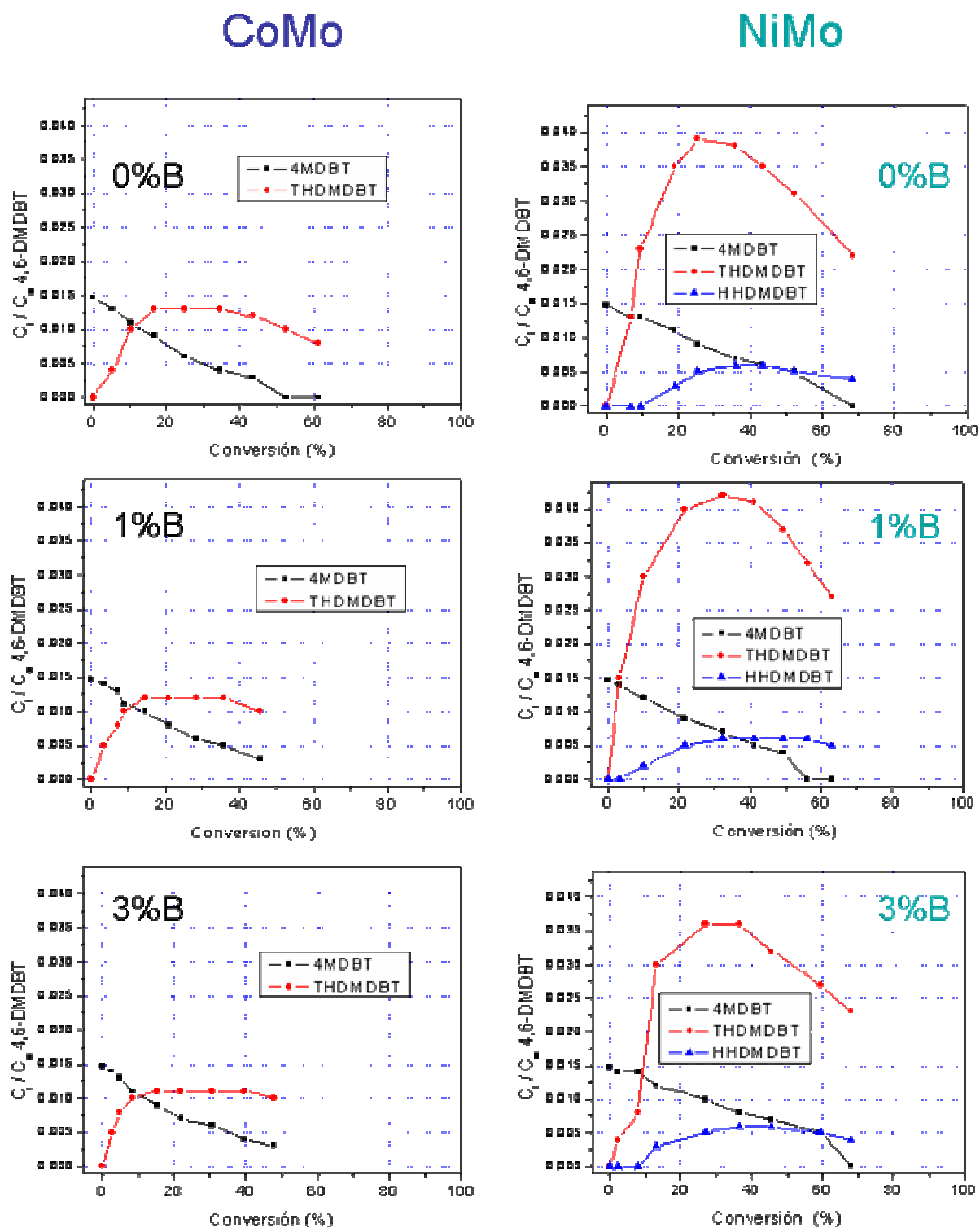


Figura 4.9 Distribución de intermediarios en función de la conversión de 4,6-DiMDBT en reactor intermitente, $T=300^{\circ}\text{C}$, hexadecano como disolvente.

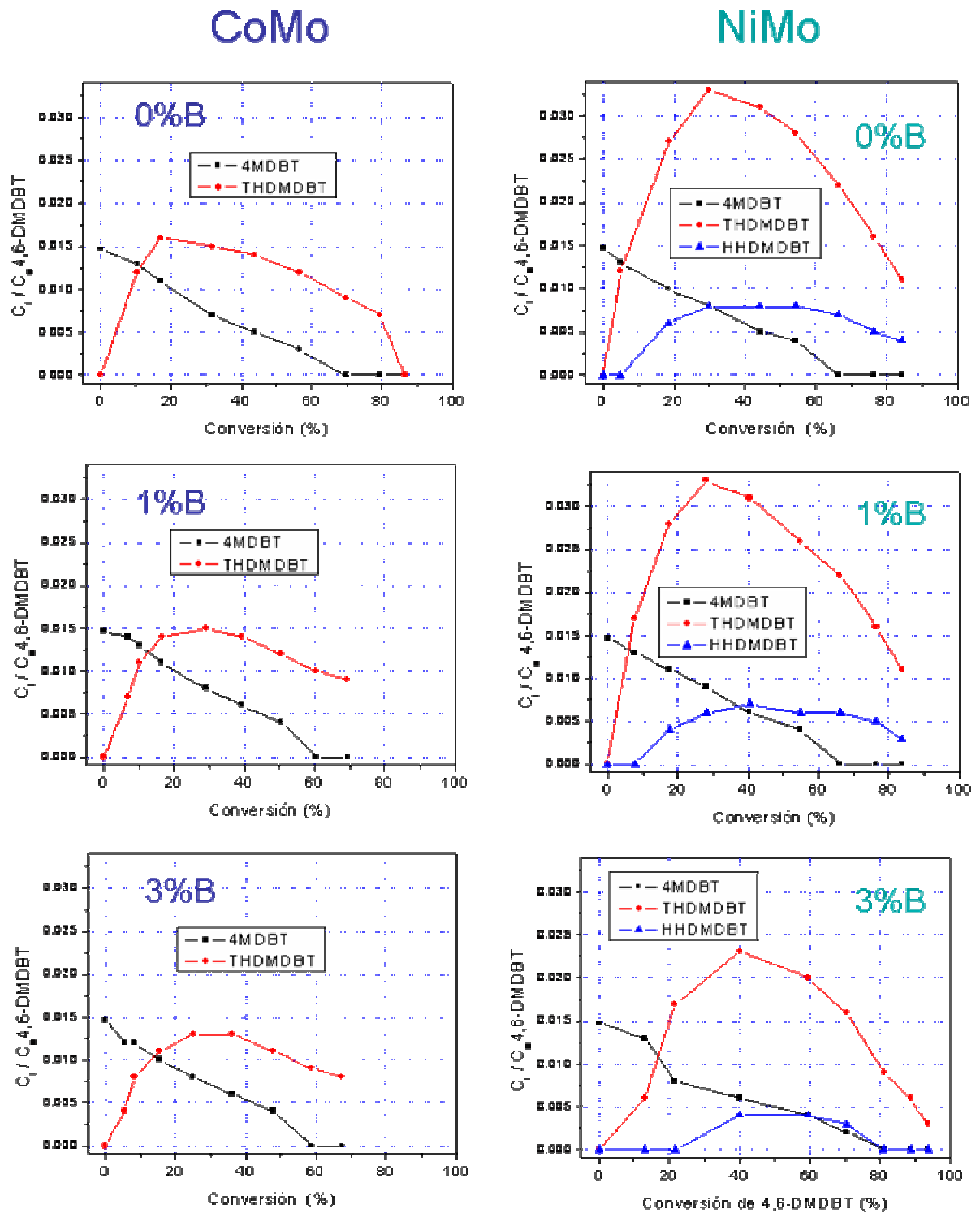


Figura 4.10 Distribución de intermediarios en HDS de 4,6-DMDBT en reactor intermitente, $T=325^{\circ}\text{C}$, hexadecano como disolvente.

El rendimiento de los intermediarios obtenidos a 325°C se muestra en la figura 4.10. Tampoco a esta temperatura se observa generación de isómeros del 4,6-DMDBT. Nuevamente los catalizadores NiMo generan más intermediarios de hidrogenación, aunque la cantidad de estos disminuye ligeramente con relación a los resultados observados a 300°C.

4.5 REACTOR CONTINUO CONTRA REACTOR INTERMITENTE

En reactor continuo se detectó claramente la isomerización de 4,6-DMDBT, pero en reactor intermitente no hubo evidencia de tal reacción. La posible explicación a esta discrepancia puede estribar en la diferencia en la relación H₂/hidrocarburo en los dos tipos de reactor (ver sección 2.3.2.2). Considerando este hecho se planteó un experimento en reactor continuo en el que se disminuyó progresivamente la relación H₂/HC de 325 hasta el valor más cercano posible al del reactor intermitente de 3.7. Para este efecto, el flujo total de gas se mantuvo constante, por lo que fue necesario completar el flujo con N₂ y alimentar mezclas H₂-N₂ cada vez menos ricas en H₂. Este experimento se realizó a 325°C

Los experimentos previos se realizaron utilizando hexadecano como disolvente, ya que éste representa adecuadamente muchas de las propiedades del diesel (viscosidad, densidad, presión de vapor). Sin embargo, la presencia de este compuesto no permite cuantificar plenamente todos los productos de reacción. Esto debido a que el producto de la desulfuración directa (3,3'DMDFL) presenta un tiempo de retención prácticamente igual al del hexadecano, además de que los productos de rompimiento de hexadecano dificultan la cuantificación de todos los productos sobre todo en los catalizadores ácidos. Por tanto, con el objeto de cuantificar todos los productos de reacción en este experimento se utilizó decano como disolvente ya que permite un mejor seguimiento de la evolución de todos los productos de reacción y no solo de los intermediarios como en el caso del hexadecano.

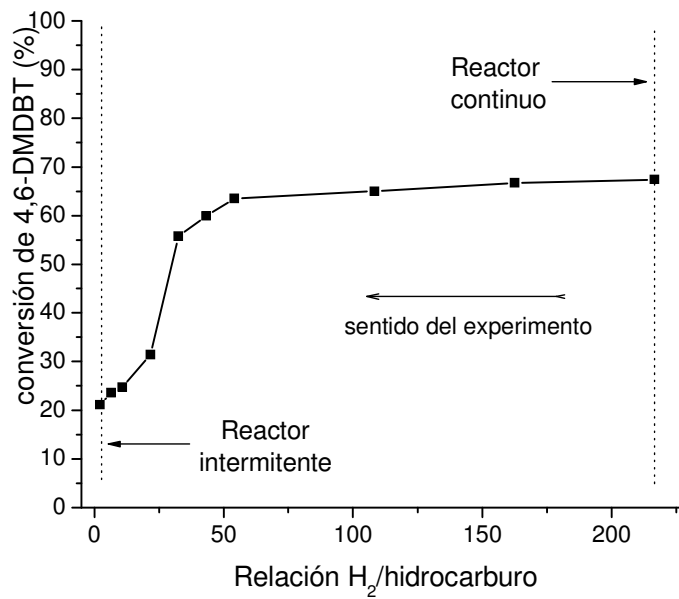


Figura 4.11 actividad en HDS de catalizadores ácidos CoMo/Al₂O₃-B(1.0) en función de la relación H₂/hidrocarburo

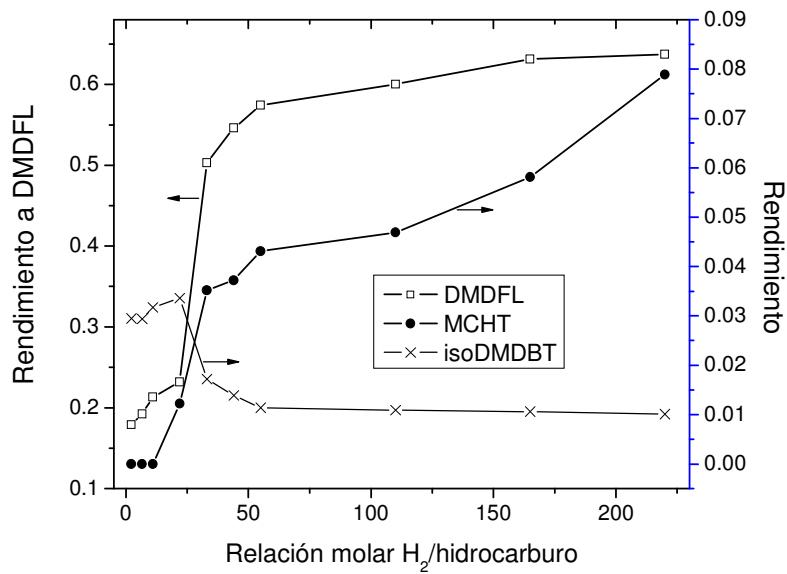


Figura 4.12 Productos de HDS de CoMo/Al₂O₃-B(1.0) en función de la relación H₂/hidrocarburo

En la figura 4.11 se muestra la conversión de 4,6-DMDBT en función de la relación H_2 -hidrocarburo. Como era de esperarse la actividad en HDS de 4,6-DMDBT disminuye con el descenso en la relación H_2 -hidrocarburo.

La distribución de productos en función de la relación H_2 /hidrocarburo se muestra en la figura 4.12. En esta figura los productos fueron agrupados en isómeros. Así el rendimiento a MCHT contabiliza a todos los isómeros del metilciclohexiltolueno, el rendimiento a DMDFL da cuenta de la suma de los isómeros del dimetildifenilo, pero 4,X-DMDBT representa la suma de los isómeros del 4,6-DMDBT exceptuando al 4,6-DMDBT que es el reactivo original. Claramente la generación de productos de las rutas de desulfuración directa (DMDFL) e hidrogenación (MCHT) disminuye con la disminución de la relación H_2 /hidrocarburo. Sin embargo, el comportamiento del producto de la ruta de isomerización (4,X-DMDBT) es diferente; ya que su concentración prácticamente no cambia con la relación molar en el intervalo de 325 a 54, pero por debajo de 54 su concentración comienza a incrementarse. Este incremento probablemente sea consecuencia de la disminución en la capacidad de HDS que se vuelve más drástica a valores menores de cerca de 60 en la relación H_2 -hidrocarburo, ya que si la isomerización de 4,6-DMDBT continua dándose a la misma velocidad, la disminución en la remoción de azufre de los compuestos azufrados favorece la acumulación de los isómeros del 4,6-DMDBT. Este hecho implica que la disminución de las funciones de hidrodesulfuración se da a mayores valores de la relación H_2 /HC en comparación con las rutas ácidas.

Con la subsecuente disminución en la proporción de hidrógeno la función ácida también empieza a disminuir. La disminución en la actividad de isomerización se da a un valor de H_2 /hidrocarburo de alrededor de 25. No obstante, aun con el valor más bajo en la relación H_2 /hidrocarburo existe evidencia de la formación de isómeros del 4,6-DMDBT. Por tanto, la razón de que en reactor intermitente no se detectaran de productos provenientes de rutas ácidas no se debe a la diferencia en la relación H_2 /hidrocarburo que se manejan en los dos reactores.

Los resultados de la actividad de HDS en función de la relación H₂-hidrocarburo indican que la isomerización debe ocurrir en los dos tipos de reactores; intermitente y continuo. Es posible simplemente que al ser los isómeros del 4,6-DMDBT intermediarios en la reacción sean difíciles de detectar en el caso del reactor intermitente. En reactor continuo el tiempo de contacto entre los compuestos alimentados y el catalizador es de alrededor de 1 minuto, esto aunado al flujo constante de hidrógeno hace posible la detección de isómeros de 4,6-DMDBT. Por el contrario en reactor intermitente el tiempo que tienen los compuestos para reaccionar es mucho mayor que en reactor continuo, es posible que los isómeros del 4,6-DMDBT no se detecten porque se desulfuran rápidamente. Para explorar esta posibilidad se repitieron algunos experimentos en reactor intermitente con la idea de obtener una distribución completa de los productos de reacción. Pero con un disolvente diferente al hexadecano, ya que éste no permite cuantificar todos los productos de HDS de 4,6-DMDBT. Los resultados de estas reacciones se presentan en el siguiente capítulo con la idea de utilizarlos en el estudio de la inhibición de la actividad en HDS debida a la presencia de carbazol.

Capítulo V

RESULTADOS DE

INHIBICIÓN DE HDS POR CARBAZOL

En este capítulo se presentan los resultados del estudio de la inhibición de la HDS de 4,6-DMDBT por carbazol. Para este fin, se utilizó el catalizador más activo en reactor intermitente NiMo/Al₂O₃-B(3.0), así como el catalizador NiMo/Al₂O₃ como referencia. Además para cuantificar completamente los productos de reacción se utilizó decano como disolvente. Para estas reacciones, además de los productos de HDS de 4,6-DMDBT también se esperan productos de la HDN de carbazol. Estos últimos se presentan en la tabla 5.1

Tabla 5.1 Compuestos involucrados en HDN de carbazol

Fórmula	Peso molecular	Nombre	Abreviatura
C ₁₂ H ₉ N	167	Carbazol	Carbazol
C ₁₂ H ₁₃ N	171	Tetrahidro-carbazol ,	THcarbazol
C ₁₂ H ₁₀	154	difenilo	DFL
C ₁₂ H ₁₆	160	ciclohexilbenceno	CHB

5.1 HDS DE 4,6-DMDBT SIN CARBAZOL

La figura 5.1 muestra la conversión de 4,6-DMDBT en función del tiempo. Estos experimentos se realizaron en reactor intermitente a 320 °C y 1100 psi. En concordancia con los resultados previos obtenidos con hexadecano como disolvente (sección 4.3.2), se observa que NiMo/Al₂O₃-B(3.0) es más activo que el catalizador que se usa como referencia NiMo/Al₂O₃.

Los compuestos que se obtuvieron en la HDS de 4,6-DMDBT incluyen los productos de hidrodesulfuración convencionales; 3,3'-DMDFL que proviene de la desulfuración directa, 3,3'-MCHT que se genera por hidrogenación de un anillo

aromático y posterior desulfuración y 3,3'-DMDCH que se puede generar de dos maneras; hidrogenación del primer y segundo anillo aromático y posterior desulfuración o mediante hidrogenación de 3,3'-MCHT. Pero también se encontraron isómeros de todos estos productos que se designan como sigue: 3,X'-DMDFL, 3,X'-MCHT y 3,X'-DMDCH. En donde X denota un grupo metilo en cualquier posición diferente a la 3. Lo que implica que debieron haber sufrido una isomerización en algún punto de la reacción. Es interesante resaltar que también con el catalizador que no contiene boro ($\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$) se detectó la presencia de isómeros de los productos.

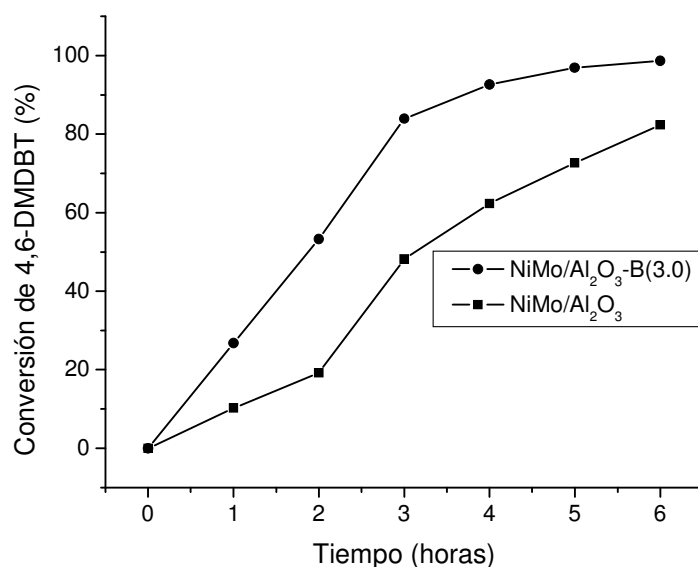


Figura 5.1 HDS de 4,6-DMBT en decano

La distribución de productos, obtenida con ambos catalizadores se muestra en las figuras 5.2 y 5.3. En estas graficas se presenta la evolución de la suma de los isómeros en función de la conversión. Así por ejemplo DMDFL denota la suma de todos los isómeros obtenidos del dimetildifenilo. Es decir, contabiliza la contribución de 3,3'-DMDFL, 3,4'-DMDFL y 3,5'-DMDFL.

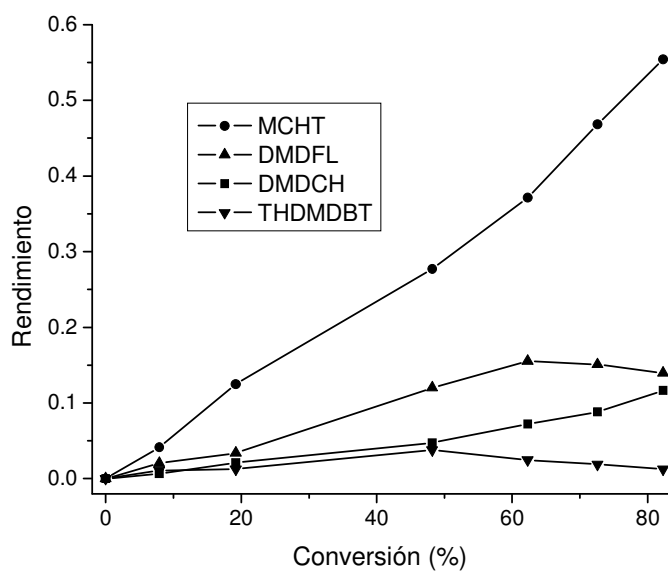


Figura 5.2 Distribución de productos en HDS de 4,6-DMDBT en ausencia de carbazol sobre NiMo/Al₂O₃

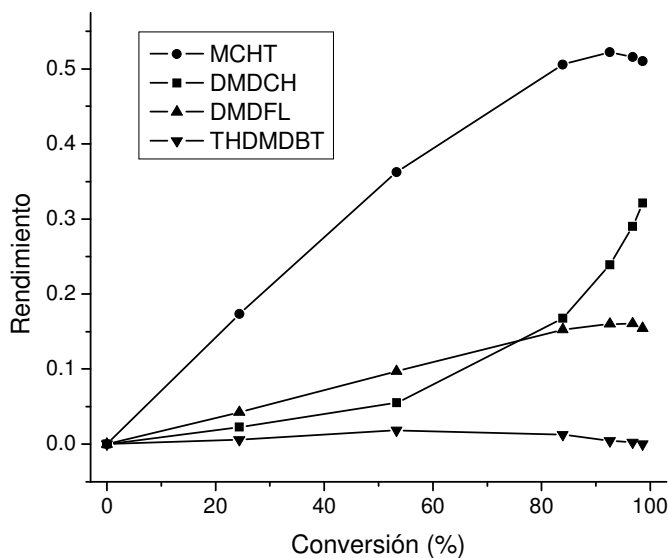


Figura 5.3 Distribución de productos en HDS de 4,6-DMDBT en ausencia de carbazol sobre NiMo/Al₂O₃-B(3.0)

El rendimiento hacia las tres funciones catalíticas hidrogenación, desulfuración directa e isomerización (HYD, DDS e ISOM) se grafica en las figuras

5.4 Y 5.5. En este caso el rendimiento hacia las rutas de reacción esta definido simplemente como el cociente entre la suma de los productos que reaccionan por una ruta determinada y la cantidad inicial de 4,6-DMDBT.

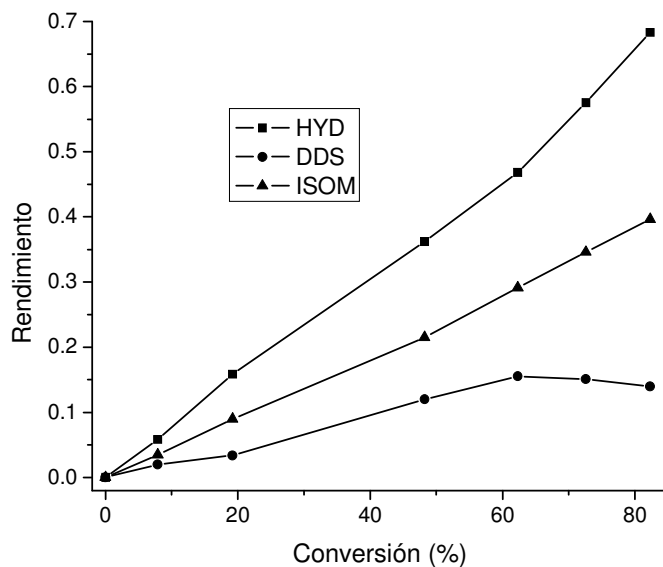


Figura 5.4 Rendimiento hacia rutas de desulfuración en HDS de 4,6-DMDBT en ausencia de carbazol sobre NiMo/Al₂O₃.

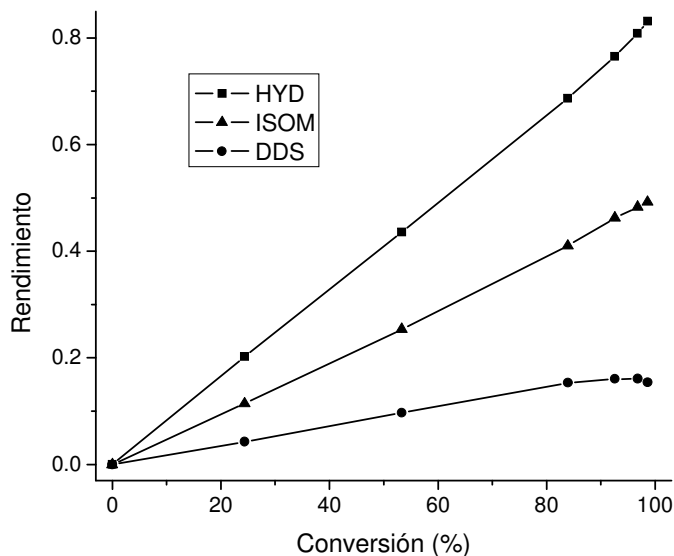


Figura 5.5 Rendimiento hacia rutas de desulfuración en HDS de 4,6-DMDBT en ausencia de carbazol sobre NiMo/Al₂O₃-B(3.0)

La contribución de las distintas rutas de reacción se calculó de la siguiente manera; para la ruta HYD se sumaron todos los productos de la HDS de 4,6-DMDBT que involucran una reacción de hidrogenación y el resultado se expresa como moles de productos hidrogenados por moles iniciales de 4,6-DMDBT. Para la ruta de HYD se consideran todos los isómeros del MCHT, todos los isómeros del DMDCH y también los intermediarios hidrogenados THDMDBT y HHDMDBT. En el caso de la isomerización se contabilizan todos los productos que en su formación implican una reacción de isomerización. Es decir, 3,X'-DMDFL, 3,X'-MCHT, 3,X'-DMDCH, en donde X' denota cualquier posición diferente a la 3'. En el caso de la DDS solo se contabilizan todos los isómeros del dimetildifenilo. Con esta forma de contabilizar la contribución hacia las diferentes rutas de reacción un mismo compuesto puede contribuir a más de una ruta. Por ejemplo, el 3,X'-DMDCH contribuye a la ruta de hidrogenación y también a la ruta de isomerización; el 3,X'-DMDFL contribuye tanto a la ruta de desulfuración directa como a la de isomerización.

El rendimiento hacia desulfuración directa debe tomarse con ciertas precauciones, ya que para calcularla se tomaron en cuenta las contribuciones de los isómeros del dimetildifenilo. Pero debido al largo tiempo de residencia en reactor intermitente, éstos isómeros resultan intermediarios, debido a esto el rendimiento hacia DDS en ciertos intervalos de conversión se mantiene constante o incluso puede llegar a disminuir en especial a conversiones altas.

El análisis de la distribución de productos en la HDS de 4,6-DMDBT en reactor intermitente indica que ambos catalizadores realizan la desulfuración del 4,6-DMDBT empleando las tres rutas de reacción; desulfuración, hidrogenación e isomerización. Con base en las graficas 5.2 a 5.5 se observa la proporción de productos en función de la conversión (rendimiento) es muy parecida en los dos catalizadores. Este resultado implica que los dos catalizadores tienen un balance similar entre las funciones HYD-DDS e ISOM. Aparentemente la mayor conversión de NiMo/Al₂O₃-B(3.0) comparada con NiMo/Al₂O₃ se debe a una mayor capacidad en las tres funciones catalíticas; HYD, DDS e ISOM. Este resultado podría obedecer a un mayor número de los tres tipos de sitios en el catalizador

modificado con boro, es posible también que la cantidad de sitios sea muy parecida en los dos catalizadores pero que en el catalizador modificado con boro los sitios sean más activos y finalmente también sería factible alguna combinación de estas dos posibilidades; por ejemplo que los sitios ácidos y de hidrogenación se encuentren en mayor número y que los sitios de desulfuración directa sean más activos.

5.2 INHIBICIÓN DE HDS DE 4,6-DMDBT EN PRESENCIA DE CARBAZOL

Como primer paso para estudiar la inhibición de HDS se compara la HDS de 4,6-DMDBT sin inhibición y con inhibición de carbazol en reactor intermitente. Hay que recordar que los compuestos nitrogenados como el carbazol son los inhibidores más fuertes de la HDS. La figura 5.6 muestra los resultados obtenidos en las reacciones de HDS sola y de HDS y HDN simultáneas.

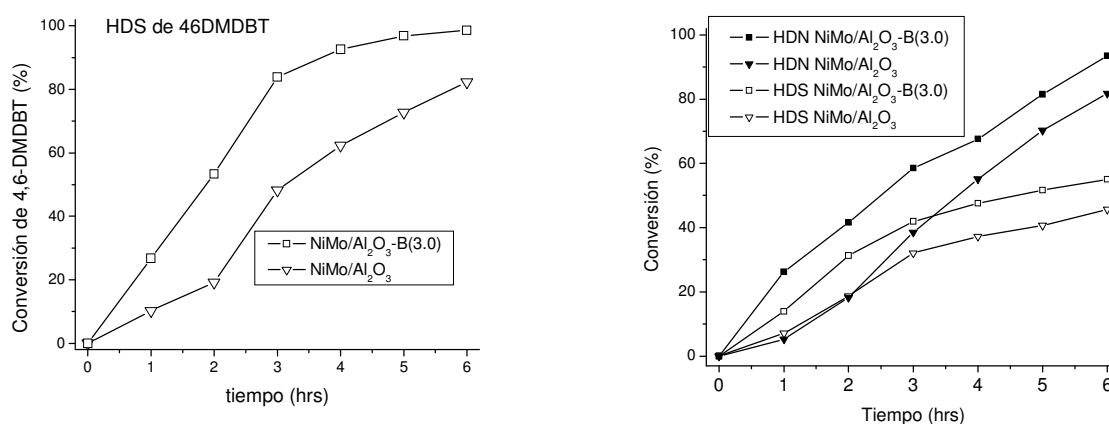


Figura 5.5 HDS de 4,6-DMDBT sin y con carbazol.

Los resultados de la actividad cuando se incorpora carbazol en la alimentación indican que la HDS disminuye considerablemente. La conversión que se alcanza con todos los catalizadores después de 6 horas de reacción baja prácticamente a la mitad del valor obtenido sin carbazol.

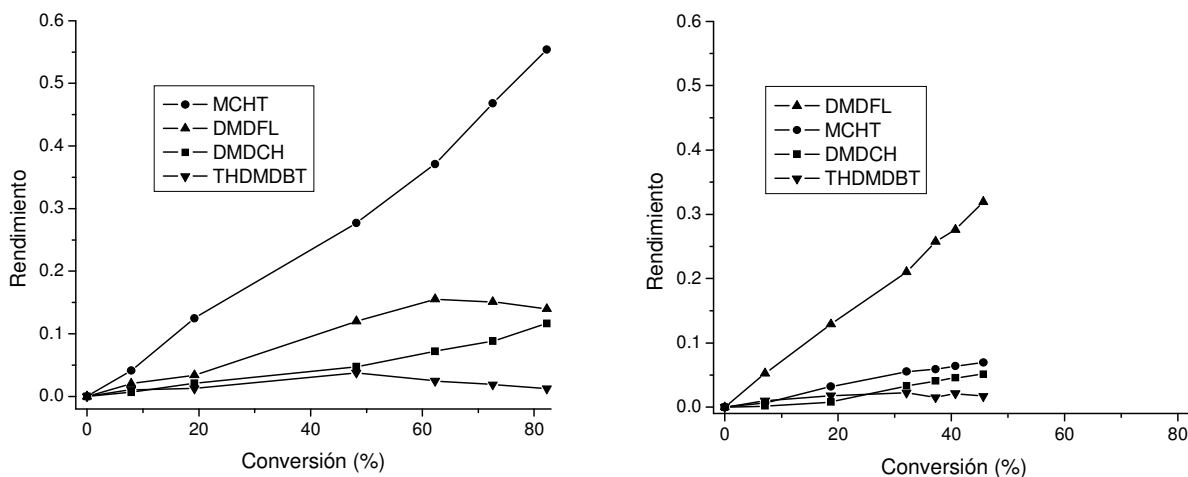


Figura 5.6. Distribución de productos de HDS de 4,6-DMDBT sin carbazol (izquierda) y con carbazol (derecha) en NiMo/Al₂O₃.

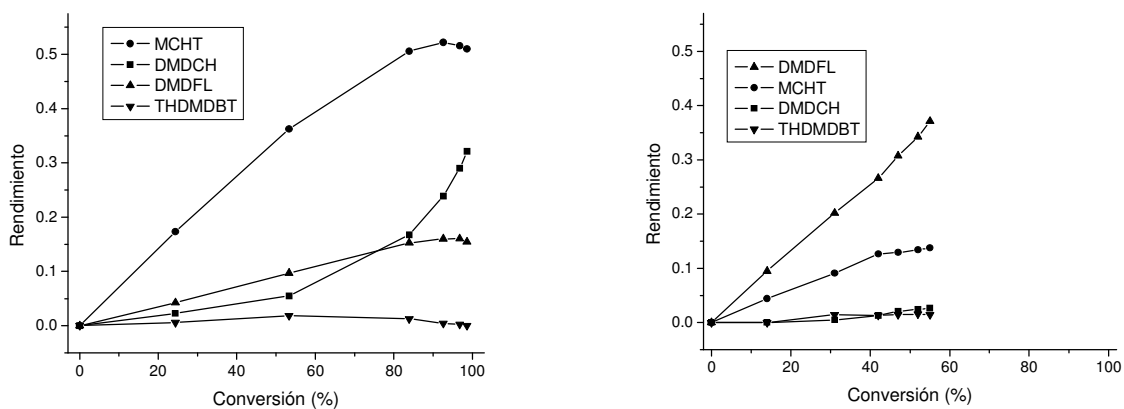


Figura 5.7. Distribución de productos de HDS de 4,6-DMDBT sin carbazol (izquierda) y con carbazol (derecha) en NiMo/Al₂O₃-B(3.0)

La distribución de productos de HDS en ausencia y en presencia de carbazol para los dos catalizadores se presenta en las figuras 5.6 y 5.7. Al comparar estas gráficas se observa que la presencia de carbazol disminuye considerablemente la función de hidrogenación, la selectividad hacia MCHT y DMDCH caen drásticamente. Esta disminución se debe seguramente a que el carbazol compite por sitios de hidrogenación. Considerando que la concentración inicial de 4,6-DMDBT ($2.36 \cdot 10^{-2}$ M) es mucho mayor que la correspondiente de

carbazol ($3.5 \cdot 10^{-4}$ M), es muy probable que exista una fuerte adsorción del carbazol en los sitios de hidrogenación.

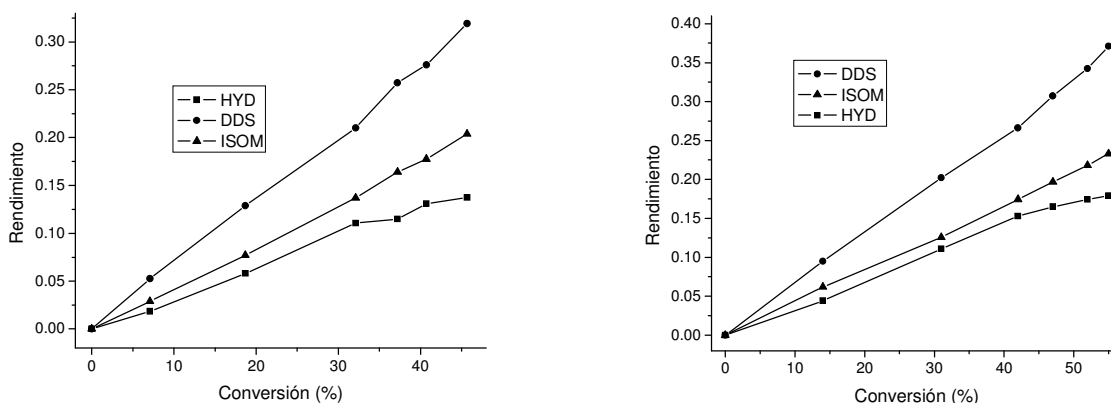


Figura 5.8. Rendimiento hacia rutas de desulfuración en HDS de 4,6-DMDBT en presencia de carbazol NiMo/Al₂O₃ (izquierda) NiMo/Al₂O₃-B(3.0) (derecha)

La figura 5.8 presenta el rendimiento hacia las rutas de HDS en presencia de carbazol para ambos catalizadores. El impacto del carbazol en la disminución de la función de hidrogenación es considerable (ver figuras 5.4, 5.5 y 5.8). No obstante, La drástica caída en HYD permite una mejor comparación de las otras dos funciones; desulfuración directa e isomerización. En la figura 5.8 se puede ver que a conversiones bajas (ausencia de HYD) Los rendimientos a DDS e ISOM crecen linealmente con la conversión y tienen valores más altos comparados con las correspondientes sin carbazol (ver figuras 5.4, 5.5). Esto sugiere que la presencia de carbazol no afecta a los sitios DDS o ISOM. La comparación entre los rendimientos hacia las rutas de reacción en los dos catalizadores de la figura 5.8 indica que ambos catalizadores disminuyen su actividad debido a la disminución de la generación de productos por la ruta HYD. También se observa que en presencia de carbazol el rendimiento hacia las rutas DDS e ISOM son muy parecidas en ambos catalizadores, por lo que la mayor actividad de NiMo/Al₂O₃-B(3.0) se puede deber a una mayor cantidad de sitios o a sitios más activos. Estos resultados concuerdan con los obtenidos en ausencia de carbazol.

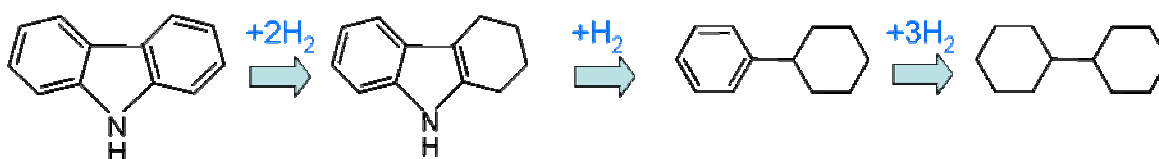


Figura 5.9. Esquema de HDN de carbazol.

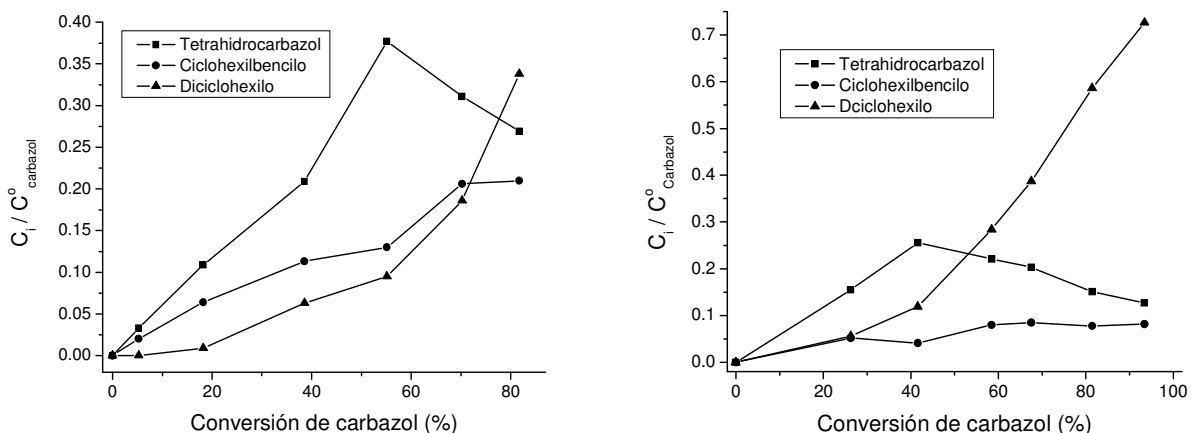


Figura 5.10. Distribución de productos en HDN de carbazol NiMo/Al₂O₃ (izquierda) NiMo/Al₂O₃-B(3.0) (derecha)

De acuerdo a las diferencias observadas en la capacidad de hidrogenación en los dos catalizadores, el catalizador modificado con boro debe presentar mayor capacidad de remover nitrógeno de carbazol, ya que esto se realiza mediante hidrogenación (Figura 5.9). Los resultados de HDS y HDN simultáneas de la figura 5.5 muestran que efectivamente el catalizador NiMo/Al₂O₃-B(3.0), con mayor poder hidrogenante, es más activo en la HDN de carbazol. Adicionalmente la figura 5.10 muestra los productos de HDN de carbazol. Hay que notar que sólo se observan productos generados por la ruta de hidrogenación. Es decir, el carbazol es desnitrógeno exclusivamente por la ruta de hidrogenación. Este hecho concuerda con lo reportado en la literatura referente a la hidrodensnitrógeno⁹⁷⁻⁹⁸. Al comparar la distribución de productos de HDN de carbazol obtenida con los catalizadores libre y con 3.0% de boro se corrobora la mayor capacidad de hidrogenación de NiMo/Al₂O₃-B(3.0), dado de que con este catalizador se genera

una mayor cantidad de dicitohexilo, indicando que la HYD consecutiva de carbazol tiene un mayor avance (ver figura 5.10).

Se dice que el proceso de HDS profunda estará regido por el efecto inhibitor de compuestos nitrogenados ⁹⁷⁻¹⁰³. Nuestros resultados indican que efectivamente la HDS de 4,6-DMDBT en presencia de carbazol se vuelve aún más complicada. De acuerdo a los estudios del efecto de compuestos nitrogenados en la HDS ¹⁰⁴⁻¹⁰⁸, los compuestos tipo carbazol son los menos reactivos en HDN.

El hecho de que el carbazol pueda desnitrogenarse sólo por la ruta de hidrogenación es un indicio de que el efecto inhibitor de este compuesto en la HDS puede vislumbrarse como una competencia por sitios de hidrogenación con los compuestos azufrados más refractarios. En consecuencia, al poseer el catalizador modificado con 3.0% de boro una mayor capacidad de hidrogenación, es más eficiente para la HDN de carbazol y por tanto más resistente a la inhibición, además de ser más activo en la HDS de compuestos refractarios tipo 4,6-DMDBT.

Capítulo VI

RESULTADOS DE LA

COMPARACIÓN DE ACTIVIDAD CON CATALIZADORES COMERCIALES

El catalizador NiMo/Al₂O₃-B(3.0) presentó mayor actividad en experimentos previos. Por esta razón se utiliza en la comparación con catalizadores comerciales. Para este fin se evaluó la actividad catalítica de NiMo/Al₂O₃-B(3.0) y la de dos catalizadores comerciales con formulaciones a base de NiMo modificados con fósforo, con la idea que el boro en NiMo/Al₂O₃-B(3.0) puede desempeñar un papel similar al del fósforo en los catalizadores comerciales.

Con el objeto de analizar como se afecta el desempeño de los catalizadores debido a la presencia de inhibidores presentes en las fracciones diesel se utilizaron cuatro alimentaciones diferentes. Éstas fueron; 4,6-DMDBT en decano (HDS profunda), 4,6-DMDBT + DBT en decano (HDS), 4,6-DMDBT + DBT + naftaleno en una mezcla decano-xileno (70/30) (HDS-HYD) y finalmente 4,6-DMDBT + DBT + carbazol en una mezcla decano-xileno (70/30) (HDS-HDN). Todas estas reacciones se efectuaron en reactor continuo, a una presión de 800 psi y temperaturas de 350 °C para HDS de 4,6-DMDBT (HDS profunda) y 300 °C para los demás casos. La cantidad de catalizador fue de 100mg colocados en un solo lecho en todas las reacciones.

6.1 COMPUESTOS INVOLUCRADOS EN LA HDS DE 4,6-DMDBT EN PRESENCIA DE DIBENZOTIOFENO, NAFTALENO Y CARBAZOL.

Para obtener información acerca de la inhibición de la HDS. En el presente proyecto también se estudian simultáneamente con la HDS de 4,6-DMDBT, las reacciones de HDS de dibenzotiofeno (DBT), hidrogenación de naftaleno e hidrodesnitrogenación (HDN) de carbazol. Los compuestos involucrados en HDS de 4,6-DMDBT ya se presentaron en la sección 4.1. Los compuestos que se generan debido a las reacciones de inhibición por compuestos aromáticos y nitrogenados se presentan en la tabla 6.1 y figura 6.1.

Tabla 6.1 Compuestos involucrados en HDS de DBT, HYD de naftaleno y HDN de carbazol

Número Figura 6.1	Fórmula	Peso molecular	Nombre	Abreviatura
11	$C_{12}H_8S$	184	dibenzotiofeno	DBT
12	$C_{12}H_{10}$	154	difenilo	DFL
13	$C_{12}H_{16}$	160	ciclohexilbenceno	CHB
14	$C_{12}H_9N$	167	Carbazol	Carbazol
15	$C_{12}H_{13}N$	171	Tetrahidro-carbazol ,	THcarbazol
16	$C_{10}H_8$	128	Naftaleno	Naftaleno
17	$C_{10}H_{12}$	132	tetralina	tetralina
18	$C_{10}H_{18}$	138	Decalina	Decalina

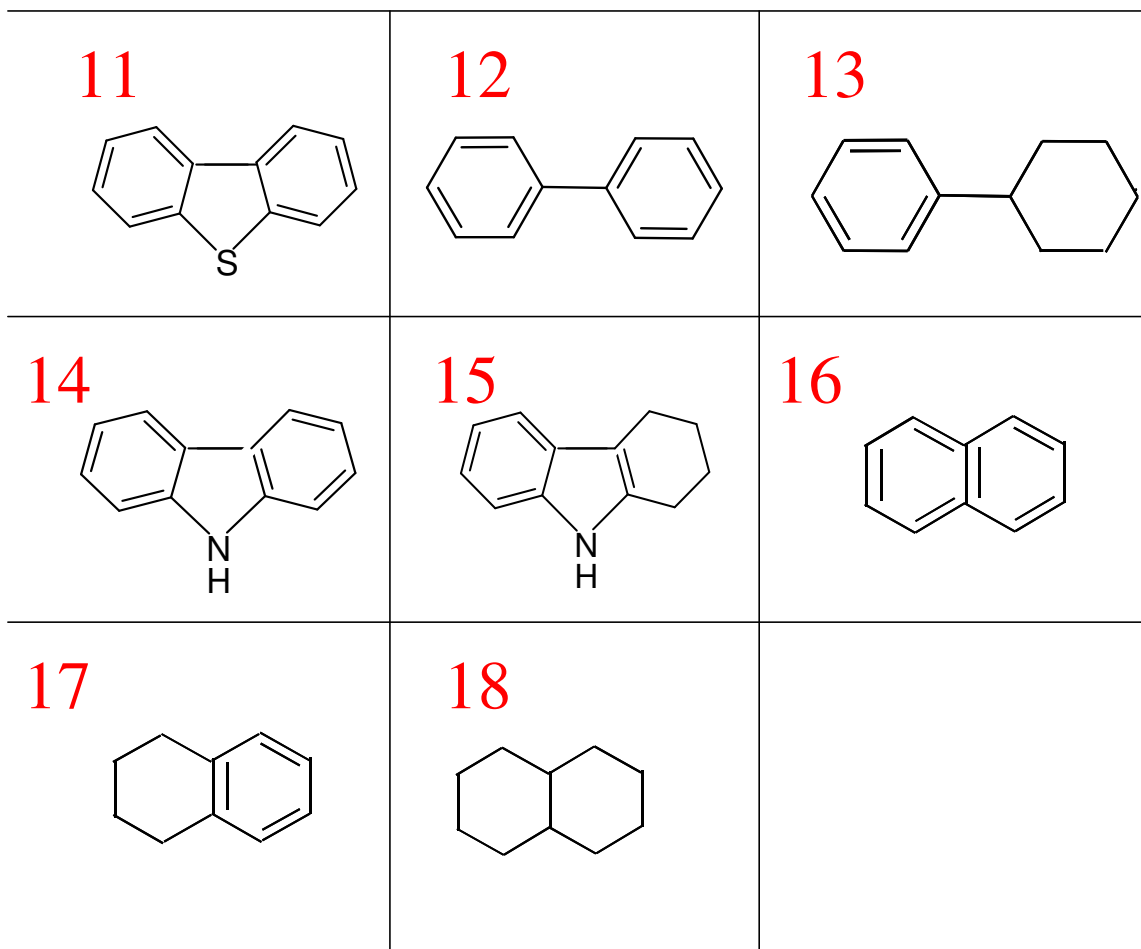


Figura 6.1 Estructuras de compuestos de la tabla 6.1.

La desulfuración directa de DBT da como producto difenilo, mientras que la hidrogenación del primer anillo aromático el producto es CHB y con la subsecuente hidrogenación del segundo anillo el producto es DCH. Los productos de la hidrodeshidrogenación de carbazol son exactamente iguales a los de la HDS de DBT, con la diferencia que en el caso del carbazol es posible detectar al intermediario hidrogenado Tetrahydro-carbazol. El naftaleno reacciona por la ruta de hidrogenación generando tetralina y posteriormente decalina.

6.2 CARACTERISTICAS DE LOS CATALIZADORES INDUSTRIALES

El primer catalizador comercial es el HDM-2 que industrialmente se utiliza en un tercer lecho de HDS y tiene una relación atómica $R=Ni/(Ni+Mo)$ de 0.37. El segundo catalizador comercial es el R2S con una R de 0.33, se utiliza en hidrodeshidrogenación profunda. La tabla 7.2 muestra los resultados del análisis elemental obtenido por EDX de los catalizadores comerciales en estado oxidado.

Tabla 6.2. Resultados del análisis de los catalizadores comerciales por EDX.

Elemento	HDM-2 % en peso	HDM-2 % atómico	R2S % en peso	R2S % atómico
C	17.14	29.38	10.65	18.58
O	34.25	44.07	35.01	45.87
Al	26.42	20.14	39.95	31.04
Si	0.06	0.04	0.05	0.03
P	0.06	0.04	2.07	1.40
Ca	0.08	0.04		
Ti	4.23	1.82		
Ni	4.67	1.65	2.83	1.01
Mo	13.10	2.82	9.45	2.07
NiO	5.9		3.6	
MoO ₃	19.6		14.2	

6.3 HIDRODESULFURACIÓN DE 4,6-DMDBT (HDS PROFUNDA)

Primero se exploró la actividad de los catalizadores en HDS profunda, utilizando una alimentación de 4,6-DMDBT conteniendo 500ppm de azufre. Esta reacción se efectuó a 350°C. La conversión de 4,6-DMDBT, así como la respectiva constante de rapidez de reacción de pseudo-primer orden se presenta en la tabla 6.3. Dichas constantes se calcularon considerando un reactor integral; $dF/dW = -R$, con $R = k_{ps1} * C_{reactivo}$. Los detalles del cálculo de estas constantes se muestran en el apéndice E. Con el fin de descartar el efecto de las resistencias a la difusión intra-partícula en los valores de k_{ps1} , en el apéndice F se incluye la estimación del número de Thiele.

El catalizador NiMo/Al₂O₃-B(3.0) desarrollado en el presente proyecto presenta mayor actividad que los catalizadores comerciales (Tabla 6.3). Este hecho se ve reflejado en los valores de la constante de rapidez de pseudo-primer orden de la misma tabla. Se presenta también el parámetro γ -4,6-DMDBT que se define como el cociente entre los productos de HYD y los de desulfuración directa provenientes del 4,6-DMDBT. Adicionalmente se muestra el rendimiento hacia las diferentes rutas de reacción. No obstante estos valores no pueden compararse de manera directa ya que los datos no corresponden al mismo valor de conversión. Sin embargo. Estos datos sirven para afirmar que en condiciones de reactor continuo la ruta predominante de desulfuración es la DDS contrariamente a lo que ocurre en reactor intermitente donde predomina la HYD (sección 4.4).

Tabla 6.3 HDS profunda de 4,6-DMDBT

	HDM-2	R2S	NiMo/Al ₂ O ₃ -B(3.0)
X de 4,6-DMDBT	60	72	82
K_{ps1} 4,6-DMDBT (cm ³ /gcat*min)	1.83	2.59	3.45
γ -4,6-DMDBT	0.313	0.306	0.059
HYD	0.149	0.167	0.045
DDS	0.477	0.546	0.770
ISOM	0.234	0.264	0.360

La figura 6.2 muestra la distribución de productos de HDS de 4,6-DMDBT, En esta grafica se hace la distinción entre los productos que involucran una reacción de isomerización y aquellos que no. Así por ejemplo, 3,3-DMDFL cuantifica al producto de desulfuración directa y 3,X-DMDFL representa la suma del resto de los isómeros del dimetildifenilo (compuestos que reaccionaron mediante isomerización-desulfuración directa). Del mismo modo se pueden interpretar 3,3-MCHT y 3,X-MCHT. A las condiciones de reacción, 350°C y 800 psi, el isómero del 4,6-DMDBT se detectó con los tres catalizadores. Los resultados de este experimento indican que en estas condiciones la ruta principal de remoción de azufre es la DDS.

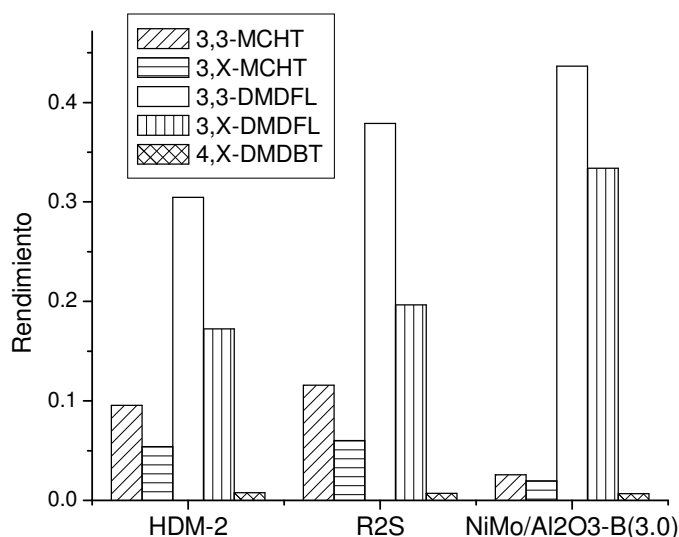


Figura 6.2. Distribución de productos de HDS de 4,6-DMDBT

6.4 HIDRODESULFURACIÓN DE 4,6-DMDBT + DBT (HDS)

En esta serie de experimentos se incorpora DBT en la alimentación con la idea de analizar lo que ocurre cuando se incorpora un compuesto que compite por los sitios de HDS con el 4,6-DMDBT. Cabe aclarar que esta reacción se efectuó a 300°C y no a 350°C como en el caso anterior. Esto con el fin de que el proceso opere en condiciones donde la HYD sea importante y comparar los resultados con

los obtenidos en presencia de naftaleno y carbazol que son moléculas que compiten por sitios HYD.

En la tabla 6.4 se observa que cuando se agrega DBT a la alimentación con NiMo/Al₂O₃-B(3.0) se obtiene una conversión de 4,6-DMDBT de 33% mientras que con los catalizadores comerciales es 18% con R2S y 16% con HDM-2. La conversión de DBT, es casi la misma en los catalizadores NiMo/Al₂O₃-B(3.0) y R2S, y ligeramente menor en HDM-2. La misma conversión de 4,6-DMDBT obtenida con los catalizadores comerciales permite la comparación del rendimiento hacia las rutas de reacción. Es posible afirmar que HDM-2 posee menor capacidad de HYD pero mayor de ISOM comparada con R2S. Con los datos de DBT se puede decir que R2S tiene una capacidad de hidrogenación ligeramente mayor que NiMo/Al₂O₃-B(3.0).

Tabla 6.4 HDS de 4,6-DMDBT y DBT

	HDM-2	R2S	NiMo/Al ₂ O ₃ -B(3.0)
X de 4,6-DMDBT	18	16	33
K _{ps1} 4,6-DMDBT (cm ³ /gcat*min)	0.402	0.356	0.789
γ-4,6-DMDBT	0.908	0.999	0.304
HYD (4,6-DMDBT)	0.087	0.082	0.074
DDS (4,6-DMDBT)	0.095	0.082	0.244
ISOM (4,6-DMDBT)	0.074	0.069	0.138
X de DBT	55	64	63
K _{ps1} DBT (cm ³ /gcat*min)	1.620	2.073	2.018
γ-DBT	0.136	0.123	0.117

En la figura 6.3 se muestra la distribución de productos de HDS de DBT y 4,6-DMDBT. No existen diferencias significativas en las distribuciones de productos de DBT, salvo por la menor cantidad de productos obtenidos con HDM-2 debida a su menor conversión. Mientras que la distribución de productos de 4,6-

DMDBT sugiere que NiMo/Al₂O₃-B(3.0) es más efectivo en la DDS que los catalizadores comerciales, ya que la mayor conversión coincide con una mayor generación de productos de desulfuración directa.

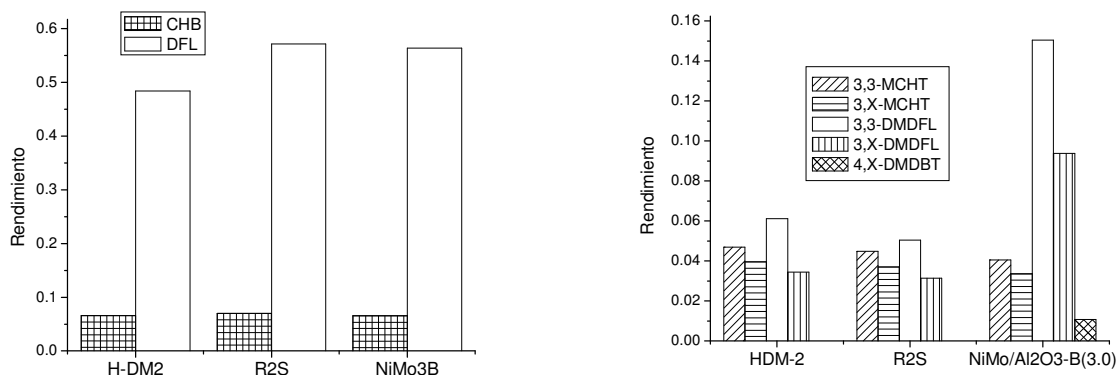


Figura 6.3 Distribución de productos en HDS de 4,6-DMDBT y DBT

6.5 HIDRODESULFURACIÓN DE 4,6-DMDBT + DBT EN PRESENCIA DE NAFTALENO (HDS-HYD)

En esta serie de experimentos se incluyó naftaleno en la alimentación, para analizar como afecta la presencia de aromáticos no azufrados al desempeño de los catalizadores. Para esta reacción el disolvente fue una mezcla decano-xileno (70/30 en volumen). Las conversiones obtenidas y las respectivas constantes de rapidez de reacción de pseudo-primer orden se muestran en la tabla 6.5. La actividad en HYD de naftaleno es muy parecida en los tres catalizadores, aunque ligeramente mayor en el catalizador R2S. En este caso el naftaleno se convirtió a tetralina y no hubo evidencia de decalina.

Con todos los catalizadores la conversión de DBT es menor a la que se obtuvo en ausencia de naftaleno y el catalizador que se ve más afectado es NiMo/Al₂O₃-B(3.0), ya que su conversión en HDS de DBT disminuye en casi 15%. Respecto a la HDS de 4,6-DMDBT, se observa que en los catalizadores comerciales la conversión no disminuye, es más para el catalizador R2S ésta presenta un leve aumento. Sin embargo, para NiMo/Al₂O₃-B(3.0) disminuye ligeramente.

Tabla 6.5 HDS de 4,6-DMDBT y DBT en presencia de Naftaleno.

	HDM-2	R2S	NiMo/Al ₂ O ₃ -B(3.0)
X de 4,6-DMDBT	18	19	29
K _{ps1} 4,6-DMDBT (cm ³ /gcat*min)	0.407	0.412	0.679
γ-4,6-DMDBT	0.702	0.522	0.209
HYD (4,6-DMDBT)	0.076	0.078	0.051
DDS (4,6-DMDBT)	0.108	0.150	0.243
ISOM (4,6-DMDBT)	0.083	0.097	0.152
X de DBT	49	59	54
K _{ps1} DBT (cm ³ /gcat*min)	1.370	1.824	1.563
γ-DBT	0.121	0.078	0.089
X de Naftaleno	22	26	24
K _{ps1} Naftaleno (cm ³ /gcat*min)	0.050	0.059	0.054

La distribución de productos de HDS de DBT y 4,6-DMDBT en presencia de naftaleno se muestra en la figura 6.4. La HYD de naftaleno generó únicamente tetralina como producto (no se muestra). No se observan cambios significativos en las cantidades relativas de CHB y DFL cuando se incorpora naftaleno en la alimentación, salvo porque sus cantidades van acorde a la conversión de DBT respectiva. En contraste, en la distribución de productos de HDS de 4,6-DMDBT se observa que la cantidad relativa de productos obtenidos por hidrogenación disminuye respecto a la que no contiene naftaleno (comparar tablas y figuras 7.3 y 7.4). La remoción de azufre por la ruta HYD es afectada por la presencia de naftaleno porque el naftaleno compite por los sitios HYD, lo que no ocurre con las rutas de desulfuración directa e isomerización. De hecho, aparentemente la inhibición de la ruta de HYD debida al naftaleno produce un aumento en el rendimiento hacia las rutas DDS e ISOM.

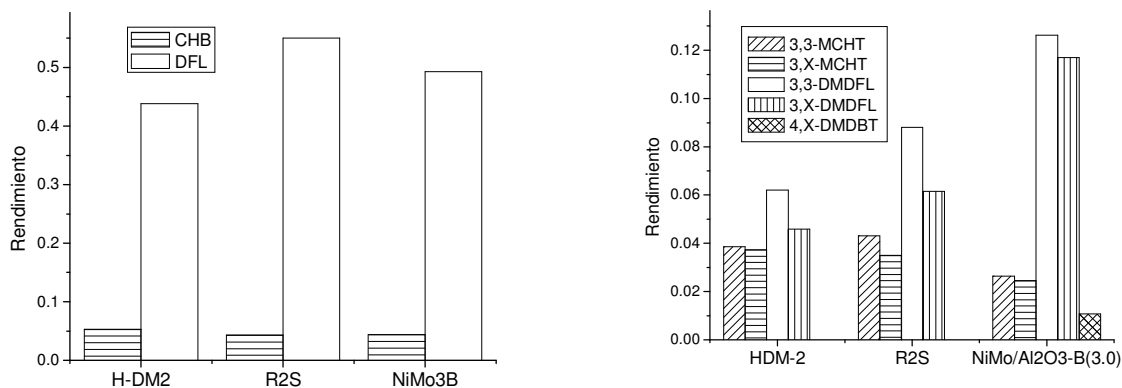


Figura 6.4. Productos de HDS de 4,6-DMDBT y DBT en presencia de naftaleno.

6.6 HIDRODESULFURACIÓN DE 4,6-DMDBT + DBT EN PRESENCIA DE CARBAZOL (HDS-HDN)

Tabla 6.6 HDS de 4,6-DMDBT y DBT en presencia de carbazol.

	HDM-2	R2S	NiMo/Al ₂ O ₃ -B(3.0)
X de 4,6-DMDBT	13	16	22
K _{ps1} 4,6-DMDBT (cm ³ /gcat*min)	0.274	0.337	0.489
γ-4,6-DMDBT	0.463	0.402	0.216
HYD (4,6-DMDBT)	0.041	0.045	0.037
DDS (4,6-DMDBT)	0.088	0.111	0.173
ISOM (4,6-DMDBT)	0.059	0.067	0.109
X de DBT	39	52	52
K _{ps1} DBT (cm ³ /gcat*min)	1.016	1.494	0.953
γ-DBT	0.112	0.092	0.102
X de Carbazol	34	38	53
K _{ps1} Carbazol (cm ³ /gcat*min)	0.837	0.953	1.514
Select-TH-carbazol	0.084	0.094	0.069
Select-CHB*	0.258	0.285	0.462

Para estudiar la inhibición de la HDS debida a compuestos nitrogenados se incluyó carbazol en la alimentación. La tabla 6.6 muestra las conversiones de los diferentes reactivos, las correspondientes constantes de rapidez de reacción, así como los valores de γ -DBT y γ -4,6-DMDBT y los rendimientos hacia las diferentes rutas para la HDS de 4,6-DMDBT.

Con los tres catalizadores la presencia de carbazol disminuye la actividad en HDS de DBT en mayor grado que el naftaleno, a pesar de la gran diferencia en las cantidades utilizadas en la alimentación. La concentración inicial de carbazol fue 0.0042 mol/L y la de naftaleno 0.1164 mol/L. Esto se puede deber a que el carbazol se adsorbe más fuertemente que el naftaleno y/o a la mayor reactividad del naftaleno frente al carbazol.

Respecto a la actividad en HDS de 4,6-DMDBT, NiMo/Al₂O₃-B(3.0) es el catalizador más afectado, ya que la conversión de 4,6-DMDBT en la HDS en presencia de DBT y carbazol es 2/3 de la obtenida con la alimentación sin carbazol (sólo 4,6-DMDBT y DBT). A pesar de esta mayor caída en actividad, NiMo/Al₂O₃-B(3.0) aún presenta mayor conversión de 4,6-DMDBT que los catalizadores comerciales. Hay que señalar que el catalizador R2S presenta una alta resistencia a la inhibición de naftaleno y carbazol, ya que su actividad en HDS de 4,6-DMDBT no decae por la presencia de estos compuestos.

La figura 6.5 muestra la distribución de productos de HDS de DBT y 4,6-DMDBT en presencia de carbazol. La conversión de DBT es la misma para R2S y NiMo/Al₂O₃-B (3.0), y contrario a lo ocurrido en ausencia de carbazol en este caso el catalizador con boro tiene mayor rendimiento hacia la ruta HYD (γ -DBT) que el catalizador comercial. Este resultado puede indicar que la disminución en la función hidrogenante por la presencia de carbazol es mayor en R2S que en NiMo/Al₂O₃-B (3.0).

La distribución de productos de 4,6-DMDBT muestra que la cantidad de productos hidrogenados disminuye y se incrementa la contribución de la ruta de desulfuración directa. Esto confirma la fuerte inhibición de la ruta HYD debida a la presencia de carbazol. Cabe destacar que en las distribuciones de productos de HDS de 4,6-DMDBT con alimentaciones HDS, HDS-HYD y HDS-HDN solo en el

catalizador modificado con boro es posible detectar directamente a los isómeros del 4,6-DMDBT, lo que podría ser un indicio de mayor acidez en este catalizador.

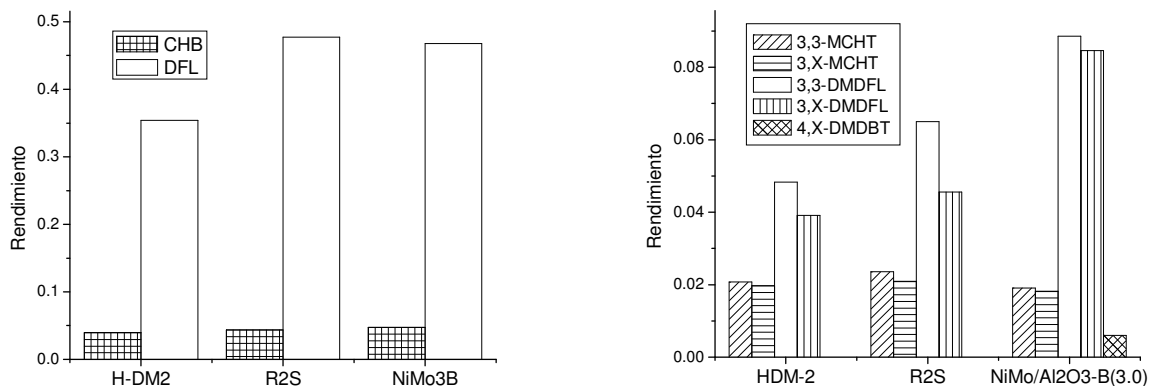


Figura 6.5 HDS de 4,6-DMDBT y DBT en presencia de carbazol

La conversión de carbazol obtenida con NiMo/Al₂O₃-B(3.0) es mayor que la obtenida con los catalizadores comerciales. Previamente se observó que la remoción de nitrógeno en este compuesto sólo se da por la ruta de HYD (sección 5.2). Por lo que los productos de HDN de carbazol incluyen al intermediario hidrogenado tetrahydro-carbazol y al ciclohexilbencilo (CHB). Este último compuesto se genera también por la desulfuración de DBT por la ruta HYD. Con el objeto de distinguir el CHB del que se produce por HDS de DBT, el CHB que proviene de la HDN de carbazol se contabiliza como CHB* en la tabla 7.5. El intermediario en la HDN de carbazol merece especial atención, ya que este compuesto aún posee un heteroátomo de nitrógeno y podría inhibir la HDS igual o incluso más fuertemente que el propio carbazol. Esto implica que para convertir al carbazol se requieren dos pasos de hidrogenación y un paso de desnitrógenación. Con los resultados de HDS y HDS-HYD se encontró que en esas condiciones el catalizador R2S tiene mayor capacidad hidrogenante que NiMo/Al₂O₃-B(3.0). Sin embargo, en presencia de carbazol aparentemente la función HYD decae en mayor medida en R2S que en NiMo/Al₂O₃-B(3.0), como consecuencia el catalizador modificado con boro presenta una mayor conversión de carbazol que

R2S. Es probable que en este resultado la acidez presumiblemente mayor en el catalizador modificado con boro juegue un papel importante.

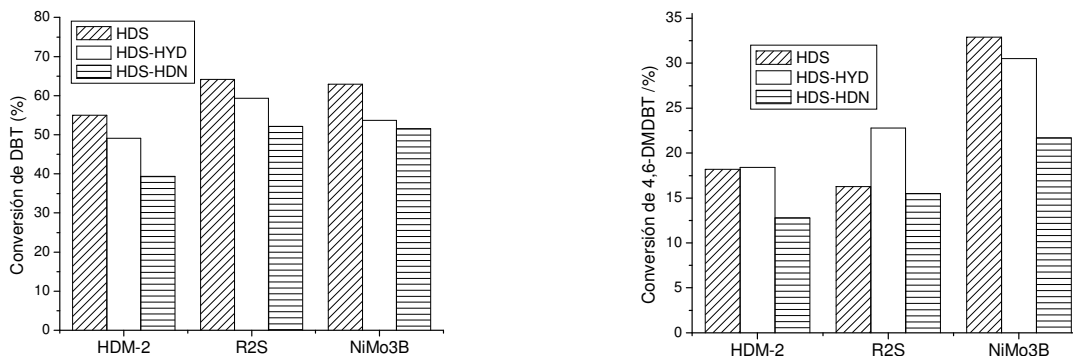


Figura 6.6 Conversiones de DBT (izquierda) y 4,6-DMDBT (derecha) en HDS, HDS-HYD y HDS-HDN.

La figura 6.6 muestra como varía la conversión de DBT y 4,6-DMDBT en función de los reactivos alimentados; recordando que HDS se refiere a 4,6-DMDBT + DBT, HDS-HYD indica 4,6-DMDBT + DBT + naftaleno y finalmente HDS-HDN designa a 4,6-DMDBT + DBT + carbazol. Se puede observar que la actividad en HDS de DBT es prácticamente la misma en R2S y NiMo/Al₂O₃-B(3.0), salvo en HDS-HYD donde la conversión de R2S es mayor. El catalizador HDM-2 es el menos activo en la HDS de DBT con todas las alimentaciones.

La conversión de 4,6-DMDBT es mayor con el catalizador desarrollado en este proyecto con todas las alimentaciones, a pesar de que la caída en actividad en presencia de naftaleno y carbazol también es mayor en este caso. Para los catalizadores HDM-2 y NiMo/Al₂O₃-B(3.0) se observa el siguiente orden en la conversión de 4,6-DMDBT; HDS ≥ HDS-HYD > HDS-HDN. Sin embargo para R2S el orden es; HDS-HYD > HDS ≈ HDS-HDN. Lo que implica que este catalizador posee una muy alta resistencia a la inhibición debida a la presencia aromáticos y nitrogenados, a pesar de que su actividad es menor a la de NiMo/Al₂O₃-B(3.0).

La actividad en HDS de 4,6-DMDBT de NiMo/Al₂O₃ modificado con 3 % de boro es mayor que la correspondiente en catalizadores comerciales cuya

formulación también es a base de NiMo que además contienen fósforo como aditivo, es posible que el boro en los catalizadores desarrollados en el presente proyecto tengan un papel similar el del fósforo en los catalizadores comerciales. NiMo/Al₂O₃-B(3.0) también es más activo en la HDN de carbazol y su actividad en HYD de naftaleno y HDS de DBT es muy semejante a la del catalizador comercial. Esto lo hace un excelente prototipo como catalizador de HDS profunda en la que se tiene que remover azufre de compuestos altamente refractarios y donde los efectos inhibidores de compuestos aromáticos y nitrogenados se vuelven predominantes. No obstante, considerando que con los catalizadores comerciales la actividad es sólo ligeramente afectada por la presencia de naftaleno y carbazol, se podría aun mejorar la resistencia a la inhibición de los catalizadores desarrollados en el presente proyecto.

Capítulo VII

RESULTADOS DE

HIDRODESULFURACIÓN EN DOBLE LECHO CATALITICO

En este capítulo se presentan primeramente los resultados de actividad en la HDS simultánea de DBT y 4,6-DMDBT. Esto con la finalidad de comparar la actividad en HDS de CoMo/Al₂O₃-B(1.0) y NiMo/Al₂O₃-B(3.0) con la de los correspondientes catalizadores sin boro. Se obtienen la distribución de productos y los valores de la constante de rapidez de reacción de pseudo-primer orden (kps1). Con los valores de kps1 se hace una proyección del desempeño de las combinaciones de los catalizadores CoMo/Al₂O₃-B(1.0) y NiMo/Al₂O₃-B(3.0) en doble lecho y se compara con la obtenida experimentalmente. Finalmente se presentan los resultados de un experimento que demuestra que mediante la combinación de los catalizadores CoMo/Al₂O₃-B(1.0) y NiMo/Al₂O₃-B(3.0) en doble lecho es posible lograr la remoción de azufre hasta niveles ultrabajos de 30 ppm.

7.1 UN SOLO LECHO CATALÍTICO

Se compara la actividad de los catalizadores CoMo con 1.0% y libre de boro en la HDS de una mezcla de DBT (0.1%S) con 4,6-DMDBT (500 ppmS) disueltos en decano. Los experimentos se realizaron a dos temperaturas (300 y 330°C) y se utilizaron 100mg de catalizador empacados en un solo lecho catalítico. En las mismas condiciones se comparan los catalizadores NiMo sin y con 3.0% de boro.

7.1.1 COMPARACIÓN DE ACTIVIDAD CoMo/Al₂O₃ vs CoMo/Al₂O₃-B(1.0)

La tabla 7.1 muestra las conversiones de 4,6-DMDBT y DBT obtenidas a 300°C y 330°C con los catalizadores sin y con 1.0% de boro. Se presentan también los valores de γ -DBT y γ -4,6-DMDBT que se define como el cociente entre los productos de HYD y los de desulfuración directa provenientes del DBT y 4,6-

DMDBT respectivamente. Adicionalmente se muestra el rendimiento hacia las diferentes rutas de reacción y los valores de k_{ps1} para la HDS de DBT y 4,6-DMDBT.

Los catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}(1.0)$ presentan la misma actividad en HDS de DBT a las dos temperaturas estudiadas. Los valores del cociente entre las concentraciones de CHB y DFL (γ -DBT) son ligeramente más altos en el catalizador modificado con boro indicando mayor selectividad hacia hidrogenación. La actividad en HDS de 4,6-DMDBT es mayor en el catalizador con boro a ambas temperaturas. En este caso, los valores de γ y los rendimientos no son directamente comparables dado que las conversiones son diferentes en los catalizadores.

Tabla 7.1 Actividad en un solo lecho con catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}(x)$.

	$\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ T=300 °C	$\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}(1.0)$ T=300 °C	$\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ T=330 °C	$\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}(1.0)$ T=330 °C
X de 4,6-DMDBT	18	25	52	58
K_{ps1} 4,6-DMDBT ($\text{cm}^3/\text{gcat} \cdot \text{min}$)	0.40	0.58	1.47	1.73
γ -4,6-DMDBT	0.582	0.362	0.398	0.246
HYD (4,6-DMDBT)	0.067	0.065	0.149	0.115
DDS (4,6-DMDBT)	0.115	0.180	0.364	0.466
ISOM (4,6-DMDBT)	0.084	0.113	0.188	0.228
X de DBT	67	68	80	81
K_{ps1} DBT ($\text{cm}^3/\text{gcat} \cdot \text{min}$)	2.25	2.31	3.27	3.37
γ -DBT	0.048	0.065	0.075	0.087

En las figuras 7.1 y 7.2 se muestran los productos de HDS de DBT y 4,6-DMDBT a 300 °C y 330 °C respectivamente. Para DBT se muestran ciclohexilbencilo (CHB) que proviene de la ruta de HYD y difenilo (DFL) que se genera por desulfuración directa (DDS). Mientras que los productos de la HDS de 4,6-DMDBT se muestran en forma similar al capítulo 6, en donde se distinguen los productos que involucran un paso de isomerización de los no isomerizados.

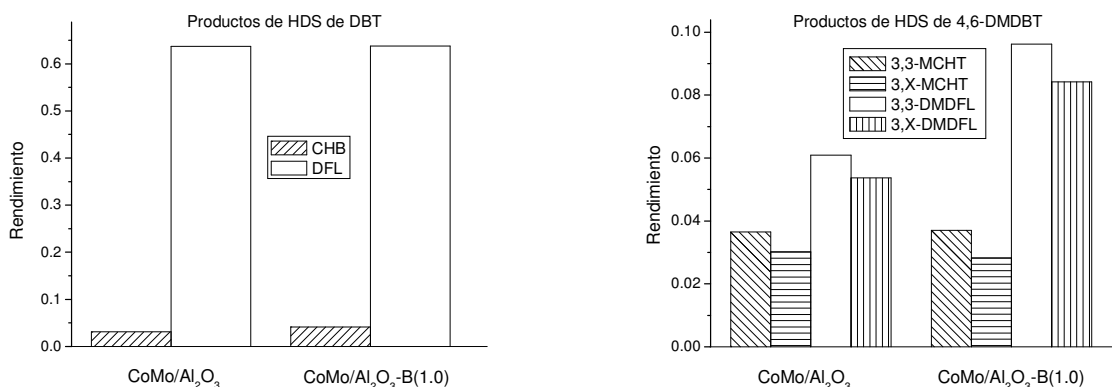


Figura 7.1 Distribución de productos a 300 °C

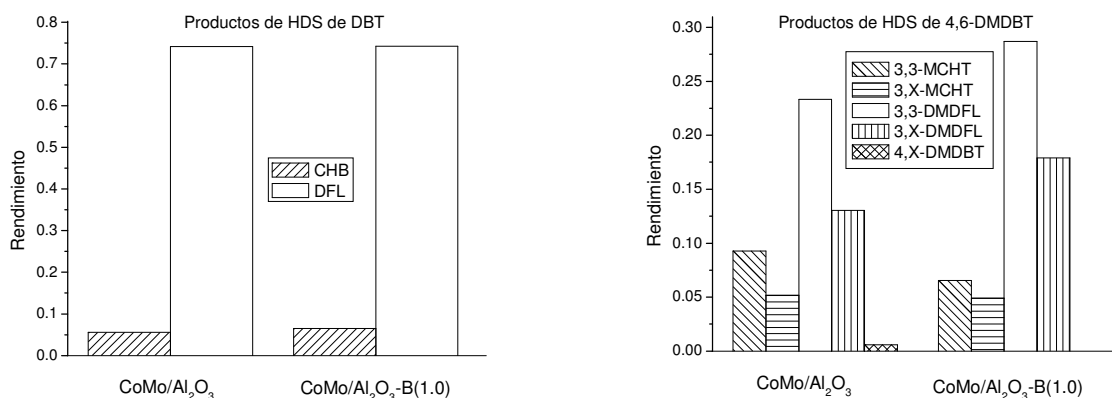


Figura 7.2 Distribución de productos a 330 °C

Los resultados de la comparación de CoMo/Al₂O₃ y CoMo/Al₂O₃-B(1.0) en la HDS simultánea de DBT y 4,6-DMDBT muestran la misma actividad en HDS de DBT, pero la HDS de 4,6-DMDBT es mayor en el catalizador modificado con boro. Como se mencionó en la introducción el DBT es relativamente más reactivo que el

4,6-DMDBT en la ruta de desulfuración directa (DDS), pero en hidrogenación (HYD) ambos compuestos tienen casi la misma reactividad. Además, la ruta de isomerización (ISOM) no tiene influencia en la HDS de DBT. Lo anterior implica que el DBT reacciona preferentemente por la ruta DDS, mientras que en el 4,6-DMDBT las tres rutas son importantes. Es posible entonces que ambos catalizadores tengan una capacidad de DDS similar y por tanto la misma actividad en HDS de DBT. Pero el catalizador modificado con boro tiene mayor capacidad de isomerización (sección 4.3.2) y por tanto es más activo en la HDS de 4,6-DMDBT.

7.1.2 COMPARACIÓN DE ACTIVIDAD NiMo/Al₂O₃ vs NiMo/Al₂O₃-B(3.0)

La tabla 7.2 muestra los resultados de la HDS simultánea de DBT y 4,6-DMDBT a 300°C y 330°C con los catalizadores NiMo sin y con 3.0% de boro. La conversión de DBT es prácticamente la misma a las dos temperaturas, pero el valor de γ -DBT (CHB/DFL) es mayor en el catalizador con boro, lo que implica mayor selectividad hacia la ruta de hidrogenación. La conversión de 4,6-DMDBT es considerablemente mayor en NiMo/Al₂O₃-B(3.0) comparada con NiMo/Al₂O₃, por tanto los valores de γ y rendimiento no son comparables.

Las distribuciones de productos obtenidas con los catalizadores NiMo sin y con 3.0% de boro a 300 °C y 330 °C se muestran en las figuras 7.3 y 7.4. En concordancia con los valores de γ -DBT se observa que a ambas temperaturas se obtiene una cantidad mayor de producto hidrogenado CHB en NiMo/Al₂O₃-B(3.0) en comparación con el catalizador sin boro, lo que confirma la mayor capacidad de hidrogenación del catalizador modificado. En la distribución de productos de HDS de 4,6-DMDBT se observa que el catalizador con boro saca mayor provecho de la ruta de isomerización y de desulfuración directa de 4,6-DMDBT que NiMo/Al₂O₃.

Tabla 7.2 Actividad en un solo lecho con catalizadores NiMo/Al₂O₃-B(x).

	NiMo/Al ₂ O ₃ T=300°C	NiMo/Al ₂ O ₃ - B(3.0) T=300°C	NiMo/Al ₂ O ₃ T=330°C	NiMo/Al ₂ O ₃ - B(3.0) T=330°C
X de 4,6-DMDBT	16	33	50	64
K _{ps1} 4,6-DMDBT (cm ³ /gcat*min)	0.35	0.80	1.39	2.04
γ-4,6-DMDBT	0.846	0.304	0.456	0.236
HYD (4,6-DMDBT)	0.071	0.074	0.159	0.124
DDS (4,6-DMDBT)	0.084	0.244	0.338	0.503
ISOM (4,6-DMDBT)	0.076	0.138	0.220	0.247
X de DBT	66	63	84	85
K _{ps1} DBT (cm ³ /gcat*min)	2.19	2.02	3.72	3.85
γ-DBT	0.063	0.117	0.111	0.140

En la comparación de catalizadores con y sin boro en la HDS simultánea de DBT y 4,6-DMDBT se encontró que se obtiene aproximadamente la misma conversión de DBT, pero la conversión de 4,6-DMDBT es mayor en los catalizadores con boro. Como ya se mencionó este resultado se debe a la diferencia en el impacto en la remoción de azufre de DBT y 4,6-DMDBT de las tres rutas de reacción. En las condiciones de reactor continuo, (P=800 psia, T = 330 °C, relación H₂/hidrocarburo = 325) y con las conversiones obtenidas en estos experimentos de un solo lecho, mediante los valores de γ y rendimiento se encontró lo siguiente; A 300°C y una conversión de 68% la aportación de la ruta HYD en la HDS de DBT es de 5% para CoMo/Al₂O₃ y de 6% para CoMo/Al₂O₃-B(1.0) y el resto se debe a desulfuración directa (DDS). Esto indica

aproximadamente la misma capacidad en HYD y DDS en ambos catalizadores. Para los catalizadores promovidos con níquel a 330 °C y conversión de 85%, para NiMo/Al₂O₃ la aportación de HYD es del 11% mientras que para NiMo/Al₂O₃-B(3.0) es del 14%. Esto sugiere mayor capacidad de HYD del catalizador modificado con boro. En cuanto a la remoción de azufre de 4,6-DMDBT la mayor actividad de los catalizadores con boro puede ser el resultado de una mayor capacidad en las funciones catalíticas HYD e ISOM en NiMo/Al₂O₃-B(3.0). Mientras que en el caso de CoMo/Al₂O₃-B(1.0) es posible que se deba a un mayor impulso de la ruta ISOM (mayor acidez, sección 4.3.2).

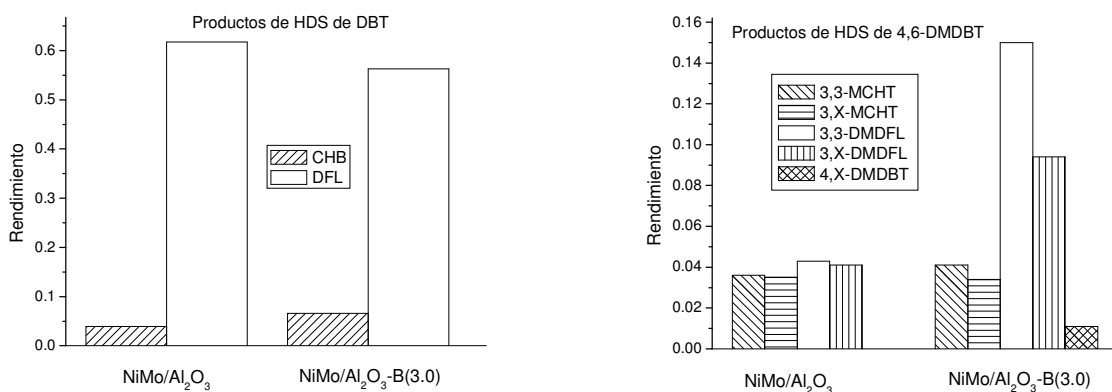


Figura 7.3 Distribución de productos, catalizadores con boro T= 300 °C

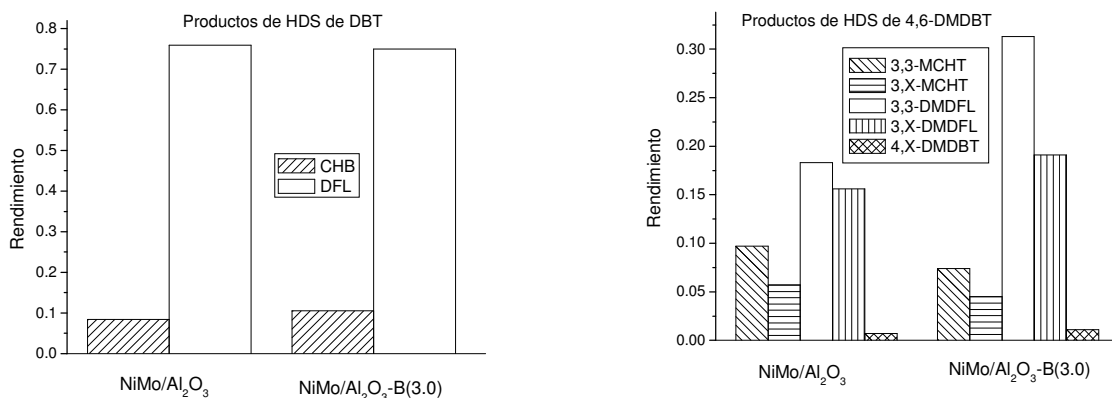


Figura 7.4 Distribución de productos, catalizadores con boro T= 330 °C.

7.2 EXPERIMENTOS EN DOBLE LECHO

En esta serie de experimentos se analiza el desempeño en HDS de la combinación de los catalizadores CoMo/Al₂O₃-B(1.0) y NiMo/Al₂O₃-B(3.0) en función del orden en el que son empacados en un doble lecho catalítico. La figura 7.5 muestra las condiciones de reacción y la combinación de catalizadores que se emplearon en estos experimentos. Se utilizaron dos tipos de alimentación; la primera consistente en DBT (0.1%S) y 4,6-DMDBT (0.05%S) y la segunda con estas mismas cantidades de DBT y 4,6-DMDBT, pero conteniendo además 2% en peso de naftaleno y 80 ppm de nitrógeno como carbazol. Esto con el fin de analizar lo que ocurre en presencia de compuestos aromáticos y nitrogenados. Se utilizaron 100 mg de catalizador por lecho a una temperatura de 330 °C.

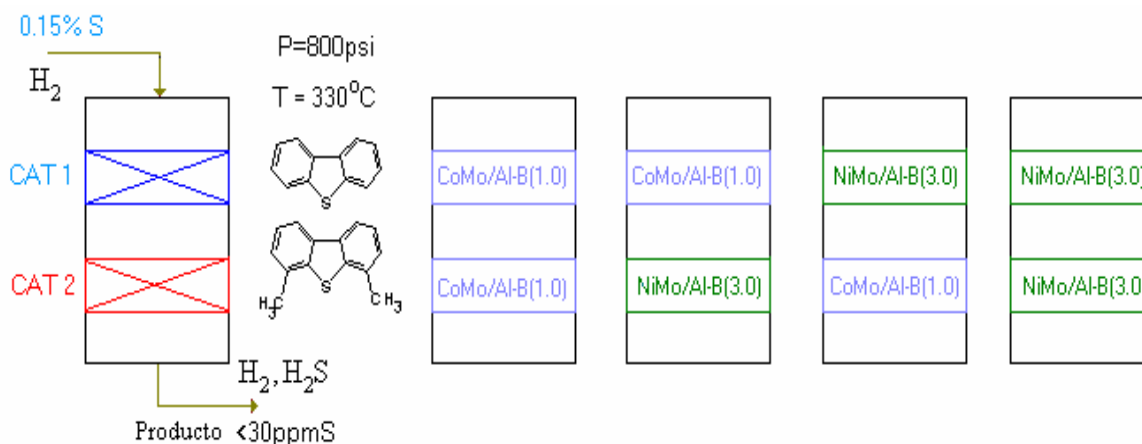


Figura 7.5. Experimentos en doble lecho

7.2.1 PROYECCIÓN DEL DESEMPEÑO DE LAS COMBINACIONES DE CoMo/Al₂O₃-B(1.0) Y NiMo/Al₂O₃-B(3.0) EN DOBLE LECHO

Mediante los valores de k_{ps1} de los catalizadores modificados con boro obtenidos en la sección 7.1 se realizó la proyección de la conversión de DBT y 4,6-DMDBT en doble Lecho. En la tabla 7.3 se presentan los resultados de dicha proyección que se basó en una cinética simple de primer orden ($R = k_{ps1} \cdot C_{reactivo}$).

Tabla 7.3 Actividad estimada en doble lecho mediante los valores de kps1 de cada catalizador, T= 330oC.

1er Lecho	CoMo/Al ₂ O ₃ - B(1.0)	CoMo/Al ₂ O ₃ - B(1.0)	NiMo/Al ₂ O ₃ - B(3.0)	NiMo/Al ₂ O ₃ - B(3.0)
2º lecho	CoMo/Al ₂ O ₃ - B(1.0)	NiMo/Al ₂ O ₃ - B(3.0)	CoMo/Al ₂ O ₃ - B(1.0)	NiMo/Al ₂ O ₃ - B(3.0)
Concentración DBT inicial (M)	0.022	0.022	0.022	0.022
Conc 4,6-DMDBT inicial (M)	0.011	0.011	0.011	0.011
kps1-DBT Lecho1	0.202	0.202	0.231	0.231
kps1-4,6DMDBT-lecho1	0.202	0.231	0.202	0.231
kps1-DBT Lecho2	0.104	0.104	0.123	0.123
kps1-4,6DMDBT-lecho2	0.104	0.123	0.104	0.123
Concentración DBT inter-lecho (M)	0.0042	0.0042	0.0033	0.0033
Conc 4,6-DMDBT inter-lecho (M)	0.0048	0.0048	0.0041	0.0041
Concentración Final DBT (M)	7.84*10 ⁻⁴	6.17*10 ⁻⁴	6.19*10 ⁻⁴	4.87*10 ⁻⁴
Concentración Final 4,6-DMDBT (M)	2.02*10 ⁻³	1.73*10 ⁻³	1.73*10 ⁻³	1.48*10 ⁻³
Conversión Final DBT	96.5	97.2	97.2	97.8
Conversión Final 4,6-DMDBT	82.4	84.9	84.9	87.0

7.2.2 HDS DE DBT Y 4,6-DMDBT

En la tabla 7.4 se resumen los datos de actividad y selectividad de las combinaciones de catalizadores en doble lecho. En dicha tabla se incluyen los datos de la conversión esperada que se estimó en la sección 7.2.1 para compararlos con los resultados experimentales. Adicionalmente se presenta una columna denominada “diferencia calculada-observada”, que representa la diferencia del valor esperado y el obtenido experimentalmente expresada como porcentaje. Es decir, $(X_{calculada}-X_{experimental}) * 100 / X_{calculada}$.

Tabla 7.4 Actividad en doble lecho, T= 330 °C

CAT1	CoMo/Al ₂ O ₃ - B(1.0)	CoMo/Al ₂ O ₃ - B(1.0)	NiMo/Al ₂ O ₃ - B(3.0)	NiMo/Al ₂ O ₃ - B(3.0)
CAT2	CoMo/Al ₂ O ₃ - B(1.0)	NiMo/Al ₂ O ₃ - B(3.0)	CoMo/Al ₂ O ₃ - B(1.0)	NiMo/Al ₂ O ₃ - B(3.0)
X de 4,6-DMDBT experimental	67	72	69	76
X de 4,6-DMDBT esperada	82.4	84.9	84.9	87
Dif. Calculada-observada (%)	19	15	19	13
γ-4,6-DMDBT	0.466	0.543	0.364	0.588
HYD (4,6-DMDBT)	0.211	0.252	0.182	0.277
DDS (4,6-DMDBT)	0.452	0.464	0.499	0.471
ISOM (4,6-DMDBT)	0.096	0.191	0.095	0.133
X de DBT experimental	85	92	86	96
X de DBT esperada	96.5	97.2	97.2	97.8
Dif. Calculada-observada (%)	12	5	12	2
γ-DBT	0.165	0.191	0.150	0.164

De los resultados de doble lecho de la tabla 7.4 se observa que la combinación más efectiva en cuanto a remoción de azufre se obtiene cuando se

utiliza NiMo/Al₂O₃-B(3.0) en los dos lechos. Este resultado es consecuencia de la mayor actividad de este catalizador demostrada en los resultados previos (capítulos 4 y 5). Coincidentemente la proyección estimada del doble lecho indica mayor conversión de DBT y 4,6-DMDBT cuando se utiliza NiMo/Al₂O₃-B(3.0) en los dos lechos. La proyección también predice correctamente que la combinación menos efectiva es CoMo/Al₂O₃-B(1.0) en los dos lechos. En contraste con el acierto en la tendencia predicha mediante cálculos en dos lechos con el mismo catalizador, cuando se combinan los catalizadores la predicción indica que ambas combinaciones deben de presentar las mismas conversiones de DBT y 4,6-DMDBT. Sin embargo, experimentalmente la combinación de catalizadores que resulta más activa es CoMo/Al₂O₃-B(1.0) en el primer lecho y NiMo/Al₂O₃-B(3.0) en el segundo lecho.

Para todas las combinaciones la conversión experimental obtenida es menor que la predicha por el modelo $R = k_{ps1} * C_{reactivo}$. Esto es un reflejo de que la cinética real es más compleja. En un modelo cinético tipo LHHW como el presentado en la sección 1.4 deben considerarse, además de la adsorción de los reactivos y productos, los efectos en la rapidez de reacción de la concentración de H₂ y H₂S. A grandes rasgos en la reacción en un lecho catalítico, con flujo descendente de hidrocarburos e hidrogeno, los perfiles de concentración de las especies involucradas al avanzar en el lecho tienen la siguiente tendencia; la concentración de reactivos incluyendo H₂ disminuye, la de productos incluyendo H₂S aumenta.

Mediante la consideración de los efectos de la concentración de H₂ y H₂S en el reactor y la tendencia en actividad y selectividad de los catalizadores utilizados se pueden explicar los resultados en los experimentos de doble lecho: En la sección 7.1.1, se observó que CoMo/Al₂O₃-B(1.0) presentó la misma actividad en HDS de DBT comparado con el correspondiente catalizador sin boro. Mientras que en HDS de 4,6-DMDBT el catalizador modificado con 1% de boro resultó más activo que el libre de boro porque impulsa mayormente la ruta de isomerización (sección 4.3.2). Recordando que el DBT reacciona preferentemente por la ruta DDS (Sección 1.5) y que la ruta de isomerización no tiene ningún

impacto en este reactivo, la remoción de azufre de este compuesto sobre CoMo/Al₂O₃-B(1.0) se da casi exclusivamente por la ruta DDS. Esto implica que este catalizador es más sensible a la presencia del H₂S generado. Por lo tanto la baja actividad lograda con CoMo/Al₂O₃-B(1.0) en HDS de DBT cuando se utiliza en un segundo lecho se debe a que este catalizador no funciona adecuadamente porque es más afectado por el perfil de H₂S en el reactor. En cuanto a remoción de azufre de 4,6-DMDBT CoMo/Al₂O₃-B(1.0) funciona razonablemente bien comparado con el correspondiente catalizador sin boro, lo que se debe a una mayor contribución de la ruta de isomerización. Sin embargo, comparado con NiMo/Al₂O₃-B(3.0), CoMo/Al₂O₃-B(1.0) también tiene mayor capacidad de isomerización, pero menor capacidad de hidrogenación y, esta diferencia resulta en menor actividad en HDS de 4,6-DMDBT del catalizador promovido con Co comparado con el promovido Ni (en las condiciones empleadas en estos experimentos; T=330 °C, P=800 psia, H₂/Hc=320). CoMo/Al₂O₃-B(1.0) en un primer lecho puede desulfurar a los compuestos azufrados más reactivos y también puede incrementar la reactividad de los compuestos azufrados tipo 4,6-DMDBT mediante isomerización de los metilos en la posición 4 o 6 haciendo más fácil su posterior desulfuración. Por lo tanto, CoMo/Al₂O₃-B(1.0) es una mejor opción como catalizador en un primer lecho que el correspondiente catalizador sin boro, pero no es mejor opción que NiMo/Al₂O₃-B(3.0).

A 330°C el catalizador NiMo/Al₂O₃-B(3.0) presentó más actividad en HDS tanto de DBT como de 4,6-DMDBT comparado con los catalizadores sin boro y CoMo/Al₂O₃-B(1.0) (sección 7.1). En consecuencia, este catalizador presenta la mayor conversión de DBT y 4,6-DMDBT tanto en el primer lecho como en el segundo lecho. Aunque hay que señalar que dada la combinación (balance) en la capacidad de NiMo/Al₂O₃-B(3.0) en las tres rutas de reacción HYD-DDS-ISOM este catalizador es un excelente candidato como catalizador de hidrotratamiento en un segundo lecho catalítico, donde se requiere desulfurar compuestos en las condiciones siguientes; proporción mayor de compuestos azufrados con muy baja reactividad, concentraciones relativamente altas de H₂S (inhibidor de la DDS), concentraciones relativas bajas de H₂ (mayor dificultad para sacar provecho de la

ruta HYD), compuestos azufrados y nitrogenados en concentraciones relativamente altas (mayor competencia e inhibición de la ruta HYD).

En la tabla 7.4 se incluyó el porcentaje de la diferencia en conversión de DBT y 4,6-DMDBT entre los valores esperados y los observados obtenidos en doble lecho. Los valores para DBT van de sólo 2% para la mejor combinación [NiMo/Al₂O₃-B(3.0)-NiMo/Al₂O₃-B(3.0)], hasta 12% para la peor combinación [CoMo/Al₂O₃-B(1.0) en los dos lechos]. Para 4,6-DMDBT los valores son 13% para NiMo/Al₂O₃-B(3.0)-NiMo/Al₂O₃-B(3.0) y 19% para la peor combinación [CoMo/Al₂O₃-B(1.0)-CoMo/Al₂O₃-B(1.0)]. La mayor diferencia entre la conversión calculada y la observada que se obtiene con 4,6-DMDBT respecto a DBT es un reflejo de que la desulfuración se vuelve cada vez más difícil cuando se pretende llegar a niveles ultrabajos de azufre. Esto debido a la menor reactividad de 4,6-DMDBT y a que los efectos inhibidores de la HDS debidos a la presencia de H₂S se tornan más fuertes (La inhibición debida a la presencia de compuestos aromáticos y nitrogenados se analiza en la siguiente sección).

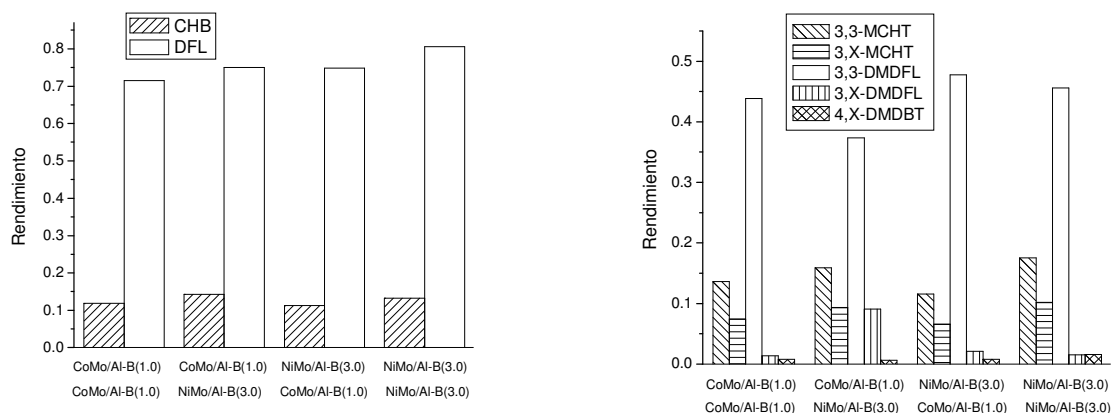


Figura 7.6 Distribución de productos, HDS en doble lecho, T= 330°C.

La distribución de productos obtenida en HDS de DBT y 4,6-DMDBT simultánea se muestra en la figura 7.6. En los productos de HDS de DBT no se aprecian grandes diferencias en el rendimiento, salvo porque la cantidad obtenida con cada combinación de catalizadores va acorde a su respectiva conversión. En la figura 7.16b para 4,6-DMDBT se observa que la mayor actividad obtenida con

NiMo/Al₂O₃-B(3.0) en los dos lechos coincide con una cantidad mayor de productos hidrogenados (MCHT) y de isómeros (4,X-DMDBT). Este resultado refuerza la idea de que el balance de las funciones DDS, HYD e ISOM que posee este catalizador inciden en una mayor actividad en HDS de compuestos refractarios.

7.2.3 HDS DE DBT Y 4,6-DMDBT EN PRESENCIA DE NAFTALENO Y CARBAZOL

Para complementar los resultados de desulfuración en doble lecho de la sección anterior, se presentan los resultados de estos experimentos cuando se incluye naftaleno y carbazol en la alimentación. Esto con la idea de analizar como afecta la presencia de compuestos aromáticos y nitrogenados al desempeño de los catalizadores en doble lecho.

En la tabla 7.5 se resumen los datos de actividad y selectividad de las combinaciones de catalizadores en doble lecho cuando se incorporan naftaleno y carbazol en la alimentación. Los valores de conversión de DBT y 4,6-DMDBT disminuyen respecto a los obtenidos en ausencia de naftaleno y carbazol. Sin embargo, la tendencia en actividad se mantiene. Es decir se obtiene más actividad con NiMo/Al₂O₃-B(3.0) en los dos lechos y la combinación más eficiente de catalizadores es CoMo/Al₂O₃-B(1.0)-NiMo/Al₂O₃-B(3.0).

Con NiMo/Al₂O₃-B(3.0) en los dos lechos también se obtiene la más alta conversión de carbazol y naftaleno de toda la serie, seguida muy de cerca por la combinación CoMo/Al₂O₃-NiMo/Al₂O₃-B(3.0). Los valores de conversión en HYD de naftaleno e HDN de carbazol resaltan que las opciones con menor actividad son; CoMo/Al₂O₃-B(1.0) en los dos lechos o la combinación NiMo/Al₂O₃-B(3.0)-CoMo/Al₂O₃-B(1.0), ya que tienen conversiones de naftaleno y carbazol bastante más bajas que las otras dos opciones.

Tabla 7.5 Actividad en doble lecho en presencia de naftaleno y carbazol. T= 330°C

CAT1	CoMo/Al ₂ O ₃ - B(1.0)	CoMo/Al ₂ O ₃ - B(1.0)	NiMo/Al ₂ O ₃ - B(3.0)	NiMo/Al ₂ O ₃ - B(3.0)
CAT2	CoMo/Al ₂ O ₃ - B(1.0)	NiMo/Al ₂ O ₃ - B(3.0)	CoMo/Al ₂ O ₃ - B(1.0)	NiMo/Al ₂ O ₃ - B(3.0)
X de 4,6- DMDBT	47	51	50	55
γ-4,6-DMDBT	0.376	0.372	0.347	0.478
HYD (4,6- DMDBT)	0.127	0.136	0.126	0.177
DDS (4,6- DMDBT)	0.338	0.365	0.362	0.370
ISOM (4,6- DMDBT)	0.069	0.157	0.092	0.080
X de DBT	78	87	79	91
γ-DBT	0.133	0.149	0.133	0.136
X naftaleno	32	41	33	45
decalina	0.009	0.012	0.010	0.013
tetralina	0.301	0.402	0.315	0.444
X carbazol	68	80	69	83
TH-carbazol	0.071	0.037	0.046	0.091

En la figura 7.7 se muestra la distribución de productos de HDS de DBT y 4,6-DMDBT cuando se incorpora naftaleno y carbazol en la alimentación. Mediante comparación de las figuras 7.6 y 7.7 se puede decir que la ruta HYD es la más afectada por la presencia de inhibidores. Lo que concuerda con los resultados expuestos en el capítulo 5, donde se demostró claramente que el carbazol compite por sitios de hidrogenación. En esta competencia por sitios HYD también participa el naftaleno, dado que reacciona por esta ruta.

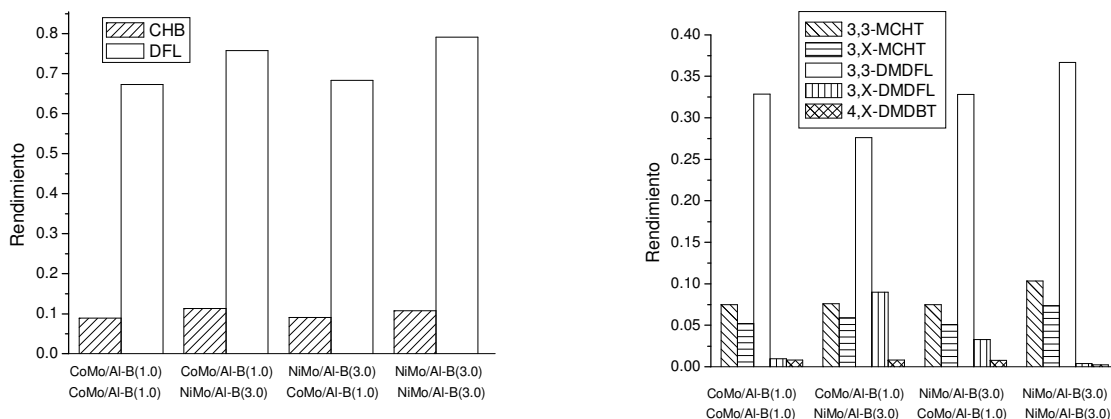


Figura 7.7 Distribución de productos, HDS en doble lecho en presencia de naftaleno y carbazol, T= 330 °C

Los resultados anteriores indican que la desulfuración profunda hasta niveles ultrabajos de menos de 30 ppm se hace todavía más complicada en presencia de naftaleno y carbazol. A partir de resultados similares en la literatura se generó la idea de la imposibilidad práctica de lograr niveles de azufre ultrabajos de menos de 30 ppm mediante hidrodesulfuración. Una manera de sortear esta fuerte inhibición de la HDS es mediante el uso de catalizadores con buenas propiedades hidrogenantes como NiMo/Al₂O₃-B(3.0) ya que mediante esta ruta se transforma a los compuestos aromáticos y nitrogenados que inhiben la HDS. Adicionalmente, la acidez de este catalizador disminuye el impedimento estérico de los compuestos azufrados menos reactivos tipo 4,6-DMDBT mediante isomerización.

7.3 REDUCCIÓN DE AZUFRE A 30 PPM MEDIANTE HDS EN DOBLE LECHO

Con el objeto de comprobar que es posible llegar a niveles ultrabajos de azufre mediante HDS con una combinación adecuada de catalizadores en un reactor de doble lecho se planteó un experimento en el que se pudiera llegar a tal resultado. Para lograr esto se podrían hacer experimentos con mayor cantidad de

catalizador a la misma temperatura o incrementar la temperatura de reacción usando las mismas cantidades de catalizador. Dado que la temperatura para reacciones de HDS se encuentra restringida a un intervalo de entre 300 y 380 °C (ver sección 1.9). Se optó por una combinación de las dos posibilidades: se utilizaron 150 mg de CoMo/Al₂O₃-B(1.0) en el primer lecho y 250 mg de NiMo/Al₂O₃-B(3.0) en el segundo lecho y se realizaron experimentos a 300, 330 y 350 °C (tabla 7.6).

Tabla 7.6 Actividad de la combinación CoMo/Al₂O₃-B(1.0) (150 mg) y NiMo/Al₂O₃-B(3.0) (250 mg) en doble lecho en presencia de naftaleno y carbazol.

	300°C	330°C	350°C
S (ppm)	505	139	30
X de 4,6-DMDBT	24	75	95
γ-4,6-DMDBT	0.527	0.371	0.244
HYD (4,6-DMDBT)	0.102	0.245	0.214
DDS (4,6-DMDBT)	0.168	0.588	0.731
ISOM (4,6-DMDBT)	0.129	0.277	0.286
X de DBT	87	98	100
γ-DBT	0.142	0.181	0.196
X naftaleno	32	62	66
decalina	0.008	0.015	0.015
tetralina	0.308	0.607	0.645
X carbazol	75	96	99
TH-carbazol	0.091	0.008	0.000
CHB*	0.659	0.952	0.900

En la tabla 7.6 se presentan las conversiones de 4,6-DMDBT, DBT, naftaleno y carbazol. Como era de esperar todas las conversiones se incrementan con la temperatura. En la misma tabla se presentan los valores de γ-DBT, γ-4,6-DMDBT, las selectividades hacia HYD, DDS e ISOM de 4,6-DMDBT y también se muestran rendimientos de los productos de la HYD de Naftaleno e HDN de

carbazol. Hay que notar que el producto final de la HDN de carbazol es CHB, el mismo compuesto que se produce en la HDS de DBT por la ruta de hidrogenación. Por esta razón, para evitar confusión en la tabla 6.7 se muestra el rendimiento a CHB* que representa la cantidad de CHB que se genera mediante HDN de carbazol y no debe confundirse con el CHB que proviene de la HDS de DBT cuyo valor se grafica en la figura 7.8, este último por cierto representa una cantidad considerablemente mayor dadas las concentraciones iniciales de DBT y carbazol.

Las distribuciones de productos de la HDS de DBT y 4,6-DMDBT obtenidas a las distintas temperaturas se muestran en la figura 7.8. Para DBT se observa que la cantidad relativa de CHB se incrementa con la temperatura. Esto no implica que al aumentar la temperatura se favorezca la HYD sobre la DDS, sino que como el reactivo original (DBT) esta prácticamente agotado ya no hay más DDS y el DFL generado por esta ruta se hidrogena generando más CHB. De ahí que los valores de γ -DBT se incrementen con la temperatura contrariamente a la disminución esperada en la HYD debida a razones termodinámicas. En el caso de 4,6-DMDBT la selectividad hacia la ruta HYD es mayor a 330 °C (tabla 7.5). Es decir, a esta temperatura la contribución a la remoción de azufre mediante la ruta HYD es máxima, lo que se corrobora con el rendimiento a MCHT de la Figura 7.8.

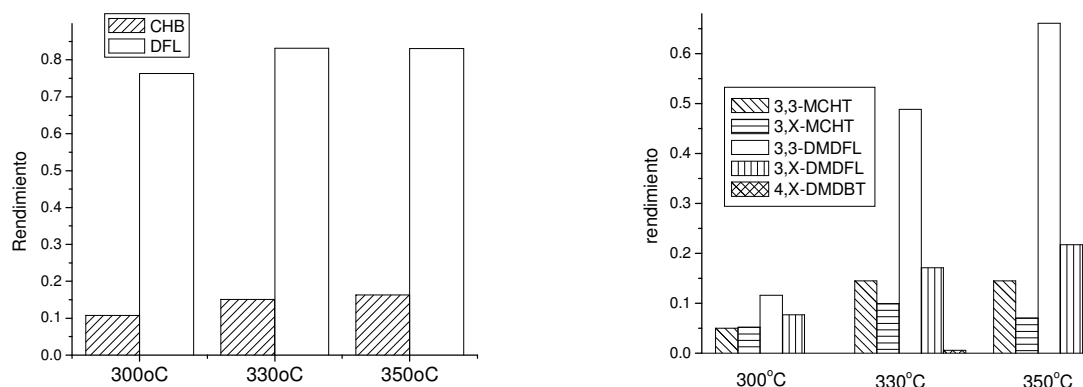


Figura 7.8 Distribución de productos en HDS profunda en doble lecho

En la tabla 7.5 también se muestra la cantidad de azufre expresada en ppm que se produce a cada temperatura. Con la combinación de catalizadores utilizada

CoMo/Al₂O₃-B(1.0)-NiMo/Al₂O₃-B(3.0) es posible lograr un producto con 30 ppm de azufre con una temperatura de reacción de 350 °C. Este resultado demuestra que la combinación de catalizadores en un reactor de doble lecho es una opción viable para lograr la remoción de azufre hasta niveles ultrabajos mediante HDS. Hay que destacar que la posibilidad de lograr niveles tan bajos de azufre mediante HDS ha sido objeto de controversia, ya que hasta hace poco tiempo se creía que aunque teóricamente posible en la práctica esta meta resultaba imposible.

7.4 RESUMEN ACTIVIDAD CATALÍTICA

Los resultados más relevantes de la actividad catalítica se resumen a continuación:

- La isomerización de 4,6-DMDBT si ocurre sobre Al₂O₃-B(x).
- En la serie de catalizadores CoMo/Al₂O₃-B(x) se obtiene máxima actividad con 1.0% de boro. Esta mayor actividad se debe a que este catalizador impulsa mayormente las rutas de isomerización y desulfuración directa.
- En la serie de catalizadores NiMo/Al₂O₃-B(x) se obtiene máxima actividad con 3.0% de boro. Este hecho es el resultado de una mayor capacidad en las funciones de isomerización y desulfuración (HYD y DDS).
- El catalizador CoMo/Al₂O₃-B(1.0) presenta un buen desempeño en condiciones de reactor continuo pero malo en condiciones de reactor intermitente, por lo que su desempeño es sensible a la relación H₂/hidrocarburo. Es decir, es más susceptible a desactivarse. En contraste el desempeño de NiMo/Al₂O₃-B(3.0) es menos vulnerable a la relación H₂/hidrocarburo. Lo que implica un balance adecuado de las funciones de desulfuración, hidrogenación e isomerización.
- Existe una fuerte inhibición de HDS debida a la presencia de carbazol. Este compuesto compite por sitios de hidrogenación y resulta aun menos reactivo que el 4,6-DMDBT.
- El catalizador NiMo/Al₂O₃-B(3.0) es más activo en la HDN de carbazol que el catalizador sin boro. Debido a una mayor capacidad de hidrogenación.

- El catalizador NiMo/Al₂O₃-B(3.0) desarrollado en este proyecto, presenta mayor actividad en HDS de 4,6-DMDBT y HDN de carbazol comparada con los catalizadores comerciales HDM-1 y R2S. Mientras que su actividad en hidrogenación de naftaleno y HDS de DBT es equiparable a la de estos catalizadores comerciales.
- En doble lecho catalítico se obtienen mejores resultados cuando se utiliza el NiMo/Al₂O₃-B(3.0) en los dos lechos, mientras que la combinación más efectiva para la remoción de azufre es CoMo/Al₂O₃-B(1.0)-NiMo/Al₂O₃-B(3.0).
- Mediante la combinación de los catalizadores CoMo/Al₂O₃-B(1.0) y NiMo/Al₂O₃-B(3.0) en doble lecho es posible lograr la remoción de azufre hasta niveles ultrabajos de 30 ppm.

DISCUSIÓN

El efecto de la incorporación de aditivos a catalizadores de hidrotratamiento ha sido relativamente poco estudiado en comparación con el efecto del promotor o soporte. Algunos trabajos apuntan a que la incorporación de un aditivo puede influir en la estabilidad térmica, las propiedades superficiales y la acidez del soporte, la naturaleza de los componentes en el catalizador y en la fase activa y/o en la estabilidad de la fase activa ^{2,3}. El boro se ha estudiado y de hecho se utiliza como aditivo de algunos catalizadores de hidrotratamiento ^{2,3}. La mayoría de los trabajos en la literatura indican que la presencia de boro en bajas concentraciones en catalizadores CoMo/Al₂O₃ o NiMo/Al₂O₃ incrementa la actividad en HDS hasta un cierto porcentaje de boro en el cual se da una actividad máxima, la adición de mayores cantidades de boro disminuye la actividad ^{183,351,352}. Sin embargo, las pruebas de actividad en HDS se han realizado con moléculas relativamente fáciles de desulfurar como tiofeno o dibenzotiofeno y la mayoría de los estudios sólo con catalizadores CoMo. Las explicaciones del incremento en actividad resultante de la modificación con boro implican una disminución de la interacción de los metales Ni, Co y Mo con el soporte de Al₂O₃ y un incremento en la acidez del soporte ¹⁸³⁻¹⁸⁶

En el presente trabajo se compara y analiza el impacto de las propiedades de catalizadores NiMo y CoMo soportados en Al₂O₃ modificado con boro en el desempeño en la HDS de 4,6-DMDBT sólo y combinación con compuestos competidores o inhibidores de la HDS (DBT, naftaleno o carbazol). Adicionalmente se investiga el desempeño en HDS de la combinación CoMo/Al₂O₃-B(1.0) y NiMo/Al₂O₃-B(3.0) en función del orden en el que son empacados en un doble lecho catalítico. Se explora la posibilidad de lograr niveles ultra-bajos de azufre de menos de 30 ppm mediante HDS en doble lecho. También se compara la actividad del catalizador con mayor actividad de los catalizadores desarrollados, NiMo/Al₂O₃-B(3.0), con dos catalizadores comerciales de HDS con formulación a base de NiMo soportado en Al₂O₃ modificado con fósforo.

En este trabajo mediante el análisis de la superficie de los soportes por espectroscopia IR se encontró que la incorporación de boro modifica la superficie

de Al_2O_3 a través de la disminución de grupos Al-OH. Los hidroxilos de Al_2O_3 que se sustituyen primeramente son los más reactivos (banda de IR en 3380 cm^{-1}). Como consecuencia del recubrimiento de la superficie de Al_2O_3 con boro aparecen grupos OH ligados a boro (banda de IR en 3695 cm^{-1} , sección 3.5.1). Es decir la incorporación de boro disminuye la población de los hidróxilos más reactivos de Al_2O_3 y al mismo tiempo genera grupos B-OH. Aunado a esto, mediante NMR se detectó la existencia de boro con coordinación trigonal y tetraédrica y se observó que la proporción de boro tetragonal aumenta con el contenido de boro. En concordancia con resultados en la literatura^{181, 256-264}. Por tanto, la modificación de Al_2O_3 mediante boro tiene los siguientes efectos; la disminución de la densidad superficial de grupos Al-OH, el bloqueo parcial de los sitios tetraédricos en la superficie de Al_2O_3 y la aparición de especies superficiales de boro (grupos B-OH o BO_4). En teoría pueden existir diversas especies de boro en la superficie que dependen de la carga y coordinación de boro y de la hidratación de las muestras. A continuación se muestran estas posibles especies de boro.

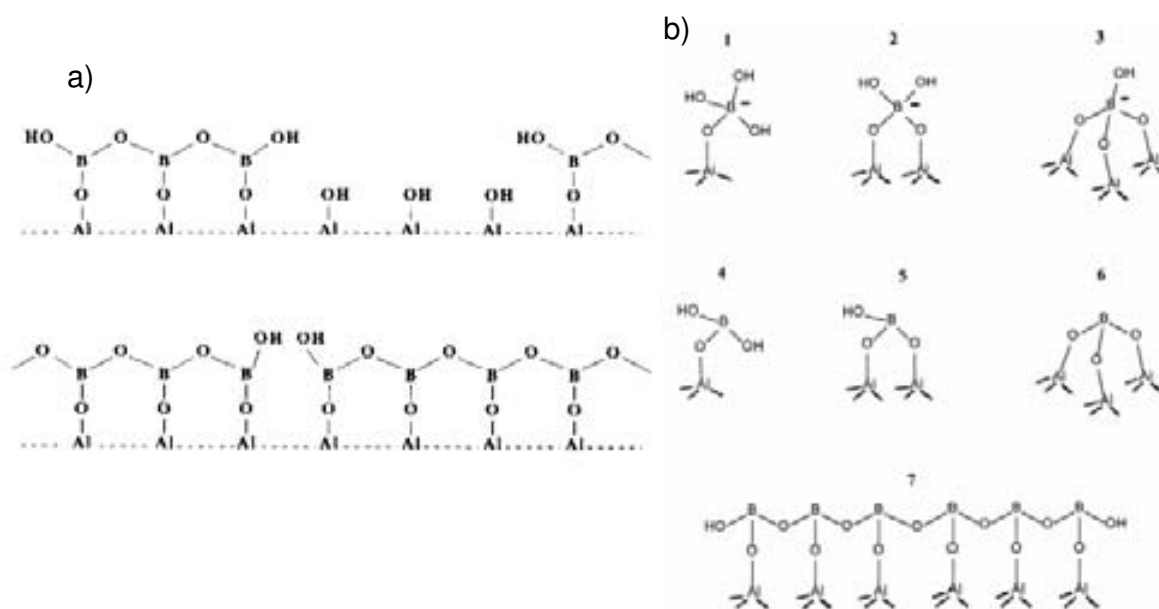


Figura 8.1. Posibles estructuras superficiales de boro en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}(x)$;

a) Sibeijn y col.³²⁰, b) Flego y col.¹⁷⁶

La preparación de los catalizadores NiMo y CoMo se realizó mediante impregnación sucesiva con $\text{NH}_4\text{MoO}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y posteriormente con $\text{NiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ o $\text{CoNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Después de las etapas de maduración y secado los materiales

sintetizados se calcinaron para obtener los catalizadores en su forma oxidada. La interacción de Mo, Ni o Co y la superficie de Al_2O_3 durante la preparación genera especies oxidadas en coordinación tetraédrica y octaédrica. Se sabe que los metales en coordinación tetraédrica tienen una fuerte interacción con el soporte y en consecuencia no dan lugar a la fase activa sulfurada mediante el proceso habitual de sulfuración.

Mediante espectroscopia de reflectancia difusa se encontró que conforme se incrementa la carga de boro, la proporción de Mo en coordinación tetraédrica disminuye y en consecuencia la proporción de Mo octaédrico se incrementa (figura 3.4). Además, debido al consumo de los hidróxilos superficiales de Al_2O_3 por la incorporación de boro, es posible una disminución en la dispersión de Mo sobre el soporte, ya que decrecen los sitios de anclaje para Mo y se favorece la aglomeración de MoO_3 en la superficie de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}(x)$. Sin embargo, esta aglomeración no llega a ser excesiva, ya que no se detectó MoO_3 por DRX con las cargas de boro empleadas en este trabajo (< 3.0% en peso). Esto indica que no existen suficientes cristales de MoO_3 con el tamaño mínimo para ser detectables por esta técnica (>40Å).

Los promotores Ni y Co se depositaron posteriormente al Mo por lo que tienen menos superficie de Al_2O_3 disponible. En consecuencia se detectó Ni y Co tetraédrico que muy posiblemente se encuentra interactuando con Al_2O_3 formando NiAl_2O_4 o CoAl_2O_4 . Hay que señalar que sí los metales Ni y Co se coordinan en forma tetraédrica en la superficie de Al_2O_3 se logra una dispersión alta de los metales sobre el soporte, pero las especies que se forman no son sulfurables a las temperaturas utilizadas normalmente (300-400°C). Con la incorporación de boro disminuye la cantidad de Ni y Co en coordinación tetraédrica (sección 3.2), debido a que parte de los sitios tetraédricos de Al_2O_3 están ocupados por una fracción de boro que también se coordina tetraédricamente, tal como sugiere Stranick et. al.²⁷⁵. En consecuencia, es más factible cierto grado de aglomeración en los catalizadores a medida que se incrementa la carga de boro. Igual que en el caso de Mo, por DRX tampoco se encontró evidencia de fases cristalinas de Ni o Co.

Sin embargo, mediante DRS se encontraron indicios de NiO segregado (banda en 750nm, sección 3.2).

En trabajos previos la mayor actividad de catalizadores de HDS soportados en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B(x)}$ respecto a los soportados en Al_2O_3 se atribuye a una disminución de la interacción entre los metales y el soporte¹⁷⁶⁻¹⁸². Con base en los resultados de este proyecto esta disminución en la interacción metal-soporte se puede explicar de manera más específica como sigue: Con la adición de pequeñas cantidades de boro se modifica la superficie de Al_2O_3 en dos sentidos; se disminuye la población de los hidroxilos más reactivos que son sitios de anclaje para los metales y también se disminuye la cantidad de metales que se incrustan en la red superficial de Al_2O_3 . Al disminuir la proporción de metales que se pierden en la red de Al_2O_3 existe una cantidad mayor de especies sulfurables. Así que la disminución en la interacción entre Al_2O_3 y los metales Mo, Ni y Co como consecuencia de la incorporación de boro, puede resultar en una cantidad mayor de la fase activa NiMoS o CoMoS. Esta posibilidad se analiza mas adelante con la ayuda de las técnicas de FT-IR de CO adsorbido y HR-TEM de sulfuros.

El efecto positivo en la actividad de catalizadores de HDS modificados con boro presenta un máximo y luego decrece^{183,351,352}. Este comportamiento obedece a que conforme se incrementa la carga de boro disminuyen cada vez más tanto los sitios de anclaje de Mo, Ni o Co como la proporción de éstos que se incrusta en la red superficial de Al_2O_3 . Por tanto se tiene una proporción mayor de metales que deben distribuirse en una superficie menos reactiva, en consecuencia se favorece la aglomeración de las especies metálicas. La aglomeración de Mo puede ser deseable en catalizadores de HDS profunda, como se mostrará más adelante. Sin embargo, la aglomeración de los promotores puede originar sulfuros de cobalto o níquel que tienen muy baja actividad y que además no promueven la actividad de MoS_2 . Incluso se postula que las fases segregadas de Co_9S_8 pueden recubrir al MoS_2 disminuyendo la actividad catalítica³⁵³.

En concordancia con la mayor segregación de las fases metálicas que se encontró por DRS cuando se incrementa la carga de boro. Mediante FT-IR de CO se observó que la intensidad de la banda asignada a sulfuro de níquel segregado

aumenta con el contenido de boro. En el caso de los catalizadores promovidos con cobalto también se observa que el sulfuro de cobalto segregado se incrementa con la carga de boro.

Con base en un modelo geométrico (ver apéndice G), mediante los resultados de HR-TEM de los catalizadores estudiados en este proyecto, se estimó la dispersión de los átomos de Mo en los cristales de MoS₂. Hay que advertir que en el modelo que se utilizó no se determina la dispersión de la fase activa sobre el soporte. El modelo cuantifica la dispersión como la relación de los átomos de esquina y/o de borde a los átomos totales de molibdeno en estado sulfurado. En consecuencia, con este modelo es posible tener los mismos valores de dispersión en dos catalizadores con la misma longitud promedio, pero diferentes grados de apilamiento y número total de cristales, es decir es posible la misma dispersión en catalizadores con diferencias considerables en el número de sitios activos. Este hecho se ejemplifica de manera gráfica en el apéndice G. Con los resultados de HR-TEM de esta tesis se observa que no existen grandes diferencias en la dispersión de los catalizadores estudiados, pero se encontró que la incorporación de boro induce un mayor apilamiento de cristales de las fases activas NiMoS y CoMoS.

Los resultados de la caracterización mediante las técnicas de DRS, FT-IR de CO adsorbido y HR-TEM indican que el boro disminuye la interacción metal-soporte induciendo una mayor proporción de especies sulfurables. La mayor cantidad de especies sulfurables puede tener varias consecuencias, por ejemplo, los cristales de las fases NiMoS o CoMoS podrían crecer perdiendo dispersión (en el cristal). Esto es, dado que sólo los metales en la superficie de los cristales son activos, a medida que los cristales crecen la proporción de metal inactivo en el seno del cristal también es mayor. Otra posibilidad es que los promotores se aglomeren formando sulfuros y por tanto no formen la fase activa NiMoS o CoMoS. Como se discute más adelante, para catalizadores de HDS profunda la opción más deseable es que los cristales de la fase activa formen multicapas sin perder dispersión en el cristal (sin crecimiento del cristal) y que la aglomeración de los sulfuros del promotor sea nula o lo más baja posible.

Los resultados de HR-TEM (sección 3.6) mostraron que el grado de apilamiento de NiMoS y CoMoS crece con la carga de boro sin afectar considerablemente el tamaño promedio de los cristales. Se observó por DRS que la proporción de especies precursoras de la fase activa, Mo, Ni y Co en coordinación octaédrica se incrementa con la carga de boro. Coherentemente por FT-IR de CO se observó que la señal de la fase NiMoS y CoMoS se incrementa con la carga de boro (tabla 3.4). No obstante con cargas de 3.0% de boro comienza a detectarse la aglomeración de los promotores. Se puede concluir entonces que al incrementar la carga de boro se generan más cristales de NiMoS y CoMoS que se disponen en forma apilada (mayor proporción de sitios tipo II). No obstante el efecto de la aglomeración del promotor podría disminuir la actividad en HDS en los catalizadores con 3.0% de boro. Esta posibilidad se analiza más adelante.

La generación de más sitios tipo II por efecto de la incorporación de boro en los catalizadores, resulta beneficioso en catalizadores de HDS profunda, porque los sitios apilados (sitios tipo II) tienen más actividad que los sitios dispersos de una sola capa Ni(Co)MoS sobre Al_2O_3 (sitios tipo I) ² y además poseen mayor selectividad hacia hidrogenación. Hay que recordar que la remoción de azufre de compuestos refractarios es más fácil de realizar por la ruta de hidrogenación. Estos resultados obligan a reflexionar sobre si las formulaciones óptimas de los catalizadores convencionales de HDS deberían replantearse en función de las nuevas exigencias en HDS profunda. Por muchos años se han sintetizado y evaluado catalizadores con cargas de alrededor de 2.8 átomos de Mo por nm^2 . Porque este valor corresponde a una monocapa de Mo en Al_2O_3 . Además la relación atómica óptima de promotor a molibdeno se ha estimado en alrededor de 0.28. Sin embargo, los valores anteriores fueron correlacionados con la actividad en HDS de moléculas fáciles de desulfurar como tiofeno, benzotiofeno o dibenzotiofeno o con cargas reales pero con exigencias en el nivel de azufre menores a las que se requieren actualmente. En HDS profunda se deben desulfurar moléculas cuya remoción de azufre vía desulfuración directa es muy complicada y que se puede favorecer con ayuda de las rutas de hidrogenación e

isomerización. La ruta de hidrogenación en particular se puede favorecer con sitios activos tipo II (cristales apilados). Así que la manera más simple de favorecer el apilamiento de las fases NiMoS o CoMoS es aumentando la carga. No obstante hay que tener en mente que con altas cargas de Mo no sólo se puede favorecer el apilamiento, sino también el crecimiento de los cristales. Mientras que al aumentar las cargas de promotores hay que evitar su aglomeración excesiva. En resumen, el catalizador ideal de HDS profunda desde el punto de vista morfológico debe tener cristales de las fases NiMoS o CoMoS con un buen grado de apilamiento pero cuyo tamaño sea lo más pequeño posible. Aumentar la carga metálica es fácil de realizar, pero evitar el crecimiento de los cristales de la fase activa y la aglomeración de los promotores es un poco más difícil. Con base en los resultados obtenidos con boro como promotor (mayor proporción de fase activa, mayor apilamiento sin crecimiento considerable en los cristales) es posible que en catalizadores modificados con boro puedan manejarse mayores cargas metálicas y obtenerse catalizadores morfológicamente óptimos para la HDS profunda.

Un efecto adicional de la modificación de los catalizadores con boro es un incremento en la cantidad y fuerza de los sitios ácidos del soporte. La acidez del protón de un grupo hidroxilo se puede visualizar como la facilidad con la que el protón es donado. Esto depende del grado de polarización del enlace O-H. La polarización a su vez esta en función de la electronegatividad del átomo ligado a dicho grupo OH. Cuanto mayor sea la electronegatividad del átomo en cuestión mayor será la polarización del enlace O-H y por tanto la acidez también será mayor. Los valores de la electronegatividad de Pauling para B y Al son 2.04 y 1.61 respectivamente. De acuerdo al modelo de fuerza iónica los grupos OH ligados a boro son más ácidos que los ligados a Al ³⁵⁴. Mediante FT-IR de adsorción de piridina se determinó que tanto en Al₂O₃ como en Al₂O₃-B(x) predominan los sitios ácidos tipo Lewis y que el número de sitios se incrementa con la carga de boro. Coincidentemente con TPD-NH₃ se observó claramente que la densidad de sitios ácidos se incrementa con el contenido de boro y además que en la muestra con 3% de boro aparece un pico de desorción de amoníaco alrededor de 220 °C. En la literatura este pico se ha correlacionado con la actividad en reacciones que

demandan sitios ácidos y también con grupos BO_4 en la superficie de Al_2O_3 ^{174-187, 305-310}. El incremento en la acidez de Al_2O_3 por incorporación de boro ya se ha reportado^{181,256-264} y se postula que los sitios ácidos obedecen a la formación de BO_4 en la superficie¹⁷⁹⁻¹⁸¹. En concordancia, en este proyecto mediante RMN se observó que al aumentar la carga de boro se incrementa la proporción de boro en coordinación tetraédrica.

En este proyecto la acidez de Al_2O_3 modificada con boro es suficiente para impulsar la ruta alterna de isomerización de 4,6-DMDBT. Sin embargo, en los resultados obtenidos en este trabajo con los catalizadores de referencia (sin boro), también se pudieron detectar isómeros de los productos de hidrodesulfuración. Por lo tanto algunos sitios ácidos de la superficie del soporte de Al_2O_3 sin modificar tienen la fuerza suficiente para realizar la isomerización. La isomerización y desmetilación de 4,6-DMDBT ha sido objeto de controversia, porque se cree que es muy difícil la ruptura del enlace carbono-carbono de los grupos metilos de las posiciones 4 o 6. Existe una hipótesis de que el enlace más susceptible a romperse es el que se encuentra en la parte opuesta al azufre y que une los dos anillos aromáticos. Con esto se observaría una especie de isomerización del 4,6-DMDBT pero cuyo mecanismo no es la migración de alguno de los metilos sustituyentes. Cualquiera que sea el mecanismo de isomerización de 4,6-DMDBT, en este proyecto se detectó directamente la presencia de isómeros del 4,6-DMDBT cuando se utilizaron catalizadores soportados en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}(x)$, y también se detectaron isómeros de los productos de desulfuración en todos los catalizadores.

Los resultados de actividad catalítica indican que la mayor actividad de los catalizadores modificados con boro se debe al incremento de las tres funciones catalíticas, hidrogenación (HYD), desulfuración directa (DDS) e isomerización (ISOM). En correspondencia, los resultados de caracterización muestran que la presencia de boro induce una mayor formación de sitios tipo II, lo que se traduce en una cantidad mayor de sitios de desulfuración directa e hidrogenación, pero además estos sitios son de mayor actividad que los tipo I que son los predominantes en los catalizadores sin boro. Adicionalmente, el boro incrementa la acidez del soporte, lo que incide en una mayor cantidad de sitios ácidos

responsables de la isomerización. Por lo tanto, la mayor actividad de los catalizadores modificados con boro respecto de los no modificados se debe al mayor número de sitios HYD y DDS que además poseen mayor actividad intrínseca (Sitios tipo II), adicionalmente también se tiene una mayor cantidad de sitios ácidos responsables de la isomerización en los catalizadores modificados.

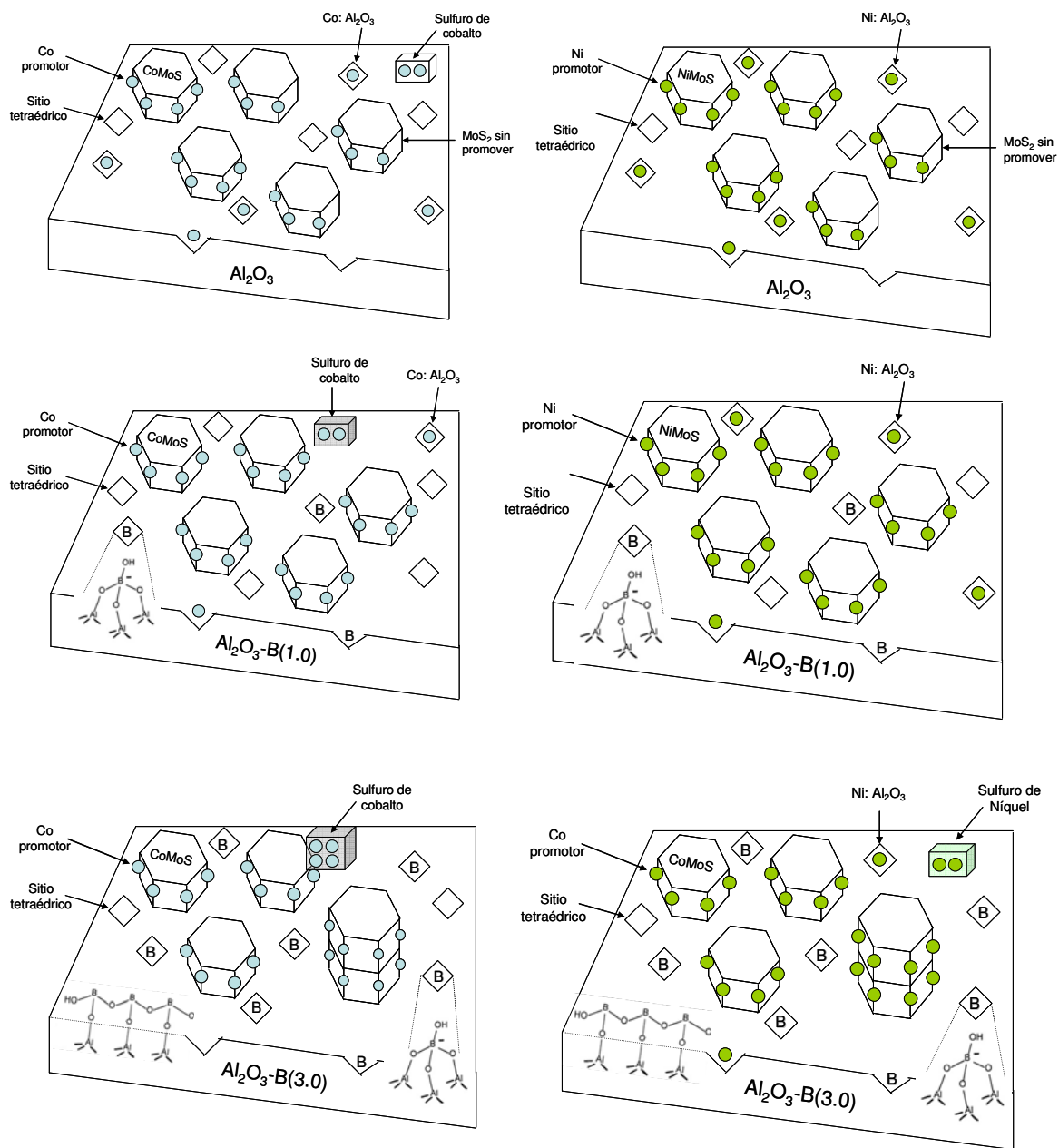


Figura 8.1 Morfología probable de catalizadores CoMo y NiMo soportados en $Al_2O_3-B(x)$

La mayoría de los trabajos en la literatura indican que el boro en bajas concentraciones incrementa la actividad en HDS hasta un cierto porcentaje de boro en el cual se da una actividad máxima, la adición de mayores cantidades de boro disminuye la actividad^{183,351,352}. En el presente proyecto, utilizando 4,6-DMDBT como molécula modelo, se encontró que el porcentaje de boro con el que se obtiene máxima actividad en HDS varía con el promotor. En catalizadores CoMo el máximo en actividad se obtiene con 1% de boro, mientras que en NiMo se obtiene mayor actividad con 3.0%. Morfológicamente los catalizadores con 0 y 1 % de boro son muy parecidos en cuanto a tamaño de cristales CoMoS o NiMoS y grado de apilamiento (HR-TEM), pero con 1% de boro el nivel de promoción es máximo (FT-IR de CO). Al aumentar la carga a 3% de boro se gana en apilamiento de los cristales de las fases NiMoS o CoMoS y se conserva el tamaño promedio de cristal y el nivel de promoción de los catalizadores sin boro. Estas observaciones se ilustran en la figura 8.1, donde se exhibe la diferencia en la morfología de los catalizadores NiMo y CoMo soportados en Al₂O₃-B(X).. Adicionalmente la diferencia en los catalizadores estudiados en función del promotor puede deberse al hecho de que se ha determinado experimentalmente mediante diversas técnicas y varios autores que los iones de Ni²⁺ tienen una tendencia mayor para entrar en la red de Al₂O₃ que los Co²⁺³⁵⁵⁻³⁶⁰. Debido a esto la aglomeración de Co₉S₈ se da a cargas menores de boro. Es decir, la disminución en la actividad por segregación de promotor se observa mayormente en CoMo/Al₂O₃-B(3.0) que en el correspondiente catalizador promovido con Ni.

Otra diferencia importante entre los catalizadores NiMo y CoMo se genera porque los catalizadores promovidos con Ni suelen ser más selectivos a hidrogenación que los promovidos con cobalto². En las pruebas de actividad en reactor continuo con hexadecano como disolvente se observó que el catalizador CoMo/Al₂O₃-B(1.0) presentó máxima actividad en HDS de 4,6-DMDBT, lo que se debe a que impulsa mayormente la ruta de isomerización. En concordancia, este catalizador también presentó mayor actividad en hidrodeseintegración de hexadecano, ambos resultados implican una acidez mayor que el catalizador sin boro y también mayor a la de los catalizadores NiMo/Al₂O₃-B(x). Sin embargo a la

misma temperatura en reactor intermitente los catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ modificados con boro presentaron menor conversión que el correspondiente catalizador sin boro. Esto es un indicio de que el desempeño de los catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}(x)$ es sensible a la relación hidrógeno-hidrocarburo. La razón de que estos catalizadores presenten baja conversión en los experimentos en reactor intermitente se debe probablemente a desactivación por formación de coque en la superficie del catalizador como consecuencia de su fuerte acidez, aunada a la baja capacidad de hidrogenación. En contraste, los catalizadores promovidos con níquel tienen una mayor función hidrogenante y menor actividad en hidrodeseintegración. Por lo que es más fácil encontrar un balance adecuado entre las funciones catalíticas ácida y de hidrodeseintegración en catalizadores $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}(x)$. De hecho, la formulación NiMo con 3.0% de boro presenta alta actividad y gran estabilidad en un intervalo amplio de condiciones de reacción.

El proceso de HDS profunda esta sujeto a inhibición por compuestos no azufrados. Se encontró que existe una fuerte inhibición de HDS debida a la presencia de carbazol aún a concentraciones muy bajas (80 ppm de N), que se explica como una competencia por sitios de hidrogenación aunada a una reactividad menor a la del 4,6-DMDBT. De hecho para la remoción de nitrógeno de carbazol se requieren un paso previo de hidrogenación y un paso de hidrogenación-desnitrógenación. Además, en la HDN de carbazol el intermediario hidrogenado que se genera, tetrahidrocarbazol, aun posee un átomo de nitrógeno y puede volver a adsorberse fuertemente en un sitio HYD. Este hecho implica que si las reactividades y constantes de adsorción de carbazol y tetrahidrocarbazol son de la misma magnitud, la inhibición observada de carbazol correspondería al doble de la concentración real de este compuesto. En resumen, la presencia de carbazol inhibe fuertemente la ruta de hidrogenación. Dado que la HDN de carbazol se requiere forzosamente de al menos una etapa de hidrogenación, los catalizadores con alta capacidad HYD ayudaran a aminorar el efecto inhibitor de este compuesto.

En el catalizador $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ modificado con 3.0% de boro desarrollado en este proyecto se encontraron más sitios de HDS tipo II y de isomerización

comparado con el catalizador sin boro. En la comparación de la actividad de NiMo/Al₂O₃-B(3.0) con los catalizadores comerciales R2S y HDM-2, con formulaciones NiMo/Al₂O₃ soportados en Al₂O₃ modificada con P y carbón, se encontró que el catalizador desarrollado en este proyecto presenta mayor actividad en HDS de 4,6-DMDBT y HDN de carbazol y prácticamente la misma actividad en hidrogenación de naftaleno y HDS de DBT. Esto lo hace un excelente prototipo de catalizador para hidrodesulfuración profunda.

En este proyecto también se estudió el desempeño de los catalizadores modificados con boro, CoMo/Al₂O₃-B(1.0) y NiMo/Al₂O₃-B(3.0), en la HDS de DBT y 4,6-DMDBT en doble lecho catalítico sin y con la presencia de los inhibidores naftaleno y carbazol. Con estos experimentos se analiza el desempeño en HDS de la combinación de los catalizadores CoMo/Al₂O₃-B(1.0) y NiMo/Al₂O₃-B(3.0) en función del orden en el que son empacados en un doble lecho catalítico. Se encontró que se logra más actividad cuando se utiliza NiMo/Al₂O₃-B(3.0) en los dos lechos, lo que se debe a una mayor cantidad de sitios de isomerización y de HDS tipo II y por esta razón mayor capacidad de remoción de azufre de refractarios como el 4,6-DMDBT. La mayor cantidad de sitios tipo II también incide en una mayor capacidad de hidrogenación y por tanto mayor resistencia a la inhibición por naftaleno y carbazol, ya que éstos reaccionan por esta ruta.

Se encontró que en doble lecho la combinación de catalizadores más eficiente para la remoción total de azufre es CoMo/Al₂O₃-B(1.0) en el primer lecho y NiMo/Al₂O₃-B(3.0) en el segundo lecho. Este resultado es consistente con la idea de que el catalizador en el primer lecho debe poseer una capacidad alta para la remoción de azufre mediante desulfuración directa (DDS) porque debe eliminar los compuestos más reactivos que reaccionan casi exclusivamente por esta ruta. Entretanto, en el segundo lecho el catalizador debe estar diseñado especialmente para trabajar en condiciones de HDS profunda. Lo que implican una fuerte inhibición de la HDS debido a la presencia de aromáticos, nitrogenados y H₂S. Además de tener la difícil tarea de remover azufre de los compuestos menos reactivos tipo 4,6-DMDBT.

A primera vista el resultado de que el lecho combinado CoMo/Al₂O₃-B(1.0)-NiMo/Al₂O₃-B(3.0) presente menor actividad que NiMo/Al₂O₃-B(3.0) en los dos lechos puede parecer desconcertante. Sin embargo, la comparación de la actividad de estos catalizadores en los experimentos de las secciones 7.1.1 y 7.1.2 (Tabla 7.1 y 7.2) muestra que en la HDS simultánea de DBT y 4,6-DMDBT el catalizador NiMo/Al₂O₃-B(3.0) presenta una conversión de DBT ligeramente mayor que CoMo/Al₂O₃-B(1.0). Consecuentemente, como se menciona en la sección 7.2.2 el catalizador promovido con níquel es mejor opción que el promovido con cobalto tanto en el segundo lecho como en el primero.

La obtención de niveles ultra-bajos de azufre de menos de 30 ppm mediante HDS ha sido objeto de controversia, ya que aunque teóricamente posible se creía que en la práctica es una meta inalcanzable. De hecho, la simple medición de concentraciones tan bajas de azufre resulta muy complicada aún con los equipos más modernos y sofisticados. En este proyecto se demostró que mediante la combinación de los catalizadores CoMo/Al₂O₃-B(1.0) y NiMo/Al₂O₃-B(3.0) en doble lecho es posible lograr la remoción de azufre hasta niveles ultrabajos de 30 ppm. Esta es probablemente la opción más viable desde el punto de vista práctico y económico para lograr cumplir con las estrictas legislaciones ambientales respecto al contenido de azufre en los combustibles que están siendo y serán impuestos en todo el mundo.

CONCLUSIONES

Se corroboró que la modificación de boro de catalizadores NiMo/Al₂O₃ y CoMo/Al₂O₃ disminuye la interacción entre los metales y el soporte. En el presente trabajo esta disminución se revela como un cambio en la morfología de los catalizadores. La incorporación de boro provoca un incremento en la cantidad de fases activas NiMoS y CoMoS y favorece su apilamiento. Con 1.0% de boro se mejora el nivel de promoción en los dos tipos de catalizadores, mientras que con 3.0% de boro se favorece el apilamiento de los cristales de la fase activa (formación de sitios de HDS tipo II). No obstante, con 3.0% de boro comienzan a segregarse los promotores, tal segregación es mayor en Co comparada con Ni. Además, el incremento en la densidad y fuerza de sitios ácidos como consecuencia de la incorporación de boro favorece la isomerización de 4,6-DMDBT.

La interacción de los soportes modificados Al₂O₃-B(x) con los promotores Ni y Co resulta en catalizadores con diferente actividad en HDS. En catalizadores CoMo/Al₂O₃ se obtiene un máximo en actividad con 1.0% de boro, debido a que el catalizador posee más sitios activos de HDS e impulsa fuertemente la isomerización de 4,6-DMDBT comparado con el catalizador sin boro. La menor actividad del catalizador con 3.0% de boro se debe probablemente a la aglomeración excesiva de sulfuro de promotor que no promueve a la fase MoS₂. Además, se encontró que los catalizadores CoMo/Al₂O₃-B(x) tienen alta actividad en hidrodeseintegración, pero baja actividad en hidrogenación, por lo que su desempeño es sensible a la temperatura de reacción y a la relación hidrógeno-hidrocarburo.

Por otro lado, en los catalizadores promovidos con níquel el máximo en actividad se obtiene con 3.0% de boro. Esto se debe a una mayor cantidad de sitios ácidos y de HDS tipo II, aunado a que la segregación de NiS no es tan significativa, dado que el nivel de promoción es prácticamente igual al del catalizador sin boro. En comparación con los catalizadores promovidos con cobalto, los NiMo/Al₂O₃-B(x) tienen una mayor función hidrogenante y más baja actividad en hidrodeseintegración. De los catalizadores sintetizados en este

proyecto la formulación NiMo con 3.0% de boro presenta el mejor balance entre las funciones catalíticas ácida y de hidrodesulfuración. Por tanto este catalizador es el que presenta el mejor desempeño en HDS profunda en un intervalo amplio de condiciones de reacción.

Se evidenció una fuerte inhibición de la HDS por carbazol. En este proyecto la inhibición de compuestos nitrogenados se representó mediante carbazol. Este compuesto puede desnitrogenarse en catalizadores de HDS pero necesariamente con un paso previo de hidrogenación. La reactividad de carbazol es alrededor de un orden de magnitud menor que la de 4,6-DMDBT. Esto implica que aunque se puede eliminar con catalizadores de HDS, el carbazol es aun más refractario que el 4,6-DMDBT. El efecto negativo en la HDS ocasionado por carbazol se puede disminuir con catalizadores con alta actividad hidrogenante en el catalizador. La incorporación de 3.0 % de boro en NiMo/Al₂O₃ mejora la función hidrogenante. Por tanto, este catalizador presenta alta actividad en HDN y mayor resistencia a la inhibición de la HDS de 4,6-DMDBT por carbazol.

De los catalizadores desarrollados en este proyecto, NiMo/Al₂O₃-B(3.0) presentó alta actividad catalítica además de alta estabilidad a diversas condiciones de reacción como temperatura o relación hidrógeno-hidrocarburo. En la comparación con los catalizadores comerciales, R2S y HDM-2, NiMo/Al₂O₃-B(3.0) presenta mayor actividad en HDS de 4,6-DMDBT y HDN de carbazol y prácticamente la misma actividad en hidrogenación de naftaleno y HDS de DBT.

En doble lecho catalítico se obtienen mejores resultados cuando se utiliza el NiMo/Al₂O₃-B(3.0) en los dos lechos, mientras que la combinación más efectiva para la remoción de azufre es CoMo/Al₂O₃-B(1.0)-NiMo/Al₂O₃-B(3.0).

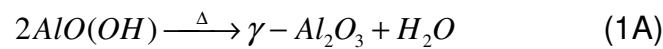
Mediante la combinación de los catalizadores CoMo/Al₂O₃-B(1.0) y NiMo/Al₂O₃-B(3.0) en doble lecho es posible lograr la remoción de azufre hasta los niveles ultrabajos de azufre (< 30 ppm) que están siendo y serán impuestos por las legislaciones ambientales modernas en todo el mundo.

APENDICE A

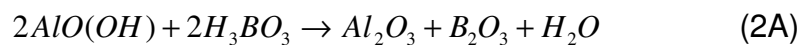
CÁLCULO DE LAS CANTIDADES NECESARIAS PARA LA PREPARACIÓN DE SOPORTES MODIFICADOS CON BORO

La preparación de soportes de Al_2O_3 -B(X) hay que considerar las siguientes reacciones:

Transformación de bohemita en γ - Al_2O_3 :



Impregnación de bohemita con H_3BO_3 :



Las cantidades de cada reactivo se calcularon según lo siguiente:

- La bohemita $\{AlO(OH)\}$ contiene 85 % en peso de Al_2O_3 y 15% de H_2O
- Fijar la fracción en peso de boro.

$$X_B = \frac{m_B}{M} = \frac{m_B}{m_{Al_2O_3} + m_{B_2O_3}} \quad (3A)$$

$$m_{B_2O_3} = \left(\frac{PM_{B_2O_3}}{2 \cdot PM_B} \right) * m_B \quad (4A)$$

Despejando m_B de 4A y sustituyendo en 3A:

$$X_B = \frac{\left(\frac{2 \cdot PM_B}{PM_{B_2O_3}} \right) m_{B_2O_3}}{m_{Al_2O_3} + m_{B_2O_3}} \quad (5A)$$

Considerando que el precursor de boro empleado es ácido bórico:

$$m_B = \left(\frac{PM_B}{PM_{H_3BO_3}} \right) * m_{H_3BO_3} \quad (6A)$$

$$X_B = \frac{\left(\frac{PM_B}{PM_{H_3BO_3}} \right) m_{H_3BO_3}}{m_{Al_2O_3} + \left(\frac{PM_{B_2O_3}}{2 \cdot PM_{H_3BO_3}} \right) m_{H_3BO_3}} \quad (7A)$$

Despejando la masa de H₃BO₃ de la ecuación 7A

$$m_{H_3BO_3} = \frac{2 \cdot PM_{H_3BO_3} \cdot m_{Al_2O_3} \cdot X_B}{2 \cdot PM_B - PM_{B_2O_3} \cdot X_B} \quad (8A)$$

Tomando como base 1g de boehmita y usando la ecuación 8A se calcularon las cantidades necesarias de H₃BO₃ para las cargas de boro utilizadas. La siguiente tabla muestra los resultados.

X _B	mH ₃ BO ₃	mB ₂ O ₃	Masa total	m _B
0.01	0.0502	0.0283	0.8783	0.0088
0.02	0.1039	0.0587	0.9088	0.0182
0.03	0.1614	0.0913	0.9413	0.0282

Peso molecular de boro = 10.8 g/mol

PM boehmita = 60g/mol

PM H₃BO₃ = 61.8 g/mol

PM Al₂O₃ = 102g/mol

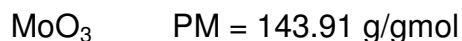
PM B₂O₃ = 69.6 g/mol

APENDICE B

CÁLCULO DE LA CANTIDAD DE HEPTAMOLIBDATO DE AMONIO NECESARIA
PARA OBTENER 12% EN PESO DE MoO₃



$$\text{PM Mo} = 95.94 \text{ g/gmol}$$



Con

M = masa final de catalizador,

mMo = masa de MoO₃, 12 % en peso de MoO₃

mS = masa del soporte

$$mS + m\text{Mo} = M$$

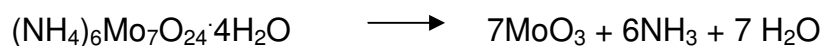
tomando como base mS = 1g

$$X_{\text{Mo}} = 0.12 = m\text{Mo}/M$$

$$mS + 0.12M = M$$

$$M = 1/(1-0.12) = 1.1364 \text{ g}$$

$$m\text{Mo} = 0.1364 \text{ g}$$



$$0.1364 \text{ g} \left(\frac{1 \text{ mol MoO}_3}{143.91 \text{ g}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol HMA}}{7 \text{ mol Mo}} \right) \left(\frac{1235.86 \text{ g}}{1 \text{ mol HMA}} \right) = m\text{HMA}$$

Se requieren 0.1673g de HMA por cada gramo de soporte

APENDICE C

Tarjetas del *International Center of Diffraction Data*

44-1085 JCPDS-ICDD Copyright (c) 1994 PDF-2 Sets 1-44 database Quality: C

		d Å	Int.	h k l
B ₂ O ₃				
2 3				
Boron Oxide				

Rad: CuKα1	Lambda: 1.54056	Filter: Mono.	d-sp: Calculated	
Cutoff: 15.0	Int: Calculated	I/Icor: 1.14		
Ref: Grier, D., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1991)				

Sys: Hexagonal	S.G.: P31 (144)			
a: 4.336	b: 8.34	A: 3	C: 1.9234	
A:	C:	Z: 3	ap:	
Ref: Ibid.				

Dx: 2.554	Dm: SS/POM: F30-568(,002,31)			
ea:	nwb:	ey:	Sigs:	ZV:
Ref:				

CAS no.: 1303-84-2. Calculation of diffractometer peak intensities done with MICRO-POWD v. 2.2 (D. Smith and K. Smith) using default instrument broadening function (NBS Table), diffracted beam monochromator polarization correction, and atomic scattering factors corrected for anomalous dispersion. Cell parameters from Gurr, G., Acta Crystallogr., Sec. B., 26 906 (1970). Atomic positions from same source: B(1) in 3a with x=0.2229, y=0.3962, z=0.9802; B(2) in 3a with x=0.8281, y=0.6031, z=0.0921; O(1) in 3a with x=0.5468, y=0.3972, z=0.0; O(2) in 3b with x=0.1485, y=0.6004, z=0.0775; O(3) in 3a with x=0.0045, y=0.1608, z=0.8708. Isotropic thermal parameters estimated as B=1.0 for each atom. Intensity threshold for <1=0.11. B203 type. PSC: hP15. To replace 24-140. Mwt: 69.62. Volume[CD]: 135.79.				
3.755	1	1 0 0		
3.424	51	1 0 1		
2.790	100	1 0 2		
2.780	7	0 0 3		
2.234	37	1 0 3		
2.168	2	1 1 0		
2.098	40	1 1 1		
1.9234	6	1 1 2		
1.8775	<1	2 0 0		
1.8317	2	0 2 1		
1.8229	4	1 0 4		
1.7120	10	0 2 2		
1.7096	1	1 1 3		
1.5559	3	2 0 3		
1.5244	5	1 0 5		
1.4193	2	2 1 0		
1.3992	6	1 2 1		
1.3952	9	2 0 4		
1.3900	4	0 0 6		
1.3436	1	2 1 2		
1.3220	2	1 1 5		
1.3036	1	0 1 6		
1.2641	1	1 1 3		
1.2517	2	0 0 0		
1.2470	2	0 2 5		

d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l
1.2378	1	0 3 1	1.0060	1	0 2 7	0.8997	<1	1 0 9
1.1989	1	3 0 2	1.0045	<1	1 0 8			
1.1733	1	1 2 4	1.0012	<1	3 0 5			
1.1701	1	1 6	0.9931	1	2 1 6			
1.1413	2	3 0 3	0.9753	2	5 1 3			
1.1356	2	0 1 7	0.9395	1	1 1 8			
1.1172	1	2 0 6	0.9388	<1	4 0 0			
1.0840	1	2 2 0	0.9129	1	0 4 1			
1.0809	1	1 5	0.9317	1	3 1 4			
1.0732	1	0 5 4	0.9301	2	3 0 6			
1.0491	1	2 2 2	0.9267	1	0 0 9			
1.0441	<1	1 7	0.9159	<1	4 0 2			
1.0415	1	1 0	0.9125	1	2 1 1			
1.0334	1	1 1	0.9114	<1	2 0 8			
1.0101	2	1 3 2, 2 2 3	0.9089	<1	2 2 5			

Strong lines: 2.79/1 3.42/5 2.10/4 2.23/4 1.71/1 1.40/1 2.78/1 1.92/1

- 158

JCPDS-ICDD Copyright (c) 1994

PDF-2 Sets 1-44 database

Quality:

		d A		Int.		h k l		
Al B O		211 0 18 0						
4 2 9		2 3 2 3						
Aluminum Borate		15.0	60	0	1	0		
		7.44	40	2	0	0		
		6.56	60	2	1	0		
		5.29	100	2	2	0		
		5.23	100	1	0	1		
Rad: CuK α		Filter:		d-sp: Guinier				
Lambda: 1.5418		I/Icor:						
Cutoff: int: Visual		4.90	100	3	0	0		
Ref: Scholze, Z. Anorg. Allg. Chem., 284 272 (1956)		4.27	80	2	1	1		
		3.74	40	0	3	1		
		3.65	40	1	4	0		
		3.58	60	4	1	0		
Sys: Orthorhombic		S.G.:						
a: 14.8		b: 15.1	c: 5.6	A: 0.9801	C: 0.3709			
A:		B:	C:	Z: 8	mp: 1050 C			
Ref: Ibid.		3.55	80	3	3	0		
		3.36	60	3	3	0		
		3.33	80	3	3	1		
		3.29	60	4	2	0		
Dx: 2.904		Dm: 2.930	SS/POM: F30=3(.093,112)	2.95	20	1	5	0
ea: 1.605		nwB: 1.610	ey: 1.645	Sign: +	2V: 37(5) deg.			
Ref: Ibid.		2.93	60	5	1	0		
		2.76	80	2	2	0		
		2.65	100	2	4	1		
		2.60	100	2	2	2		
Sample prepared by melting B2O3 + Al2O3 at 1000 C. Mwt: 273.54.		2.44	100	3	0	2		
Volume[CD]: 1251.49.		2.42	20	1	3	2		
		2.38	40	2	5	0		
		2.35	20	2	5	0		
		2.34	20	3	5	1		
		2.32	20	3	5	1		

d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l
2.21	80	4 1 2	1.894	20	3 5 2	1.552	100	2 5 3
2.134	100	4 2 2	1.836	20	8 1 0	1.531	60	5 8 3
2.130	20	1 7 0	1.812	80	0 3 3	1.488	100	6 0 3
2.122	60	7 0 0	1.783	60	0 8 1	1.470	80	2 5 3
2.085	80	3 6 1	1.776	80	1 8 1	1.424	80	10 1 1
2.054	60	0 5 2	1.736	20	8 3 0			
2.038	40	7 2 0	1.712	40	8 2 1			
1.981	40	2 5 2	1.679	20	0 9 0			
1.949	60	7 3 0	1.664	60	5 7 1			
1.912	60	7 2 1	1.638	80	2 9 0			

Strong lines: 5.29/X 5.23/X 4.90/X 2.65/X 2.60/X 2.44/X 2.13/X 1.55/X

APENDICES

25-1434 JCPDS-ICDD Copyright (c) 1994 PDF-2 Sets 1-44 database Quality: 1

CoMoO ₄		CoO:MoO ₃		d Å	Int.	h k l
Cobalt Molybdenum Oxide						
Rad: Cu	Lambda: 1.54056	Filter: Ni	d-sp:	6.25	70	1 1 0
Cutoff:	Int: Diffractometer	I/loop:		5.53	20	-1 1 1
Ref: Plyasova, Karakchiev, Inorg. Mater. (Engl. Transl.), 8 100 (1972)				4.63	10	-2 0 1
				4.42	5	2 0 0
				4.13	10	1 1 1
Sys: Monoclinic S.G.: C2/m (12)				3.75	20	0 2 1
a: 9.67	b: 8.85	c: 7.76	A:	3.55	60	0 0 2
A:	B: 113.62	C:	Z:	3.22	5	-2 0 1
Ref: Smith, Acta Crystallogr., 19 269 (1965)				3.120	100	2 0 0
Dz: Dz: SS/FGH: F30-21(.018,81)				2.796	5	1 1 0
ea: naB: ey: Sign: ZV:				2.772	55	-2 2 2
Ref:				2.724	40	-1 3 1
C.D. Cell: a=9.650, b=8.850, c=7.760, beta=113.54, a/b=1.0904, c/b=0.8768, S.G.=12/m (12). POC: mC?. Mat: 218.87. Volume[CD]: 607.53.				2.497	5	1 3 1
				2.450	5	-1 3 1
				2.348	25	-1 3 2
				2.290	5	-3 1 3
				2.211	25	4 0 0
				2.132	12	0 4 1
				2.086	60	-3 3 0
				2.071	10	2 2 2
				1.978	10	4 2 0
				1.932	40	-1 3 3
				1.877	6	0 4 2
				1.735	30	5 1 0
				1.717	5	-1 5 1

d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l
1.702	5	1 3 3	1.592	12	1 1 4			
1.655	15	1 5 1	1.551	35	-3 5 1			
1.650	25	-4 2 4	1.513	35	1 5 2			
1.627	20	-4 4 1	1.478	25	-6 2 3			
1.616	25	0 4 3						

Strong lines: 3.13/X 6.25/7 3.55/6 2.09/6 2.77/6 2.72/4 1.93/4 1.55/4

35-609

C

MoO ₃	d Å	Int.	hkl	d Å	Int.	hkl
Molybdenum Oxide	6.921	36	020	1.7203	2	140
	3.808	77	110	1.6972	3	221
	3.464	38	040	1.6626	10	112
	3.440	31	120	1.6301	4	042
	3.259	100	021	1.6265	9	122
	3.098	7	130	1.5996	12	171
	2.703	15	101	1.5669	3	180
	2.657	26	111	1.5745	5	132
	2.608	7	140	1.5662	11	061
	2.5267	7	041	1.5079	1	142
	2.3229	8	131	1.5039	3	260
	2.3068	21	090	1.4776	10	221
	2.2507	13	130	1.4585	1	181
	2.1311	7	141	1.4432	-	062
	1.9952	2	180	1.4327	5	172
	1.9812	8	200	1.4004	4	270
	1.9585	12	061	1.3911	1	261
	1.9349	1	151	1.3854	3	050
	1.9151	1	220	1.3758	1	262
	1.8483	15	002	1.3518	3	202
	1.8206	9	120	1.3453	3	212
	1.7860	2	022	1.3280	1	191
	1.7705	2	170	1.3096	1	271
	1.7559	4	161	1.2975	4	232
	1.7324	13	211	1.2788	1	172

See following card

C JCPDS 1983

654

APENDICES

33-940 JCPDS-ICDD Copyright (c) 1994 PDF-2 Sets 1-44 database Quality: *

	d Å	Int.	h k l
NiMoO 4	6.19	80	1 1 0
Nickel Molybdenum Oxide	5.50	4	0 1 1
	4.665	11	1 0 1
	4.373	1	0 2 0, 2 0 0
	4.085	3	-2 1 1
Rad: CuKα1 Lambda: 1.540598 Filter: Mono. d-sp: Diff.	3.711	15	-1 2 1
Cutoff: Int: Diffractometer I/Corr:	3.513	48	-1 1 2
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 19 62 (1982)	3.166	5	-3 0 1
	3.095	100	2 3 0
Sys: Monoclinic S.G.: I2/m (12)	3.002	2	2 1 1
a: 9.509(2) b: 8.759(2) c: 7.6678(15) Å: 1.0856 C: 0.8754	2.769	15	1 3 0, 3 1 0
A: B: 113.13(2) C: Z: 8 mp:	2.746	46	0 2 2
Ref: Ibid.	2.727	36	-3 1 2
Dx: 4.945 Dp: SS/FCM: F30+27(.018,63)	2.465	<1	-2 3 1, -1 1 1
eo: mwB: ey: Sign: 2V:	2.331	8	2 0 2, -3 0 3
Ref:	2.323	10	-1 3 2
	2.307	4	-4 0 2
	2.284	1	-4 1 1
Color: Yellow-green	2.188	14	0 4 0, 4 0 0
Pattern at 25 C. The sample was prepared at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA.	2.154	<1	2 3 1
Stoichiometric amounts of NiO and MoO3 were heated at 800 C for 2 hours, then	2.094	5	3 2 1
ground and reheated at 800 C for 6 hours. W used as internal standard. FSC:	2.090	5	-1 4 1
sc48. To replace 18-879 and 31-902. Hwt: 218.64. Volume[CD]: 587.31.	2.062	45	3 3 0
	1.998	1	-4 1 3
	1.982	3	1 4 1

d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l	d Å	Int.	h k l
1.957	4	2 4 0, 4 2 0	1.801	2	-3 4 1			
1.916	24	-2 0 4, 4 1 1	1.759	<1	2 1 3			
1.847	1	-5 1 2, 4 1 1	1.727	2	-3 2 1			
1.836	3	-1 1 4	1.716	10	5 1 0			
1.828	2	-3 1 4						

Strong lines: 3.10/1 6.19/8 3.51/5 2.75/5 2.06/5 2.73/4 1.92/2 3.71/2

22-1189

d	2.08	2.41	1.48	2.41	NiO				
1 1 1	100	40	35	80	Nickel Oxide				
Rad: CuKα1 λ 1.5405	Filter: Ni	Dia:		d Å	I (%)	hkl	d Å	I (%)	hkl
CuKα1	1 1/2	Diffractometer		2.412	80	101			
Ref: Toussaint, C.J. Surlaw, Ispra, Italia (1969)				2.088	100	012			
				1.477	35	110			
				1.476	35	104			
Sys: Hexagonal (Rhombo.)	S.G.: R3m (146)			1.260	18	113			
a ₀ 2.954	b ₀	c ₀ 7.236	α	1.2586	12	015			
β	γ	2 3	D ₆ h.RM	1.2064	14	202			
Ref: Ibid.	a ₀ =2.9520	α=60°4.3'		1.0445	8	024			
				0.9588	6	211			
eo	D	mwB	ey	0.9581	4	205			
2V			mp	0.9576	4	107			
Ref:			Color	0.945	12	172			
				0.9327	10	116			
				0.929	10	200			
				0.8519	5	018			
				0.8041	4	305,253			
				0.8039	4	125			

APENDICES

10-339 JCPDS-ICDD Copyright (c) 1994 PDF-2 Sets 1-44 database Quality: *

		d Å	Int.	h k l
NiAl O 2 4				
Nickel Aluminum Oxide				
		4.65	20	1 1 1
		2.846	20	2 2 0
		2.427	100	3 1 1
		2.011	65	4 0 0
		1.6415	8	4 2 2
Rad: CuKα	Lambda: 1.5405	Filter: Ni	d-sp:	
Cutoff:	Int: Diffractometer	I/Icor: 1.60		
Ref: Matl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 9 42 (1960)				
Sys: Cubic S.G.: Fd3m (227)				
a: 8.040	b:	c:	A:	C:
A:	B:	C:	Z: 8	sp:
Ref: Ibid.				
Dx: 4.502	Du:	SS/POW: F18=28(.021,30)		
		1.2134	<1	6 2 2
		1.1613	8	4 4 4
		1.0753	4	6 4 2
		1.0476	12	7 3 1
		1.0061	8	8 0 0
ea:	mb: 1.825	ey:	Sign:	ZV:
Ref: Ibid.				
		0.9291	8	7 5 1
		0.8998	8	8 4 0
		0.8214	16	8 4 4
Color: Blue Pattern taken at 25 C. Sample prepared at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA, by heating coprecipitated hydroxides at 1300 C. Spectroscopic analysis showed <1.0% Na; <0.1% Co, Si; <0.01% Cr, Fe, Mg; <0.001% Ca, Mn. PSC: cf56. Wt: 176.66. Volume[CD]: 521.27.				

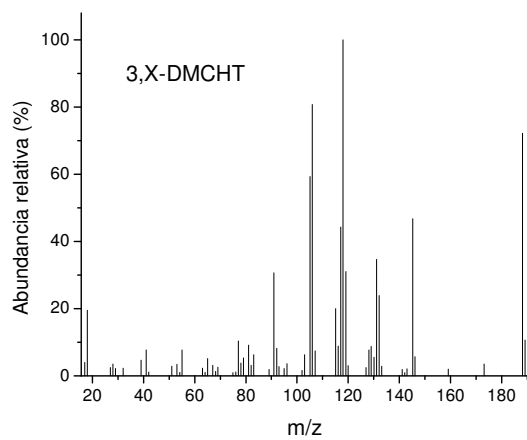
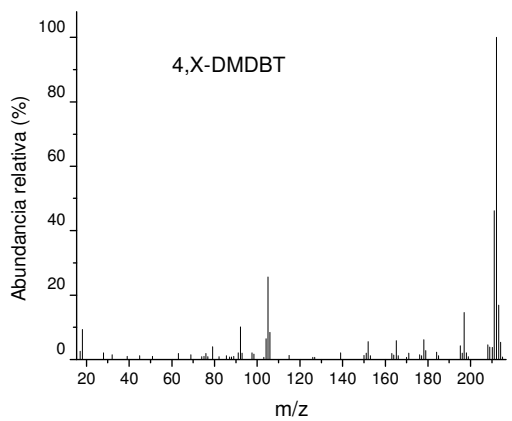
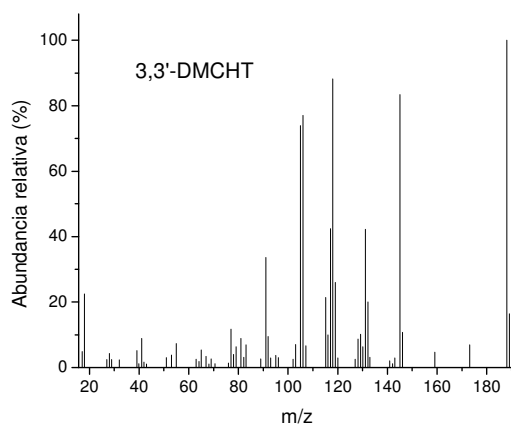
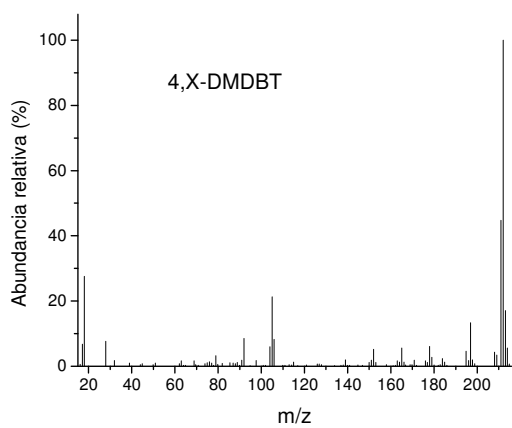
Strong lines: 2.43/X 2.01/7 1.42/6 1.55/3 4.65/2 2.85/2 0.82/2 1.05/1

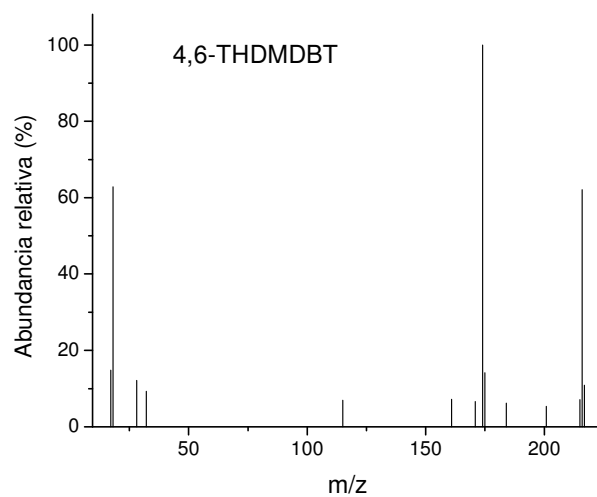
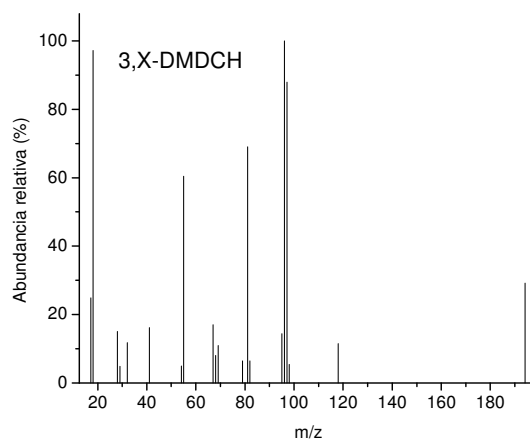
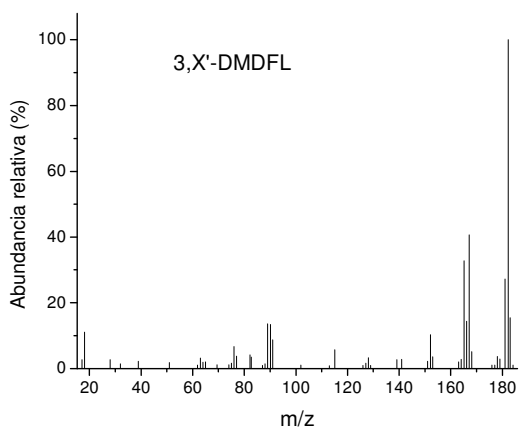
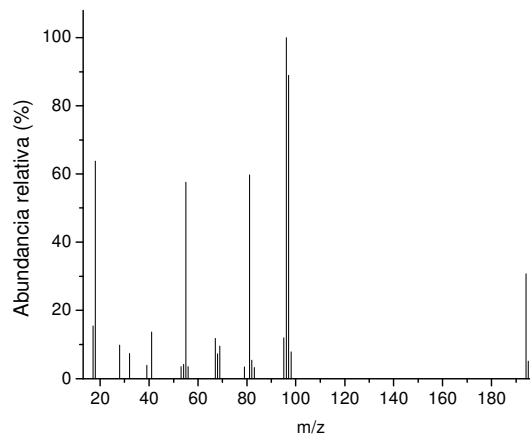
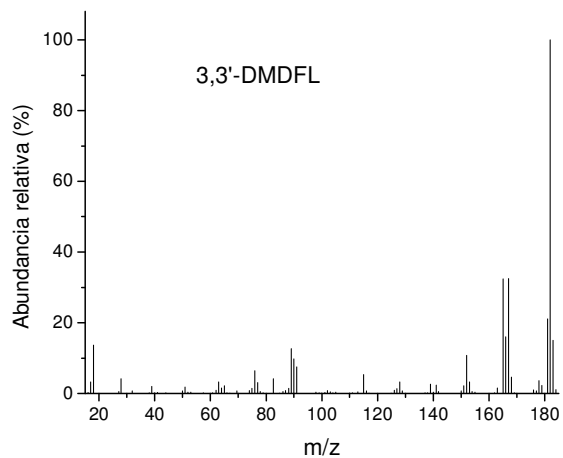
21-764 JCPDS-ICDD Copyright (c) 1994 PDF-2 Sets 1-44 database Quality: *

		d Å	Int.	h k l
Al (MoO) 2 4 3				
Aluminum Molybdenum Oxide				
		6.28	12	2 0 0
		5.68	20	1 1 1
		4.26	45	1 0 2
		4.01	60	0 2 1
		3.84	50	1 1 2
Rad: CuKα	Lambda: 1.5418	Filter: Ni	d-sp:	
Cutoff:	Int: Diffractometer	I/Icor:		
Ref: Goldish, Union Oil Research Center, Brea, California, USA, Private Communication				
Sys: Orthorhombic S.G.: Pbcm (60)				
a: 12.552	b: 8.935	c: 9.044	A:	C:
A:	B:	C:	Z: 4	sp:
Ref: Ibid.				
Dx: 3.495	Du:	SS/POW: F19=45(.016,26)		
		3.39	60	2 1 2
		3.18	30	0 2 2
		3.14	12	4 0 0
		3.08	6	1 2 2
		3.07	6	3 0 2
ea:	mb:	ey:	Sign:	ZV:
Ref:				
		2.902	30	3 1 2
		2.836	10	2 2 2
		2.814	2	4 1 1
		2.786	14	1 1 3
Prepared from aluminum nitrate and ammonium molybdate at 800 C. C.D. Cell: a=9.044, b=12.552, c=8.935, a/b=0.7205, c/b=0.7118, S.G.=Pnca (60). PSC: oP68. To replace 20-34. Wt: 533.78. Volume[CD]: 1014.30.				

Strong lines: 3.79/X 4.01/6 3.82/6 3.39/6 3.84/5 4.26/5 3.50/3 3.18/3

APENDICE D
ESPECTROS DE MASAS





APENDICE E

CÁLCULO DE CONSTANTES DE PSEUDO-PRIMER ORDEN

El balance da materia para un reactor tubular de lecho empacado es

$$\frac{dF_A}{dW} = -r_A'$$

Con $r_A' = k_{ps1} \cdot C_A$

Donde

F_A =flujo molar de la especie A (mol/s)

W = masa de catalizador (g)

r_A' = rapidez de reacción de A (moles /s*gcat)

C_A = concentración de A (mol/dm³)

K_{ps1} = constante de reacción de pseudo-primer orden (dm³/gcat*s)

Si se introduce la conversión como

$$X = \frac{C_A^0 - C_A}{C_A^0}, \quad X = \frac{F_A^0 - F_A}{F_A^0}$$

Con $F_A = F_A^0(1-X)$

y $dF_A = -F_A^0 dX$

Al realizar el cambio de variable la ecuación diferencial queda

$$\int_0^X \frac{dX}{(1-X)} = k_{ps1} \cdot \frac{C_A^0}{F_A^0} \int_0^W dW$$

La solución a esta ecuación es

$$\ln\left(\frac{1}{1-X}\right) = k_{ps1} \cdot \frac{C_A^0}{F_A^0} \cdot W$$

Y despejando K_{ps1}

$$k_{ps1} = \frac{F_A^0}{C_A^0 \cdot W} \ln\left(\frac{1}{1-X}\right)$$

APENDICE F

Resistencias difusionales intra-partícula

Para establecer la posible existencia de resistencias en la difusión dentro de la partícula se estimaron los valores del modulo de Thiele. Éstos se determinaron únicamente con base en la reacción y difusión de DBT y de 4,6-DMDBT, ya que se considera que el hidrógeno no presenta problemas a la transferencia de masa, debido a que se suministró en exceso y a su alta difusividad. Los valores del Modulo de Thiele se calcularon mediante la siguiente fórmula:

$$\Phi = \frac{R_A \cdot r_p^2}{D_{Eff} \cdot C_{A,S}} \quad (F-1)$$

Donde R_A es la rapidez de reacción de la especie A (mol/seg*cm³ de catalizador), r_p es el radio de la partícula en centímetros, D_{Eff} es la difusividad efectiva (cm²/seg) y $C_{A,S}$ es la concentración de la especie A en la superficie (mol/cm³). Los datos estimados del promedio de la rapidez de reacción para los catalizadores; NiMo/Al₂O₃ y NiMo/Al₂O₃-B(3.0) se presentan en la tabla A1. El radio de la partícula fue de 0.017 cm. Las concentraciones de DBT y 46DMDBT en la superficie se tomaron igual a las del seno de la solución a la entrada del reactor. 2.35*10⁻⁵ para DBT y 1.87*10⁻⁵ para 46DMDBT ambas expresadas en mol/cm³.

Tabla A1 Rapidez de reacción *10⁷ (mol/seg*cm³ de catalizador).

	NiMo/Al ₂ O ₃ T=300°C	NiMo/Al ₂ O ₃ T=330°C	NiMo/Al ₂ O ₃ - B(3.0), (300°C)	NiMo/Al ₂ O ₃ - B(3.0), (330°C)
DBT	5.17	6.50	6.58	6.66
4,6-DMDBT	0.63	1.03	1.98	2.53

Para el cálculo de las difusividades moleculares de DBT y 46DMDBT en decano normal se empleó el método de Wilke y Chang³⁶¹. La fórmula se muestra a continuación:

$$D_{AB} = \frac{7.4 \times 10^{-8} (\phi \cdot M_B)^{1/2} \cdot T}{\mu_B \cdot V_A^{0.6}} \quad (F-2)$$

Donde M_B es el peso molecular del disolvente, T es la temperatura en Kelvin, μ_B es la viscosidad del disolvente en centipoises, V_A es el volumen molar del soluto a su punto normal de ebullición (cm^3/mol) y ϕ es un factor de asociación del disolvente (adimensional). Los valores de V_A para DBT y 4,6-DMDBT se estimaron mediante el método de LeBas, mientras que la viscosidad del decano se estimó con el método de Orrick and Erback, ambos descritos por Poling, Prausnitz y O'Connell ⁶. Los valores obtenidos son: $V_{\text{DBT}} = 202.8 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $V_{4,6\text{-DMDBT}} = 247 \text{ cm}^3/\text{mol}$, viscosidades de decano de 0.112 y 0.102 cP a 573 y 598 K respectivamente. Los resultados de difusividad molecular se presentan en la tabla A2.

Tabla A2

T (°C)	Difusividad de DBT (cm^2/seg)	Difusividad de 4,6- DMDBT (cm^2/seg)
300	$1.87 \cdot 10^{-4}$	$1.66 \cdot 10^{-4}$
330	$2.14 \cdot 10^{-4}$	$1.90 \cdot 10^{-4}$

Para el cálculo de la difusividad efectiva se utilizó la siguiente ecuación (Satterfield, ³⁶²):

$$D_{\text{Eff}} = \frac{\theta \cdot D_{AB}^*}{\tau} \quad (\text{Ec. F-3})$$

Donde τ es el factor de tortuosidad, θ la porosidad del sólido o fracción vacía y D_{AB}^* es la difusividad global. Esta última se puede calcular considerando la contribución de las difusividades de cada mecanismo de difusión (molecular, Knudsen, superficial,..). De acuerdo a Satterfield ³⁶², la difusividad de Knudsen en líquidos no se presenta. En el presente trabajo se asume que predomina el mecanismo de difusión molecular. Es decir, la difusividad molecular domina el transporte de masa dentro de los poros de los catalizadores. Para el cálculo de la difusividad efectiva se emplearon los valores de $\theta = 0.5$ y $\tau = 4$ y D_{AB}^* igual a la difusividad molecular (ecuación F-2).

Tabla 5 Modulo de Thiele

	NiMo/Al ₂ O ₃ T=300°C	NiMo/Al ₂ O ₃ T=330°C	NiMo/Al ₂ O ₃ - B(3.0), (300°C)	NiMo/Al ₂ O ₃ - B(3-0), (330°C)
DBT	0.27	0.30	0.77	0.68
4,6-DMDBT	0.04	0.05	0.23	0.26

Los resultados del modulo de Thiele para las reacciones que se tomaron como ejemplo se presentan en la tabla 5. En la literatura la rapidez de reacción de HDS de DBT y 4,6-DMDBT se ha expresado mediante una variedad de expresiones cinéticas (Whitehurst ³). Sin embargo, en un gran número de trabajos la actividad de catalizadores de HDS suele ajustarse a un modelo de pseudo-primer orden. Para una reacción de primer orden el criterio ampliamente aceptado para descartar la influencia de la difusión intra-partícula en los resultados de actividad de reacciones heterogéneas es que el modulo de Thiele sea menor a la unidad, ya que con esto se garantiza que el factor de eficiencia sea mayor a 0.95. Es decir que la difusión dentro de la partícula sea más rápida que la reacción. El valor más alto del modulo de Thiele obtenido fue de 0.77 lo que nos permite concluir que en nuestros resultados de actividad no existe influencia debida a la difusión interna.

APÉNDICE G

HRTEM de MoS₂³⁴⁷⁻³⁴⁹

Longitud promedio

$$\bar{L} = \frac{\sum X_i \cdot L_i}{X_i}$$

Donde X_i es el número de capas de MoS₂ con longitud L_i.

El grado de apilamiento promedio

$$N = \frac{\sum y_i \cdot N_i}{y_i}$$

Donde y_i es número de cristales de MoS₂ con n capas y N_i es el número de capas en cada cristal.

Átomos de molibdeno en el cristal

siendo L la longitud de un lado de un cristal hexagonal

$$L = 3.2 * (2n_i - 1)$$

Donde n_i es el número de átomos de Mo sobre un lado del cristal de MoS₂.

Mo de borde $Mo_{borde} = \sum 6n_i - 12$

Mo de esquina $Mo_{esquina} = \# capas * 6$

Mo Total $Mo_{total} = \sum 3n_i^2 - 3n_i + 1$

Dispersión

Dispersión total = Suma de átomos de Mo de borde y de esquina / total de átomos de Mo.

$$D_{total} = \frac{\sum 6n_i - 6}{\sum 3n_i^2 - 3n_i + 1}$$

Dispersión átomos de esquina = átomos de Mo de esquina / total átomos de Mo

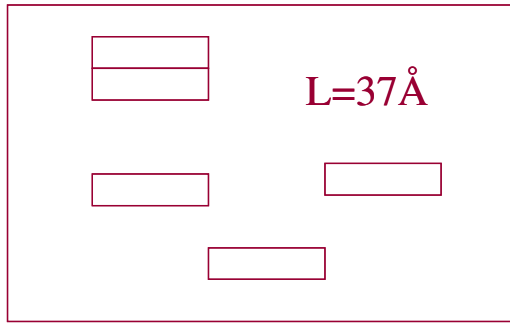
$$D_{esquina} = \frac{\# capas * 6}{\sum 3n_i^2 - 3n_i + 1}$$

Dispersión átomos de borde = átomos de Mo de borde / total átomos de Mo

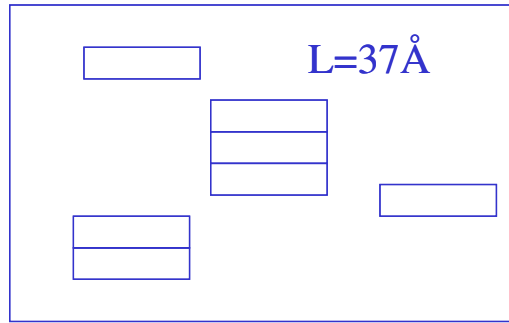
$$D_{borde} = \frac{\sum 6n_i - 12}{\sum 3n_i^2 - 3n_i + 1}$$

Con el modelo geométrico aplicado a los resultados de HR-TEM, es posible tener la misma dispersión pero con diferencia en el número de sitios activos cuando se tiene la misma longitud promedio de los cristales. Este hecho se ejemplifica a continuación.

Caso A



Caso B



	Dispersión
Esquina	0.0597
Borde	0.2555
Total	0.3152

	Dispersión
Esquina	0.0597
Borde	0.2555
Total	0.3152

n_i es el número de átomos de Mo sobre un lado del cristal de MoS_2

$$L = 3.2 * (2n_i - 1),$$

$$n_i A = 6.3$$

$$n_i B = 6.3$$

Mo de borde

$$Mo_{borde} = \sum 6n_i - 12$$

$$Mo_{borde} A = 3 * 1 * (6 * 6.3 - 12) + 1 * 2 * (6 * 6.3 - 12) = 128.4$$

$$Mo_{borde} B = 179.8$$

Mo de esquina

$$Mo_{esquina} = \# capas * 6$$

$$Mo_{esquina} A = 3 * 1 * 6 + 1 * 2 * 6 = 30$$

$$Mo_{esquina} B = 42$$

Mo Total

$$Mo_{total} = \sum 3n_i^2 - 3n_i + 1$$

$$Mo_{total} A = 3 * 1 * (6 * 6.3^2 - 3 * 6.3 + 1) + 1 * 2 * (6 * 6.3^2 - 3 * 6.3 + 1) = 503$$

$$Mo_{total} B = 704$$

Dispersión

$$D_{total} = \frac{\sum 6n_i - 6}{\sum 3n_i^2 - 3n_i + 1}, \quad D_{borde} = \frac{\sum 6n_i - 12}{\sum 3n_i^2 - 3n_i + 1}, \quad D_{esquina} = \frac{\# capas * 6}{\sum 3n_i^2 - 3n_i + 1},$$

$$D_{total} A = 0.315$$

$$D_{total} B = 0.315$$

$$D_{borde} A = 0.256$$

$$D_{borde} B = 0.256$$

$$D_{esquina} A = 0.060$$

$$D_{esquina} B = 0.060$$

A pesar de que en el caso B hay más átomos de Mo, la dispersión es la misma que en A. Curiosamente, si se hacen los cálculos de los casos A y B pero con 100 cristales cada uno se obtiene exactamente la misma dispersión.

REFERENCIAS

- 1.- X. Ma, L. Sun, C. Song, *Catal. Today* 77 (2002) 107.
- 2.- H. Topsøe, B. S. Clausen, F.E. Massot, in J. R. Anderson, M. Boudart (Eds), *catalysis science and Technology*, vol. 11, springer, Berlin 1996.
- 3.- D. D. Whitehurst, T. Isoda, I. Mochida., *Adv. Catal.* 42 (1998) 345.
- 4.- NOM-086 SEMARNAT SENER-SCFI-2005.
- 5.- J. Ancheyta, J. G. Speight, "Hydroprocessing of heavy oils and residua". CRC press, 2007.
- 6.- Poling, B. E., Prausnitz, J. M. y O'Connell, J. P. (2001). "The properties of gases and liquids", McGraw-Hill, 5th Edition.
- 7.- A. N. Startsev, *Catal. Rev.- Sci. Eng.* 37(3), (1995) 353
- 8.- M. J. Girgis and B. C. Gates. *Ind. Eng. Chem. Res.* 30(9), (1991) 2021.
- 9.- M. L. Vrinat, *Appl. Catal.* 6 (1983) 137
- 10.- X. Ma, K. Sakanishi, I. Mochida. *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994) 218
- 11.- X. Ma, K. Sakanishi, T. Isoda, I. Mochida. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 748.
- 12.- C. Song, *Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem. Prepr.* 47 (2002) 438.
- 13.- H. Topsøe, K. G. Knudsen, L. S. Byskov, J. K. Norskov, B. S. Clausen., *Stud. Surf. Sci. Catal.* 121(1999)13.
- 14.- M. Daage, R. Chianelli., *J. Catal.* 194 (1994) 414.
- 15.- K. G. Knudsen, B. H. Cooper, H. Topsøe., *Appl. Catal. A: Gen.* 189 (2) (1999) 205.
- 16.- C. Song, K.M. Reddy, *Appl. Catal. A: Gen.* 176 (1999) 1.
- 17.- X. Ma, K. Sakanishi, T. Isoda, I. Mochida.; M. L. Ocelli, R. Chianelli (Eds.). *Hydrotreating Technology for pollution control*, Marcel Dekker, New York, 1996.
- 18.- M. Houalla, N. K. Nag, A. V. Sapre, D. H. Broderick, B. C. Gates, *AIChE J.* 24 (1978) 1015.
- 19.- A. V. Sapre, D. H. Broderick, D. Fraenkel, B. C. Gates, N. K. Nag. *AIChE J.* 26 (1980) 690.
- 20.- J. Devanneaux, J. Maurin. *J. of Catal.* 69 (1981) 202
- 21.- V. Vanrysselberghe, G. Froment, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 3311.
- 22.- C. Aubert, R. Durand, P. Geneste, C. Moreau, *J. Catal.* 97 (1986) 169.
- 23.- X. Ma, K. Sakanishi, I. Mochida, *Prepr. Div. Pet. Chem. Am. Chem. Soc.* 39 (1994) 622.
- 24.- I. Mochida, K. Sakanishi, X. Ma, S. Nagao, T. Isoda, *Catal. Today* 29 (1996) 185.
- 25.- T. A. Pecoraro and R. R. Chianelli. *J. of Catal.* 67 (1981) 430.
- 26.- R. R. Chianelli, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 26 (1984) 361.
- 27.- R. R. Chianelli, M. Daage and M. J. Ledoux. *Adv. Catal.* 40 (1994) 177.
- 28.- S. S. Smith and K. H. Johnson. *Prepr. Div. Pet. Chem., Am. Chem. Soc.* 39 (1994) 532.
- 29.- S. Eijbsbouts, *Appl. Catal. A: Gen.* 158 (1997) 53.
- 30.- N. -Y. Topsøe and H. Topsøe. *J. Catal.* 84, 386 (1983).
- 31.- H. Topsøe and B. Clausen. *Appl. Catal.* 25 (1986) 273.
- 32.- J. V. Lauritsen, S. Helveg, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, B. S. Clausen, H. Topsøe and F. Besenbacher, *J. of Catal.* 197 (2001) 1.
- 33.- J. V. Lauritsen, J. Kibsgaard, G. H. Olesen, P. G. Moses, B. Hinnemann, S. Helveg, J. K. Nørskov, B. S. Clausen, H. Topsøe, E. Laegsgaard and F. Besenbacher, *J. of Catal.* 249 (2007) 220.
- 34.- H. Topsøe, *Appl. Catal. A: Gen.* 322 (2007) 3
- 35.- J. V. Lauritsen, M. V. Bollinger, E. Laegsgaard, K. W. Jacobsen, J. K. Nørskov, B. S. Clausen, H. Topsøe and F. Besenbacher, *J. of Catal.* 221 (2004) 510.
- 36.- H. Topsøe, B. Hinnemann, J. K. Nørskov, J. V. Lauritsen, F. Besenbacher, P. L. Hansen, G. Hytoft, R. G. Egeberg, K. G. Knudsen, *Catal. Today* 107-108 (2005) 12.
- 37.- F. Besenbacher, M. Brorson, B. S. Clausen, S. Helveg, B. Hinnemann, J. Kibsgaard, J. V. Lauritsen, P. G. Moses, J. K. Nørskov, H. Topsøe, *Catal. Today* XX (2007) XX.
- 38.- P. G. Moses, B. Hinnemann, H. Topsøe, J. K. Nørskov, *J. of Catal* 248 (2007) 188
- 39.- I. Mochida, K. H. Choi, *J. of the Japan Petrol. Inst.* 47 (3), (2004) 145.
- 40.- G. Perót, *Catal. Today* 86 (2003) 111.
- 41.- G. H. Singhal, R. L. Espino, J.E. Sobel and G. A. Huff, *J. Catal.* 67 (1981) 457.
- 42.- T. Kabe, A. Ishihara, Q. Zhang, *Appl. Catal. A: Gen.* 97 (1993) 1.
- 43.- V. Meille, E. Schulz, M. Lemaire, M. Vrinat, *J. Catal.* 170 (1997) 29.
- 44.- F. Bataille, J. L. Lemberton, P. Michaud, G. Perót, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breyse, S. Kasztelan, *J. Catal.* 191 (2) (2000) 409.

- 45.-J. Mijoin, G. Perót, F. Bataille, J. L. Lemberon, M. Breysse, S. Kasztelan, *Catal. Lett.* 71 (2001) 139.
- 46.- M. Vrinat, R. Bacaud, D. Laurenti, M. Cattenot, N. Escalona, S. Gamez. *Catal. Today* 107-108 (2005) 570.
- 47.- C. Song and X. Ma. *Appl. Catal. B* 41 (2003) 207.
- 48.- C. Song., *Catal.Today* 86 (2003) 211.
- 49.-M. Nagai, *Bull. Chem. Soc. Jpn* 64 (1991) 3210
- 50.-A. Ishihara, T. Itoh, T. Hino, M. Nomura, P. Qi and T. Kabe, *J. of Catal.* 140 (1993) 184.
- 51.-T. Kabe, A. Ishihara, M. Nouarra, P. Qi, T. Itoh, *Chem. Lett.* (1991) 2233.
- 52.-R. Shafi, G. Hutchings, *Catal. Today* (2000) 423
- 53.-A. Ishihira, T. Kabe, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 753.
- 54.- P. T. Vasudevan, J. L. G. Fierro, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 38(2),(1996) 161.
- 55.- T. C. Ho, *Catal. Today* XX (2004) XX.
- 56.- J. Yao, H. M. Sebastian, H. M. Lin, K. C. Chao, *Fluid Phase Equilib.* 1 (1977/1978) 293.
- 57.- U. Plocker, H. Knapp, J. Prausnitz, *Ind. Eng. Che. Proc. Des. Dev.* 17 (1978) 224.
- 58.- J. J. Simnick, C.C. Lawson, H. M. Lin, K. C. Chao, *AIChE J.* 23 (1977) 469.
59. H. M. Sebastian, H. M. Lin, K. C. Chao, *AIChE J.* 27 (1981) 138.
- 60.- D. H. Broderick and B. C. Gates, *AIChE J.* 27 (1981) 663.
- 61.- M. Nagai and T. Kabe. *J. Catal.* 81 (1983) 440.
- 62.- K. Sakanishi, T. Nagamatsu, I. Mochida, D. D. Whitehurst, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 155 (2000) 101.
- 63.- H. Farag, K. Sakanishi, I. Mochida, D. D. whitehurst, *Energy Fuel* 13 (1999) 449.
- 64.- H. Farag, K. Sakanishi, M. Kouzu, A. Matsumura, Y. Sugimoto, I. Saito, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 306.
- 65.- J. Leglise, J. N. M. van Gestel, L. Finot, J. C. Duchet, J. L. Dubois, *Catal. Today* 45 (1998) 347.
- 66.- T. Kabe, K. Akamatsu, A. Ishihara, S. Otsuki, M. Godo, Q. Zhang, W. Qian, *Ind. Eng. Chem.* 36 (1997) 5146.
- 67.- H. Schulz, W. Bohringer, P. Waller, F. Ousmanov. *Catal. Today* 49 (1998) 87.
- 68.- F. Looij, P. Laan, W. H. J. Stork, D. J. Dicamillo, J. Swain, *Appl. Catal. A* 170 (1998) 1.
- 69.- M. E. Furimsky, F. E. Massoth, *Catal. Today* 52 (1999) 381.
- 70.- G. C. Laredo, J. A. De los Reyes, J. L. Cano, J. J. Castillo, *Appl. Catal. A: Gen.* 207 (2001) 103.
- 71.- G. C. Laredo, A. Montesinos, J. A. De los Reyes, *Appl. Catal. A: Gen.* 265 (2004) 171.
- 72.- G. C. Laredo, S.- Leyva, R. Alvarez, M. T. Mares, J. Castillo, J. L. Cano, *Fuel* 81 (2002) 1341.
- 73.- M. Dorbon, C. Bernasconi, *Fuel* 68 (1989) 1068.
- 74.- C. N. Satterfield, M. Modell, J. F. Mayer. *AIChE J.* 21 (1975) 1100.
- 75.- C. N. Satterfield, M. Modell, J. A. Wilkens. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 19 (1980) 154.
- 76.-P. Zeuthen, K. G. Knudsen, P. D. Whitehurst, *Catal. Today* 65 (2001) 307.
- 77.- S. D. Sumbogo Murti, H. Yang, K. H. Choi, Y. Korai, I. Mochida, *Appl. Catal. A* 252 (2004) 331.
- 78.- T. C. Ho, *J. of Catal.* 219 (2003) 442.
- 79.- H. Topsøe, B. S. Clausen, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 22 (1981) 401.
- 80.- M. Breysse, J.-L. Portefaix, M. Vrinat, *Catal. Today* 10 (1991) 489.
- 81.- M. Breysse, P. Afanasiev, C. Geantet, M. Vrinat, *Catal. Today* 86 (2003) 5.
- 82.- G. Murali Dhar, B. N. Srinivas, M. S. Rana, Manoj Kumar, S. K. Maity, *Cat. Today* 86 (2003) 45.
- 83.- G. Muralidhar F, E, Massoth, J, Shabtai, *J. Catal.* 85 (1984) 44.
- 84.- Y. I. Yermakov, A. N. Startsev, V. A. Burmistrov, *Appl. Catal.* 11 (1984) 1.
- 85.- A. A. Spozhakina, N. G. Kostova, I. N. Yuchnovski, D. M. Shopov, T. M. Yurieva, T. K. Schchireva, *Appl. Cata.* 39 (1988) 333.
- 86.- K. V. R. Cari, H. Ramkrishna, K. S. Rama Rao, G. Murali Dhar, P. Kanta Rao, *Catal, Lett.* 10 (1991) 27.
- 87.- D. Solis, T. Klimova, J. Ramírez, T. Cortez, *Catal. Today* 98 (2004) 99.
- 88.- K. C. Pratt, J. V. Sanders, V. Chritov, *J. Catal.* 124 (1990) 416.
- 89.-S. K. Maity, M. S. Rana, B. N. Srinivas, S. K. Bej, G. Murali Dhar, T. S. R. Prasad Rao, *J. Mol. Catal, A* 153 (2000) 127.
- 90.- J. Ramírez, L. Ruiz-Ramírez, L. Cedeño, V. Harle, M. Vrinat and M.Breysse, *Appl. Catal, A: Gen* 93 (1993) 163.
- 91.- A. Gutierrez-Alejandre, J. Ramirez, G. Busca, *Catal. Lett.* 56 (1998) 29.
- 92.- J. Ramírez, L. Cedeño, G. Busca, *J. of Catal-* 184 (1999) 59.
- 93.- J. Ramírez, G. Macías, L. Cedeño, A. Gutierrez-Alejandre, R. Cuevas, P. Castillo, *Catal. Today* 98 (2004) 19.

- 94.- S. Srinivasan, A. K. Datye, C. H. F. Peden, *J. Catal.* 137 (1992) 513.
- 95.-A. K. Datye, S. Srinivasan, L. F. Allard, C. H. F. Peden, J. R. Brenner, L. T. Thompson, *J. Catal.* 158 (1996) 204.
- 96.- S. Dzwigaj, C. Louis, M. Breysse, M. Cattenot, V. Belliere, C. Geantet, M. Vrinat, P. Blanchard, E. Payen, S. Inoue, H. Kudo, Y. Yoshimura, *Appl. Catal. B: Env.* 41(2003)181.
- 97.- H. Farag, K. Sakanishi, I. Mochida, *Appl. Catal. A:* 194 (2000) 147.
- 98.- B. Pawelec, R. Mariscal, J. L. G. Fierro, A. Greenwood, P. T. Vasudevan, *Appl. Catal. A* 206 (2001) 295.
- 99.- L. Kaluza, M. Zdrzil, *Carbon* 39 (2001) 2023.
- 100.- M. Breysse, B. A. Bennet, D. Chadwick, *J. Catal.* 71 (1981) 430.
- 101.- A. J. Bridgewater, R. Burch, P. C. H. Mitchell, *Appl. Catal.* 4 (1982) 267.
- 102.- J. C. Duchet, e. M. Van Oers, V. H. J. De Beer, R. Prins, *J. Catal.* 80 (1983) 386.
- 103.- H. Farag, D. D. Whitehurst, K. Sakanishi, I. Mochida, *Catal. Today* 50 (1999) 9.
- 104.- K. S. Rawat, M- S. rana, G. Murali Dhar, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 135 (1998) 307.
- 105.- F. Bataille, J. L. Lemberon, G. Perot, P. Leyrit, T. Cseri, N. Marchall., S. Kasztelan, *Appl. Catal. A: Gen.* 220 (2001) 191.
- 106.- T. Isoda, S. Nagao, X. Ma, Y. Korai, I. Mochida, *Energy Fuels* 10 (1996) 1078.
- 107.- M. V. Landau, D. Berger, M. Herskowitz, *J. Catal.* 159 (1996) 236.
- 108.- M. Yumoto, K. Uui, K. Watanabe, K. Idei, H. Yamazaki, *Catal. Today* 35 (1997) 45.
- 109.- D. Li, A. Nishijima, D. E. Morris, *J. Catal.* 182 (1999) 339.
- 110.- C. Hedoire, C. Lousi, A. Davidson, M. Breysse, F. Mauge, M. Vrinat, *J. Catal.* 220 (2003) 433.
- 111.- N. Kunisada, K. Choi, Y. Korai, I. Mochida, N. Nakano, *Appl. Catal. A: Gen.* 269 (2004) 43.
- 112.- N. Kunisada, K. Choi, Y. Korai, I. Mochida, N. Nakano, *Appl. Catal. A: Gen.* 276 (2004) 51.
- 113.- C. Marín, J. Escobar, E. Galvan, F. Murrieta, R. Zárate, H. Vaca, *Fuel Process. Technol.* 86 (2005) 391.
- 114.- M. Breysse, E. Furimsky, S. Kasztelan, M. Lacroix, G. Perot, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 44 (2002) 651.
- 115.- V. Fornes, M. I. Vasquez, A. Corma, *Zeolites* 6 (1986) 125.
- 116.- R. Cid, F. Orellana, A. Lopez-Agudo, *Appl. Catal.* 32 (1987) 327.
- 117.- P. Michaud, J. L. Lemberon, G. Perot, *Appl. Catal.* 169 (1998) 343.
- 118.- R. Mariscal, R. M. Navarro, B. Pawelec, J.L.G. Fiero, *Microporous Mesoporous Mater* 34 (2000) 181.
- 119.- T. Kubota, H. Okamoto, Y. Okamoto, *Catal. Lett.* 67 (2000) 171.
- 120.- Y. Okamoto, H. Katsuyama, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 1834.
- 121.- T. Klimova, M. Calderón, J. Ramírez, *Appl. Catal. A: Gen:* 240 (2003) 29.
- 122.- Wang, Y. Wang, T. Kabe, Y. chen, A. Ishihara, W. Qian, *J. Catal.* 199 (2001) 19.
- 123.- K. M. Reddy, B. Wei, C. Song, *Catal. Today* 43 (1998) 261.
- 124.- J. M. Herrera, J. Reyes, P. Roquero, T. Klimova, *Microporous and Mesoporous, Material* 83 (2005) 283.
- 125.- J. Ramírez, R. Contreras, P.Castillo, T. Klimova, R. Zárate, R. Luna, *Appl. Catal. A: Gen* 197 (2000) 69.
- 126.-J. R. Grzechowiak, K. Mrozińska, A. Masalska, J. Góralski, J. Rynkowski, W. Tylus, *Catal. Today* 114 (2006) 272.
- 127.- A. Sampieri, S. Pronier, J. Blanchard, M. Breysse, S. Brunet, K. Fajerweg, C. Loui, G. Pérot, *Catal. Today* 107-108(2005) 537.
- 128.- P. Schacht, L. Noreña-Franco, J. Ancheyta, S. Ramírez, I. Hernández-Pérez and L.A. García, *Catal. Today*, 98 (2004) 115.
- 129.- R. Silva-Rodrigo, C. Calderón-Salas, J.A. Melo-Banda, J.M. Domínguez and A. Vázquez-Rodríguez, *Catal. Today*, 98 (2004) 123.
- 130.- X. Li, A. Wang, Z. Sun, C. Li, J. Ren, B. Zhao, Y Wang, Y. Chen, Y. Hu, *Appl. Catal. A: Gen.* 254 (2003) 319.
- 131.- U. T. Turaga, C. Song, *Catal. Today* 86 (2003) 129.
- 132.- L. Cedeño, D. Hernandez, T. Klimova, J. Ramírez, *Appl. Catal. A: Gen.* 241(2003) 39.
- 133.- A Wang, Y. Wang, T. Kabe, Y. Chen, A. Ishihara, W. Qian, P. Yao, *J. of Catal.* 210 (2002) 319.
- 134.- A Wang, Y. Wang, T. Kabe, Y. Chen, A. Ishihara, W. Qian, *J. of Catal.* 199 (2001) 19.
- 135.- K. M. Reddy, B. Wei, C. Song, *Catal. Today* 43 (1998) 261.
- 136.- T. Chiranjeevi, P. Kumar, S. K. Maity, M. S. Rana, G. Murali Dhar, T. S. R. Prasad Rao, *Micropor. Mesopor. Mater.* 44-45 (2001) 547.

- 137.- T. Chiranjeevi, P. Kumar, M. S. Rana, G. Murali Dhar, T. S. R. Prasad Rao, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 181 (2002) 109.
- 138.- L. Vradman, M. V. Landau, M. Herskowitz, V. Ezersky, M. Talianker, S. Nikitenko, Kolytppin, A. Gedanken, *J. Catal.* 213 (2003) 163.
- 139.- T. Klimova, L. Lizama, J. C. Amescua, P. Roquero, E. Terrés, J. Navarrete, J. M. Domínguez, *Catal. Today* 98 (2004) 141.
- 140.- G. M. Kumaran, S. Garg, K. Soni, M. Kumar, L.D. Sharma, G. Murali Dhar, K.S. Rama Rao, *Appl. Catal. A: Gen.* 305 (2006) 123.
- 141.- J. C. Amescua, L. Lizama, C. Salcedo, I. Puente, J. M. Domínguez, T. Klimova, *Catal. Today* 107-108 (2005) 578.
- 142.- G. Murali Dhar, G. Muthu Kumaran, Manoj Kumar, K.S. Rawat, L.D. Sharma, B. David Raju and K.S. Rama Rao, *Catal. Today* 99 (2005) 309.
- 143.- S. K. Maity, B. N. Srinivas, V.V.D.N. Prasad, A. Singh, G. Murali Dhar, T. S. R. Prasad Rao, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 113 (1998) 579.
- 144.- E. Olguin-Orozco, M. Vrinat, L. Cedeño, J. Ramírez, M. Borque, A. A. Lopez, *Appl. Catal. A* 165 (1997) 1.
- 145.- K. Segawa, K. Takahashi, S. Satoh, *Catal. Today* 63 (2000) 123.
- 146.- K. Tanabe, H. Sasaki, H. Hattori, K. Ouchi, K. Makino, H. Itoh, G. Takeya, *Fuel Process. Technol.* 2 (1979) 253.
- 147.- J. G. Weissman, E. I. Ko, S. Kaytal, *Appl. Catal. A* 94 (1993) 45.
- 148.- M. J. Vissenberg, Y. van de Meer, E. J. M. Hensen, V. H. J. De Beer, A. M. van der Krann, R. A. van Canten, J. A. R. van Veen, *J. Catal.* 198 (2001) 151.
- 149.- L. Coulier, J.A.R. van Veen, J.W. Niemantsverdriet, *Catal. Lett.* 79 (2002) 149.
- 150.- S. K. Maity, M. S. Rana, S. K. Bej, J. Ancheyta-Juarez, G. M. Dhar, T. Rao, *Catal. Lett.* 72 (2001) 115.
- 151.- P. Afanasiev, M. Cattenot, C. Geantet, N. Matsubayashi, K. Sato, S. Shimada, *Appl. Catal. A* 237 (2002) 227.
- 152.- L. Qu, W. Zhang, P. J. Kooyman, R. Prins, *J. Catal.* 215 (2003) 7.
- 153.- E. Lecrenay, K. Sakanishi, I. Mochida, T. Suzuka, *Appl. Catal. A: Gen.* 175 (1998) 237.
- 154.- E. Lecrenay, K. Sakanishi, T. Nagamatsu, I. Mochida, T. Suzuka, *Appl. Catal. B: Env.* 18 (1998) 325.
- 155.- M. S. Rana, S. K. Maity, J. Ancheyta, G. Murali Dhar, T.S.R. Prasad Rao, *Appl. Catal. A: Gen.* 253 (2003) 165.
- 156.- M. S. Rana, J. Ancheyta, S. K. Maity, P. Rayo, *Catal. Today* 109 (2005) 61.
- 157.- V. Santes, J. Herbert, M. T. Cortez, R. Zárate, L. Díaz, P. N. Swamy, M. Aouine, M. Vrinat, *Appl. Catal. A: Gen.* 281 (2005) 121.
- 158.- M. P. Borque, A. López-Agudo, E. Olguín, M. Vrinat, L. Cedeño, J. Ramírez, *Appl. Catal. A: Gen.* 180 (1999) 53.
- 159.- G. Li, W. Li, M. Zhang, K. Tao, *Appl. Catal. A: Gen.* 273 (2004) 233.
- 160.- K. Watanabe, T. Kawakami, K. Baba, N. Oshio, T. Kimura, *Appl. Catal. A: Gen.* 276 (2004) 145.
- 161.- Y. Saih, M. Nagata, T. Funamoto, Y. Masuyama, K. Segawa, *Appl. Catal. A: Gen.* xxx (2005) xxx.
- 162.- C. Pophal, F. Kameda, K. Hoshino, S. Yoshinaka, K. Segawa, *Catal. Today* 39 (1997) 21.
- 163.- K. Segawa, S. Satoh, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 127 (1999) 129.
- 164.- S. Yoshinaka, K. Segawa, *Catal. Today* 45 (1998) 293.
- 165.- A. Ishihara, F. Dumeidnil, D. Wang, X. Li, H. Arakawa, E. W. Qian, S. Inoue, A. Muto, T. Kabe, *Appl. Catal. A: Gen.* 292 (2005) 50.
- 166.- S. Srinivasan, A. K. Datye, C.H.F. Peden, *J. Catal.* 137 (1992) 513.
- 167.- M. Houalla, N. K. Nag, A.V. Sapre, D. H. Broderick, B. C. Gates, *AIChE J.* 24 (1978) 1015.
- 168.- M. Houalla, D. H. Broderick, A.V. Sapre, N. K. Nag, V.H.J. de Beer, B. C. Gates, H. Kwart, *J. Catal.* 61 (1980) 523.
- 169.- T. Isoda, S. Nagao, X. LO. Ma, Y. Korai, I. Mochida, *Energy Fuels* 10 (1996) 482.
- 170.- E. Lecrenay, K. Sakanishi, I. Mochida, *Catal. Today* 39 (1997) 13.
- 171.- R. Schafi, G. J. Hutchings, *Catal. Today* 59 (2000) 423.
- 172.- M. Breysse, G. Djega-Mariadassou, S. Pessayre, C. Geantet, M. Vrinat, G. Pérot, M. Lemaire. *Catal. Today* 84(2003)129
- 173.- T. Ho, *Catal. Today* 98 (2004) 3.
- 174.- Y. Izumi, T. Shiba, *J. Chem. Soc. Jpn.* 37 (1964) 1797.
- 175.- K. Tanabe, *Solid Acid and Bases*, Academic Press, New York, 1970.

- 176.- C. Flego, W. O'Neil, Appl. Catal. A: Gen. 185 (1999) 137.
- 177.- T. Curtin, J. McMonagle, B. Hodnett, Appl. Catal. A: Gen. 93 (1992) 91.
- 178.- L. Dien, T. Sato, M. Imamura, H. Shimada, J. Catal. 170 (1997) 357.
- 179.- L. Forni, G. Fornasari, C. Tosi, F. Trifiro, A. Vaccari, F. Dumeignil, J. Grimblot, Appl. Catal. A: Gen. 248 (2003) 47.
- 180.- B. -Q, Xu, S.-B. Chengm S. Jiang, Q.-M. Zhu, Appl. Catal. A: Gen. 188 (1999) 361.
- 181.- K. P- Peil, L- G. Galya, G. Marcelin, J. Catal. 115 (1989) 441.
- 182.- C. Flego, V. Arrigoni, M. Ferrari, R. Riva, L. Zanibelli, Catal. Today 65 (2001) 265.
- 183.- J. Ramírez, P. Castillo, L. Cedeño, M. Castillo, J. Palacios, A. López-Agudo, Appl. Catal. A: Gen. 132 (1995) 317.
- 184.- D. Li, T. Sato, M. Imamura, H. Shimada, A. Nishijima, Appl. Catal. B: Environ. 16 (1998) 225.
- 185.- J. Dubois, S. Fujieda, Catal. Today 29 (1996) 192.
- 186.- P. Torres-Mancera, J. Ramírez, R. Cuevas, A. Gutierrez-Alejandro, F. Murrieta, R. Luna, Cat. Today 107 (2005) 551.
- 187.- M. Lewandoski, Z. Sarbask, Fuel 79 (2000) 487.
- 188.- H. Schulz, M. Schon, N.M. Rahman, Stud. Surf. Sci. Catal. 27 (1986) 201.
- 189.- I.V. Babich, J.A. Moulijn, Fuel 82 (2003) 607.
- 190.- S.T. Sie, Fuel Process. Technol. 61 (1999) 149.
- 191.- L. E. Maxwell, CATTECH 1 (1997) 5.
- 192.- F. Dautzenberg, CATTECH 3 (1999) 54.
- 193.- I. Mochida, K. Sakanishi, Y. Korai and H. Fujitsu, Fuel 65 (1986) 633.
- 194.- K. Sakanishi, X. Z. Zhao, H. Fujitsu and I. Mochida, Fuel Processing Technology 18 (1988) 71.
- 195.- X. L. Ma, K. Sakanishi, T. Isoda, I. Mochida, Fuel 73 (1994) 1667.
- 196.- X. L. Ma, K. Sakanishi, T. Isoda, I. Mochida, Ind. Eng. Chem. Res. 34 (1995) 748.
- 197.- Mochida, K. Sakanishi, X. L. Ma, S. Nagao, T. Isoda, Catal. Today 29 (1996) 185.
- 198.- H. Ozaki, Catalysis surveys from Japan 1 (1997) 143.
- 199.- K-H. Choi, N. Kunisada, Y. Korai, I. Mochida, K. Nakano, Catal. Today 86 (2003) 277.
- 200.- S. D. Sumbogo Murti, H. Yang, K-H. Choi, Y. Korai and I. Mochida, Appl. Catal. A: Gen, 252 (2003) 331.
- 201.- S. D. Sumbogo Murti, K-H, Choi, K. Sakanishi, O. Okuma, Y. Korai and I. Mochida, Fuel 84 (2005) 135
- 202.- United States Patent 3297563, Doumani, T. F., UNION OIL CO.
- 203.- United States Patent 3349027, Carr, N. L., Horne, W. A., Offutt, W. C., Somers, A. E., GULF RESEARCH DEVELOPMENT CO.
- 204.- United States Patent 3477943, Masologites, G. P., Jacobs, H. E., White, P. J., ATLANTIC RICHFIELD CO
- 205.- United States Patent 372525, Alpert, S. B., Wolk, R. H., Chervenak, M. C., Nongbri, G. HYDROCARBON RESEARCH INC
- 206.- United States Patent 3926784, Christman, R. D., Yanik, S. J., GULF RESEARCH DEVELOPMENT CO.
- 207.- United States Patent 4048060, Riley, K. L., EXXON RESEARCH ENGINEERING CO
- 208.- United States Patent 4166026, Fukui, Y. Shiroto, Y., Ando, M., Homma, Y., CHIYODA CHEM ENG CONSTRUCT CO (JP)
- 209.- United States Patent 4657663, Gardner, Lloyd E. Hogan, Robert J. Sughrie II, Edward L. Myers, John W. PHILLIPS PETROLEUM CO (US)
- 210.- United States Patent 5110444, Haun, E. C., Thompson, G. J., Gorawara, J. K., UOP INC (US)
- 211.- United States Patent 5292428, Harrison, G E., Mckinley, D H. Dennis, A J., DAVY MCKEE LTD (GB)
- 212.- United States Patent 5925238, Duddy, J. E., Abrams, L. M., Hildebrandt, S. J., Ifp, North America (US)
- 213.- United States Patent 6582590, Riley, K. L., Klein, D. P., Hou, Z., Soled, S. L., Kerby, M. C. Mcvicker, G. B., Ellis, E. S., Touvelle, M. S. Miseo, S. EXXONMOBIL RES & ENG CO (US).
- 214.- United States Patent 5968346, Jung, H., Gupta, R., Ellis, E. S., Lewis, W. E. EXXON RESEARCH ENGINEERING CO (US).
- 215.- United States Patent 5985136, Brignac, Garland B. Kaufman, Jeffrey L, Coker, John C. EXXON RESEARCH ENGINEERING CO (US).
- 216.- United States Patent 6592750, Podrebarac, G. G., Gildert, G. R., Groten, W. A., Catalytic, Distillation Tech (US)

- 217.- Christ, C. L. *Am. Mineral.*, 45 (1960) 334.
- 218.-Edwards, J. O. and V. Ross, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 15 (1960) 329.
- 219.- S.J. Gregg and K. S. W. Sing “Adsorption, Surface Area and Porosity”, Ac. Press, London & New York (1967).
- 220.- G. Aguilar, “Adsorción y catálisis”, Universidad autónoma de Puebla, Puebla, 1985.
- 221.- S. Brunauer, P. H. Emmet and E. Teller, *J. Amer. Chem. Soc.* **60**. 309 (1936).
- 222.- British Standard, 4539Ñ part Y (1969).
- 223.- Deutsche Normen, DIN 66131, Bestimmung der Spezifischen Oberflachevon Fetstoffen durch Gasadsorption nach, Emmet and Teller (BET) (1973).
- 224.- Norme Francaise. Determination de làire massique (Surface Specificque) des poudres par adsorption gas. 11-621 (1975).
- 225.- American National Standard, ASTM D 3663-78 :(1978).
- 226.- P. H. Emmet and S. Brunauer, *J. Amer. Soc*, 59 (1937) 1553.
- 227.- E. P. Barret, L. G. Joyner and P. P. Halenda, *J. Amer. Chem. Soc*, 73 (1951) 373
- 228.- B. D. Cullity, “Elements of X-ray diffraction” 2ª edición, Addison-wesley.
- 229.- M. F. C. Ladd and R. A. Palmer, “Structure determination by X-ray crystallography”, Plenum, New York 1993.
- 230.- Christopher Hammond, “ The basics of crystallography and diffraction”, Oxford University, New York 2001.
- 231.- Joaquín Bermúdez-Polonia, “Métodos de difracción de rayos X: principios y aplicaciones”, Pirámide Madrid, 1981.
- 232.- M. Rodríguez Gallego, “ La difracción de rayos X”, Alambra, Madrid 1982.
- 233.- W. Massa, “Crystal structure determination”, Springer, Berlin 2000.
- 234.- F. Delaney, “Characterization of heterogeneous catalysts”, Marcel Dekker Inc. New York 1984.
- 235.- Y. Amenomiya and R. J. Cvetanovic, *J. Phys. Chem.* 67 (1963) 144
- 236.- G. Ehrlich, *Adv. Catal.* 14 (1963) 256.
- 237.- J. D. Graybeal “Molecular spectroscopy” McGraw-Hill, New York 1988
- 238.- J. L. McHale, “Molecular spectroscopy” Prentice Hall, New Jersey 1999.
- 239.- F. M. Mirabella (editor), “Modern techniques in applied molecular spectroscopy” Wiley, New York 1988.
- 240.- T. L. Meek, “ An introduction to spectroscopy, atomic structure and chemical bonding”, University of west indies 1998.
- 241.-K. Klier, in *Vibrational Spectroscopies for adsorbed Species* (A. T. Bell and M. L. Llair eds.) ACS. Symp. Ser.,137: 141 (1980).
- 242.- K. Klier, *J. Opt. Soc. Amer.*, 62: 882 (1972).
- 243.- G.Herzberg, "The Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules", Van Nostrand, New York (1945)
- 244.- Nan-Yu Topsoe, *Catal. Today* 113 (2006) 58.
- 245.- Durig James R. (editor), “Applications of FT-IR spectroscopy” Elsevier, Amsterdam 1990.
- 246.- A. Lee Smith, “Applied infrared spectroscopy: Fundamentals, techniques and analytical problem-solving”, Wiley New York, 1979.
- 247.- E. M. Slayter and H. S. Slayter,” *Light and electron microscopy*”, Cambridge university, Cambridge 1992.
- 248.- S. Wischnitzer, “Introduction to electron microscopy”, Pergamon, New York 1981.
- 249.- S. Amelinckx (editor) “Handbook of microscopy applications in materials science, solid-state physics and chemistry” Weinheim 1997.
- 250.- R-Li Zhigang (editor) “Industrial applications of electron microscopy”, Dekker, New York 2003.
- 251.- J. N. Shoolery “A Basic guide to NMR “, Palo alto California, Varian 1972.
- 252.- R. S. Macomber ”A complete introduction to NMR spectroscopy”, New York, Wiley 1998.
- 253.- M. Mehring “High resolution NMR spectroscopy in solids” Berlin Springer 1976.
- 254.- F. A. Bovey and P. A. Mirau “NMR of polymers” Elsevier 1996.
- 255.- F. Dumeignil, M. Guelton, M. Rigole, J.-P. Amoureux, C. Fernandez, J. Grimblot, *Colloid Surf.* 158 (1999) 75.
- 256.- D. Mao, G. Lu, Q. Chen, Z. Xie, Y. Zhang, *Catal. Lett.* 77 (2001) 119.
- 257.- J.A. Lercher, C. Grundling, G. E. Mirth, *Catal. Today* 27 (1996).

- 258.- F. M. Bautista, J. M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J. M. Marinas, M. C. Moreno, A. A. Romero, J. A. Navio and M. Macias. *J. of Catal.* 173 (1998) 333.
- 259.- K. F. M. G. J. Scholle and W. S. Veeman, *Zeolitas* 5 (1985) 118.
- 260.- G. Coudurier, A. Auroux, J. C. Vedrine, R. D. Farlee, L. Abrams and L. D. Shannon. *J. catal.* 108 (1987) 1.
- 261.- E. Brunner, E. Freude, M. Hunger, H. Pfeifer, W. Reschetilowski and B. Unger. *Chem. Phys. Lett.* 148 (1988) 226.
- 262.- H. Liu, H. Ernst, D. Freude, F. Scheffler and W. Schwieger. *Micropor. & Mesopor. Mater.* 54 (2002) 319.
- 263.- S.-J. Hwang, C.-Y. Cheng and S. I. Zones. *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 18535.
- 264.- H. Koller, C. Fild and R. F. Lobol. *Micropor. & Mesopor. Mater.* 79 (2005) 215.
- 265.- Robards, K., Haddad, P.R., and P.E. Jackson. "Principles and Practice of Modern Chromatographic Methods", Academic Press. 1994
- 266.- Grob, R.L. "Modern Practice of Gas Chromatography", Wiley-Interscience 1995.
- 267.- McNair, H.M. and Miller, J.M. "Basic Gas Chromatography", John Wiley and Sons. 1997
- 268.- Hyver, K.J. "High Resolution Gas Chromatography", Hewlett-Packard. 1989
- 269.- Hamming, M and N. Foster. *Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds.* New York, NY. Academic Press.
- 270.- McLafferty, F. W. *Interpretation of Mass Spectra.* Mill Valley, CA. University Scientific Books.
- 271.- Silverstein, R. G. Bassler and T. Morrill. *Spectrometric Identification of Organic Compounds.* New York, NY. John Wiley and Sons. Inc.
- 272.- A. Amirav, "Pulsed Flame Detector Method and Apparatus". USA, Patent No. 5153673, Israel patent No. 95617, European patent No 0475250, Japan patent No 2759854.
- 273.- E. Atar, S. Cheskis and A. Amirav, "Pulsed Flame - A Novel Concept for Molecular Detection", *Anal. Chem.*, 63, 2061-2064 (1991).
- 274.- S. Cheskis, E. Atar and A. Amirav, "Pulsed Flame Photometer - A Novel Gas Chromatography Detector", *Anal. Chem.*, 65, 539-555 (1993).
- 275.- M- A. Stranick, M. Houalla, D. M. Hercules, *J. Catal.* 104 (1987) 396.
- 276.- M. Stranick, M. Houalla, D. Hercules, *J. Catal.* 106 (1987) 362.
- 277.- L. F. Liotta, G. Pantaleo, A. Macaluso, G. Di Carlo, G. Degannello, *Appl. Catal. A* 245 (2003) 167.
- 278.- M. J. M. van der Aalst, V. H. J. De Beer, *J. Catal.* 49 (1977) 247.
- 279.- Ch. Papadopoulou, J. Vakros, H. K. Martralis, Ch. Kordulis, A. Lycourghiotis, *J. Colloid and interface Science* 261 (2003) 146.
- 280.- J. E. Herrera y D. E. Resasco, *J. Catal.* 221 (2004) 354.
- 281.- J. E. Herrera, L. Balzano, A. Borgna, W. E. Alvarez, D. E. Resasco, *J. Catal.* 204 (2001) 129.
- 282.- J. Abart, E. Delgado, G. Ertl, H. Jezioroeski, H. Knozinger, N. Thiele and X. Z. Wang, *Appl. Catal.* 2 (1982) 155.
- 283.- E. Heracleous, A. F. Lee, K. Wilson, A. A. Lemonidou, *J. Catal.* 231 (1995) 159.
- 284.- D. Hamon, M. Vrinat, M. Breysse, B. Duyand, M. Jebrouni, M. Roubin, P. Magnoux, T. Des Courieres, *Catal. Today* 10 (1991) 613.
- 285.- Z. Liu, Y. Chen, *J. Catal.* 177 (1998) 314.
- 286.- S. J. Sardhar Basha, N. R. Sasirekha, R. Maheswari, K. Shanti, *Appl. Catal. A: Gen* 308 (2006) 91.
- 287.- S. Damyanova, A. Spojakina, K. Jiratova, *Appl. Catal. A Gen.* 125 (1995) 257.
- 288.- H. Jeziorowski, H. Knozinger, *J. Phys. Chem.* 83 (1979) 1166.
- 289.- L. Rodrigo, A. Adnot, P. C. Roberge, S. Kaliaguine, *J. Catal.* 105 (1987) 4175.
- 290.- N. Giordano, J. C. J. Bart, A. Vagui, A. Castellan, G. Martinotti, *J. Catal.* 36 (1975) 81.
- 291.- N. Giordano, A. Castellan, J. C. J. Bart, A. Vagui, and F. Campadelli, *J. Catal.* 37 (1975) 204.
- 292.- A. Castellan, J. C. J. Bart, A. Vagui, and N. Giordano, *J. Catal.* 42 (1976) 162.
- 293.- L. Wang, W. K. Hall. *J. Catal.* 66 (1980) 251
- 294.- L. Wang, W. K. Hall. *J. Catal.* 77 (1982) 232.
- 295.- A. Iannibello, S. Marengo, P. Tittarelli, G. Morelli, A. Zecchina, *J. Chem. Soc. Faraday Trans 1* (80) (1984) 2209.
- 296.- K. Marcinkowska, L. Rodrigo, S. Kaliaguine, P. C. Roberge, *J. of Mol. Catal.* 33 (1985) 189.
- 297.- K. Marcinkowska, L. Rodrigo, S. Kaliaguine, P. C. Roberge, *J. Catal.* 97 (1986) 75.

- 298.- C. C. Williams, J. G. Ekerdt, J. M. Jehng, F. D. Hardcastle, A. M. Turek, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem* 95 (1991) 8781.
- 299.- C. C. Williams, J. G. Ekerdt, J. M. Jehng, F. D. Hardcastle, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem* 95 (1991) 8791.
- 300.- M. Henker, K. P. Wendlandt, E. S. Sphiro, O. P. Tkachenko, *Appl. Catal.* 61 (1990) 253.
- 301.- M. Henker, K. P. Wendlandt, J. Valyon, P. Bornmann, *Appl. Catal.* 69 (1991) 205.
- 302.- P. Afanasiev, C. Geantet, M. Breysse, *J. Catal.* 153 (1995) 17.
- 303.- R. S. Weber, *J. Catal.* 151 (1998) 177.
- 304.- M. Cheng, F. Kumata, T. Saito, T. Komatsu, T. Yashima, *Appl. Catal. A* 183 (1999) 199
- 305.- F. Dumeignil, K. Sato, M. Imamura, N. Matsubayashi, E. Payen, H. Shimada. *Appl. Catal. B: environmental* 16 (1998) 255.
- 306.- S. A. El-Hakam, E. A. El-Sharkawy, *Materials Letters* 36 (1998) 167.
- 307.- M.A. Aramendia, V. Borau, C. Jimenez, J. M. Marinas, J. R. Ruiz and F. J. Urbano, *J. of Colloid & int. Sci.* 217 (1999) 186.
- 308.- S. Sato, M. Kuroki, T. Sodesawa, F. Nokazi, G. E. Maciel, *J. Mol. Catal. A* 104 (1005) 171.
- 309.- S. Sato, H. Hasebe, H. Sakurai, K. Urabe, Y. Izumi, *Appl. Catal.* 29 (1987) 107.
- 310.- Usman, T. Kubota and Y. Okamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 79 (4) (2006) 637.
- 311.- J. B. Peri, R. B. Hannon, *J. Phys. Chem;* 1960, 64 (10), 1526.
- 312.- J. B. Peri, *J. Phys. Chem.*, 69 (1965) 220.
- 313.- A. A. Tsyganenko and V. V. Filimonov, *Spectrosc. Lett.* 5 (1972) 477;
- 314.- A. A. Tsyganenko and V. V. Filimonov, *J. Mol. Struct.*, 19 (1973) 579;
- 315.- H. Knozinger and P. Ratnasamy, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 17(1) (1978) 31.
- 316.- G. Busca, V. Lorenzelli, V. Sánchez Escribano and R. Guidetti, *J. of Catal.*, 131 (1991) 167.
- 317.- G. Busca, V. Lorenzelli, G. Ramis and R. J. Willey, *Langmuir;* 9 (6), (1993) 1492.
- 318.- M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen and H. Yolhouat, *J. of Catal.* 211 (2002) 1.
- 319.- E. C. Decanio, J. G. weissman, *Coll. And Surf. A* 105 (1995) 123.
- 320.- M. Sibeijn, J. A. R. van Veen, A. Blik and A. Moulijin. *J. of catal.* 145 (1994) 416.
- 321.- D. Peak, G. W. Luther III & D. L. Sparks. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67 (2003) 2551.
- 322.- E. A. Samedov, *J. of Appl. Spectr* 71 (2004) 133.
- 323.- U. Usman, M. Takaki, T. Kubota, Y. Okamoto, *Appl. Catal. A: Gen* 286 (2005) 148
- 324.- A. Delmastro, G. Gozzelino, D. Mazza, M. Vallino, G. Busca and V. Lorenzelli, *J. Cgem. Soc. Faraday Trans.*, 88 (14) (1992) 2065.
- 325.- J. P. Laperches and P. Tarte, *Spectrochim. Acta*, 22 (1996) 1201
- 326.- P. Broadhead and G. D. Newman, *Spectrochim. Acta, Part A*, 28 (1972) 1915
- 327.- J. H. Denning and S. D. Ross, *Spectrochim. Acta, Part a* 28 (1972) 1775.
- 328.- S. D. Ross, *Spectrochim. Acta, Part A*, 28 (1972) 1555
- 329.- C. Morterra, G. Cerrato, F. Pinna and G. Meligrana, *Topics in Catálisis* 15(1) (2001) 53.
- 330.- C. U. Ingemar Odenbrand, J. G. M. Brandin and G. Busca, *J. of Catal.* 135 (1992) 505.
- 331.- G. Busca and V. Lorenzelli. *Mater. Chem. and physics* 31 (1992) 221.
- 332.- G. Ramis, C. Cristiani, A. S Elmi, P. Villa and G. Busca. *J. of Mol. Catal.* 61 (1990) 319.
- 333.- M. Lion, M. Maache, J. C. Lavalley, G. Ramis, G. Busca, P. F. Rossi and V. Lorenzelli, *J. Mol. Struct.* 218 (1990) 417.
- 334.- F. Abbattista, S. Delmastro, G. Gozzelino, D. Mazza, M. Vallino, G. Busca, V. Lorenzelli and G. Ramis, *J. of Catal.* 117 (1989) 42.
- 335.- G. Ramis, G. Busca and V. Lorenzelli. *Appl. Catal.* 32 (1987) 305.
- 336.- G. Busca, H. Saussey, Odette Saur, J. C. Lavalley and V. Lorenzelli *Appl. Catal.* 14 (1985) 245.
- 337.- C. Lahousse, A. Aboulayt, F. Maugé, J. Bachelier and J. C. Lavalley. *J. of Mol. Catal.* 84 (1993) 283.
- 338.- G. Berhault, M. Lacroix, M. Breysse, F. Maugé, J. C. Lavalley, H. Nie and L. Qu. *J. of Catal.* 178 (1998) 555.
- 339.- F. Maugé, J. Lamotte, N. S. Nesterenko, O. Manoilova and A. A. Tsyganenko. *Catal. Today*, 70 (2001) 271.
- 340.- F. Maugé, A. Sahibed-Dine, M. Gaillard and M. Ziolk. *J. of Catal.* 207 (2002) 353.
- 341.- X. Wang, J. C. Yu, P. Liu, X. Wang, W. Su and X. Fu. *J. of Photochem. and Photobiol. A: Chem.* 179 (2006) 339.
- 342.- J. Ramírez, P. Rayo, A. Gutiérrez-Alejandre, J. Ancheyta and M. S. Rana. *Catalysis Today*, 109 (2005) 54.
- 343.- A. Gutiérrez-Alejandre, M. Trombetta, G. Busca and J. Ramírez. *Micropor. Materials*, 12 (1997) 79.

- 344.- J.-S. Choi, F. Maugé, C. Pichon, J. Oliver-Fourcade, J.-C. Jumas, C. Petit-Clair, D. Uzio, Appl. Catal. A: Gen 267 (2004) 203.
- 345.- D. Zuo, M. Vrinat, H. Nie, Françoise Maugé, Y. Shi, M. Lacroix, D. Li. Cat. Today 93-95 (2004) 751.
- 346.- F. Maugé, J. C. Lavalley, J. C. Duchet, S. Houssenbay, E. Payen, J. Grimblot, S. Kasztelan, Catal. Today 10 (1991) 561.
- 347.- S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot, and J. P. Bonnelle, Appl. Catal 13 (1984) 127.
- 348.- E. Payen, R. Hubaut, S. Kasztelan, O. Poulet. And J. Grimblot, J. of Catal. 147 (1994) 123.
- 349.- E. J. M. Hensen, P. J. Kooyman, Y. van der Meer, A. M. van der Kraan. V. H. J. de Beer, J. A. R. van Veen, and R. A. van Santen, J. of Catal. 199 (2001) 224.
- 350.- H. Morishige, Y. Akai, Bull. Soc. Chim. Belg. 104 (1995) 4.
- 351.- M. C. Tsai, Y. W. Chen, B. C. Kang, J. C. Wu and L. J. Leu, Ind. Eng. Chem. Res. 30 (1991)1801.
- 352.- C. P. Li, Y. W. Chen, S. J. Yang and J. C. Wu, Ind. Eng. Chem. Res. 32 (1993)1573.
- 353.- Usman, T. Kubota, I. Hiromitsu, Y. Okamoto, J. of Catal. 247 (2007) 78
- 354.- A. S. Zyubin, A. O. Litinski, and E. A. Khaikina. Russian Chem. Bull. 36 (1987) 1115.
- 355.- H. Lafitau, E. Néel and J. C. Clement, "Preparation of catalysts I". B. Delmon, P.A. Jacobs and G. Poncelet, Eds.) pags; 393-404. Amsterdam, Elsevier Scientific, 1976.
- 356.- R. Moné, "Preparation of catalysts I". B. Delmon, P.A. Jacobs and G. Poncelet, Eds.) pags; 393-404. Amsterdam, Elsevier Scientific, 1976.
- 357.- F. J. Gil-LLambías, A. M. Escudey-Castro, J. of Catal. 83 (1983) 225.
- 358.- C. Cáceres, J. L. G. Fierro, A. L. Agudo, F. Severino, J. Laine, J. of Catal. 97 (1986) 219.
- 359.- J. Laine, F. Severino, C. Cáceres, J. L. G. Fierro, A. L. Agudo, J. of Catal. 103 (1987) 228.
- 360.- A. L. Agudo, J. L. G. Fierro, C. Cáceres, Appl. Catal. 30 (1987) 185.
- 361.- Wilke, C. R. y Chang, P. (1955) "Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions", AIChE J., 1, 264-270.
- 362.- Satterfield, C. N (1980). "Heterogeneous catalysis in practice", McGraw-Hill.