



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

CONTRIBUCION AL ESTUDIO DEL MECANISMO DE
HIDRODESULFURACION DEL 4,6-
DIMETILDIBENZOTIOFENO SOBRE CATALIZADORES
NiMo/ALUMINA MODIFICADA

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

PRESENTA:

GABRIEL ISAIAS SANDOVAL JAIMES

ASESORES: Dra. YOLANDA MARINA VARGAS RODRIGUEZ
M. en C. LEONARDO DIAZ GARCIA



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central

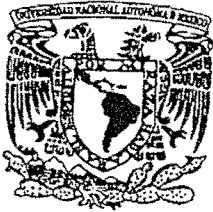


UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLÁN

DRA. SUEMI RODRIGUEZ ROMO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE



ATN: L. A. ARACELI HERRERA HERNANDEZ
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la Tesis:

Contribución al Estudio del Mecanismo de Hidrodesulfuración
del 4,6-dimetildibenzotiofeno sobre Catalizadores NiMo/alúmina
Modificada
que presenta el pasante: Gabriel Isaías Sandoval Jaimes
con número de cuenta: 9954417-7 para obtener el título de:
Ingeniero Químico

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcallí, Méx. a 11 de marzo de 2008.

PRESIDENTE

Dr. Juan Manuel Aceves Hernández

VOCAL

Dr. Ricardo Paramont Hernández García

SECRETARIO

MC. Yolanda Marina Vargas Rodríguez

PRIMER SUPLENTE

IQ. Ma. Elena Quiroz Macías

SEGUNDO SUPLENTE

Dr. Rodolfo Zanella Specia

Esta tesis de Licenciatura se realizó bajo la dirección del M. en C. Leonardo Díaz García en el Instituto Mexicano del Petróleo (IMP)

Asesoría UNAM.
Dra. Yolanda Marina Vargas Rodríguez

Asesoría IMP.
M en C. Leonardo Díaz García

AGRADECIMENTOS UNAM

Este trabajo de tesis se desarrolló en el laboratorio de investigación en la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Se agradece el apoyo técnico de Raymundo Garduño Monroy, Jaime Pérez-Huerta y Draucin Jiménez. Esta investigación fue realizada con fondos del proyecto PAPIIT IN104808 y del proyecto PAPIME PE 103907.

AGRADICEMIENTOS IMP

Al Instituto Mexicano del Petróleo por la Estancia Profesional para realizar mi Tesis de Licenciatura **CONTRIBUCION AL ESTUDIO DEL MECANISMO DE HIDRODESULFURACION DEL 4,6-DIMETILDIBENZOTIOFENO SOBRE CATALIZADORES DE NiMo/ALUMINA MODIFICADA.**

Asesor interno en IMP M. en C. Leonardo Díaz García.

Agradezco el apoyo a Ing. María Teresa Cortez de la Paz, Líder de Proyecto D. 01017 de reducción de azufres en gasolinas.

Agradezco el apoyo al Ing. José Luís Cano Domínguez, Coordinador del Programa de Procesos de Transformación (antes Tratamiento de Crudo Maya).

A mis padres y hermanos:

Por su gran apoyo durante mis estudios, por su motivación y por siempre estar al tanto para la culminación de este trabajo de tesis.

A mis hijos:

Por se una gran motivación para progresar y realizar mis estudios universitarios

INDICE	I
GLOSARIO	III
INTRODUCCION	V
OBJETIVOS	VII
HIPOTESIS	VIII
1. GENERALIDADES	
1.1. Hidrodesulfuración catalítica	1
1.1.1. Compuestos refractarios	3
1.1.2. Rutas de reacción para la hidrodesulfuración del 4,6-dimetildibenzotiofeno	4
1.1.3. Cinética de desulfuración	6
1.2. Catalizadores de hidrodesulfuración	8
1.2.1. Catalizadores.	8
1.2.2. Catalizadores de hidrodesulfuración	8
1.2.3. Propiedades del catalizador	10
1.2.4. Presulfhidración de catalizadores de hidrotratamiento	10
1.2.5. Desactivación del catalizador	14
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	
2.1. Reactivos, material y equipos	16
2.1.1. Reactivos	16
2.1.2. Material	17
2.1.3. Equipos	18
2.2. Metodología	19
2.2.1. Síntesis de los soportes alúmina - zirconia.	19
2.2.1.1. Síntesis de los soportes por el método de precipitación	19

2.2.1.2. Preparación de soportes alúmina - zirconia por el método SOLGEL	22
2.2.2. Preparación de los catalizadores	24
2.3. Caracterización de los soportes y catalizadores	26
2.3.1. Caracterización de soportes	26
2.3.2. Caracterización de catalizadores	27
2.4. Evaluación de actividad catalítica de hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno	28
2.4.1. Preparación de solución problema de 4,6-dimetildibenzotiofeno	28
2.4.2. Tratamiento del catalizador	28
2.4.3. Reacción catalítica	29
2.4.3.1. Presulfhidración del catalizador	29
2.4.3.2. Reacción de Hidrodesulfuración	30
2.4.3.3. Análisis de productos de reacción	31
3. RESULTADOS Y DISCUSION	
3.1. Caracterización de los catalizadores NiMo / alúmina –zirconia	32
3.1.1. Area específica y distribución de tamaño de poro de soportes	32
3.1.2. Composición química	35
3.1.3. Sitios metálicos reducibles por TPR de hidrogeno	36
3.2. Evaluación de la actividad catalítica	37
3.3. Cinética de la reacción del 4,6-dimetildibenzotiofeno	39
3.4. Productos de reacción	41
3.5. Selectividad y mecanismo	45
CONCLUSIONES	47
REFERENCIAS	49
ANEXOS	51

GLOSARIO

α -Al ₂ O ₃	Alfa alúmina
δ -Al ₂ O ₃	Beta alúmina
γ -Al ₂ O ₃	Gama alúmina
(C ₂ H ₅ CH(CH ₃)O) ₃ Al	Tri-sec-butóxido de aluminio
(CH ₃) ₂ CHOH	Isopropanol
η_{HDS}	Factor de efectividad para la HDS, adimensional
4,6-DMDBT	4,6- dimetildibenzotiofeno
4-MDBT	4- metildibenzotiofeno
Á	Amstrong
Al ₂ O(C ₂ H ₃ O ₂) ₄ ·H ₂ O	Acetato de aluminio
Al ₂ O ₃	Alúmina
AZGEL7	Soporte obtenido método SOLGEL
AZGEL8	Soporte obtenido método SOLGEL
AZP10	Soporte obtenido método precipitación
AZP15	Soporte obtenido método precipitación
Batch	Discontinuo
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
C	Constante
C ₁₆	Hexadecano
C-AZGEL7	Catalizador con soporte SOLGEL
C-AZGEL8	Catalizador con soporte SOLGEL
C-AZP10	Catalizador con soporte por precipitación
C-AZP15	Catalizador con soporte por precipitación
C-C	Enlace carbono carbono
C _{HDS}	Concentración del compuesto organosulfurado, kgmol/m ³
Co	Cobalto
C-S	Enlace carbono-azufre
DDS	Desulfuración directa
E _{aHDS}	Energía de activación para la HDS, J/gmol
FCC	Proceso de desintegración catalítica
Fe	Hierro
H ₂	Hidrogeno
H₂S	Acido sulfhídrico
HDS	Hidrodesulfuración
HDT	Hidrotratamiento
HNO ₃	Acido nítrico
HYD	Hidrogenación directa
IMP	Instituto Mexicano del Petróleo
K _{oHDS}	Factor de frecuencia para la HDS, s ⁻¹
La	Lantano
LHSV	Relación espacio velocidad
Mo	Molibdeno
Mo ⁺²	Molibdeno menos 2
Mo ⁺⁴	Molibdeno menos 4
Mo ⁺⁶	Molibdeno menos 6

MoO ₃	Trióxido de molibdeno
NH ₄ OH	Hidróxido de amonio
Ni	Níquel
Ni(carb.) ·4H ₂ O	Carbonato hidróxido de níquel
P	Presión del gas
PH ₂ S, -dCs/dt,	Presión parcial de sulfuro de hidrógeno
P _o	Presión de saturación del gas
ppm	Partes por millón
Pt	Platino
R	Constante universal de los gases, J/(gmol oK)
R²	Coefficiente de correlación
rA	Rapidez de reacción
Ref. IMP	Catalizador de referencia
R _{HDS}	Rapidez de reacción para la HDS, kgmol/(m ³ s)
R-S-R'	Sulfuros
SiO ₂ ,	Trióxido de silicio
SO ₂	Sulfato
SOLGEL	Método de elaboración de soportes en dos etapas
S-Ref. IMP	Soporte referencia IMP
Ti	Titanio
T _{op}	Temperatura de operación
TPR	Temperatura de reducción programada
V _a	Volumen del gas adsorbido
X_a	Conversión
Zr	Zirconio
Zr(OCH ₂ CH ₂ CH ₃) ₄	Propóxido de zirconio
Zr(OH) ₂ CO ₃ ·ZrO ₂ ,	Carbonato de zirconio básico

INTRODUCCION

En los últimos años a nivel mundial ha crecido considerablemente el interés por proteger al medio ambiente y la vida en general, a través de la reducción de las emisiones tóxicas generadas por el uso de combustibles derivados del petróleo.

Los compuestos de azufre, nitrógeno y aromáticos presentes en diversas fracciones del petróleo son compuestos indeseables que deben ser eliminados tanto como sea posible para mantener la calidad de combustibles dentro de especificación y proteger así, a la vida en general, disminuyendo la contaminación del aire, la corrosión en equipos y líneas de proceso y retardar la desactivación de catalizadores empleados en procesos [1]. Esto se realiza por medio de procesos de hidrotratamiento (**HDT**). En particular para remover el azufre se utiliza la hidrodesulfuración (**HDS**), que tiene como función hidrogenar para desulfurar.

El catalizador que comúnmente se utiliza para **HDS** puede estar formado por níquel y molibdeno o de níquel y tungsteno o de cobalto y molibdeno. Estos catalizadores por lo general están dispersos en un soporte de alúmina de alta área superficial.

Los compuestos más difíciles de desulfurar son compuestos refractarios de azufre, con estructura plana y de gran peso molecular: dibenzotiofenos alquilados que tienen cadenas en posiciones de difícil acceso para los sitios activos de los catalizadores. Dos de los compuestos con mayor impedimento estérico para la remoción del azufre son el 4,6-dimetildibenzotiofeno (**4,6-DMDBT**) y el 4-metildibenzotiofeno (**4-MDBT**).

Debido a lo anterior, en el presente trabajo se prepararon catalizadores de tipo NiMo soportados sobre alúmina modificada por zirconio, con un contenido mayor de fase activa para promover la actividad catalítica y la remoción de azufre del **4,6-DMDBT**. Los materiales obtenidos se caracterizaron por diversas técnicas: adsorción de N₂ por método Brunauer-Emmet-Teller (**BET**) y Barrett-Joyner-Halenda (**BJH**), absorción atómica y reducción de hidrógeno a temperatura programada (**TPR**). Posteriormente se realizó la evaluación catalítica de los materiales preparados, en la reacción de **HDS** utilizando como reactante **4,6-DMDBT**. Adicionalmente se hizo un estudio cinético de las reacciones, indicando que tipo de orden es. Finalmente a partir de los productos obtenidos se propusieron las posibles rutas del mecanismo de reacción.

OBJETIVOS

Objetivo general

Preparar catalizadores de tipo NiMo soportados en alúmina modificada con el propósito de utilizarlos en la reacción de hidrodesulfuración del 4,6-dimetildibenzotiofeno.

Objetivos Particulares

- Sintetizar catalizadores de NiMo soportados sobre alúmina modificada con zirconio.
- Caracterizar los sistemas catalíticos preparados sobre alúmina modificada.
- Evaluar la actividad catalítica de los catalizadores sintetizados en la reacción de hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno.
- Analizar los productos de reacción para establecer las posibles rutas del mecanismo de la misma.

HIPOTESIS

- Se formarán nuevos catalizadores NiMo / alúmina a través de la interacción de Ni y Mo soportados en alúmina modificada con zirconio.
- Los catalizadores NiMo/alúmina modificada promoverán la reacción de hidrosulfuración.
- La identificación de los productos obtenidos permitirán establecer una posible ruta del mecanismo del proceso de hidrosulfuración.

1. GENERALIDADES

1.1 HIDRODESULFURACIÓN CATALITICA

La hidrodeshulfuración (**HDS**) es un proceso de refinación que utiliza un catalizador selectivo (productos químicos granulados utilizados para acelerar una reacción), en combinación con una corriente de gas rica en hidrógeno, para eliminar los compuestos de azufre.

La remoción del compuesto de azufre como de otros contaminantes que se logra mediante el proceso de (**HDS**) se caracteriza por el rompimiento de los enlaces carbono-azufre (**C-S**) seguido por la saturación de los enlaces olefínicos formándose los correspondientes hidrocarburos y la formación de ácido sulfhídrico (**H₂S**) [2].

La reacción de **HDS** de compuestos orgánicos es exotérmica e irreversible bajo las condiciones de reacción empleadas industrialmente (340 a 425 °C y 28 a 170 atm.).

Los catalizadores activos para **HDS** son Co-Mo y Ni-Mo. Estos catalizadores por lo general están dispersos en un soporte de alúmina de alta área superficial.

Las reacciones para la remoción de azufre que se encuentran en estructuras aromáticas se favorecen por que no se requiere la saturación del anillo aromático y usualmente no sucede. La dificultad para incrementar la remoción del azufre en las fracciones del petróleo con alta temperatura final de ebullición es en el orden siguiente:

parafinas < naftenos < aromáticos

Los tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos y sus derivados alquilados son los mayores en contenido de azufre, en aceites y sus derivados líquidos (**Figura 1.1**).

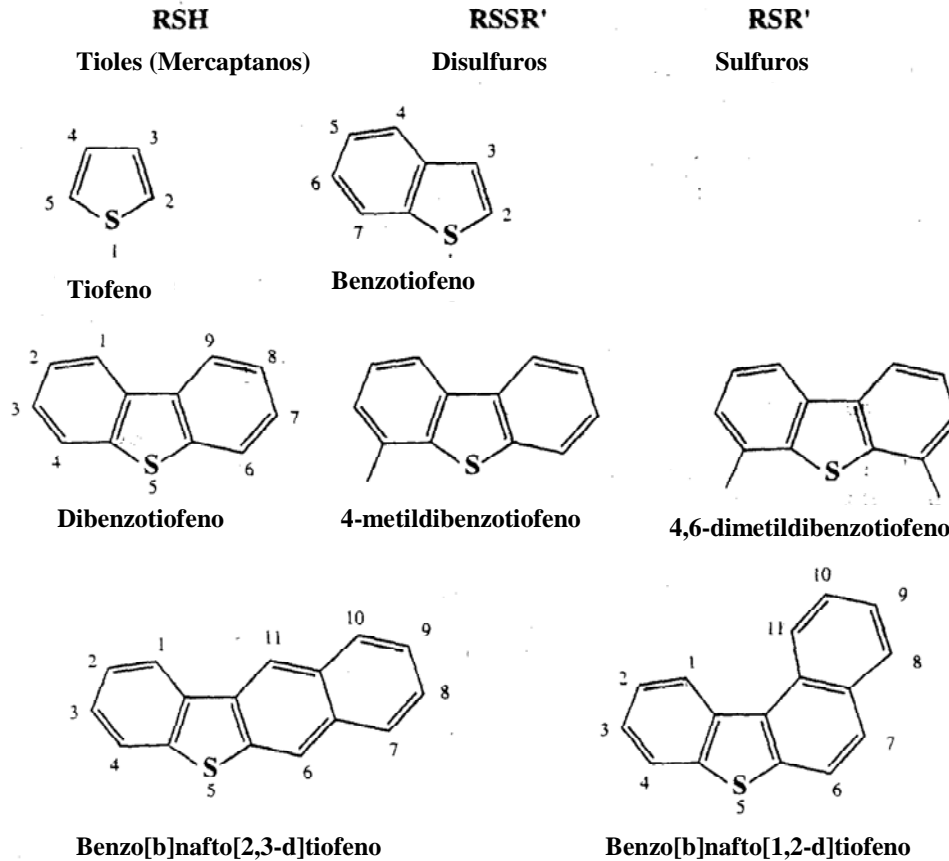


Figura 1.1- Compuestos orgánicos con presencia de azufre

Existe un obstáculo para poder remover el azufre en especial en los dibenzotiofenos en posiciones sustituidas en especial las posiciones 4 y 6, este es el impedimento estérico que ejercen dichas posiciones para poder extraer el azufre, estos compuestos son conocidos como refractarios.

1.1.1 Compuestos refractarios

Los compuestos refractarios son moléculas planas de gran peso molecular, que tienen cadenas en posiciones de difícil acceso para los sitios activos de los catalizadores. Los compuestos más refractarios con azufre son los dibenzotiofenos alquilados. Dos de los dibenzotiofenos con mayor impedimento estérico y que por consiguiente son identificados como los más difíciles de desulfurizar son el 4,6-dimetildibenzotiofeno (**4,6-DMDBT**), (**Figura 1.2**) y el 4-metildibenzotiofeno (**4-MDBT**) [3]. Este tipo de compuestos no dejan de estar presentes en concentraciones elevadas en alimentaciones de aromáticos tal como aceites cíclicos y gasóleos de coque.

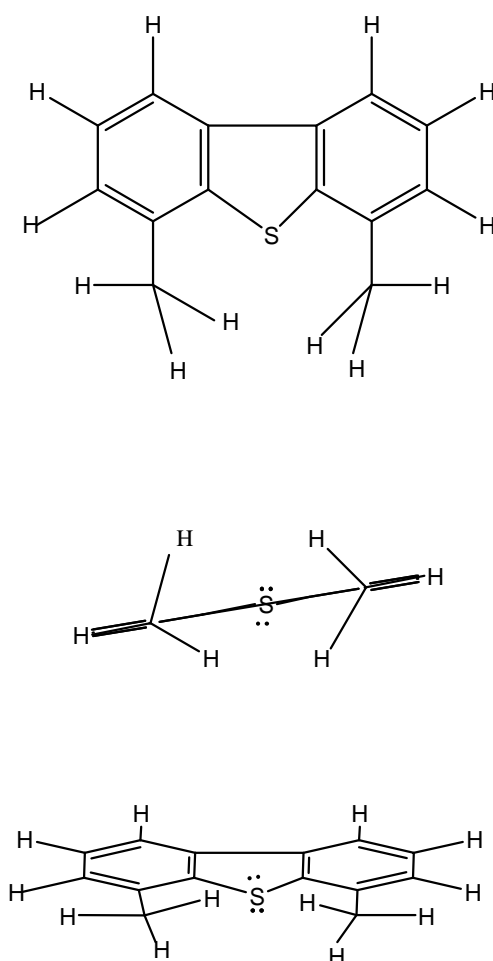


Figura 1.2.- Compuesto refractario de 4,6-DMDBT

1.1.2 Rutas de reacción para la hidrodesulfuración del 4,6-dimetildibenzotiofeno

Existen dos posibles rutas de reacción para remover el azufre del dibenzotiofeno y dibenzotiofenos alquilados. La primera ruta **HYD** es la hidrogenación directa de un anillo seguida de la extracción directa del átomo de azufre. La segunda ruta **DDS** es una extracción directa del átomo de azufre de la molécula (hidrogenólisis) [4] (**Figura 1.3**).

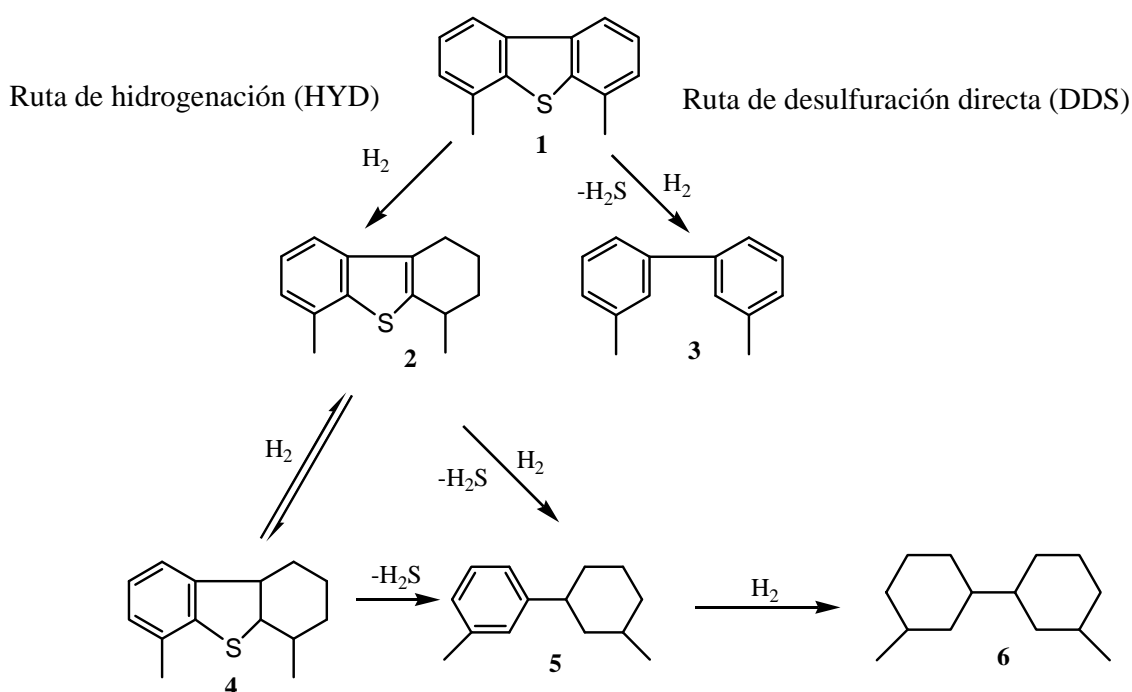


Figura 1.3.- Mecanismo de **HDS** del **4,6-DMDBT**, izquierda; ruta de hidrogenación (**HYD**), derecha; ruta de desulfuración directa (**DDS**) [4].

Los catalizadores **CoMo** y **NiMo** desulfurizan como vía primaria la **HDS** de **4,6-DMDBT** por la ruta **HYD** pero es ligeramente mayor para el primero respecto al segundo catalizador respectivamente [5].

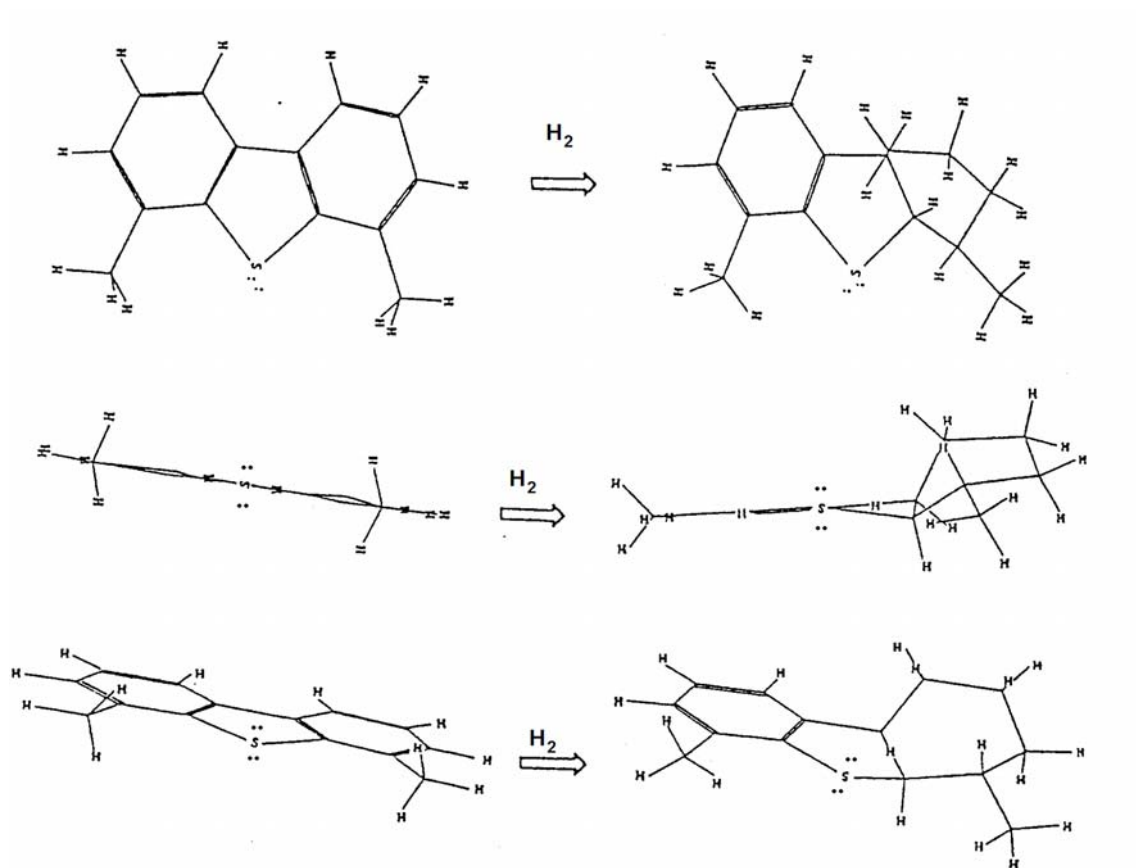


Figura 1.4.- Hidrogenación de un anillo aromático

En la **Figura 1.4** se muestra en forma más representativa como la molécula de **4,6-DMDBT** se desestabiliza al hidrogenarse un anillo aromático dando como resultado la formación de metilciclohexano quedando el metilo en posición axial o ecuatorial[6] (**Figura 1.5**), eliminándose el impedimento estérico de este y en consecuencia el azufre puede ser removido con facilidad.

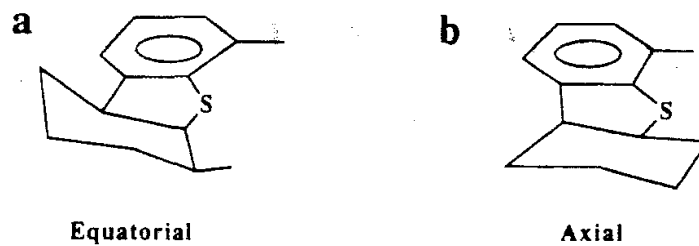
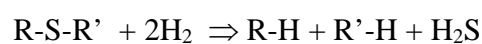


Figura 1.5.- Posición axial y ecuatorial en la conformación de silla del anillo arnetilciclohexano.[6]

1.1.3 Cinética de desulfuración

La hidrodesulfurización es la reacción principal y se lleva a cabo en presencia de hidrógeno, cuya misión básica es retirar la molécula de azufre del compuesto orgánico. La **HDS** procede a través del rompimiento del enlace carbono-azufre, el cual es reemplazado por enlaces carbono-hidrógeno y azufre-hidrógeno [7].

La relación de hidrogenólisis mediante la cual se rompe en el enlace carbono-azufre no está limitada termodinámicamente, pero la relación de hidrogenación se favorece a bajas temperaturas y altas presiones [8]. En las reacciones de **HDS** se produce ácido sulfhídrico, como se puede apreciar a continuación:



En la **HDS** de compuestos cíclicos, predomina la reacción de hidrogenólisis o ruptura del enlace entre el azufre y el átomo de carbono de anillo aromático; la hidrogenación del anillo es menos favorecida.

Los compuestos individuales de azufre asumen una cinética de reacción de primer orden.

Los valores de las constantes de reacción de algunos compuestos puros se muestran en la **Tabla 1.1**.

Tabla 1.1. Parámetros cinéticos y termodinámicos, de la reacción de HDS utilizando diferentes compuestos[9-11].

COMPUESTO	VARIABLE
Tiofeno	logK = 12.07 (a 277 °C en fase gas) logK = 3.85 (a 427 °C en fase gas) $\Delta H_r^\circ = -284512$ J/gmol del tiofeno Constante de rapidez de pseudo-primer orden = 1.38×10^{-3} m ³ /(kg de cat. x s) Ea = 83680 J/gmol
Benzotiofeno	Constante de velocidad de pseudo-primer orden = 8.11×10^{-4} m ³ /(kg de cat. x s)
Dibenzotiofeno	Constante de velocidad de pseudo-primer orden = 6.11×10^{-5} m ³ /(kg de cat. x s)
Benzonaftotiofeno	Constante de velocidad de pseudo-primer orden = 1.61×10^{-4} m ³ /(kg de cat. x s)
4,6-dimetildibenzotiofeno	Constante de velocidad de pseudo-primer orden = 4.92×10^{-6} m ³ /(kg de cat. x s)
4-metildibenzotiofeno	Constante de velocidad de pseudo-primer orden = 6.64×10^{-6} m ³ /(kg de cat. x s)

1.2 CATALIZADORES DE HIDRODESULFURACIÓN.

1.2.1 Catalizadores.

Un catalizador es un material empleado generalmente para acelerar la ocurrencia de una reacción química ofreciendo un camino alternativo para la formación de productos en este sentido, el catalizador disminuye la energía libre de activación, puede llegar a cambiar radicalmente la selectividad pero jamás altera la conversión de equilibrio.[12]

1.2.2 Catalizadores de hidrodesulfuración.

Los catalizadores de **HDS** están constituidos por un componente activo, un componente promotor y un soporte sólido. La síntesis de un catalizador se basa en el conocimiento del sistema de reacción, reacciones químicas y parámetros termodinámicos y se realiza una vez que se han seleccionado los metales activo y promotor, la formulación óptima, el soporte y la técnica de integración y tratamiento térmico más adecuados. La secuencia general de preparación es la siguiente: [13]

- i. Seleccionar la fuente de los metales activo y promotor.
- ii. Preparar soluciones de los metales seleccionados.
- iii. Impregnar el soporte con la solución metálica, por rociado o inmersión.
- iv. Someter el prototipo de catalizador a una etapa de secado a 100-150 °C.
- v. Someter el prototipo de catalizador a una etapa de calcinado a 400-500 °C.

La actividad de **HDS** depende de la posición del metal en la tabla periódica; los metales de transición del grupo VIII B son menos activos para la **HDS** que los de la IIB y IIIB, quizás debido a la habilidad del metal para formar enlaces sigma y pi con el azufre.[14]

Los metales del grupo VIB (cromo, molibdeno y tungsteno) son especialmente activos para la **HDS** especialmente cuando ésta se promueve con metales del grupo VIII B (hierro, cobalto y níquel) [7]. El prototipo de catalizador puede estar formado por níquel y molibdeno o de níquel y tungsteno o de cobalto y molibdeno, dispersos en un soporte de alúmina de alta área superficial. El número de sitios activos metálicos y por lo tanto, la rapidez de reacción, son función directa del área superficial activa [15].

Los soportes más comunes son: alúmina, carbón activado o zeolitas y se fabrican en una amplia variedad de tamaños y formas [16]. El catalizador considerado en este trabajo está soportado en alúmina modificada.

La combinación Ni-Mo es seleccionada cuando se requiere una alta actividad de hidrogenación de aromáticos o remoción de nitrógeno o cuando se tiene un alto contenido de compuestos organosulfurados refractarios. La combinación Ni-W se selecciona cuando se necesita una alta actividad de saturación de aromáticos y remociones de azufre nitrógeno. La combinación Co-Mo se usa principalmente en **HDS** profunda. El catalizador considerado en este trabajo, emplea la combinación Ni-Mo.

1.2.3 Propiedades del catalizador

En la síntesis de un catalizador de **HDS** se pretende tener un máximo de actividad, selectividad, estabilidad, libre tránsito de reactivos y productos, resistencia a la fractura, porosidad y vida operativa y minimizar la caída de presión. Sin embargo, esta es una tarea muy difícil por la estrecha relación entre estas variables; por ello en forma más realista, se intenta encontrar un balance adecuado en las propiedades físicas, químicas, mecánicas y de flujo del catalizador. Para tal efecto, se consideran los siguientes puntos:

- A mayor dispersión de metales mayor actividad y menor carbonización.
- La estabilidad catalítica depende de la estructura de poro.
- A mayor tamaño de poro mayor hidrodeshidrogenación.
- A mayor acidez del soporte mayor hidrodeshidrogenación.
- La forma y tamaño de la partícula del catalizador determinan la accesibilidad de los reactivos a los centros activos, distribución de flujo y caída de presión.
- A diámetro de partícula constante, la caída de presión aumenta en orden para las siguientes formas: lóbulos, anillos, extruídos, tabletas y esferas.
- La caída de presión en el lecho catalítico es menor cuanto más grande es la partícula de catalizador, pero también se incrementa la resistencia a la difusión intraparticular con lo cual, la actividad catalítica disminuye.
- La resistencia a la fractura y a la atrición, dependen de la estabilidad y microestructura del sólido y la presencia de promotores.
- Al aumentar la porosidad de la partícula, la resistencia a la fractura disminuye.

- Al aumentar la porosidad de la partícula, aumenta la actividad.
- Los catalizadores moderadamente activos son químicamente más estables que los catalizadores de alta actividad.
- El catalizador tiene como metal activo al Mo; entre mayor sea el contenido de Mo, mayor será la actividad catalítica.

La efectividad de la superficie interna del catalizador depende no sólo del volumen de los espacios vacíos sino también del radio de los mismos; luego entonces es conveniente conocer la distribución del volumen vacío en un catalizador de acuerdo al volumen de poro.

Sin embargo, los espacios vacíos no son uniformes en tamaño, forma y longitud y normalmente están conectados; más aún, las características del poro pueden variar de una partícula a otra. La compleja y variable geometría de los espacios vacíos demuestra que no es realista describirlos como poros. En casi todos los modelos de difusión, los espacios vacíos son considerados como poros cilíndricos [15] más que nada por la extrema dificultad para describirlos en forma real. Para partículas porosas, el área externa efectiva corresponde al área de la boca de los poros [17].

1.2.4 Presulfhidración de catalizadores de hidrotratamiento

Los catalizadores de hidrotratamiento se formulan con metales en forma de óxidos (de cobalto, níquel, molibdeno, etc.) los cuales se depositan en un soporte de alúmina. Estos

óxidos no presentan actividad y además, se reducen fácilmente a metal en presencia de hidrógeno y condiciones de operación de **HDS**. Por tal motivo, éstos se deben convertir a sulfuros para alcanzar la actividad deseada mediante el proceso de presulfhidración, con la que, se incrementan la eficiencia de los catalizadores, el período de vida, la cantidad de centros activos y el área superficial. [2, 18]

La cantidad de azufre necesaria para llevar a cabo la presulfhidración depende del contenido de metales en el catalizador, el exceso que asegura la activación o aporta un agente sulfhidrante y entre éstos se pueden emplear ácido sulfhídrico, disulfuro de carbono, dimetil disulfuro, etc. La **Figura 2.1** muestra las reacciones de los óxidos metálicos en la presulfhidración.

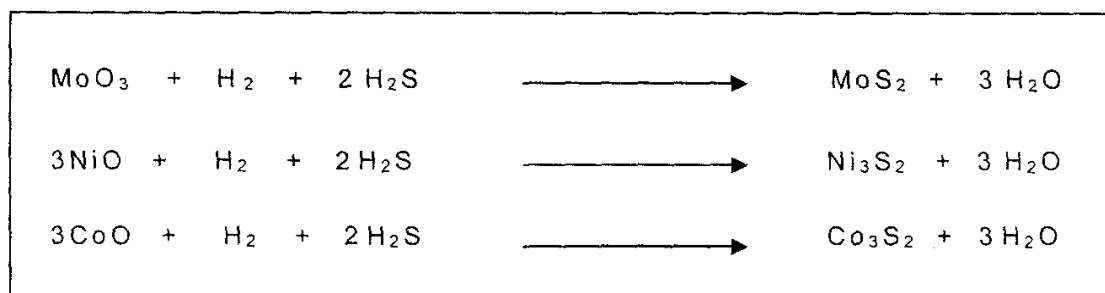


Figura 2.1. Reacciones de presulfhidración.

Al realizar la activación del catalizador se debe evitar que exista formación de agua y calor, ya que dañan al catalizador por que se degenera la distribución de los sulfuros metálicos y por lo tanto, modifican la estructura del soporte catalítico.

La presulfhidración de los catalizadores en forma de óxidos se debe realizar con todos los cuidados necesarios para evitar que el catalizador se oxide. Para llevar a cabo la presulfhidración de catalizadores se llevan a cabo las siguientes etapas:

1. Secado. En los catalizadores de **HDT** se ha encontrado que la concentración del contenido de agua varía de 1-3 % peso, esto se debe a que la alúmina por naturaleza es higroscópica. Esta operación se puede realizar empleando gases tales como el aire, el hidrógeno o el nitrógeno. La temperatura de secado que se recomienda es de 120°C, ya que es en este punto en donde se asegura la eliminación de agua en el catalizador y al mismo tiempo se minimiza la posible reducción de los óxidos. La reducción se presenta a temperaturas mayores a 200°C. El secado es importante que se realice porque si el catalizador se encuentra húmedo y se calienta con la carga hasta alcanzar las condiciones de operación, esto puede causar daños mecánicos y provocar caídas de presión en la unidad.
2. Humectación. Esta se lleva a cabo para evitar la presencia de áreas secas en el lecho catalítico, las cuales reducen la actividad global del catalizador. Para esto se pueden emplear cargas vírgenes como nafta, turbosina, querosina o gasóleo ligero primario.
3. Activación. Esta etapa es muy importante, ya que si se utilizaran catalizadores con metales en forma de óxidos, éstos se desactivarían en muy poco tiempo por reducción. Por lo que se deben convertir a sulfuros, y se puede realizar por medio de las siguientes técnicas.

- Activación sin agente sulfhidrante (carga normal)
- Activación con H_2/H_2S
- Activación con agente sulfhidrante (diluido en la carga)

Las modificaciones estructurales importantes ocurren cuando la temperatura de sulfhidración aumenta desde $100^\circ C$ a $400^\circ C$. Los catalizadores sulfhidrados a presiones altas ofrecen una cantidad más baja de sitios no activos en el Mo y en el Co.[19]

1.2.5 Desactivación del catalizador.

La pérdida paulatina de actividad y selectividad catalíticas se debe a la adsorción física y química de sustancias presentes en la corriente de carga o producidas en el proceso; un contaminante aún en pequeñas cantidades puede contaminar exclusivamente el área donde ocurre la reacción principal [20].

Establecer los mecanismos de desactivación y su efecto en la reacción principal, es tan difícil como establecer los mecanismos de la reacción deseada. Sin embargo, en los procesos de **HDS** y reformación catalíticos, suele asumirse una desactivación en serie, en la cual la rapidez de desactivación es proporcional a la concentración del contaminante y a la fracción de sitios activos no-contaminados. Este tipo de desactivación se genera cuando los sitios son bloqueados por un producto C formado por reacción de un compuesto B. La desactivación independiente se presenta cuando el contaminante presente como impureza

en la corriente de carga, se deposita independientemente de la reacción principal. La desactivación paralela es una combinación de ambas [15].

Para predecir la desactivación, suele medirse la rapidez de desactivación en función del tiempo, manteniendo la concentración constante. Las expresiones resultantes dependen también de cómo es la rapidez de adsorción del contaminante respecto a la difusión intraparticular: si es menor se tiene una desactivación uniforme; si es mayor, primero la parte externa del catalizador será completamente desactivada, se formará una capa que irá creciendo en espesor hasta que la partícula se contamina por completo [20].

El carbón es un contaminante reversible que se adsorbe físicamente en la superficie catalítica cubriendo los sitios activos y bloqueando los microporos, con lo cual se impide la difusión de reactivos hacia la superficie interna. Este tipo de desactivación es reversible y relativamente rápida. Cuando el catalizador está desactivado por alto depósito de carbón, la actividad del catalizador puede ser restablecida en casi un 80 % del valor de inicio del ciclo de operación mediante una combustión controlada o regeneración. La regeneración puede efectuarse fuera del reactor o in-situ cuando se dispone una sección en la planta para el tratamiento de los gases de combustión, que cabe recordar contienen una cantidad apreciable de óxidos de carbono y azufre.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe la preparación de soportes alúmina-zirconio, por los métodos de precipitación y de **SOLGEL**, la síntesis de los catalizadores **NiMo** soportados por alúmina modificada por el método de mojado incipiente, también se presenta la caracterización tanto de los soportes como de los catalizadores preparados y de referencia mediante los métodos de adsorción de nitrógeno (N_2), **TPR** de amoníaco y espectrometría de absorción atómica. Adicionalmente a esto, se evaluó la actividad catalítica de los catalizadores preparados y de referencia. Finalmente se identificaron los productos de reacción.

2.1. Reactivos, material y equipos

Los reactivos, disolventes, material y equipo utilizado para la preparación de soportes y la síntesis de los catalizadores se detallan a continuación:

2.1.1 Reactivos

Reactivos necesarios en la síntesis de soportes modificados.

- Acetato de aluminio ($Al_2O(C_2H_3O_2)_4 \cdot H_2O$, pureza 99%)
- Carbonato de zirconio básico ($Zr(OH)_2CO_3 \cdot ZrO_2$.)

- Hidróxido de amonio (NH_4OH , pureza 28 %)
- Acido nítrico (HNO_3 , pureza 95 %)
- Agua desionizada
- Tri-sec-butoxido de aluminio ($\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}$)₃Al , pureza 99.99%)
- Propóxido de zirconio ($\text{Zr}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$, pureza 70.0%)
- Isopropanol (CH_3)₂CHOH, pureza 99.99%)

Para la síntesis de catalizadores NiMo.

- Carbonato hidróxido de níquel (Ni(carb.) ·4H₂O pureza 99.0%)
- Trióxido de molibdeno (MoO_3 , pureza 99.8 %)
- Hidróxido de amonio (NH_4OH , pureza 28%)

Catalizador de referencia.

- El catalizador de referencia (**Ref. IMP**) fue proporcionado por el departamento de catálisis del Instituto Mexicano del Petróleo.

2.1.2 Material

- Espátulas.
- Matraz Erlenmeyer de 1000 mL.
- Pistola de extrusión.
- Matraz balón de 3 bocas 1000 mL 24/40
- Agitador mecánico.

- Vaso de precipitado de teflón de 250 mL.
- Bureta de 10 mL.
- Capsula de porcelana.
- Jeringa de 60 cm³.

2.1.3 Equipos

Equipo empleado en la elaboración de soportes y catalizadores

- Balanza analítica con capacidad de 200 g (Suéter D-7470)
- Parrilla de calentamiento con agitación (Thermolyne)
- Canastilla de calentamiento. (Electromantle MA)
- Pistola de extrusión.
- Filtrador neumático. (Fujukin-600)
- Potenciómetro (ORION RESEARCH Corp, Tipo digital modelo 611 pH/milivolt meter)

Equipo utilizado para la caracterización

- Micromeritics modelo ASAP-2000 (determinación de propiedades superficiales)
- Espectrómetro de Absorción Atómica (Perkin Elmer modelo 2380A (AA200))

Equipo empleado para el seguimiento de la evaluación catalítica

- Reactor en discontinuo (Batch) de 250 mL con agitación (marca PARR)

- Reactor de vidrio en forma de U (Pirex de construcción personal)
- Cromatógrafo de gases modelo HP 6890 Series GC System

2.2 Metodología

2.2.1 Síntesis de los soportes alúmina – zirconio.

Se realizó la síntesis de los soportes alúmina-zirconia con un contenido de 10% y 15% peso de zirconia, utilizando precursores distintos de acuerdo a los 2 métodos utilizados: **SOLGEL** y precipitación. Se prepararon 4 soportes alúmina-zirconia, 2 soportes se obtuvieron utilizando el método **SOLGEL** y 2 por el de precipitación.

2.2.1.1 Síntesis de los soportes por el método de precipitación.

Por el método de precipitación se prepararon 2 soportes, las claves y cantidades de reactivos utilizados se muestran en la **Tabla 2.1** y el diagrama de bloques de la técnica experimental se presenta en la **Figura 2.1**.

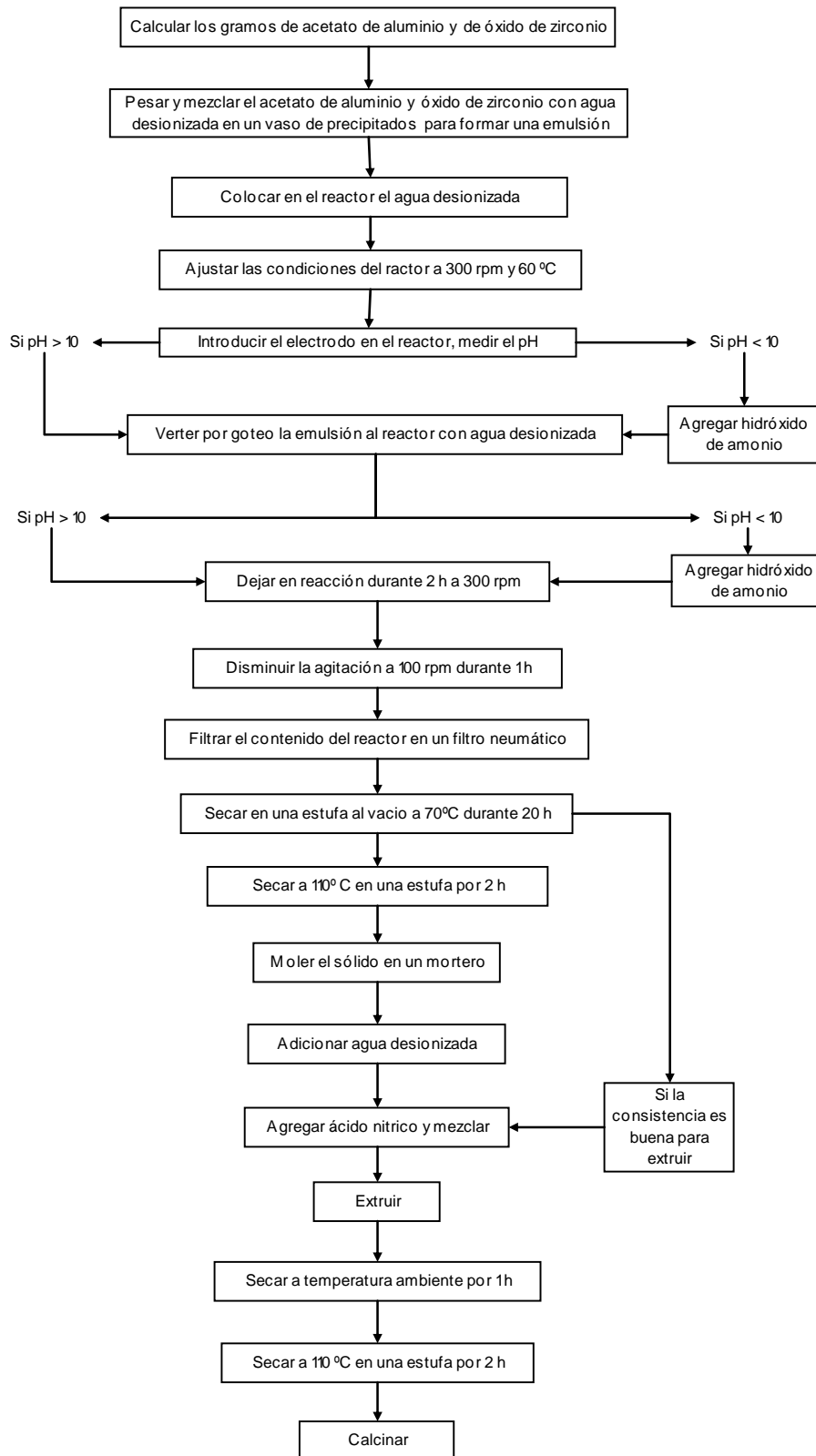
Experimento típico.- En un vaso de precipitados de 200 mL, conteniendo 100 mL, de agua desionizada, se mezclaron 46.9 g de acetato de aluminio y 7.5 g de óxido de zirconio, la mezcla anterior formó una emulsión. Adicionalmente, en una canastilla de calentamiento se colocó un matraz balón de 1000 mL, con agitación mecánica. Se adicionaron 200 mL de

agua desionizada, se elevó la temperatura a 60°C, se acopló al reactor un potenciómetro para la medición de pH. La emulsión se adicionó al reactor gota a gota, durante dos horas, con una velocidad de agitación de 300 rpm, manteniendo el pH constante (10), mediante la adición de hidróxido de amonio. Al terminar la adición se dejó en agitación por 60 minutos más, con una velocidad de 100 rpm, al final de este tiempo, el producto resultante se filtró y se secó al vacío en una estufa a 70°C por 20 h y a 110°C por 2 horas respectivamente, posteriormente el soporte se molió en un mortero. Para formar los extruidos se adicionó la cantidad necesaria de agua desionizada, mezclando hasta formar una masa, para ayudar a la consistencia, evitar que se parta se le adiciona unas gotas de ácido nítrico. Se tomó la masa preparada y se extruyó. El extruido se secó a 110°C durante 2 h en una estufa, finalmente se calcinó según rampa de temperatura (**Anexo A.1**).

Tabla 2.1 Soportes sintetizados por el método de precipitación.

Clave del soporte	% Teórico de aluminio	% Teórico de zirconio	FORMA	Temperatura de calcinación (°C)
AZP10	90	10	EXTRUIDO	450
AZP15	85	15	EXTRUIDO	450

Figura. 2.1. Diagrama de bloques para la modificación de alúminas por Precipitación



2.2.1.2 Preparación de soportes alúmina - zirconia por el método SOLGEL.

Por el método **SOLGEL**, se realizó la preparación de otros dos soportes, las cantidades de reactantes utilizadas se muestran en la **Tabla 2.2** y el diagrama de bloques de la técnica experimental se presenta en la (**Figura 2.2**).

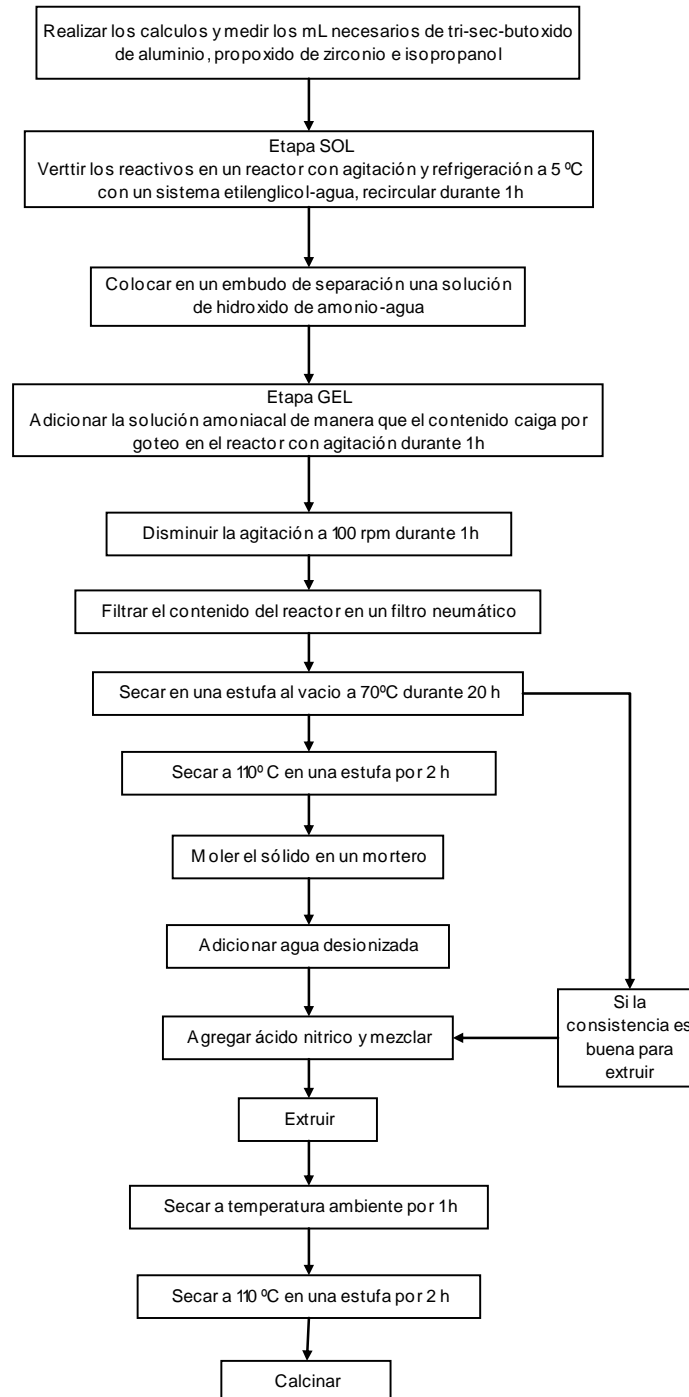
Experimento típico.- Etapa SOL: en un matraz de bola de 1000 mL de capacidad equipado con un agitador mecánico y con un baño de temperatura constante (5°C), se colocó isopropanol y se adicionaron tri-sec-butóxido de aluminio y propóxido de zirconio, el tiempo de reacción fue de una hora.

La etapa de formación del GEL se realizó sobre el SOL, vertiendo una solución amoniacal gota a gota en el reactor, manteniendo el pH básico, cabe mencionar que la adición se llevó a cabo durante 40 minutos. El SOL se dejó en reposo (añejamiento), por 24 horas. El producto se filtró en un filtrador neumático, se secó al vacío a 70° C durante 20 h y sin vacío 2 h a 110 ° C.

Tabla 2.2 Soportes preparados por el método SOLGEL

Clave del soporte	% Teórico de aluminio	% Teórico de zirconio	Forma	Temperatura de calcinación (°C)
AZGEL7	90	10	POLVO	450
AZGEL8	85	15	EXTRUIDO	450

Figura. 2.2. Diagrama de bloques para la modificación de alúminas por SOLGEL



2.2.2 Preparación de los catalizadores.

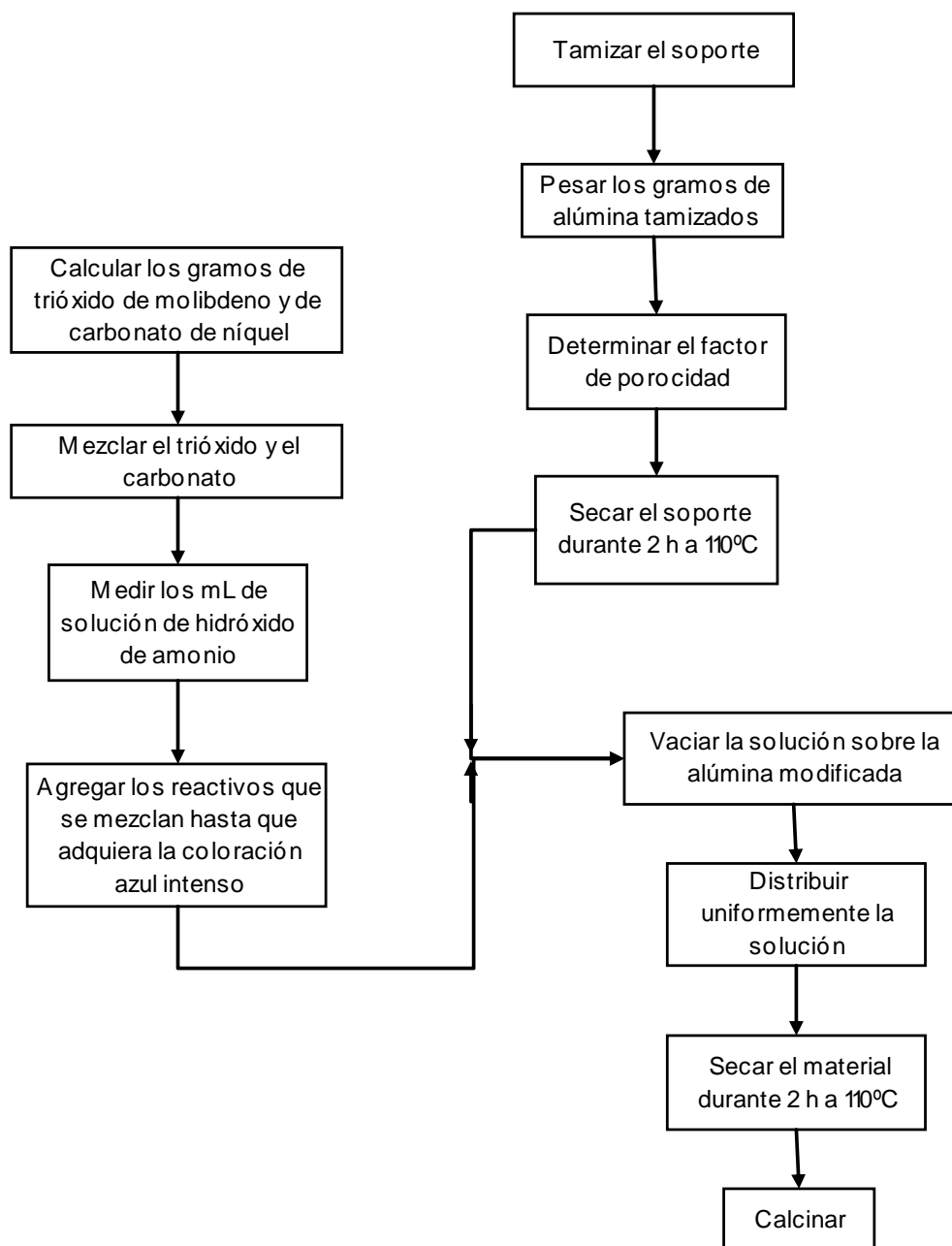
Se prepararon catalizadores con los soportes previamente obtenidos mediante el mojado incipiente con los metales precursores de las especies activas. Las cantidades de soporte, níquel y molibdeno así como las condiciones de calcinación se presentan en la **Tabla 2.3**.

Tabla 2.3 Catalizadores sintetizados, claves y descripciones

Clave del Catalizador	Ni (%)	Mo (%)	Método de obtención del soporte	Forma	Temperatura de calcinación (°C)
C-AZGEL7	6	18	SOL-GEL	POLVO	450
C-AZGEL8	5	15	SOL-GEL	EXTRUIDO	450
C-AZP10	6	18	Precipitación	EXTRUIDO	450
C-AZP15	5	15	Precipitación	EXTRUIDO	450

Experimento típico.- 1.63 g de soporte se impregnaron con 0.15 g de Ni como compuesto y 0.45 g de Mo como compuesto contenidos en una solución de hidróxido de amonio. Con la ayuda de la espátula se removió el soporte de tal manera que la impregnación resultara uniforme. Al término de la impregnación, se dejó secar durante 2 h a 110° C, la calcinación posterior se llevó a cabo a 450 °C (**Figura 2.3**).

Figura 2.3. Diagrama de bloques para la impregnación de solución NiMo a soportes mediante mojado incipiente.



2.3 Caracterización de los soportes y catalizadores.

A los soportes preparados y al soporte de referencia (**S-Ref. IMP**) se les determinó el área específica y distribución de tamaño de poro de por adsorción de N₂. Adicionalmente a los catalizadores sintetizados y del catalizador de referencia (**Ref. IMP**) se les determinó la composición química por absorción atómica y las especies reducibles por **TPR**.

2.3.1 Caracterización de soportes

El área específica y distribución de tamaño de poro de los soportes fueron obtenidos utilizando las isothermas de adsorción de nitrógeno a 77 K en un aparato Micromeritics modelo ASAP-2000. Las muestras fueron desgasificadas al vacío a 473 K por 12 h previamente a las mediciones de la adsorción de N₂. Las isothermas fueron obtenidas por la cantidad de nitrógeno gaseoso adsorbido por los catalizadores en un intervalo de presiones menor a una atmósfera. Bajo estas condiciones se adsorben varias capas, y mediante la aplicación de la ecuación de Brunauer-Emmet-Teller (**BET**), se determinó el volumen de una monocapa y con este dato, el área específica.

La ecuación correspondiente a la isoterma de adsorción de **BET**

$$(P/P_o)/V_a(1-P/P_o) = (1/V_m C) + ((C-1)P/CV_m P_o)$$

Donde:

P = Presión del gas adsorbido (nitrógeno)

P_o = Presión del saturación del gas adsorbido

V_a = Volumen del gas adsorbido en condiciones estándar de temperatura y presión (STP = 1 atm y 20 °C).

V_m = Volumen de gas adsorbido, correspondiente a la formación de una monocapa

C = Constante

2.3.2 Caracterización de catalizadores

Una vez secos los catalizadores se les determinó la composición química por absorción atómica en un equipo THERMO-VG SCALAB 250.

Los experimentos de Reducción de Temperatura Programada (**TPR**) fueron realizados en un equipo Altamira 2000 con un reactor de cuarzo acoplado a un detector de conductividad térmica (**TCD**) usando una mezcla de hidrógeno – argón (10% vol. de H_2). El calentamiento se desarrolló en un horno tubular regulado con un control de temperatura. La mezcla de gas fue purificada en un tamiz molecular. Se utilizó 0.1 g de cada muestra las cuales fueron reducidas por una rampa de temperatura programada hasta 1000° C. Después de cada corrida la línea base se estabilizó usando el programa de temperatura con un flujo de gas de 25 mL/min. La velocidad de calentamiento fue de 10° C/min.

2.4 Evaluación de actividad catalítica de Hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno.

Para llevar a cabo la reacción de **HDS** del **4,6-DMDBT** se realizaron algunas actividades previas a esta, la preparación de la solución problema o carga y el método de análisis cromatográfico:

2.4.1 Preparación de solución problema de 4,6-dimetildibenzotiofeno

La solución se preparó a una concentración de 1000 ppm (partes por millón), disolviendo 1 g de reactivo analítico **4,6-DMDBT** en 190 ml de $C_{16}H_{34}$ (Hexadecano).

2.4.2 Tratamiento del catalizador

Los catalizadores se pulverizaron y posteriormente se tamizaron a través de una malla 80-100. Los tamaños de partícula para cada malla y el tamaño promedio se muestran en la **Tabla 2.4**. Posterior al tamizado, los catalizadores se secaron a $110^{\circ}C$ para eliminar el contenido de humedad.

Tabla 2.4. Tamaño de partícula de catalizadores para reacción

Malla	Tamaño de partícula mm	Tamaño de partícula pulg.
80	0.177	0.0070
100	0.149	0.0059
Prom.	0.163	0.00645

2.4.3 Reacción catalítica

La reacción se llevó a cabo en 2 partes, la primera es una sulfuración previa del catalizador y la segunda es la reacción de **HDS** de la solución problema.

2.4.3.1 Presulfhidración del catalizador

La presulfhidración del catalizador se llevó a cabo para cada catalizador con las siguientes condiciones de reacción.

Carga = 0.15 g de catalizador

T = 400 °C.

t = 4 h.

Flujo de nitrógeno de 18 °C a 150 °C.

Flujo de ácido sulfhídrico (**H₂S**) de 150 °C a 400 °C.

Equipo: Reactor de vidrio en forma de U

Experimento típico.- 0.15 g de catalizador seco a 110°C , se introdujeron a un reactor de vidrio tubular en forma de U, se conectaron las mangueras y se hizo pasar primeramente un flujo constante de gas nitrógeno para limpiar el medio y dejarlo inerte. Se inicio el programa de calentamiento, de 18 °C a 150 °C, se suspendió el flujo de nitrógeno y se procedió a dejar pasar un flujo constante de gas **H₂S**. Cuando llegó a la temperatura de 400 °C se comenzó a contar el tiempo de la reacción que fue de 4 h. Al terminar el tiempo de reacción el programa continuó con el descenso de temperatura, llegando a 150 °C, entonces, se detuvo el flujo de H₂S y comenzó a fluir nitrógeno hasta que la temperatura descendió a 50 °C.

2.4.3.2 Reacción de Hidrodesulfuración

La reacción de hidrodesulfuración se realizó con las condiciones de reacción siguientes:

Vol. de solución de **4,6-DMDBT** = 40 mL

P_{H_2} = 700 psi

$P_{Reacción}$ = 1100 psi

T = 300 °C

t = 8 h.

$t_{muestreo}$ = 1 h.

Equipo = Reactor en discontinuo (**Batch**) 250 mL con agitación.

Experimento típico.- Se preparó el reactor con una carga de 40 ml de solución de **4,6-DMDBT** al cual se le adicionó el catalizador sulfurado en atmósfera de nitrógeno y se selló

el reactor evitando con esto que la fase sulfurada pudiera convertirse nuevamente en óxido. Se evacuó el aire del reactor con una presión de hidrógeno para dejar la atmósfera interna completamente con este gas, se presionó el reactor hasta 700 psi con hidrógeno. A continuación se colocó el reactor en su soporte, se conectó el agitador y se le instaló la chaqueta de calentamiento. Se puso en marcha la agitación y el programa de calentamiento. A 300 °C se tomó la primera muestra ($t = 0$) y se inició a contar el tiempo de reacción de 8 h. Para tomar las muestras inicialmente se purgó la línea, aproximadamente 0.5 ml y posteriormente se tomó la muestra (aproximadamente 0.5 mL) y este procedimiento se repitió cada 60 min. hasta que se completaron las 8 h.

La reacción se siguió por cromatografía de gases con un equipo (HP 6890 Injector) y una columna HP-1 50m x .032mm x 0.52 μ m. El método está descrito en el **Anexo A.2**. Se generaron los cromatogramas con los cuales se obtuvieron los valores de la conversión del **4,6-DMDBT** desde el tiempo = 0

2.4.3.3. Análisis de productos de reacción

La identificación de los productos obtenidos se realizó en un espectrómetro de masas HP-GCD 1800, (**Anexo A.3**). Utilizando los cromatogramas de las muestras $t=0$ vs $t=8$ de cada corrida se realizó una comparación para identificar los picos de los productos de reacción, posteriormente se identificó cada pico con respecto a los espectros con la ayuda de la biblioteca del un equipo de masas (**Anexo A.4**).

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 Caracterización de los catalizadores NiMo / Alúmina –Zirconia.

En esta sección se presentan los resultados de composición química y determinación de propiedades texturales de los soportes y catalizadores preparados a través de las técnicas de adsorción de N_2 , TPR de amoníaco y espectrometría de absorción atómica.

3.1.1 Área específica y distribución de tamaño de poro de soportes

Los resultados de área específica, distribución porosa de los soportes preparados y el de referencia se muestran en la **Tabla 3.1**. Comparando con el soporte de referencia podemos observar que los soportes elaborados por el método **SOLGEL** y precipitación cuentan con áreas superficiales cercanas a este. En la **Figura 3.1** se observa para **S-Ref. IMP** una distribución de tamaño de poro entre 22 y 115 Å, adicionalmente para los soportes elaborados por el método **SOLGEL** los soportes **AZGEL7** y **AZGEL8** presentan una distribución de poro monomodal con diámetros de poro entre 22 a 990 Å y 72 y 739 Å respectivamente y con máximos de 252 y 318 Å, los volúmenes de poro para estos soportes son de 0.46 y 0.72 cm³/g respectivamente, en tanto que el volumen del soporte **S-Ref. IMP** es de 0.3 cm³/g.

De acuerdo a los resultados se puede observar que el soporte de referencia consiste únicamente de material mesoporoso, en tanto que los soportes preparados presentan volúmenes de poro mayores a este e inclusive se aprecia la presencia de material tanto meso como macroporoso.

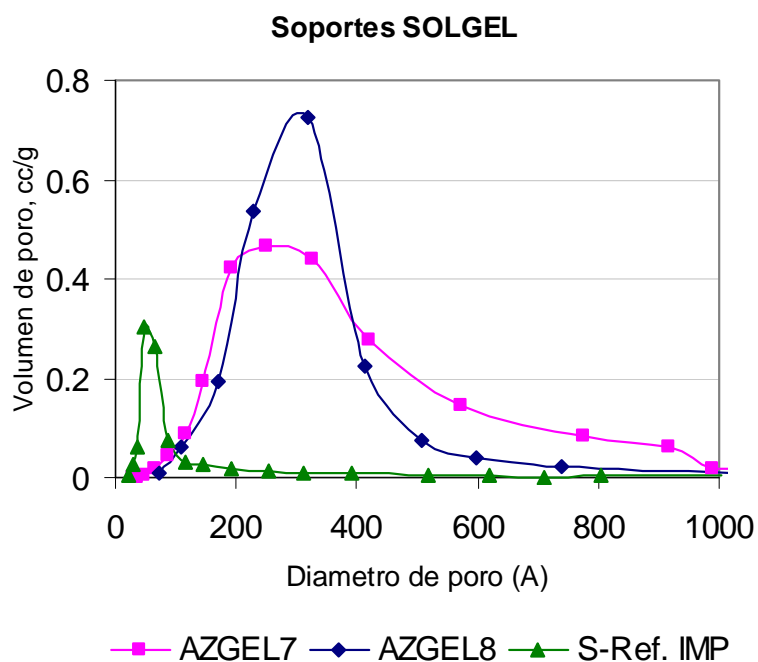


Figura 3.1 Distribución de poros soportes por SOL-GEL y referencia

En la **Figura 3.2** se muestra la comparación de la distribución de tamaño de poro de los soportes elaborados por precipitación con el soporte de referencia.

Se observa que el soporte **AZP10** presenta una distribución de poro monomodal (un solo tipo de poro) con diámetros de poro de 19 a 65 Å, comparando con el soporte de referencia con diámetros de poro de 22 a 115 Å. Para el caso del soporte **AZP15** se presenta también una distribución de poro monomodal con valores de 18 y 46 Å.

De acuerdo a los resultados se puede observar que el soporte de referencia como los soportes elaborados por precipitación consiste únicamente de materiales mesoporosos.

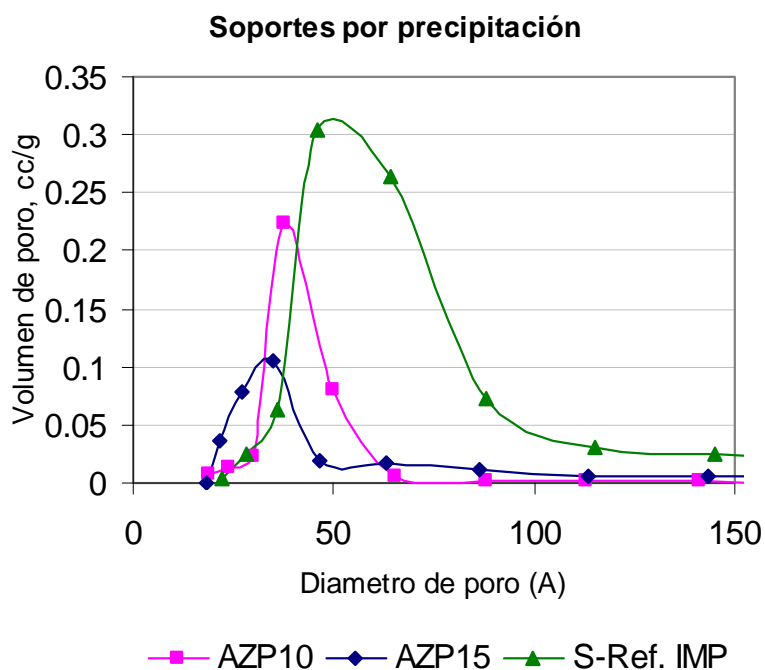


Figura 3.2 Distribución de poros soportes por precipitación y referencia

Tabla 3.1. Propiedades texturales de soportes.

Calc. 450 °C	AZGEL7	AZGEL8	AZP10	AZP15	S-Ref. IMP
Área superficial (m ² /g)	234	273	285.3	227.3	240
Vol. de poro (cm ³ /g)	0.46	0.72	0.22	0.11	0.30
Diámetro de poro (Å)	206	250	49	56	101

Es importante notar que los volúmenes de poro de los soportes preparados por el método **SOLGEL** (0.46 y 0.72 cm³/g) presentan valores mayores con respecto al de referencia (0.30 cm³/g), en cambio los soportes elaborados por precipitación presentan volúmenes menores (0.22 y 0.11 cm³/g) que el de referencia.

Los soportes preparados por el método de **SOLGEL** presentan una mayor distribución porosa que los preparados por método de precipitación, en consecuencia a los soportes preparados por **SOLGEL** se les podrá adicionar mayor cantidad de fase activa.

3.1.2 Composición química.

La composición de metales contenidos en los catalizadores sintetizados y de referencia se muestra en la **Tabla 3.2**. Se aprecia que la cantidad de metales activos es mayor para el caso de los catalizadores preparados en soportes **SOLGEL** (**C-AZGEL7** y **C-AZGEL8**), que los catalizadores en soportes preparados por precipitación (**C-AZP10** y **C-AZP15**) e inclusive que el catalizador de referencia (**Ref. IMP**). Con esto se confirma que la distribución de tamaño de poro fue fundamental en la impregnación de dichos metales activos.

Tabla 3.2 Composición química de catalizadores

CLAVE DEL CATALIZADOR	%Mo	%Ni	%Zr
C-AZGEL7	20.16	6.03	6.67
C-AZGEL8	18.02	5.50	12.55
C-AZP10	15.32	4.74	6.84
C-AZP15	12.64	3.15	10.49
Ref. IMP	10.8	3.5	-----

3.1.3 Sitios metálicos reducibles por TPR de hidrogeno.

En la **Figura 3.3** se muestran los perfiles de TPR para los catalizados por el método **SOLGEL**, se observa para el catalizador **C-AZGEL7** señales intensas de Mo^{+6} (especies octaédricas) y NiMoO_4 (fase combinada) a temperatura de 500 °C y 560 °C indicando sitios de mayor reducibilidad, comparados con el catalizador **C-AZGEL8** que presentan sitios de Mo^{+6} octaédricos a 480 °C y tetraédricos a 670 °C.

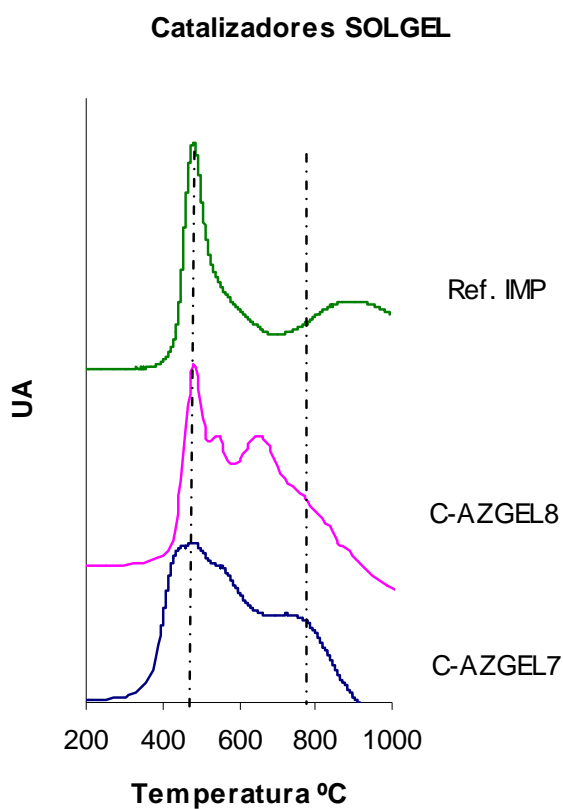


Figura 3.3 Perfiles de TPR catalizadores por SOLGEL y referencia

Se observa en la **Figura 3.4** que el catalizador **C-AZP10** mostró señales intensas de Mo^{+6} (especies octaédricas) y NiMoO_4 (fase combinada) a temperatura de 465 °C y 532 °C indicando sitios de mayor reducibilidad, comparando con el catalizador C-AZP15 que presentan sitios de Mo^{+6} octaédricos a 500 °C y tetraédricos a 800 °C.

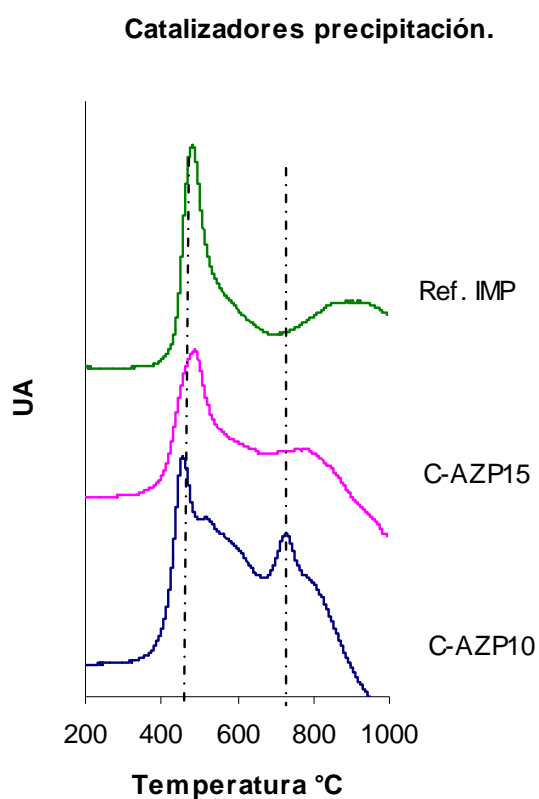


Figura 3.4 Perfiles de TPR catalizadores por precipitación y referencia

3.2 Evaluación de la actividad catalítica.

La evaluación de los catalizadores preparados y del catalizador de referencia se realizó en la reacción de **HDS** del **4,6-DMDBT**, siguiendo la concentración remanente del **4,6-DMDBT** en

función del tiempo. Los resultados obtenidos de la conversión X_a en función del tiempo se presentan **Figura 3.5**, y la conversión máxima a tiempo de reacción $t = 8$ h en la **Tabla 3.3**.

Se observa que el catalizador **C-AZGEL7** mostró una conversión mayor de **4,6-DMDBT** con un 84.65 % seguido de el catalizador **Ref. IMP** con un 83.34%, después se tiene el **C-AZGEL8** con un 62.43%, posteriormente el **C-AZP10** con 58.01% y finalmente el **C-AZP15** con 55.53%. Los rendimientos de la reacción en las primeras 2 h son similares para todos los catalizadores y posteriormente se observan dos comportamientos diferentes, uno para **C-AZGEL7** y el **Ref. IMP**, con mejores rendimientos (84%), y otro para el resto de los catalizadores que presentan rendimientos entre 55 y 62%. Los resultados indican que el catalizador **C-AZGEL7** presenta una mayor actividad catalítica que el resto de los catalizadores preparados.

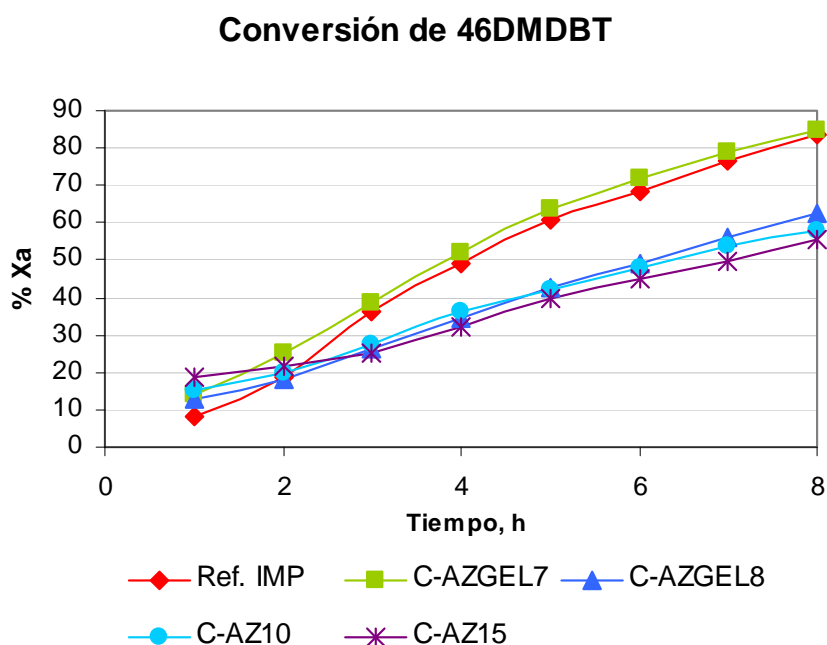


Figura 3.5 % de Conversión vs tiempo utilizando diferentes catalizadores

Tabla 3.3. Resultados experimentales conversión de 46DMDBT en % peso.

Xa HDS 4,6-DMDBT (% Peso)					
Tiempo	Catalizador				
H	C-AZGEL7	Ref. IMP	C-AZGEL8	C-AZP10	C-AZP15
8	84.65	83.34	62.43	58.01	55.53

Estos resultados se deben en gran parte al contenido de Mo presente en los catalizadores elaborados, el que tuvo mayor cantidad de Mo fue el que tuvo mayor **Xa** y el que tuvo menor cantidad de Mo fue el que tuvo menor **Xa**, esto sin tomar en cuenta el catalizador de referencia.

3.3 Cinética de la reacción del 4,6-dimetildibenzotiofeno

La determinación de la ecuación cinética para la reacción de **HDS** de **4,6-DMDBT** con los catalizadores preparados y el catalizador de referencia se realizó por el método integral gráfico ^[21], trazando los gráficos correspondientes para orden 0, 1 y 2. Los resultados del coeficiente de correlación para determinar el orden de reacción se muestran en la **Tabla 3.4**.

Tabla 3.4. Coeficiente de correlación para los catalizadores elaborados y de referencia para orden 0, 1 y 2.

Catalizador	Coeficiente de correlación R^2		
	Orden 0	Orden 1	Orden 2
Ref. IMP	0.9780	0.9950	0.9142
C-AZGEL7	0.9748	0.9963	0.9239
C-AZGEL8	0.9978	0.9890	0.9541
C-AZP10	0.9881	0.9987	0.9924
C-AZP15	0.9976	0.9979	0.9699

De la **Figura A.4.1** a la **Figura A.4.5** del **Apéndice A.4** se muestran los gráficos para los órdenes de reacción de 0, 1 y 2 tanto para los catalizadores elaborados como para el catalizador de referencia. A cada una de las curvas se les realizó regresión lineal respectivamente, con esta se determinó el coeficiente de correlación (R^2) el cual nos indicó a que orden de reacción pertenece la cinética para cada catalizador.

En la **Tabla 3.4** podemos observar que tanto para los catalizadores elaborados como para el catalizador de referencia, la reacción sigue una cinética de orden 1 ya que los valores de R^2 son mayores para este orden que para los órdenes 0 y 2, por lo tanto la regresión lineal se ajusta mejor para el caso de orden 1.

Con la ecuación de orden 1 se determinó la constante de reacción para cada uno de los catalizadores (**Tabla 3.5**).

Tabla 3.5 Constante de rapidez de primer orden para la reacción de **HDS** utilizando diferentes catalizadores.

Catalizador	Constante de primer orden (h⁻¹)
C-AZGEL7	0.2651
Ref. IMP	0.2583
C-AZGEL8	0.1264
C-AZP10	0.1089
C-AZP15	0.0990

3.4 Productos de reacción.

Los productos obtenidos de la reacción de **HDS** del **4,6-DMDBT** sobre los catalizadores NiMo soportados en Al₂O₃-ZrO₃, analizados e identificados por espectrometría de gases-masas se muestran en la **Tabla 3.6**. Al respecto se observó la formación de 8 productos de reacción con rendimientos diferentes para cada catalizador utilizado y en algunas reacciones sólo dan algunos de los productos **Tabla 3.7**.

Tabla 3.6 Productos de reacción.

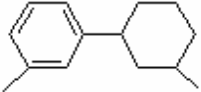
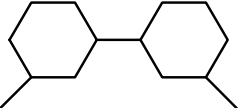
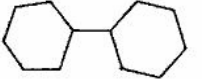
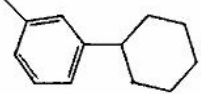
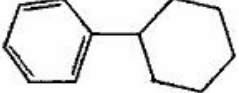
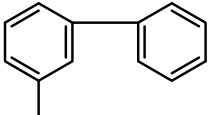
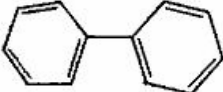
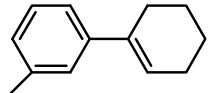
No.	Compuesto	Estructura
5	metilciclohexiltolueno	
6	dimetilfenilciclohexano	
7	1,1-biciclohexil	
8	3-metil-1-ciclohexilbenceno	
9	ciclohexilbenceno	
10	3-metil-1,1-bifenil	
11	bifenil	
12	1-(3-Tonil)-1-ciclohexeno	

Tabla 3.7. Rendimiento de productos de reacción obtenidos sobre diferentes catalizadores NiMo soportados en Al₂O₃ - ZrO₃ a t=8 h.

t de Ret.	Compuesto	Ref. IMP % Peso	C-AZGEL8 % Peso	C-AZP10 % Peso	C-AZGEL7 % Peso	C-AZP15 % Peso
24.98	1,1-biciclohexil	0	0	0.57	0.27	0.05
25.38	ciclohexilbenceno	1.84	0.26	2.11	2.63	3.15
26.51	bifenil	0	0	0	0.53	1.42
26.72	1-(3-tonil)-1-ciclohexeno	0.83	0	0.48	0.96	0.29
27.02	dimetilbencilciclohexano	37.26	14.47	16.53	25.28	8.28
27.08	3-metil-1-ciclohexilbenceno	0	0.77	1.16	0.6	0.72
27.86	3-metil-1,1-bifenil	0	0	0.52	0.05	0.46
27.95	metilciclohexiltolueno	43.4	46.88	36.66	54.31	41.15
	SUMA	83.32	62.38	58.03	84.63	55.54

t de Ret: Tiempo de retención a 8 h de reacción.

En la reacción en la que se utilizó el catalizador de referencia, se obtuvieron únicamente los productos **5, 6, 9 y 11**, con rendimientos del 43.4, 37.26, 1.84 y 0.83 respectivamente con rendimiento global del 83.32 %. Con el catalizador **C-AZGEL8** se formaron los productos del **5, 6, 8 y 9**, los rendimientos fueron del 46.88, 14.47, 0.77 y 0.26 respectivamente. Sin embargo con los otros catalizadores el número de productos se incrementó. En la reacción promovida por **C-AZP10** se obtuvieron los productos del **5-10 y 12**. En tanto que tanto con el catalizador **C-AZGEL7** como con el **C-AZP15** se generaron los productos **5-12**. Los

rendimientos se muestran en la **Figura 3.11** y se observa la existencia de existencia de 2 productos mayoritarios en cada una de ellas: metilciclohexiltolueno (**8**) y dimetilbencilciclohexano (**5**).

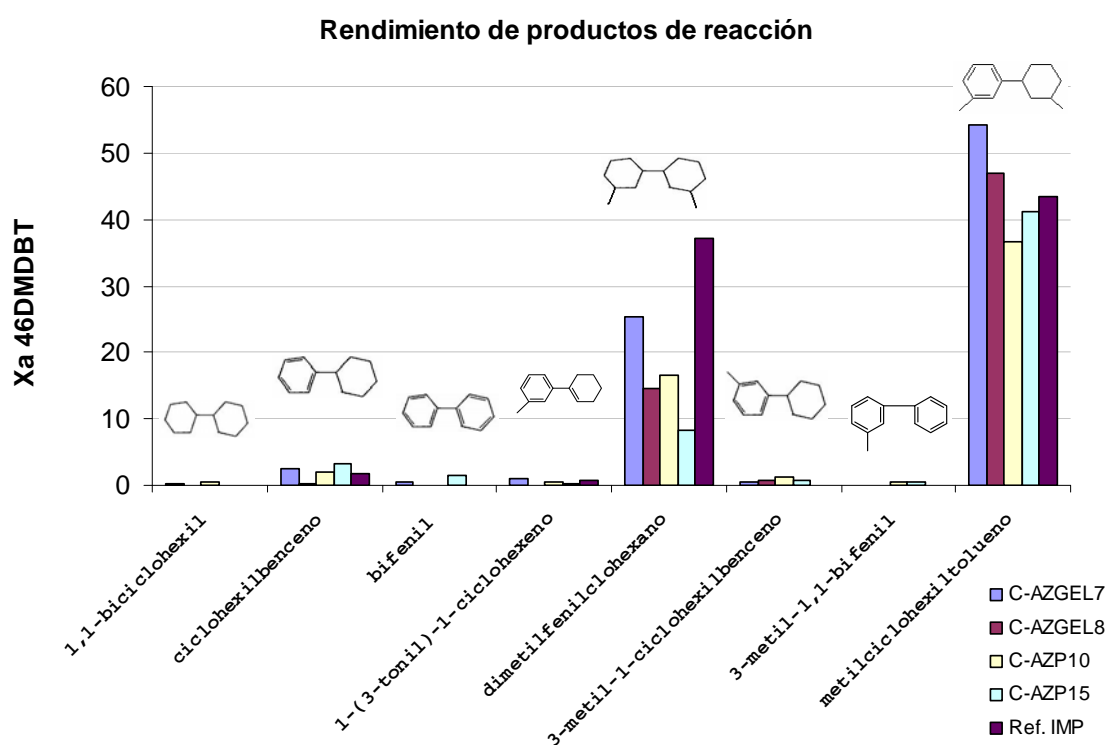


Figura 3.11 Grafico de rendimiento de productos de reacción de HDS de 4,6-DMDBT con catalizadores elaborados y de referencia.

3.5 Selectividad y mecanismo

Con base en los productos principales **5** y **6**, la reacción de **HDS** promovida por los catalizadores de NiMo soportados en alúmina-Zr, procede casi exclusivamente por la ruta de la hidrogenación (**HYD**), **Figura 3.12**. Es importante mencionar que en las condiciones de reacción se observan los compuestos **8-10**, los cuales pueden provenir ya sea de **5** y **6**.

El producto **3**, comúnmente reportado como producto principal de la vía desulfuración directa en este tipo de catalizadores ^[22, 23], no fue observado, sin embargo en la reacción se presentaron los productos **10-12**, que provienen directamente de dicha molécula.

La mayoría de los estudios acerca del mecanismo de la **HDS** se han realizado en tiempos cortos de reacción ^[22, 23], en este trabajo se realizó el estudio del mecanismo a las 8 h de reacción, por lo cual fue encontrar los productos **7-12** al respecto, estos no se encuentran reportados en la literatura como productos del proceso de hidrodesulfuración del 4,6-dimetildibenzotiofeno.

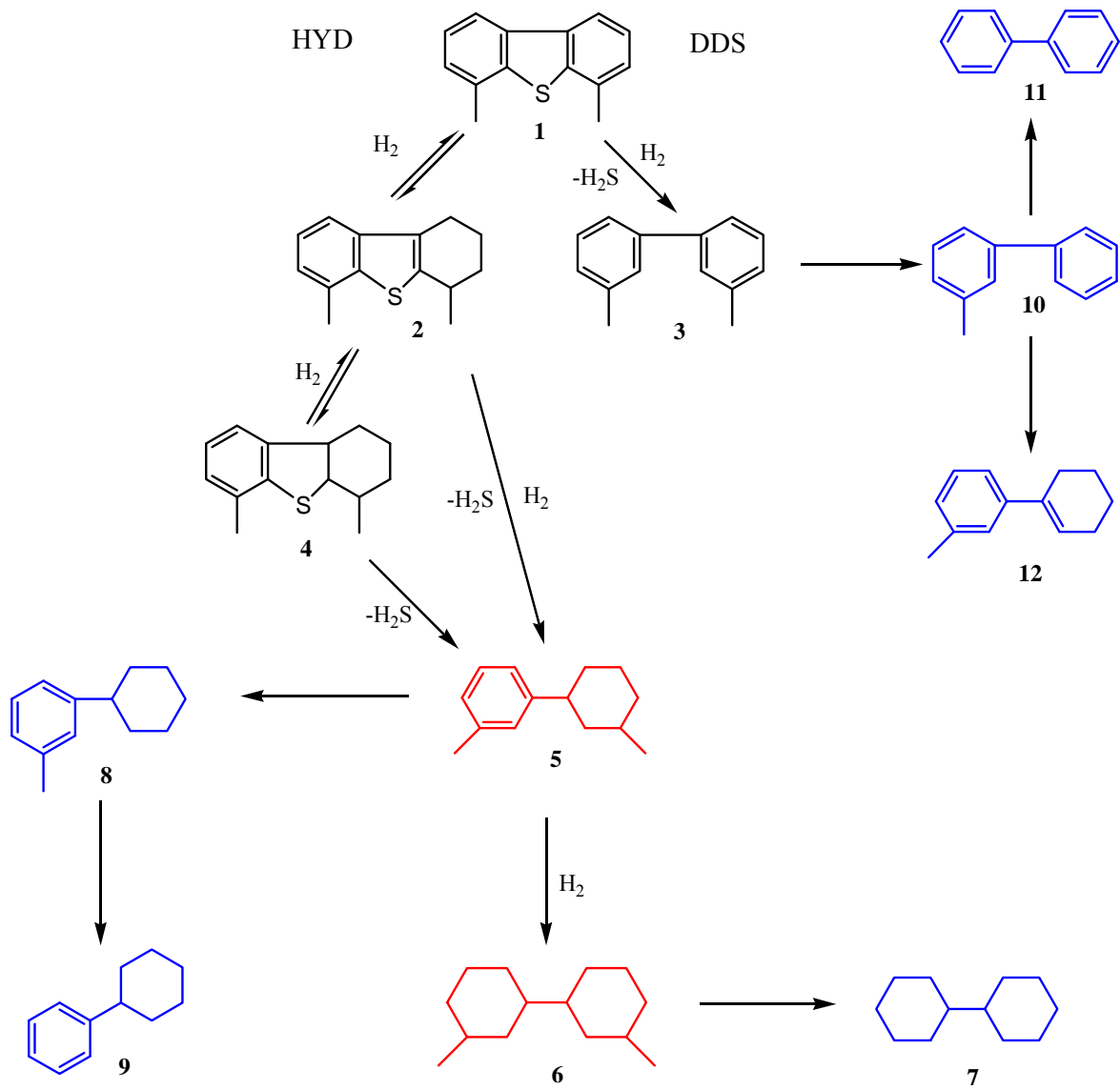


Figura 3.12 Esquema de reacción para la HDS del 4,6-DMDBT, con catalizadores NiMo/alúmina-Zr.

CONCLUSIONES

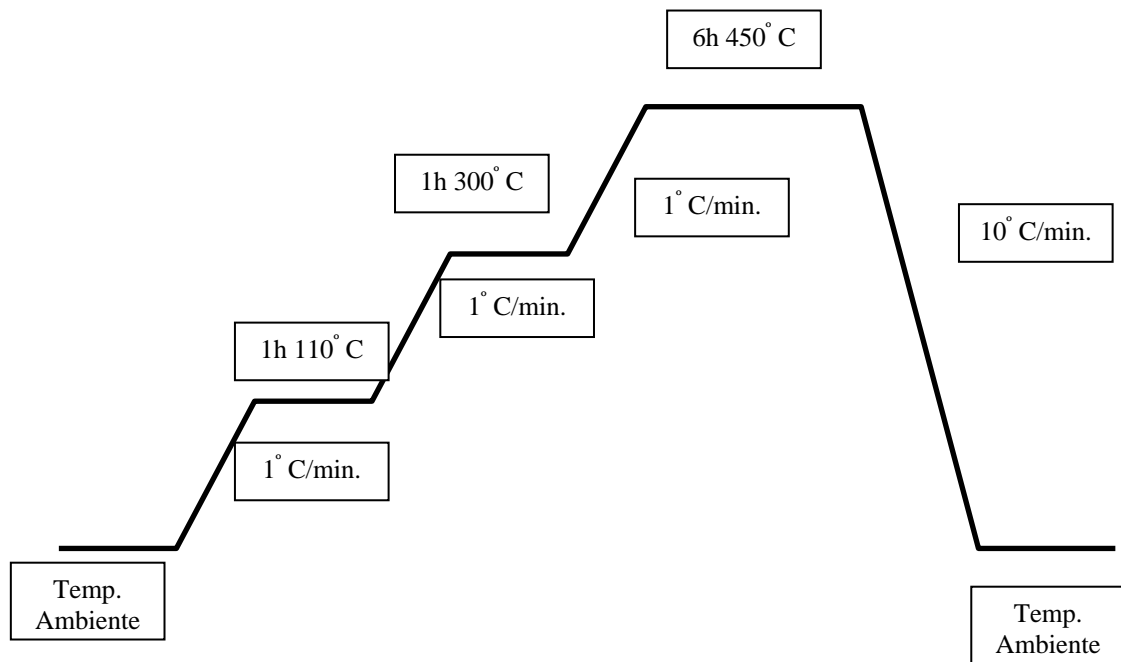
En este trabajo de tesis se sintetizaron y caracterizaron catalizadores de tipo NiMo soportados en alúmina modificada con zirconio. Adicionalmente se realizó la evaluación catalítica en la reacción de hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno. Al respecto se presentan las conclusiones correspondientes

- ❖ Se realizó tanto la síntesis y caracterizaron de los soportes de Al_2O_3 modificada con zirconio, como de los catalizadores NiMo sobre dichos soportes empleándose diversas técnicas analíticas, de esta manera se adquirió un conocimiento amplio de estos materiales:
 - Por adsorción de nitrógeno se determinó que los soportes preparados por **SOLGEL** son materiales que presentan mesoporosos y macroporosos. En tanto que los soportes elaborados por precipitación son materiales unicamente mesoporosos.
 - Los resultados de composición química a través de absorción atómica proporcionaron la composición elemental de los catalizadores, encontrándose que los preparados con los soportes obtenidos por el método **SOLGEL** contienen mayor cantidad de Mo y Ni que los sintetizados sobre los soportes obtenidos por el método precipitación.
 - Mediante los estudios de **TPR** de amoniacó se determinaron las especies reducibles con lo cual se verificó que los catalizadores elaborados presentan en su mayoría especies octaédricas lo cual confirma una mayor interacción de la fase activa en la reacción de **HDS**.

- ❖ Después de establecer las propiedades texturales y de composición química de los catalizadores, se realizó la evaluación catalítica de los mismos, presentándose las conclusiones de este estudio a continuación.
 - La reacción de **HDS** de **4,6-DMDBT** con los catalizadores elaborados sigue una cinética de orden 1.
 - El catalizador C-AZGEL presentó una mayor actividad catalítica.
 - De acuerdo a los productos de reacción mayoritarios, se determinó que con los catalizadores preparados la reacción de **HDS** de **4,6-DMDBT** se realizó preferentemente por la ruta de hidrogenación.
 - Se encontraron 6 productos de reacción que anteriormente no se han reportado en la literatura, derivados de compuestos previamente reportados.

ANEXOS

A.1. Programa de calcinación para alúminas modificadas y para catalizadores níquel-molibdeno.



A.2. Condiciones de operación en el espectrómetro de masas y cromatógrafo de gases.

Parámetros Cromatográficos

Entrada : 250 °C

Detector: 280 °C

Información del Horno

Temperatura máxima de la columna: 300 °C

Temperatura Inicial: 90 °C

Tiempo Inicial: 22 min

Rampa del Horno:

Velocidad: 20 °C / min

Temperatura Final: 200 °C

Tiempo Final: 20 min

Tiempo Total: 47.5 min

Inyección: Manual

Flujo de Gas Acarreador

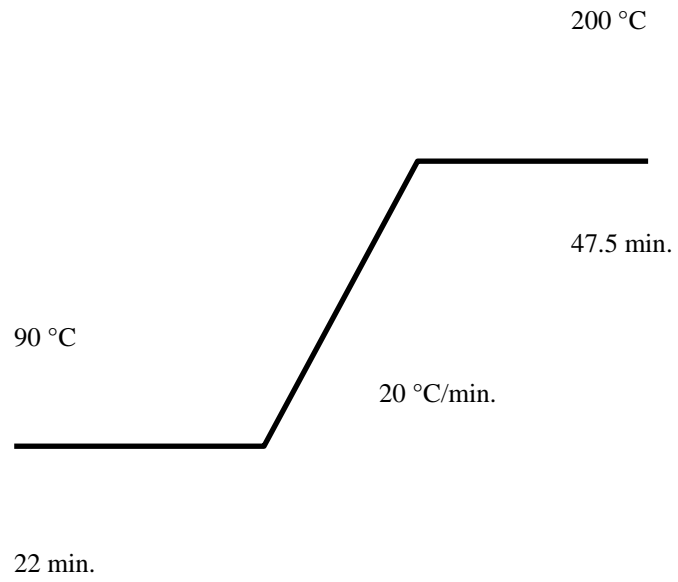
Gas: Helio

Flujo 1.0 ml / min

Presión a 50 C: 0.8 psi

o

Rampa de temperaturas



A.3. Características del espectrómetro de masas

➤ Nombre del espectrómetro de masas

GCD Plus G1800B GCD System Cromatógrafo de gases con detector de ionización de electrones.

Es un equipo que se utiliza como método de separación y cuantificación de una mezcla de compuestos así como en sus espectros de partición y estos se observan en un cromatograma y en reportes de porcentaje. Las partes principales del equipo son: **Inyector** (es donde se inyecta la muestra por medio de una jeringa graduada en microlitros), **Columna Capilar** (es el corazón de Cromatógrafo porque es donde se lleva a cabo la separación), **Horno** (es el medio de calentamiento de la columna capilar para que se lleve a cabo la separación de forma mas efectiva a diferentes temperaturas según los diferentes compuestos), **Detector** (el detector es de masas ya que detecta los compuestos por su peso molecular), **Analizador** (Es donde se procesan, reportan y almacenan los datos dados por el detector y en este caso una computadora).

El software del Cromatógrafo que esta en la computadora almacena y analiza los datos en cromatogramas que se pueden estudiar para saber que compuestos hay presentes y en que proporción y esto por medio de una biblioteca de compuestos que tiene el equipo.

➤ Columna

HP-5, 30 m x 0.25 mm x 0.25µm. Columna capilar de metilsilicon con bajo contenido de fenil (5%), mejora la estabilidad térmica de la fase, mientras así provee un orden de elución del punto de ebullición y un ligero incremento de la selectividad, especial para compuestos aromáticos.

A.4. Método integral gráfico para la HDS del 4,6-DMDBT

A.4.1 Método integral gráfico para la HDS del 4,6-DMDBT con el catalizador C-AZGEL7

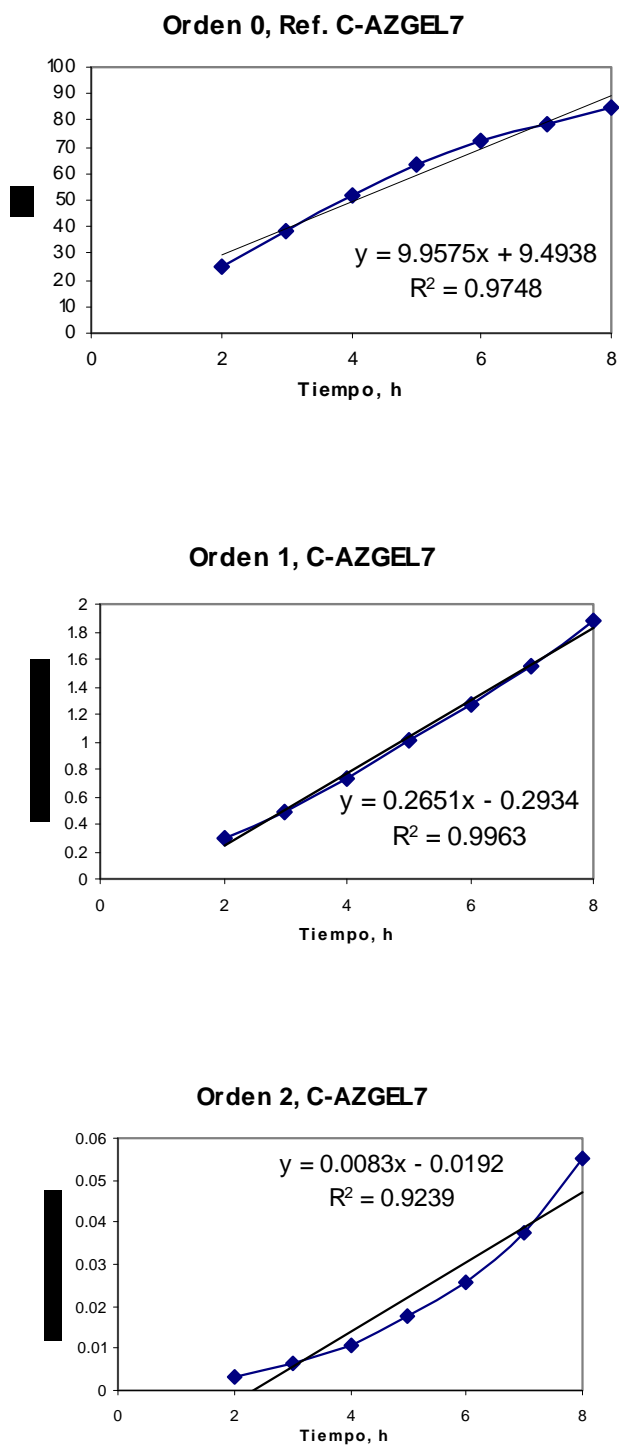


Figura A.4.1 Cinética de reacción de 4,6-DMDBT utilizando el catalizador C-AZGEL7 para orden 0, orden 1, orden 2.

A.4.2 Método integral gráfico para la HDS del 4,6-DMDBT con el catalizador C-AZGEL8

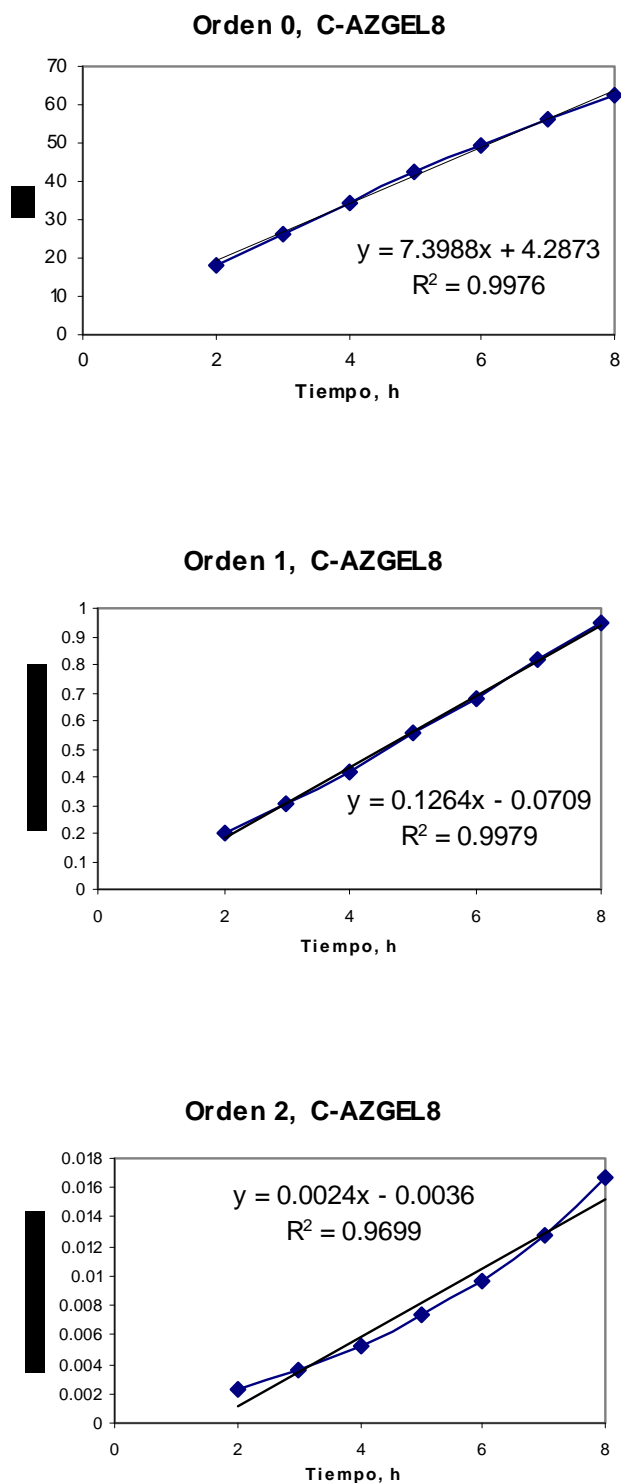


Figura A.4.2 Cinética de reacción de 4,6-DMDBT utilizando el catalizador C-AZGEL8 para orden 0, orden 1, orden 2.

A.4.3 Método integral gráfico para la HDS del 4,6-DMDBT con el catalizador C-AZP10

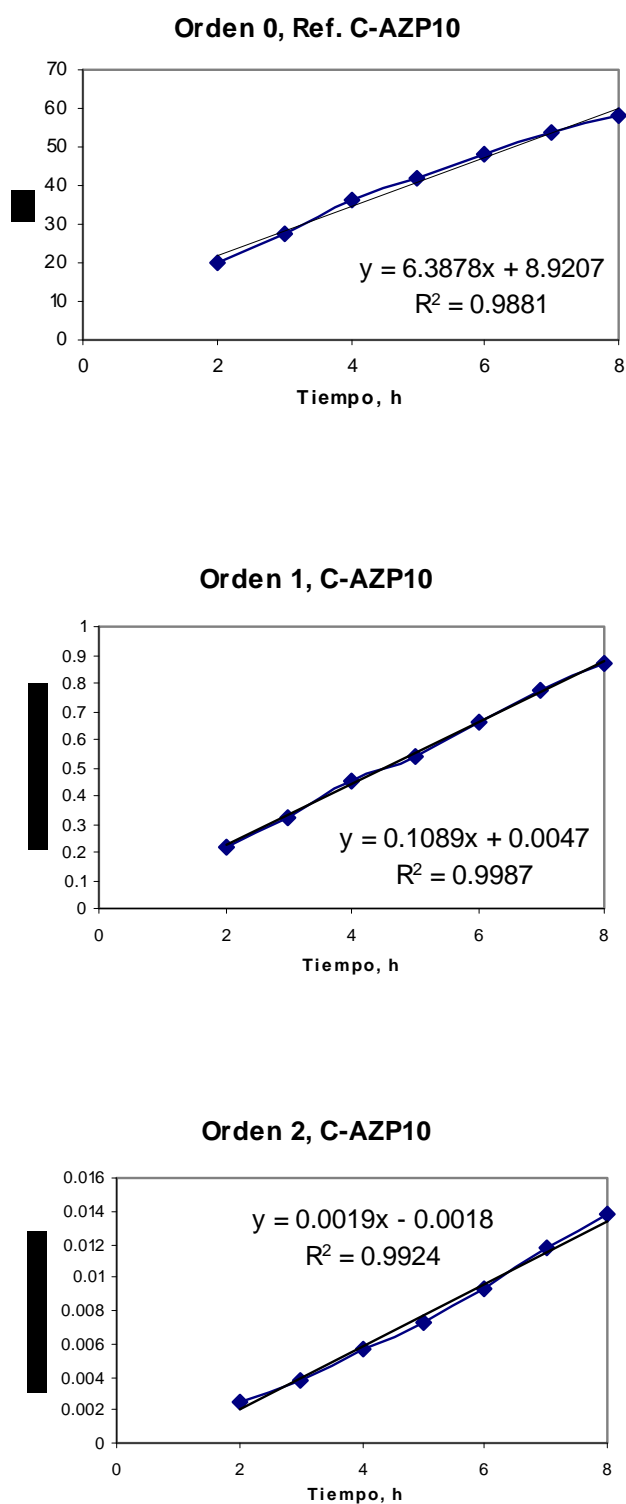


Figura A.4.3 Cinética de reacción de 4,6-DMDBT utilizando el catalizador C-AZP10 para orden 0, orden 1, orden 2.

A.4.4 Método integral gráfico para la HDS del 4,6-DMDBT con el catalizador C-AZP15

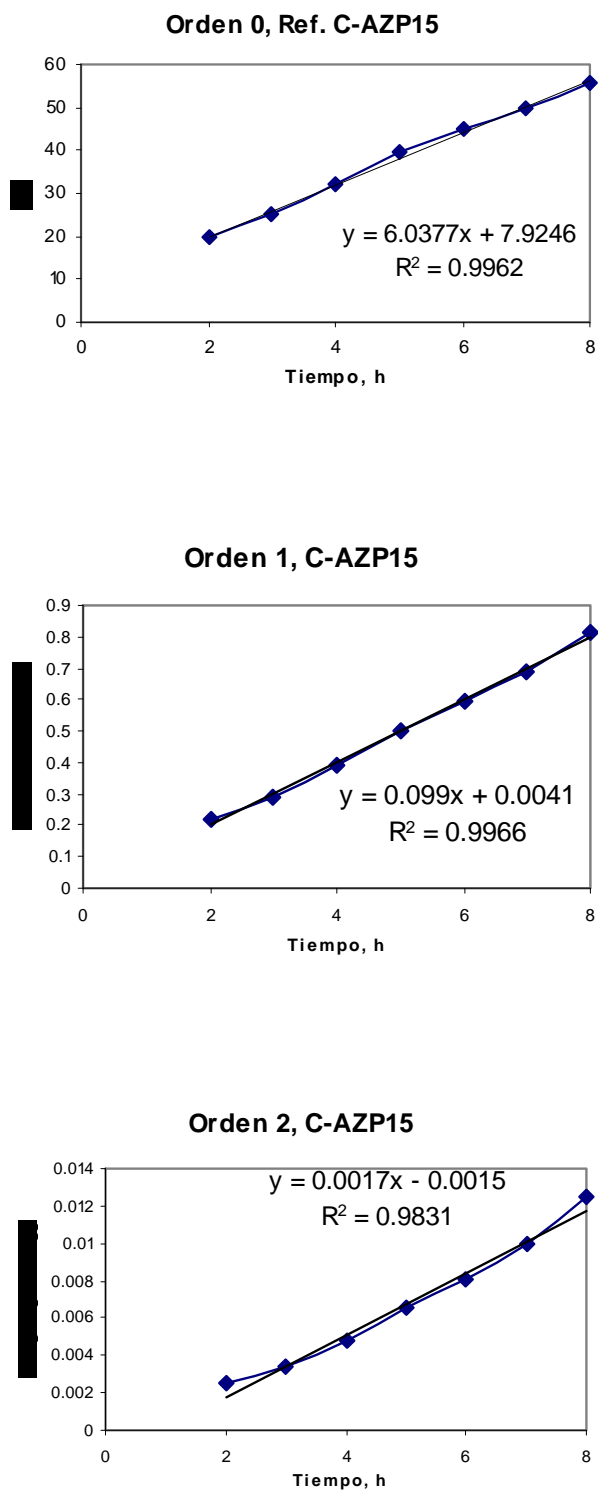


Figura A.4.4 Cinética de reacción de 4,6-DMDBT utilizando el catalizador C-AZP15 para orden 0, orden 1, orden 2.

A.4.5 Método integral gráfico para la HDS del 4,6-DMDBT con el catalizador Ref.

IMP

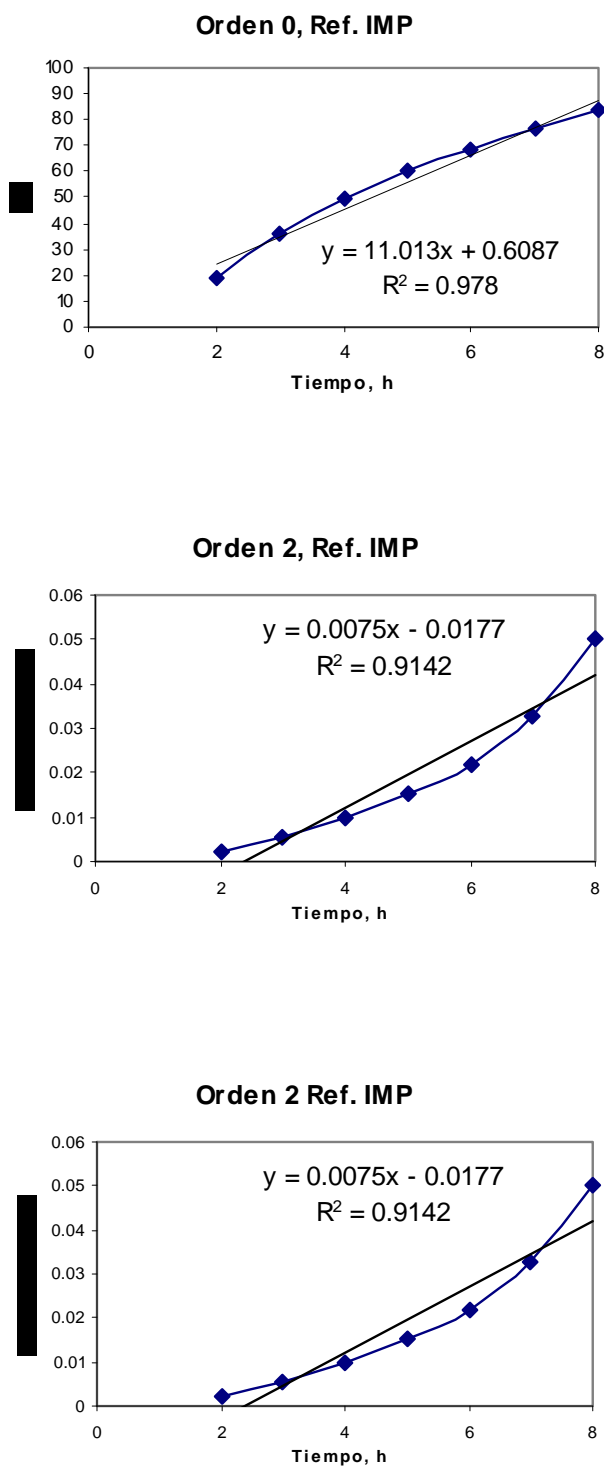


Figura A.4.5 Cinética de reacción de 4,6-DMDBT utilizando el catalizador Ref. IMP para orden 0, orden 1, orden 2.

REFERENCIAS

- [1].- Vega, M.P.M.; Bermúdez, M.O., Manual de Operación de Catalizadores IMP. Cap.1, (1994).
- [2].- Gates, B. C.; Kaltzer, G. C. A.; Schuit. Chemistry of Catalytical Processes, Mc Graw-Hill, Book Company, (1979) 398-403.
- [3].- Chunshan Song. An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. Catalysis Today 86 (2003) 211-263.
- [4].- Egorova, Marina and Prins, Roel., J. Catal. 225 (2004) 418.
- [5].- Egorova, Marina and Prins, Roel., J. Catal. 225 (2004) 421.
- [6].- Kabe, T.; Ishihara, A. et. al., J. Jpn. Petrol. Inst., 39, 414 (1996)
- [7].- Campagna, R.J.; Frayer, J.A.; Sebulsky, R.T. Desulfurization Liquids, Doctor Sweeteng, Encyclopedia of Chemical Processing and Design, vol. 15, Executive editor: John J. McKetta;Merzel Dekker, Inc. (1982).
- [8].- Vinat, M.L. (1983), The Kinetics of the Hydrodesulfurization Process: A Review, Applied. Catalysis, 6, (1983).
- [9].- Speight, J.G., The Desulfuration of Heavy Oils and Residua, Chap.6, (1981).
- [10].- Tarhan, M.O., Catalytic Reactor Design, Chap. 7, McGraw-Hill, (1983).
- [11].- Vinat, M.L. (1983), The Kinetics of the Hydrodesulfurization Process: A Review, Appl. Catal., 6, (1983).
- [12].- Smith, J.M., Chemical Engineering Kinetics, Chap. 7, (1981).
- [13].- Vega, M.P.M.; Bermúdez, M.O., Manual de Operación de Catalizadores IMP. Cap.3, (1994).
- [14].-Topsoe, H.; Clausen, B.S.; Pedersen, E., Recent Basic Research in Hydrodesulfuration Catalysis, Ind. Eng. Chem. Fundam. 25, 1, (1986).
- [15].- Smith, J.M., Chemical Engineering Kinetics, Chap. 8, (1981).
- [16].- Speight, J.G., The Desulfuration of Heavy Oils and Residua, Chap.5, (1981).

- [17].- Herskowitz, M.; Carbonell, R.G.; Smith, J.M., Effectiveness Factors and Mass Transfer in Trickle-Bed Reactors, *AIChE Journal*, Vol. 25, No. 2, Mar., (1979).
- [18].- Echardard, M.;Leglise, J. *Catalyst Letters*, 72, 1-2 (2001) 83-89.
- [19].- Adams, C. T.; Del Paggio, A. A.; Schaper, H.; Stork, W. H. Hydroprocesses catalyst selection, *Hydrocarbon Processing* (1989).
- [20].- Smith, J.M., *Chemical Engineering Kinetics*, Chap. 10, (1981).
- [21].- Vargas R. Yolanda M. y Obaya V. Adolfo E., Cálculo de parámetros de rapidez de reacción en cinética química y enzimática. *Capítulo 3* (2005).
- [22].- Prins, Roel; Li, Xiang. *J. of Catal.* 250 (2007) 290.
- [23].- Klimova, Tatiana; Gutiérrez, Oliver Y., *J. Catal.* 249 (2007) 150.