



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

***“Hidrodesulfuración selectiva de la gasolina FCC con Catalizadores
CoMo sobre Al_2O_3 modificada con MgO”***

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

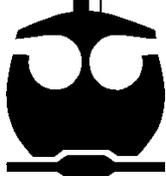
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

VÁZQUEZ GARCÍA GEOVANNI

MÉXICO, D.F

2011





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: DR. JORGE RAMÍREZ SOLÍS

VOCAL: Profesor: M. en C. CARLOS GUZMAN DE LAS CASAS

SECRETARIO: Profesor: DR. ROGELIO CUEVAS GARCIA

1er. SUPLENTE: Profesor: DR. LUIS CEDEÑO CAERO

2° SUPLENTE: Profesor: DRA. AIDA GUTIERREZ ALEJANDRE

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

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

ASESOR DEL TEMA: DR. ROGELIO CUEVAS GARCÍA

SUSTENTANTE: VÁZQUEZ GARCÍA GEOVANNI



AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química que me brindaron las condiciones apropiadas para el desarrollo de mi vida profesional y personal.

Al Dr. Rogelio Cuevas García por la dirección y apoyo en la realización de este trabajo además de las amenas pláticas de diversos temas incluyendo la catálisis heterogénea.

Al M. en C. Carlos Guzmán de las Casas por permitirme realizar el servicio social en el área de los polímeros así como compartir sus experiencias y conocimientos.

A los miembros de UNICAT: Dr. Jorge Ramírez Solís, Dr. Luis Cedeño Caero, Dra. Aida Gutiérrez Alejandre, Dr. Pablo León Torres Mancera, Dra. Perla Castillo Villalón, M. en C. Gabriel, M. en C. Hugo, por sus todos sus consejos.

A todos mis maestros en especial a: José Luis Zaragoza, José Antonio Chamizo Guerrero, Milton Thadeu García Medeiros de Oliveira y a mi maestra de primaria María de Jesús Alcalá.

A todos mis compañeros del laboratorio, Lidia, Gris, Vila, Sandra, Ángel, Manuel Roxana, Aide,.....

Al **Proyecto SENER-CONACYT 117086** “Desarrollo de Catalizadores de Alta Selectividad para la Hidrodesulfuración Selectiva de Nafta de Desintegración Catalítica” por la beca otorgada para la realización de este trabajo.

Al programa de Becas Alimenticias y al programa Pro-Alumnos por apoyarme durante el curso de mi preparación profesional.





DEDICATORIAS

A mis padres **Crisanto Vázquez Jiménez** y **Margarita García García** porque me han y siguen guiándome por el intrincado camino de la vida, por su ejemplo de lucha y perseverancia, por su cariño, por sus consejos, por todo. GRACIAS LOS QUIERO MUCHO.

A mis dos hermanas favoritas Gisela Mariana y Dennys Adriana gracias por todos los momentos buenos y malos, perdón por esas disputas por la computadora y algunas otras más, las quiero mucho.

A Beatriz Armendáriz Guillen por todos los inolvidables momentos que hemos compartido, simple y complicadamente Te Amo chaparrita.

A toda mi familia en especial a mis abuelos Gloria Jiménez y Abelardo Vázquez.

A todos mis amigos: Polett, Dulce, Ale (mikami), Michel, kikin, Oscar, José Juan, Isaac, Chava, Cano, Tany, Ale (peke), Kris, Diana Leticia Icken, Lucy, Servando, Paulino, Topi, tocayo, Juan Manuel (pelón), Adrian (burundanga), Diana, Bruno, Alberto, Alan, Luis, Rafa, Palma, gracias por las diversas experiencias que vivimos juntos.





"En ciencia, lo importante es modificar y cambiar las propias ideas a medida que la ciencia progresa."

Claude Bernard

"La fuerza no proviene de la capacidad física sino de una voluntad indomable."

Mahatma Gandhi

"No tenemos más derecho a consumir felicidad sin producirla, que a consumir riqueza sin producirla."

George Bernard Shaw





CONTENIDO

NOMENCLATURA.....	8
GLOSARIO.....	9
1. INTRODUCCIÓN.....	11
2. ANTECEDENTES.....	13
2.1 Normatividad.....	13
2.2 Refinación del petróleo.....	15
2.3 Gasolina Comercial.....	16
2.4 Gasolina FCC (Fluid Catalytic Cracking).....	19
2.5 Hidrotratamiento.....	21
2.6 Reacciones de hidrotratamiento.....	23
2.7 Catalizadores convencionales de HDS.....	26
2.8 Soporte de catalizadores de HDS.....	27
2.8.1 Alúmina.....	28
2.9 Catalizadores de HDS e Hidrogenación.....	29
2.9.1 Efecto de los promotores Co o Ni.....	32
2.9.2 Efecto de aditivos.....	33
2.9.3 Efecto de la naturaleza del soporte.....	34
2.9.4 HDS de gasolina real de FCC y gasolina sintética de FCC.....	35
3. OBJETIVOS E HIPÓTESIS.....	38
3.1 Objetivo general.....	38
3.2 Objetivos particulares.....	38
3.3 Hipótesis.....	39
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	40
4.1 Preparación de soporte.....	41
4.2 Caracterización del soporte Al_2O_3 -MgO(x%).....	42
4.2.1 Isotermas de Adsorción y desorción de nitrógeno a 77K.....	42
4.2.2 Espectroscopia del Infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR).....	42
4.3 Preparación de la fase (Co+Mo)/ Al_2O_3 -MgO(x%).....	43
4.4 Caracterización de la fase (Co+Mo)/ Al_2O_3 -MgO(x%).....	45
4.4.1 Isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno a 77K.....	45





4.4.2 Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-VIS (DRS UV.VIS)	45
4.5 Sulfuración (activación) del catalizador	46
4.6 Evaluación de actividad en reactor por lotes	46
4.6.1 Preparación de gasolina sintética	46
4.6.2 Reacción.....	47
5. RESULTADOS	49
5.1 Soportes.....	49
5.2 Caracterización de soportes	49
5.2.1 Isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno a 77 K.....	49
5.2.2 Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)	52
5.3 Catalizadores (Co+Mo)/Al ₂ O ₃ -MgO(x%)	57
5.4 Caracterización de la fase (Co+Mo)/Al ₂ O ₃ -MgO(x%)	57
5.4.1 Isotermas de Adsorción y desorción de nitrógeno a 77K.....	57
5.4.2 Espectroscopia de Reflectancia Difusa Ultravioleta-Visible (DRS UV-VIS)	61
5.5 Evaluación catalítica.....	69
5.5.1 Efecto de la presencia de MgO en la actividad catalítica de HDS	69
5.5.2 Efecto de la presencia de MgO en la actividad catalítica de las reacciones de hidrogenación	72
5.5.3 Análisis de las reacciones simultaneas de HDS e HID: Efecto en el número de octano.....	80
6. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	89
7. CONCLUSIONES	92
8. REFERENCIAS	94
9. APÉNDICES	99
Apéndice A Espectroscopía en el infrarrojo con transformada de Fourier FT-IR	99
Apéndice B Espectroscopía de reflectancia difusa DRS.....	101
Apéndice C Isotermas de adsorción y desorción.....	103
Apéndice D Cromatografía	107
Apéndice E Cálculos	110





NOMENCLATURA

abreviatura	significado
ASTM	Sociedad Americana de pruebas sobre materiales (American Society of Testing Materials)
BET	Brunauer, Emmett y Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
CUS	sitios coordinados insaturados
DRS	espectroscopía de reflectancia difusa
Eg	Energía de borde
ETBE	Etil terbutil éter
FCC	desintegración catalítica en lecho fluido (Fluid Catalytic Cracking)
FT-IR	espectroscopia en el infrarrojo por transformada de Fourier
HCG	hidrocracking
HDA	hidrodearomatización
HDN	hidrodenitrogenación
HDO	hidrodeoxigenación
HDS	hidrodesulfuración
HDT	hidrotratamiento
HID	hidrogenación
HYC	hidrocracking
ISO	isomerización
MTBE	metil terbutil éter
NOM	norma oficial mexicana
OH	grupos hidroxilo
PPM	partes por millón
psig	libras por pulgada cuadrada manométrica
PTF	politetrafluoroetileno
RON	numero de octano de investigación
STM	microscopía de barrido de efecto túnel
TAME	ter amil éter
TEM	microscopía electrónica de transmisión
TPRS	reducción de sulfuros a temperatura programada
XAS	espectroscopía de absorción de rayos X
ZMG	zona metropolitana de Guadalajara
ZMM	zona metropolitana de Monterrey
ZMVM	zona metropolitana del valle de México





GLOSARIO.

Ácidos de Brönsted. Son sustancias capaces de donar H⁺.

Catalizador. Es un material capaz de modificar la rapidez de una o varias reacciones al proveer un mecanismo de reacción alternativo de menor energía de activación, sin alterar el equilibrio termodinámico.

Combustibles. Son sustancias orgánicas o mezclas que son capaces de reaccionar con oxígeno para generar energía y tienen como productos bióxido de carbono y agua.

Destilación. Es un proceso de separación de mezclas líquidas por medio del calentamiento, aprovechando la diferencia entre las volatilidades de los componentes.

Diesel. Es uno de los combustibles más utilizados en autobuses, camiones y algunas máquinas.

Espinela. Es un arreglo de la red cristalina. La estructura de la espinela se puede describir como un empaquetamiento cúbico compacto.

Fase activa. Es la fase donde se encuentra el sitio activo.

Gas licuado o LPG. Es un combustible formado por la mezcla de propano y butano.

Gasolina. Es un combustible líquido, constituido por una mezcla compleja (rango ebullición 40 a 200°C) con una composición variable, formado principalmente por hidrocarburos que contienen compuestos desde 5 carbonos hasta compuestos con 14 carbonos, C₅-C₁₄.

Histéresis. Característica de ciertos fenómenos, donde las variaciones en una propiedad en el que el camino de ida y de regreso es diferente. Por extensión se aplica a fenómenos que no dependen sólo de las circunstancias actuales, sino también de cómo se ha llegado a esas circunstancias.

Impregnación incipiente. Es adicionar un volumen igual al volumen de poros de una solución de concentración conocida.

Iso-parafinas. Son alcanos ramificados.





Nafta. Nombre utilizado en la refinería para un corte de crudo; por su composición puede considerarse como sinónimo de gasolina.

n-Parafinas. Son hidrocarburos saturados los llamados alcanos lineales donde solo existen enlaces sencillos entre carbono y carbono.

Petróleo. Es una mezcla muy compleja de hidrocarburos (alcanos, alquenos, aromáticos, naftenos, etc.) sales, algunos de los compuestos contienen heteroátomos como azufre y nitrógeno y algunos metales), también se conoce como crudo.

Petroquímicos. Son hidrocarburos derivados del crudo que mediante reacción química son susceptibles de servir como materias primas industriales básicas.

Presión de Vapor de una sustancia. Es la presión que ejercida por su vapor cuando el sistema liquido-vapor se encuentra en equilibrio a una temperatura determinada.

Promotor. Sustancia que ayuda al desempeño de un catalizador.

Reacción endotérmica. Es una reacción química que consume de calor para llevarse a cabo, presenta un $\Delta H = +$.

Reacción exotérmica. Es una reacción química que genera calor tiene un $\Delta H = -$.

Rendimiento. Es igual a (moles formados de producto deseado) / (moles de reactivo que han reaccionado).

Selectividad. Es igual a moles formados del producto deseado/ moles formados de material no deseado.

Sitio activo. Es el sitio donde se cataliza la reacción.

Turbosina. Es uno de los combustibles más utilizados en las turbinas de aviones.





1. INTRODUCCIÓN

Hoy en día la preocupación por el ambiente aumenta, impulsada por los cambios climáticos observados en el mundo durante los últimos años, y sobre todo por las repercusiones de dichos cambios sobre los seres humanos. Esto ha causado la implementación regulaciones más estrictas en diversos campos (aire, agua, suelos etc.) para poder mitigar los daños.

Los combustibles fósiles constituyen más del 70% de las fuentes primarias de energía, lo que involucra graves problemas de contaminación ambiental; por ejemplo, la contaminación del aire provocada por los gases de escape de los motores de combustión. Estos gases contienen; moléculas orgánicas que no han sido “quemadas”, monóxido de carbono CO, óxidos de nitrógeno (NOx), óxidos de azufre (SOx), etc.

Los hidrocarburos no quemados, el CO, los NOx y los SOx son sustancias tóxicas relacionadas con enfermedades respiratorias; por otro lado, el bióxido de azufre (SO₂) y el óxido de nitrógeno (NO) generan ácido sulfúrico (H₂SO₄) y ácido nítrico (HNO₃) en combinación con la humedad del ambiente provocando la llamada lluvia acida, que es causa de múltiples problemas, aunado a esto, el bióxido de carbono CO₂ es un gas de efecto invernadero que es causa del calentamiento global y sus terribles consecuencias.

Dado que existe una necesidad imperante para disminuir drásticamente la emisión de estos contaminantes, es necesario mejorar los procesos que los evitan; entre ellos destaca el genéricamente llamado hidrotratamiento (procesamiento de diversos cortes de crudos en presencia de hidrógeno). El hidrotratamiento disminuye la cantidad de compuestos con azufre (HDS) y nitrógeno de los combustibles (HDN). Dentro de la refinería, otros procesos incluyen mejoras en el índice de octano.





Adicionalmente a lo anterior, se han desarrollado mejoras en los autos. Por ejemplo, el uso de los convertidores catalíticos (que disminuye las cantidades de los hidrocarburos no quemados, el monóxido de carbono y los óxidos de nitrógeno de los gases de escape).

La gasolina comercial es uno de los combustibles con mayor importancia en el mundo, debido a su gran consumo, de ahí la importancia de obtener una gasolina “limpia” libre de compuestos con azufre y nitrógeno, principalmente. Este combustible es una mezcla de diferentes “gasolinas” generadas por diversos procesos y algunos aditivos, el llamado “pool de gasolinas”, entre los procesos destaca la desintegración catalítica en lecho fluido (FCC, Fluid Catalytic Cracking).

La “gasolina” o nafta que se obtiene del FCC cuenta con un alto índice de octano gracias al contenido de alquenos y aromáticos; pero, es la corriente que contribuye con una mayor cantidad de compuestos con azufre en la gasolina comercial.

El hidrotratamiento de la nafta de FCC debe eliminar el azufre y nitrógeno; pero al mismo tiempo, sin disminuir el índice de octano (hidrogenación de olefinas (HID) y aromáticos (HDA)); por lo que se ha buscado modificar los catalizadores convencionales de hidrotratamiento para mejorar la selectividad HDS/HID, que relaciona la actividad de hidrodeshulfuración con la actividad de hidrogenación esperando tener una selectividad HDS/HID lo más alta posible, es decir, que sea muy activo en la HDS y que sea poco activo en la HID. A esto se le llama hidrodeshulfuración selectiva.

Debido a que investigaciones realizadas han probado que con la presencia de óxidos de metales alcalino-térreos en el soporte se puede disminuir la actividad de HID de los catalizadores de hidrotratamiento (lo que ayudaría a mantener el número de octano de la nafta a tratar), en el presente trabajo se estudiará el efecto de catalizadores CoMo preparados sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificada con pequeñas cantidades de MgO en la actividad de HDS e HID utilizando una gasolina sintética.





2. ANTECEDENTES

En este capítulo se revisaran las especificaciones actuales de contenido de azufre e número de octano (RON) en México, los diferentes procesos que contribuyen a la formación de la gasolina comercial, destacando la importancia del FCC y la importancia del hidrotratamiento de esta corriente. Por otro lado, se hablará de los catalizadores convencionales y sus modificaciones para lograr la hidrodesulfuración selectiva de la gasolina FCC destacando la modificación con MgO.

2.1 Normatividad

Debido a los problemas de contaminación ambiental se han implementado regulaciones más estrictas en cuanto a la calidad de los combustibles. Algunas normas de calidad en los combustibles consideran al azufre como el contaminante más importante que debe ser eliminado. A continuación se presenta en la tabla I algunas de las especificaciones de la gasolina que se utiliza en México de acuerdo a la NOM-086-SEMARNAT. En cuanto a la cantidad de azufre, se observa que se requiere una disminución drástica de 500 ppm a un promedio de 30 ppm, y por otro lado, al mismo tiempo se requiere un alto número de octano de investigación (RON), de al menos 95.

El índice de octano u octanaje es una medida de la calidad y capacidad antidetonante de las gasolinas. Un índice de octano alto evita las detonaciones y explosiones fuera de tiempo (durante la compresión) que provocarían un mal funcionamiento del motor de combustión interna (cascabeleo) y bajo rendimiento del combustible, aunado a una elevada emisión de contaminantes. Este índice de octano es la semisuma del número de octano de investigación (RON) que se





determina a una velocidad 600 rpm con una entrada de aire a 5.71°C y el número de octano del motor (MON) que opera a 900 rpm y 149°C.

Tabla I. Especificaciones de las gasolinas en México.

Nombre del Producto			Pemex Premium	Pemex Magna
Propiedad	Unidad	Metodo de Prueba		
Azufre,	ppm EN PESO	Determinación de S en productos de petróleo por espectroscopia de rayos X de fluorescencia por dispersión de energía. (ASTM D 4294-03) Determinación de azufre total en hidrocarburos ligeros (ASTM D 5453-05)	250 promedio 300 máximo Octubre 2006: 30 promedio / 80 máximo	300 promedio 500 máximo ZMVM, ZMG, ZMM Octubre 2008: 30 promedio / 80 máximo Resto del País (2) Enero 2009: 30 promedio/ 80 máximo
Número de octano (RON)		Número de octano Research de combustible para motores de encendido por chispa (ASTM D 2699-04a)	95 mínimo	Informar

Tomada de la NORMA Oficial Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental.

Para mejorar la calidad en las gasolinas y cumplir al mismo tiempo con lo establecido en la NOM-086-SEMARNAT, en primer lugar es necesario conocer el origen de dichas gasolinas. Por lo tanto, el contenido de la siguiente sección empezara por describir el proceso de la refinación del petróleo.





2.2 Refinación del petróleo

La refinación del petróleo es un conjunto de procesos integrados (Destilación Atmosférica, Destilación al Vacío, Hidrotratamiento (HDT), desintegración catalítica en lecho fluido (FCC, por sus siglas en inglés Fluid Catalytic Cracking), Reformado, Hidrocracking (HYC) etc.) en donde se llevan a cabo, tanto cambios físicos como químicos, con los cuales a partir del petróleo se obtienen productos de mayor valor agregado como los combustibles (gas licuado, **gasolinas**, turbosina, diesel etc.) y los petroquímicos (metano, etano, benceno etc.). En la figura1 se presenta un esquema típico de refinación.

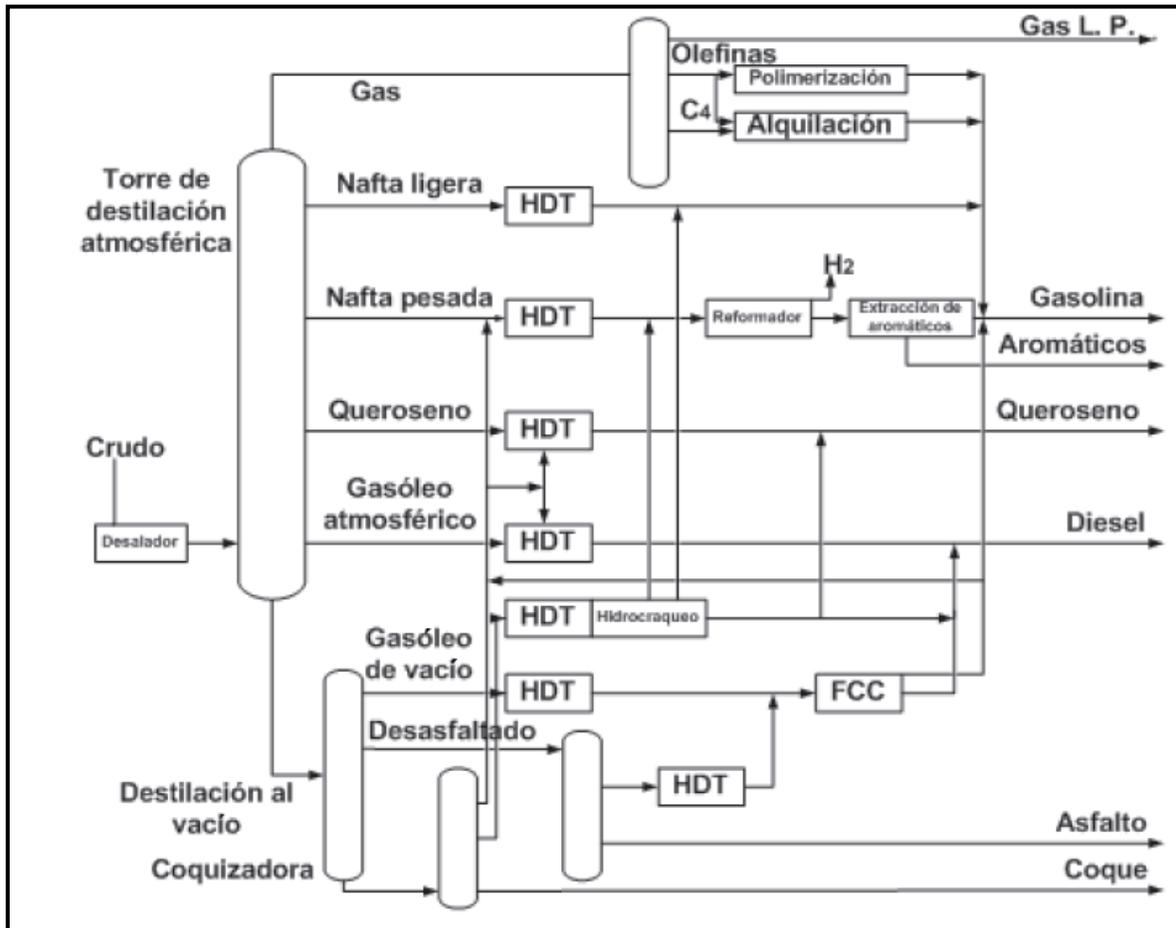


Figura 1: Esquema típico de refinación [1].





2.3 Gasolina Comercial

La gasolina es uno de los combustibles con mayor importancia económica en México y en el mundo, debido al gran consumo por parte de los automóviles. En México, la producción de gasolina en el 2007 representó un 30% de la elaboración total de productos en las refinerías [2]. Este combustible es una mezcla compleja de hidrocarburos (rango ebullición 40 a 200°C) que contiene compuestos desde 5 a 14 carbonos C_5 - C_{14} con una composición variable.

La gasolina comercial (en el caso de México Pemex Premium y Pemex Magna) es una mezcla de diferentes naftas o “gasolinas” (pool de las gasolinas) provenientes de procesos como el reformado, isomerización, alquilación, desintegración catalítica en fase fluida FCC y aditivos como el metil terbutil éter MTBE, etil terbutil éter ETBE, ter amil éter TAME, etanol etc.

A continuación se realizara una breve descripción de los diferentes procesos, que contribuyen a la formación de la gasolina comercial.

Reformado es el proceso en el cual las naftas obtenidas de la destilación atmosférica se transforman en sustancias con mayor número de octano con ayuda de un catalizador de Pt o Re/ γ Al_2O_3 . Durante este proceso se genera gran cantidad de hidrógeno

Desintegración catalítica en lecho fluido o (FCC por sus siglas en ingles Fluid Catalytic Cracking) es el proceso en el cual los residuos pesados de la destilación atmosférica y los gasóleos ligeros de la destilación al vacío son transformados en productos ligeros como: metano, etano, gas licuado, olefinas de 4 y 5 átomos de carbono, gasolina de alto índice de octano, aceite decantado, que se usa para preparar combustóleo, etc. con ayuda de catalizadores como las zeolitas.





Alquilación es el proceso en el cual las olefinas e iso-parafinas se unen para dar compuestos con un alto índice de octano con ayuda de un catalizador ácido como el ácido sulfúrico o el fluorhídrico.

Isomerización es el proceso en el cual las n-parafinas son ramificadas obteniendo productos de alto índice de octano.

En la tabla II se muestra que las naftas obtenidas en los diferentes procesos, cuentan con características muy diferentes, por ejemplo: índice de octano y la presión de vapor PVR. Para obtener la gasolina comercial se mezclan las diferentes naftas en proporciones adecuadas para cumplir con las especificaciones señaladas en la NOM-086-SEMARNAT, estas mezclas se conocen como el pool de gasolinas.

Tabla II. Valores típicos de presión de vapor e índice de octano para diferentes corrientes.

Proceso	PVR	RON
Nafta de destilación atmosférica	11.1	66.4
Reformado 95	2.8	94
Reformado 100	4.2	100
Catalítica FCC	4.5	92.3
Hidrocracking pes	1.7	79
Hidrocracking lig.	3.9	75.5
Isomerización	10.9	83.9
Alquilación	4.6	97.3
MTBE	9	118
TAME	4	111

Los aditivos oxigenantes como el metil terbutil éter MTBE, Etil terbutil éter ETBE, ter amil éter TAME, Etanol, Metanol etc. mejoran la combustión disminuyendo las





emisiones de hidrocarburos no quemados y monóxido de carbono; además, cuentan con índices de octano altos como se comprueba en la Tabla II.

En la figura 2 se puede observar la composición aproximada de la gasolina comercial con los porcentajes que se aportan de cada proceso, donde el proceso FCC aporta el 40%, el proceso de reformado el 30%, el proceso de alquilación 12%, el proceso de isomerización 12%, y con el 6 % los procesos de polimerización y coquizado.

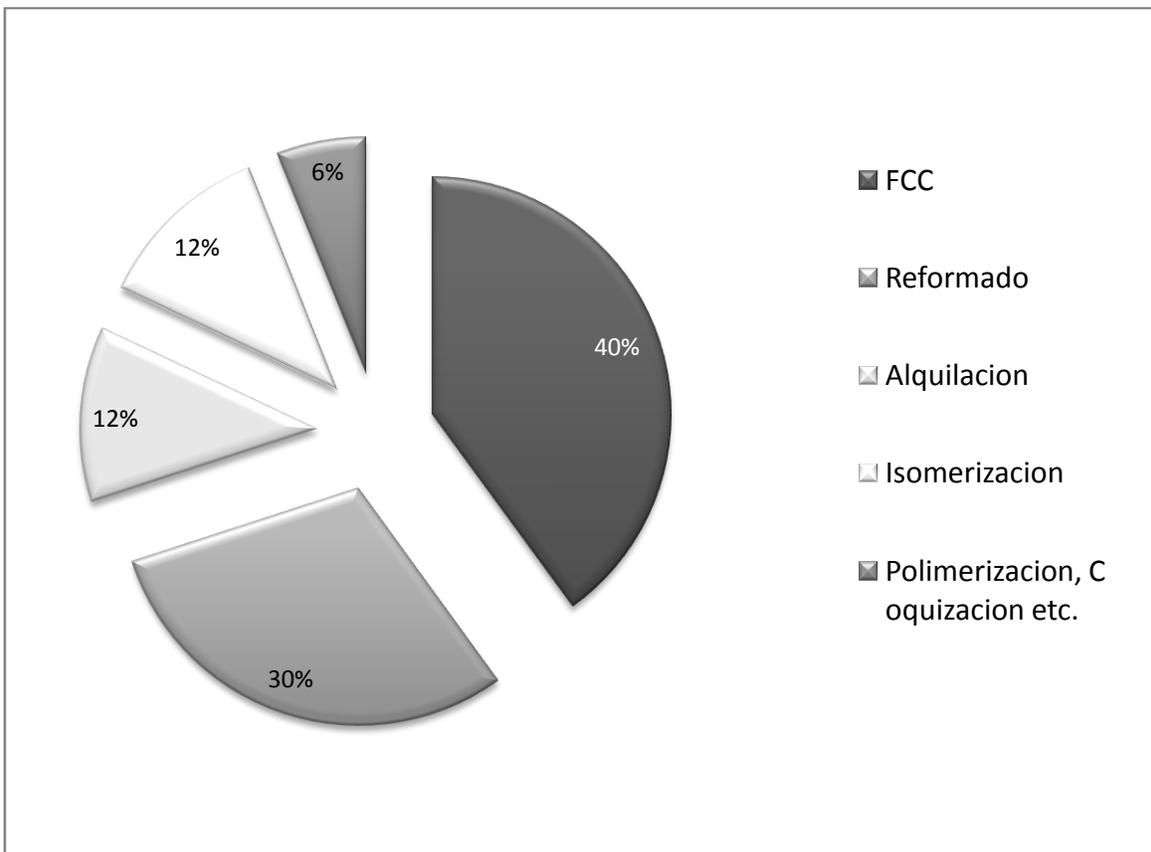


Figura 2: Composición aproximada de la gasolina comercial con los porcentajes que se aportan de cada proceso.

Como se muestra la gasolina de FCC representa el mayor porcentaje de la composición de la gasolina comercial; por lo que la calidad de esta corriente





repercute de manera importante en la calidad del producto final. En la siguiente sección se hablará un poco más acerca de ella.

2.4 Gasolina FCC (Fluid Catalytic Cracking)

La “gasolina” que se obtiene del proceso FCC representa un 30-40% del total del pool de las gasolinas, y es, por mucho, la corriente que contribuye en mayor medida a la presencia de compuestos de azufre en la gasolina comercial, se estima que su aportación está entre un 85-95% [3-7], ver figura 3. A su vez, esta “gasolina” presenta la siguiente composición: 40% vol. alcanos, 30% vol. aromáticos y 30% vol. alquenos (que son los que proporcionan a esta gasolina un alto índice de octano), y alrededor de 5000 ppm de compuestos de azufre [8-10] entre los que destacan los tioles, sulfuros, tiofeno y alquiltiofenos, tetrahidrotiofeno, tiofenoles y benzotiofeno. Aunque los principales componentes son el tiofeno y sus derivados, que representan alrededor del 60% de azufre en la gasolina del FCC.



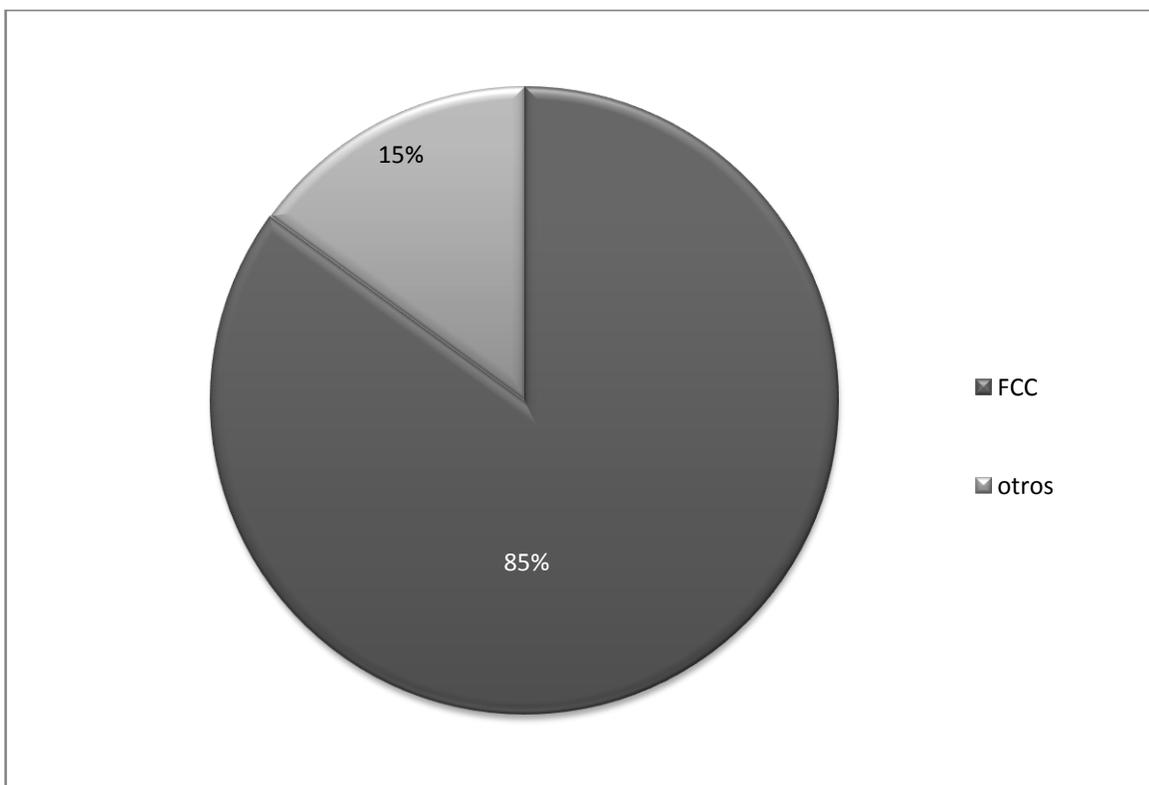


Figura 3: Aportación de azufre de la “gasolina” FCC a la gasolina comercial.

Si se quiere cumplir con lo estipulado en la NOM-086-SEMARNAT; una buena opción es el hidrotratamiento de la gasolina de FCC ya que éste es un proceso conocido y económico respecto a otros procesos como la destilación reactiva, proceso de adsorción, etc. [11]. Pero en este caso, este hidrotratamiento no es una hidrodesulfuración del tipo convencional debido a que busca no solo remover el azufre, sino que tiene dos objetivos: 1) remover el azufre y 2) evitar la hidrogenación de alquenos y aromáticos al mismo tiempo, por lo que hablamos de una hidrodesulfuración selectiva. En la siguiente sección se explica más acerca del hidrotratamiento de gasolina proveniente de la desintegración catalítica (FCC).





2.5 Hidrotratamiento

El hidrotratamiento comúnmente llamado hidrodesulfuración es el proceso catalítico que limpia diversos cortes de crudos, donde hidrocarburos que contienen heteroátomos como azufre (S), nitrógeno (N), oxígeno (O) y metales, reaccionan con hidrogeno (H_2) en las llamadas reacciones de hidrodesulfuración (HDS), hidrodesnitrogenación (HDN), hidrodeoxigenación (HDO) e hidrodemetalización (HDM) , donde al mismo tiempo llevan a cabo, reacciones de hidrogenación (HID), hidrodearomatización (HDA), hidrocracking (HCG) e isomerización (ISO). En la figura 4 se presenta un esquema típico de hidrotratamiento.

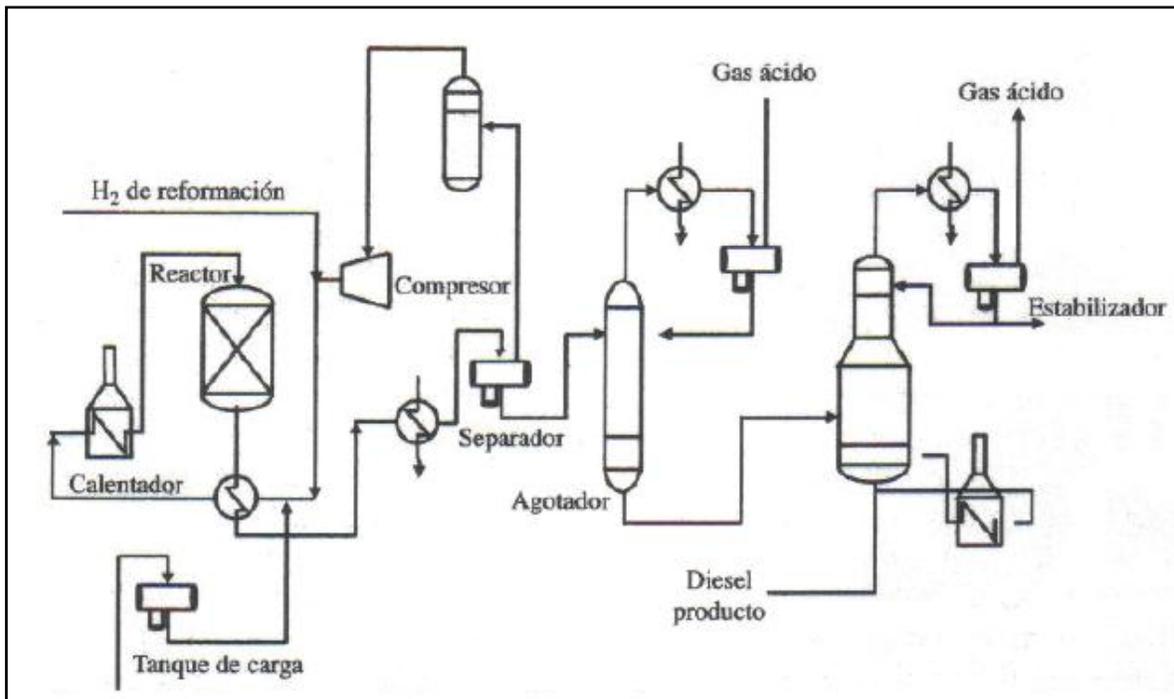


Figura 4: Esquema típico del proceso de hidrodesulfuración [12].

La HDS es muy importante ya que los compuestos relacionados con el azufre además de ser importantes contaminantes del aire son un veneno fuerte para los convertidores catalíticos [13]. Así como para catalizadores de reformado e hidrocracking.





En el proceso de Hidrodesulfuración, las principales reacciones (HDS, HDN e HID; **altamente exotérmicas**) se llevan a cabo en un reactor de lecho fijo empacado con un catalizador **Co(Ni)Mo(W)S/Al₂O₃** que opera a temperaturas elevadas; en el rango de los **300 a 400 °C** y presiones que varían de **30 a 130** atmósferas de presión absoluta. Después de un tiempo de operación, es necesario el incremento de la temperatura para mantener los niveles de conversión ya que el catalizador sufre desactivación por diversos mecanismos. Algunos de los motivos por los que se desactivan los catalizadores son: la deposición de coque, que está relacionada con la presión de H₂ y la acidez del catalizador, y el “envenenamiento” por compuestos que se adsorben fuertemente en los sitios activos. El aumentar la temperatura puede causar otra forma de desactivación como es la sinterización que es cuando las partículas catalíticas se unen disminuyendo el área de la fase activa.

En la figura 5 se muestra un reactor de lecho fijo, empacado de catalizador en forma de pellets (pequeñas porciones de material aglomerado o comprimido) cilíndricos donde podemos ver las líneas de flujo, para que los reactivos lleguen a los sitios activos del catalizador en cuatro diferentes escalas.



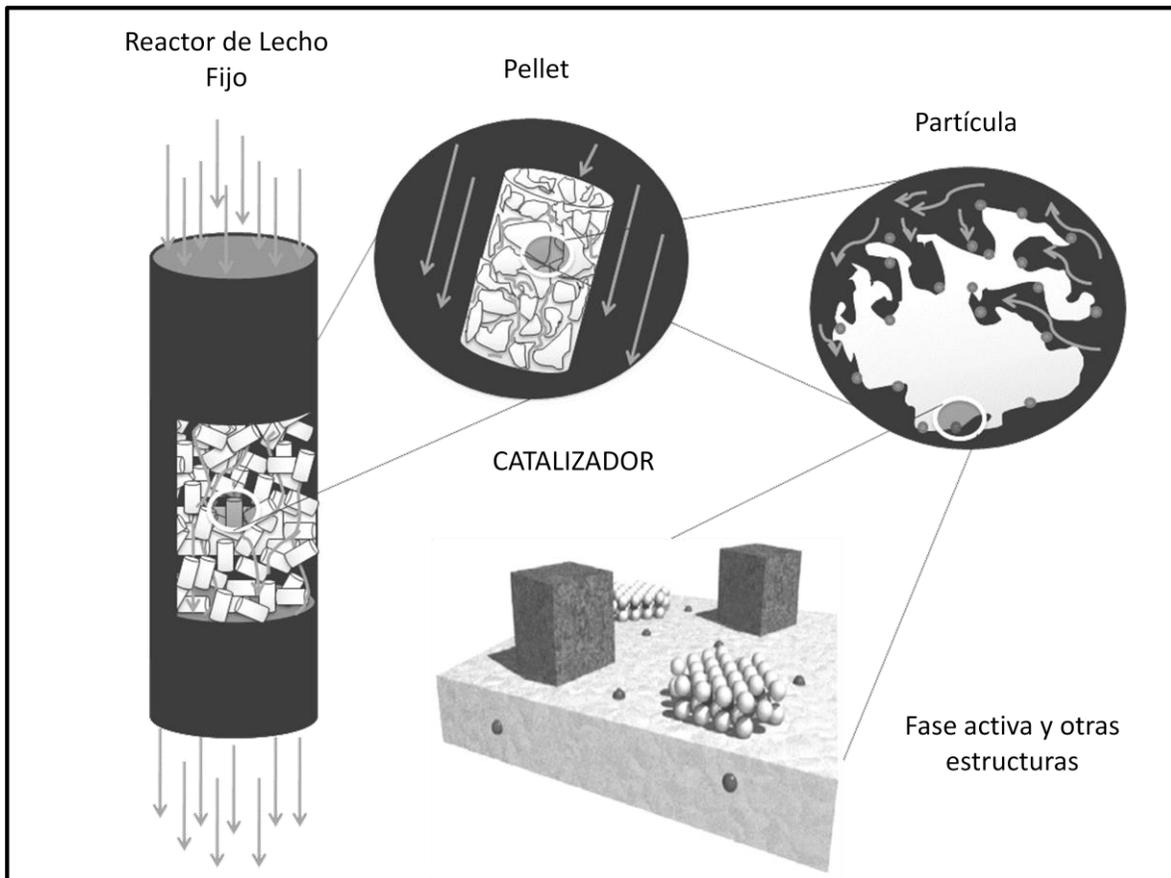


Figura 5: Catalizador en cuatro diferentes escalas.

2.6 Reacciones de hidrotratamiento

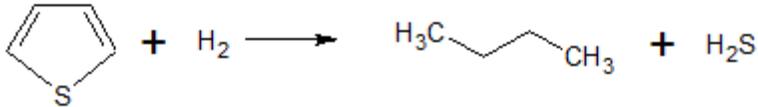
Las reacciones que se llevan a cabo en el reactor de hidrotratamiento son la hidrodesulfuración (HDS), hidrodesnitrogenación (HDN), hidrodeoxigenación (HDO), hidrogenación (HID) entre otras. A continuación se presentan las reacciones respectivas simplificadas de algunos de los compuestos más representativos de la **gasolina**.





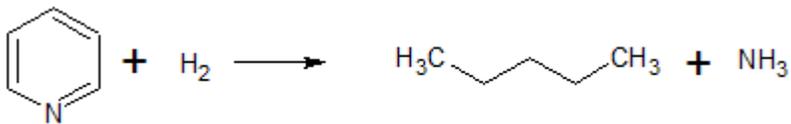
HIDRODESULFURACIÓN (HDS)

tiofeno + hidrógeno \longrightarrow butano + ácido sulfhídrico



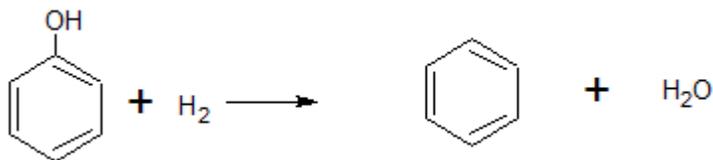
HIDRODENITROGENACIÓN (HDN)

piridina + hidrógeno \longrightarrow pentano + amoníaco



HIDRODEOXIGENACIÓN (HDO)

fenol + hidrógeno \longrightarrow benceno + agua



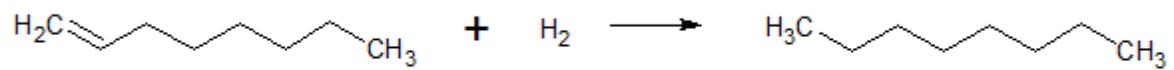
También se llevan a cabo otras reacciones como la saturación de olefinas, algunas isomerizaciones y el hidrocracking; por ejemplo:





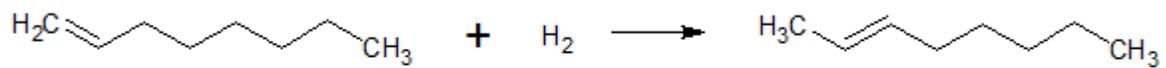
HIDROGENACIÓN (HID)

1-octeno + hidrógeno \longrightarrow octano



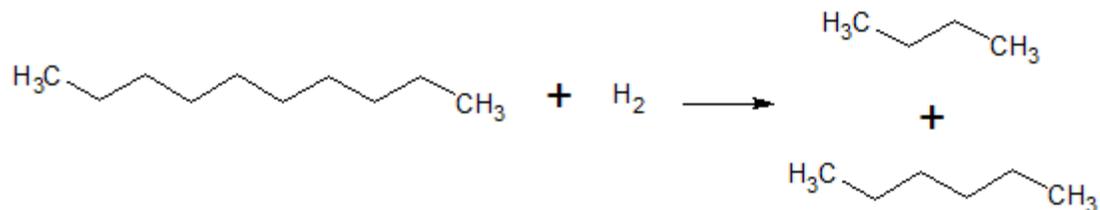
ISOMERIZACIÓN (ISO)

1-octeno + hidrógeno \longrightarrow 2-octeno



HIDROCRACKING

decano + hidrógeno \longrightarrow butano + hexano



En las siguientes secciones se hablara de los catalizadores convencionales de HDS, del soporte y la hidrogenación.





2.7 Catalizadores convencionales de HDS

Los catalizadores convencionales de hidrodesulfuración consisten de pequeños cristales de Mo(W)S_2 bien dispersos sobre un soporte, generalmente alúmina, con una estructura hexagonal y tamaños aproximados de 30 Å (3 nanómetros) de diámetro, con un arreglo tipo “sándwich” S-Mo-S en donde el metal se encuentra entre dos planos basales de azufre y los sitios activos están localizados en los bordes de los cristales de MoS_2 donde la HDS toma lugar sobre los sitios coordinativamente insaturados (CUS), llamados “vacancias de azufre”. Numerosos estudios han correlacionado la actividad HDS con el número de CUS por reducción de sulfuros a temperatura programada (TPRS) o adsorción de moléculas sonda [14].

La incorporación de un segundo metal como el Ni o Co aumenta la actividad en HDS más de lo esperado al sumar las actividades de Mo(W) y Co(Ni) , este efecto; conocido como efecto sinérgico, define el papel del promotor. La máxima actividad de estos catalizadores se presenta con una relación atómica $\text{Co (Ni) / [Co (Ni) + Mo (W)]}$ de alrededor de 0.3 [15], los átomos de Cobalto o Níquel se pueden localizar sobre los bordes de los cristales de MoS_2 , también pudiera estar presente como sulfuro del promotor y formando una espinela en la red de alúmina.

La explicación la sinergia aún es tema de discusión, se han publicado más de 17 teorías para explicar el aumento de la actividad en HDS; pero en la actualidad la teoría más aceptada es la teoría llamada fase **CoMoS**[15]. La teoría **Fase CoMoS** postula los sitios activos son los CUS o vacantes de azufre localizados sobre los bordes de los cristales de MoS_2 [16]. Además se establece que el metal promotor estaría, decorando los bordes. Este modelo fue propuesto, en principio, en base a una señal en espectroscopía Mössbauer, y se ha ido reforzando con técnicas como espectroscopía de fotoelectrones utilizando rayos X (XPS), microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectroscopía de absorción de rayos X (XAS),





microscopia de barrido de efecto túnel (STM) y espectroscopias vibracionales. Por lo que, por el momento, es la más aceptada.

Hasta el momento se ha aceptado que existen dos tipos de estructuras CoMoS:

Estructura CoMoS(I). Es típicamente una estructura de una monocapa, está definida como una fase con una fuerte interacción de la fase activa con el soporte (usualmente γ -alúmina) presenta enlaces Mo-O-Al y se asume que no está completamente sulfurada.

Estructura CoMoS (II). Es una estructura en multicapas, la cual tiene una débil interacción con el soporte y se considera que está completamente sulfurada. Esta estructura es más activa para HDS que la estructura CoMoS(I).

2.8 Soporte de catalizadores de HDS

Los catalizadores de HDS se han soportado en diversos materiales como alúmina, carbón, sílice, titanía, magnesia, zeolitas etc. con el fin de poder dispersar y estabilizar los cristales de MoS_2 . Entre las características más importantes que debe tener un soporte se encuentra una alta área específica, para poder dispersar la mayor cantidad de fase activa y contar con mayor cantidad de sitios activos por gramo de catalizador. Con ello se logra un ahorro en la cantidad de fase activa y por lo tanto, en el costo final del catalizador. Otro aspecto importante es la estructura porosa del soporte, ya que está relacionada con la difusión de reactivos y productos hacia la fase activa.

El soporte más utilizado es la γ -Alúmina, por su gran área aproximadamente $200 \text{ m}^2/\text{g}$, propiedades mecánicas y su bajo costo. Por lo que se hablara más acerca de ella.





2.8.1 Alúmina

La alúmina es óxido de aluminio Al_2O_3 . Existen diversos tipos de alúmina tales como alfa-alúmina y gama-alúmina, correspondientes a las diferentes estructuras cristalinas que puede presentar el óxido de aluminio. La estructura depende de las condiciones de preparación: temperatura, presión y velocidad de enfriamiento o calentamiento, en las cuales se llevó a cabo la formación de la alúmina.

α - Al_2O_3

Es estable a temperaturas altas y bajas.

En la naturaleza se encuentra en el mineral corindón.

Se puede preparar a partir de la gama alúmina calentando a 1000°C .

γ - Al_2O_3

Se puede preparar por cristalización de hidróxidos como la gibsita o por precipitación de geles, seguida de una descomposición térmica.

β - Al_2O_3

En realidad es un aluminato con composición aproximada $\text{Na}_2\text{O}\cdot 6 \text{Al}_2\text{O}_3$

La alúmina reacciona con el agua del ambiente; por lo cual contiene grupos OH en la superficie. Estos son los que le proporcionan ciertos tipos de acidez al soporte y explican las propiedades de adsorción y algunas reacciones del tipo de la catálisis ácido-base.

Se han realizado estudios de espectroscopia infrarroja sobre la alúmina identificándose al menos 5 bandas entre la región de $3500\text{-}3800 \text{ cm}^{-1}$. Existen varios modelos para explicar las diferentes bandas obtenidas en espectros de infrarrojo, Knozinger y Ratnasamy K-R y Tsyganenko–Mardilovich T-M [17], se basan en la suposición que la estructura superficial básica consiste en planos rotos de la red espinela y los enlaces faltantes se saturan con grupos OH. Existen diferentes configuraciones como lo muestra la figura 6, lo cual explica las diferentes bandas.



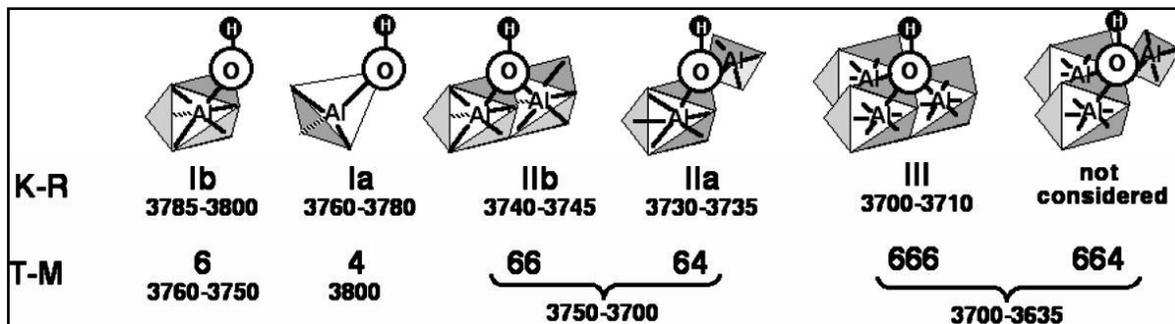


Figura 6: Configuraciones de los grupos hidroxilo OH en la superficie de la alúmina de acuerdo a los modelos Knozinger y Ratnasamy (K-R) y Tsyganenko–Mardilovich (T-M).

En secciones anteriores hemos visto que los catalizadores de HDS (sulfuros de metales de transición) pueden catalizar varias reacciones como la **HDS**, **HID**, etc. Por otro lado, se ha mencionado que la HDS toma lugar en las llamadas vacancias de azufre, lo que se revisara en la siguiente sección es la discusión de los sitios donde se lleva a cabo la reacción de HID.

2.9 Catalizadores de HDS e Hidrogenación

Durante el hidroprocesamiento se llevan a cabo reacciones como la HDS, HDN, HID, y aunque se ha puesto más atención a la HDS y HDN debido a los múltiples problemas relacionados con el azufre y nitrógeno: No debemos olvidar la reacción de HID de olefinas, ya que está relacionada con la disminución del número de octano de la gasolina.

En el caso de la gasolina debemos lograr la hidrodesulfuración selectiva. La HDS selectiva que tiene como objetivo remover heteroátomos como nitrógeno y azufre de los combustibles y al mismo tiempo evitar la hidrogenación de olefinas.

Existe un gran interés en saber la naturaleza de los sitios activos de ambas, la desulfuración directa o hidrogenólisis y la hidrogenación HID, ya que esto tendría





un gran potencial para la hidrodesulfuración selectiva de la gasolina del proceso FCC; así como para la hidrodesulfuración de compuestos refractarios tal como 4,6 dibenzotiofeno que se favorece por una ruta previa de HID. La pregunta de si estas reacciones ocurren en el mismo sitio activo es una cuestión que aún sigue en debate. Algunos estudios concluyen que la desulfuración y la hidrogenación se llevan a cabo en sitios diferentes pero muy relacionados [18]; aunque también existen trabajos que consideran que se llevan a cabo sobre el mismo sitio. Por lo que, queda trabajo por hacer para dilucidar la naturaleza de los sitios de desulfuración e hidrogenación, a continuación se hablara un poco acerca de los estudios relacionados con estas dos reacciones.

Desikan y Amberg [19] usaron piridina como “veneno” y concluyeron que los sitios de desulfuración e hidrogenación difieren en su acidez siendo los sitios más ácidos responsables de la hidrogenación de olefinas.

Lee y Butt [20] estudiaron la cinética de HDS de tiofeno e HID de buteno, de sus correlaciones de rapidez concluyeron que los sitios catalíticos son diferentes pero tienen una sensibilidad similar a la piridina.

Hargreaves y Ross [21,22] de su estudio con catalizadores Mo y CoMo sobre alúmina propusieron que la hidrogenación y desulfuración ocurren en centros distintos pero interrelacionados. Donde ambos fueron promovidos por Co aunque los de HID fueron menos afectados.

Lipsch y Schuit [23] encontraron que la piridina tiene el mismo efecto sobre la adsorción de buteno y tiofeno; por lo que consideraron que ambos se adsorben sobre el mismo sitio.

Okamoto y col. [24] encontraron que la actividad relativa de hidrogenación de butenos con respecto a la desulfuración de tiofeno fue constante por lo que concluyo que las reacciones ocurren en el mismo sitio.





Hatanaka y col. [9] Propusieron que los sitios activos pueden clasificarse en tres pero no mencionaron diferencias en cuanto a estructura:

HID de n-olefinas.

HID de iso-olefinas.

HDS.

Jae-Soon Choi y col. [25] Han reportado que los grupos OH interfaciales del soporte, que interactúan con los cristales de MoS_2 por enlaces de hidrogeno, están relacionados con la hidrogenación de olefinas.

Daage y col. [26,27] y Kaufmann y col. [3] discutieron la teoría rim-edge donde los sitios canto (rim) de los cristales de MoS_2 pueden catalizar las reacciones de HDS e HID y los sitios de borde (edge) solo pueden catalizar la reacción HDS como lo muestra la figura 7.

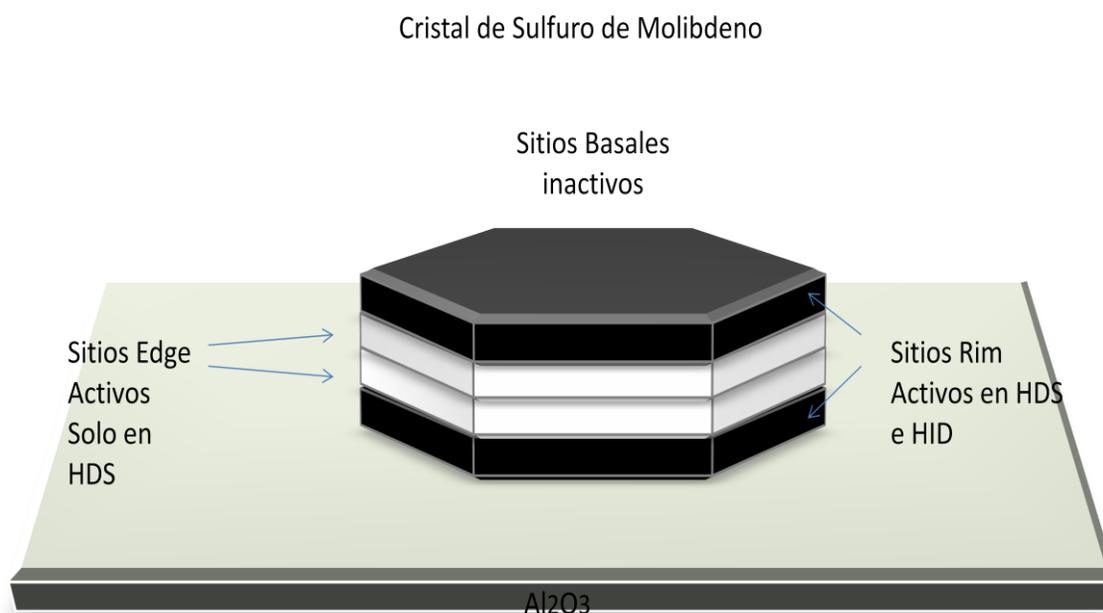


Figura 7: Sitios catalíticamente activos de cristales de MoS_2 de acuerdo a la teoría rim-edge.





Existen muchos trabajos sobre la hidrogenación de butenos en combinación con la HDS de tiofeno pero existen pocos trabajos sobre la hidrogenación de otras olefinas, por ejemplo el de Meerbott y Hinds [28] quienes se dieron cuenta de que las n-olefinas parecen saturarse más rápido que las olefinas ramificadas.

Se han realizado diversas modificaciones a los catalizadores de HDS para mejorar la selectividad HDS/HID siguiendo principalmente dos enfoques.

Efecto de aditivos como metales alcalinos y alcalinotérreos en el soporte.

Efecto de la naturaleza del soporte.

2.9.1 Efecto de los promotores Co o Ni

Hatanaka y col. [9] estudiaron el efecto del Co en catalizadores CoMo/alúmina, y encontraron que el Co no solo promueve la HDS sino que también tiene un efecto inhibitorio moderado en la HID de iso-olefinas y un efecto inhibitorio mayor en la HID de n-olefinas. Este fenómeno se consideró como la confirmación de tres tipos de centros como mencionamos anteriormente.

Según los resultados presentados por Candia y col. [29], el efecto promotor de níquel en la hidrogenación de olefinas es más importante que el efecto del cobalto, mientras que la diferencia no es tan pronunciada en la HDS de tiofeno. Otros estudios apoyan los resultados por lo que el Co es una buena opción como promotor para la hidrodesulfuración selectiva de gasolinas [22,7].





2.9.2 Efecto de aditivos

Zhao y col. [30,31] observaron un efecto benéfico con metales alcalinos usando gasolina sintética hecha de tiofeno y hexeno en ciclohexano. Ellos encontraron que el potasio puede mejorar la selectividad HDS/HID de los catalizadores CoMo. Un efecto similar se obtuvo con bario.

D Mey y cols.[32] obtuvieron una mejora en la selectividad de HDS/HID con la incorporación de potasio, indicando que la disminución de la acidez disminuyó la actividad en HID mas que las HDS. Esto fue consecuencia de la modificación de las propiedades electrónicas del sulfuro y las propiedades de isomerización del soporte.

Yu Fan y cols. [33] analizaron catalizadores CoMo con diferentes relaciones de P y K encontrando que los catalizadores con una relación de 2.0 pueden tener una mejor relación HDS/HID y atribuyeron sus resultados al balance entre dispersión y apilamiento.

Hillerova y col. [34] y Hatanaka y col. [35,36] han propuesto incorporar potasio al soporte para mejorar la selectividad HDS/HID; sin embargo, varios autores que han estudiado el efecto de los elementos alcalinos y alcalinotérreos sobre las propiedades de los catalizadores de hidrotratamiento no han encontrado ninguna mejora de la selectividad HDS/HID [18]. Estos reportes contradictorios señalan que aún quedan muchos experimentos por realizar para conocer el efecto de los aditivos.





2.9.3 Efecto de la naturaleza del soporte

Se ha demostrado que los soportes ácidos, como las zeolitas pueden promover la actividad de hidrogenación de metales [26,27], así como de sulfuros [3, 29,33], consecuentemente, se propuso el uso de soportes menos ácidos o básicos, como TiO_2 , SiO_2 , o MgO para lograr una hidrodesulfuración selectiva [18].

Okamoto y col. [37,38] examinaron el efecto de la naturaleza del soporte (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 y SiO_2) sobre la actividad en la HDS de tiofeno y en la HID de butadieno, en catalizadores MoS_2 y CoMoS . Efectos significativos de los soportes fueron encontrados en los catalizadores no promovidos. En HDS, el catalizador $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ fue el más activo y el $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ fue el menos activo. Para la HID, el catalizador $\text{MoS}_2/\text{ZrO}_2$ fue el más activo mientras que el $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2$ fue el menos activo. La interpretación de los autores fue que la selectividad HDS/HID de los catalizadores no promovidos, se puede explicar con la teoría rim-edge, ya que un mayor apilamiento de los cristales de MoS_2 fue observado con SiO_2 que resultó ser el catalizador con mayor actividad en HDS y menor actividad en HID.

Recientemente se ha reportado que la selectividad de HDS/HID puede ser mejorada con catalizadores de CoMoS soportados en óxidos de Mg-Al [39-44]. Sin embargo, una de la desventajas de los soportes MgO es que cuando entran en contacto con la humedad, la gran área específica MgO ($100 - 300 \text{ m}^2/\text{g}$) es transformada en una baja área específica $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ($10 - 30 \text{ m}^2/\text{g}$). Parece ser que incluso a condiciones ambientales el MgO se convierte en una mezcla de MgCO_3 y $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [45]. Claramente este proceso puede ocurrir durante la impregnación de las sales metálicas precursoras de la fase activa. Este proceso de pérdida de superficie es reversible y el área específica puede ser recuperada de nuevo e incluso incrementada por la calcinación [46]. También se han propuesto procedimientos no acuosos para la impregnación de catalizador HDS soportado en magnesia [34]. Sin embargo, la pobre estabilidad térmica y las inadecuadas propiedades mecánicas de soportes como TiO_2 , MgO limitan su explotación





comercial [33]. Klimova y cols. [46] encontraron que para catalizadores de Mo soportados en óxidos mixtos ($x = \text{MgO}/(\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3) = 0-1$) preparados por sol-gel, la actividad catalítica en HDS de tiofeno no se ve muy alterada pero la HID disminuye considerablemente lo que resulta en un incremento de la selectividad HDS/HID, esto fue atribuido al aumento en el tamaño de los cristales de MoS_2 . Para catalizadores NiMo soportados en óxidos mixtos la actividad en HDS e HID disminuyó substancialmente, esto se justificó con la pérdida de Ni como promotor considerando que se forman soluciones solidas NiO-MgO y pequeñas cantidades de molibdatos de Magnesio.

2.9.4 HDS de gasolina real de FCC y gasolina sintética de FCC.

Para evaluar catalizadores de hidrotratamiento, en cuanto a la actividad de HDS e HID, se puede usar a la nafta que proviene de FCC y mezclas modelo de gasolina que la simulan. La gasolina de FCC real difiere de planta en planta debido a diferencias en alimentación, condiciones de proceso, catalizador etc. Y las mezclas modelo se desarrollan de acuerdo al criterio del investigador teniendo como guía que el comportamiento observado represente a la gasolina real. En un trabajo anterior [47] se desarrolló un modelo de gasolina sintética, donde se eligieron algunos de los compuestos más representativos presentes en la gasolina de FCC, ésta gasolina sintética está compuesta por n-heptano, ciclohexeno, 1-octeno, tiofeno, benzotiofeno. Estos componentes son representativos de las familias de hidrocarburos que se encuentran en la gasolina de FCC como los alcanos o parafinas lineales, los alquenos cíclicos, los alquenos u olefinas lineales, y los compuestos con azufre. En el trabajo mencionado se presenta el esquema global de la reacción para cada uno de los reactivos, que sufren diversas reacciones, entre las que destacan las de desulfuración, hidrogenación e isomerización. También los productos sufren estas reacciones, por lo que a partir de estos 5 compuestos se generan una gran cantidad de compuestos. Ver figura 8.



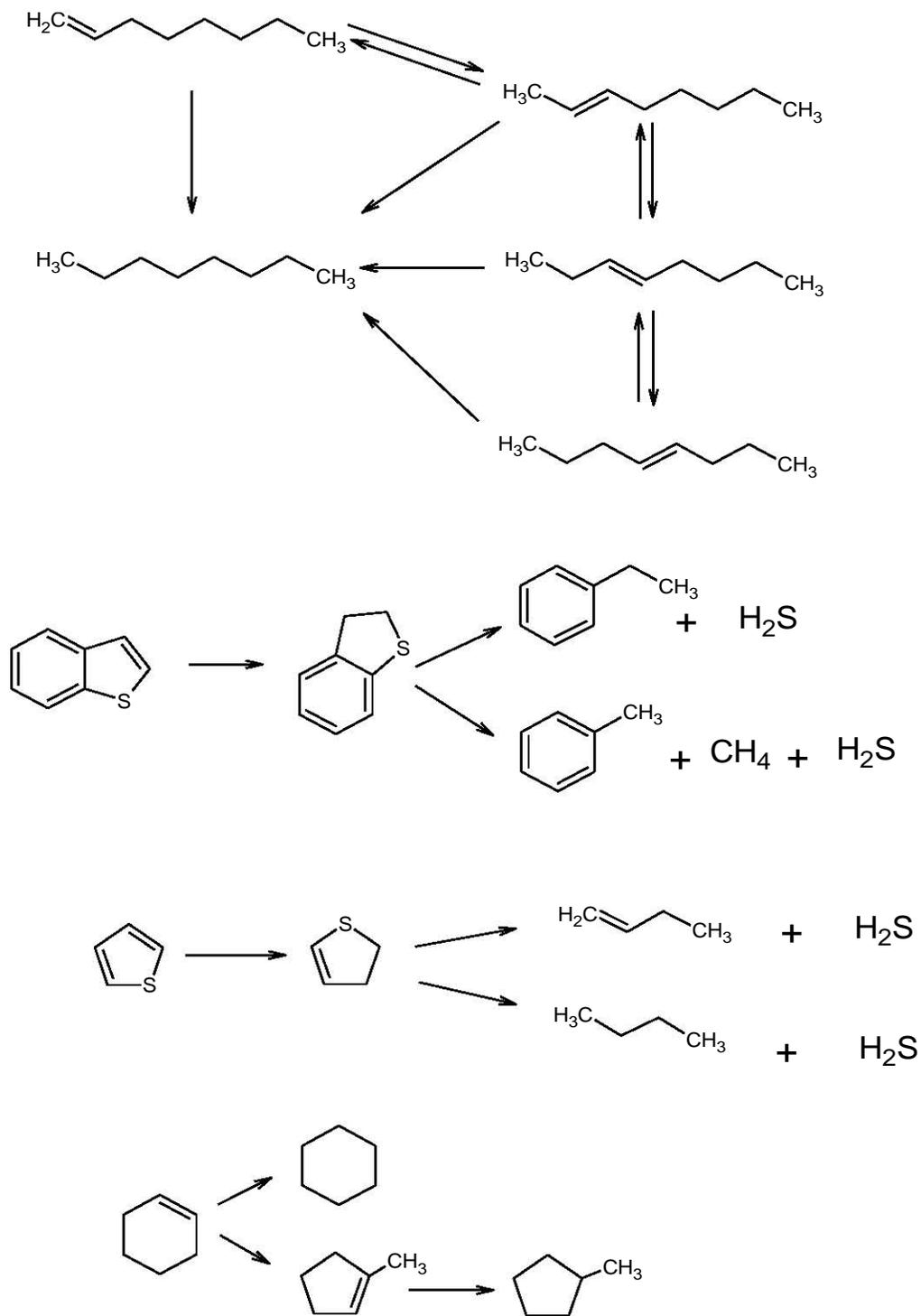


Figura 8: Esquema general de reacción para el modelo de la gasolina sintética, en un reactor intermitente, catalizador CoMo/Al₂O₃





Como se observa en el esquema general de reacción de la gasolina sintética existen diversas reacciones que generan productos diversos, dentro de los productos intermedios y finales, encontramos algunas sustancias con más alto índice de octano que los reactivos iniciales, y otros con más bajo índice de octano. En general, las reacciones de isomerización generan compuestos con alto índice de octano y reacciones de hidrogenación e hidrocracking producen sustancias con índices de octano bajos.

Pantoja [47] realizó el análisis de la gasolina sintética por medio de cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas para identificar los compuestos y obtener los tiempos de retención característicos. También se ajustaron las condiciones de operación del cromatógrafo para tener una separación e identificación adecuadas. Los cromatogramas obtenidos para nuestros catalizadores con las condiciones establecidas por ese método se muestran en el apéndice D.





3. OBJETIVOS E HIPÓTESIS

3.1 Objetivo general

Identificar el efecto de la incorporación de diferentes cantidades MgO al soporte de catalizadores (Co+Mo)/ γ -Al₂O₃, sobre la actividad hidrosulfuradora y en especial en la selectividad HDS/HID utilizando una gasolina sintética.

3.2 Objetivos particulares

- Síntesis de soportes γ -Al₂O₃-MgO(x%) con diferentes relaciones $x = \text{MgO} / (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO})$, mediante impregnación acuosa.
- Caracterización de propiedades texturales y evaluación en cuanto a su estabilidad en tiempo.
- Identificación de grupos OH mediante espectroscopía en el infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR)
- Síntesis de los precursores oxidados (Co+Mo)/Al₂O₃-MgO(x%).
- Estimar la distribución de especies de molibdeno y cobalto utilizando espectroscopía de reflectancia difusa UV- VIS (DRS, diffuse reflectance spectroscopy).
- Sulfuración y evaluación de la actividad de dichos catalizadores en HDS e HID, y en especial la selectividad HDS/HID, utilizando una gasolina sintética.





3.3 Hipótesis

Para mejorar la selectividad HDS/HID optamos por modificar las propiedades acidas de la alúmina (Al_2O_3) con magnesia (MgO) ya que esta reduce la acidez del soporte al sustituir grupos hidroxilo superficiales, y se ha reportado que al disminuir la acidez del soporte se disminuye la hidrogenación. Se utilizará Co como promotor debido a que en trabajos anteriores mostró una menor hidrogenación respecto al Ni. En este trabajo se plantea utilizar contenidos menores a los utilizados por otros autores. Se proponen cantidades pequeñas de MgO para que sea más difícil que se pierda área específica.





4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El trabajo experimental de la tesis se puede observar en el esquema general mostrado en la figura 9.

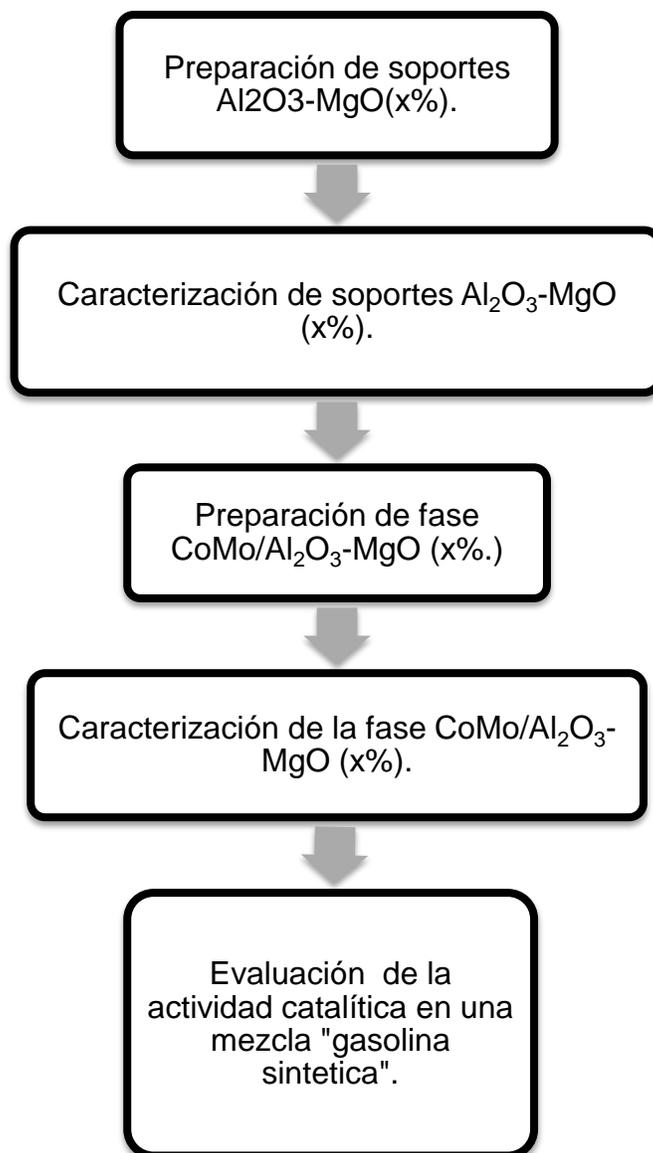


Figura 9: Esquema general del trabajo experimental.





4.1 Preparación de soporte.

- Se muele γ -alúmina (Girdler T-126) que tiene una forma de pellets y se tamiza con 2 mallas de aperturas de 0.005 y 0.0041 pulgadas. Obteniendo alúmina malla 100-150 con un tamaño de partícula promedio de 0.0045 pulgadas. Esto, para disminuir los problemas de transferencia de masa interna y sin llegar a tener problemas causados por la electricidad electrostática.
- La alúmina se impregna con una solución de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (100% J.T. Baker) de diferentes concentraciones, Estas relaciones corresponden con el 0% 5%, 10%, 15% y 20% de sustitución nominal de los OHs superficiales. Se utiliza la técnica impregnación Incipiente.
- Las cantidades a impregnar de nitrato de magnesio $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ se definen tomando en cuenta el número de grupos hidroxilos superficiales ($1.26\text{E}+19$) grupos OH/m^2 reportados por Knözinger y Ratnasamy. [17]. Sustituyendo un máximo de 20% de grupos OH con Magnesio (Mg) esperando evitar la pérdida de área específica. Los cálculos respectivos se presentan en el Apéndice E 1.
- La alúmina impregnada se deja madurar a temperatura ambiente durante dos horas, buscando obtener la uniformidad de concentración en la superficie del catalizador [48].
- Después de la maduración, se seca en una estufa a 100 °C durante 12 horas para la eliminación del agua y fijar de algunas especies [48].
- Después del secado, se calcina en la “mufla” a una rapidez de calentamiento de 5°C/min hasta llegar a 500°C y permanecer así durante 4 horas a para descomponer las sales y formar el óxido de magnesio [48]. Se elige una temperatura de calcinación de 500 °C para evitar los cambios de la estructura de la alúmina [48].
- A continuación se presenta la nomenclatura de los 5 soportes preparados por impregnación incipiente donde se expresa el contenido de magnesia en % en peso, ver Tabla III.





Tabla III. Nomenclatura de los soportes preparados.

%OH sustituidos	Soporte (% en peso)
0%	Al ₂ O ₃ -MgO (0%)
5%	Al ₂ O ₃ -MgO (0.4%)
10%	Al ₂ O ₃ -MgO (0.8%)
15%	Al ₂ O ₃ -MgO (1.2%)
20%	Al ₂ O ₃ -MgO (1.6%)

4.2 Caracterización del soporte Al₂O₃-MgO(x%)

4.2.1 Isotermas de Adsorción y desorción de nitrógeno a 77K

Para una descripción de la técnica respectiva véase el apéndice C, el procedimiento utilizado fue el siguiente:

- Se limpia la muestra a vacío medio y calentamiento a 250°C en una celda especial, para que los gases se desorban de la superficie sólida.
- Una vez que se limpia la muestra, la celda se llena con una atmosfera de nitrógeno: A continuación se pesa.
- La medición propiamente dicha se realiza en un equipo Micromeritics TriStar SAPA (Superficial and Porosimetry Analyser) utilizando los cálculos el método BET.

4.2.2 Espectroscopia del Infrarrojo por trasformada de Fourier (FT-IR).

Para una descripción de la técnica véase el apéndice A, el procedimiento utilizado fue el siguiente:





- Se prepara una pastilla circular de alrededor de 1.5 cm de diámetro con aproximadamente 0.02 g de cada soporte con ayuda de una prensa hidráulica aplicando una presión de 12 TON.
- La pastilla se introduce en una celda de vidrio para realizar una limpieza de la pastilla. A la celda se le coloca una chaqueta de calentamiento y se calienta a una velocidad de 5 °C/min hasta llegar a 300 °C en presencia de aire, para que no queden residuos de carbón. Después, se somete a vacío mecánico durante 20 minutos a 300°C. y finalmente, se somete a vacío medio durante 1 hora a 300°C.
- Una vez que se limpió, la muestra se lleva al equipo Nicolet Magna IR 760 donde se obtiene el espectro infrarrojo de los soportes.

4.3 Preparación de la fase (Co+Mo)/ Al₂O₃-MgO(x%)

Los catalizadores se prepararon de acuerdo al esquema general presentado en la figura 10.



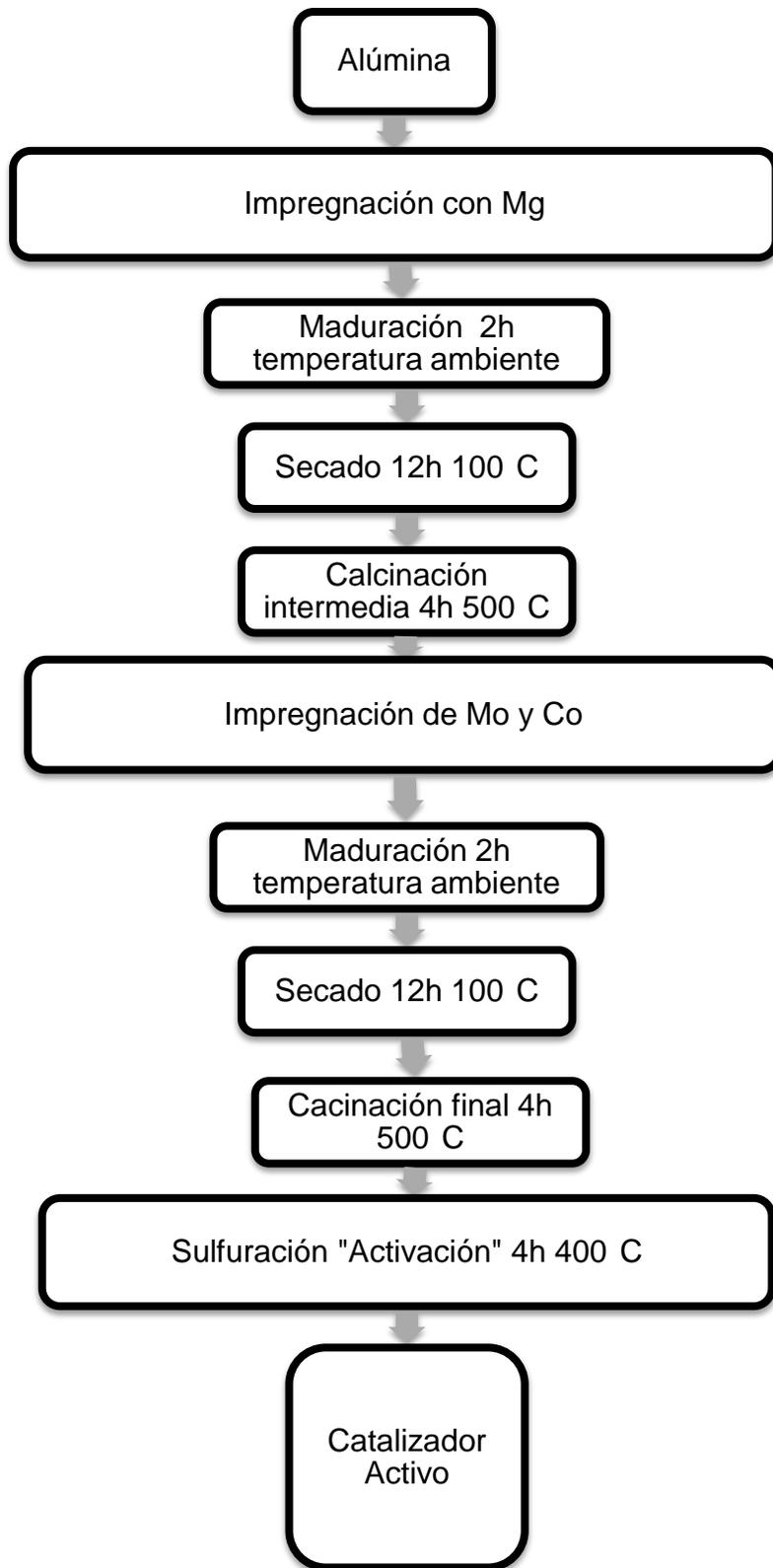


Figura 10: Esquema general de preparación de catalizadores.



- Los soportes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}(x\%)$ con diferentes cantidades de MgO se impregnan con $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich) en las proporciones adecuadas para tener una relación molar $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo})$ igual a 0.3, los cálculos respectivos se muestran en los Apéndices E2 y E3.
- Los soportes impregnados se dejan madurar, a temperatura ambiente durante dos horas, buscando obtener la uniformidad de concentración en la superficie del catalizador [48].
- Después de la maduración, se secan en una estufa a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 horas eliminando el agua y fijando algunas especies.
- Después del secado, se calcinan en la “mufla” a una rapidez de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 500°C y permanece así durante 4 horas a para descomponer las sales y formar los óxidos precursores además para eliminar residuos como el agua [48]. Se elige una temperatura de calcinación de $500\text{ }^\circ\text{C}$ porque se ha determinado que a esta temperatura no cambia la estructura de la alúmina [48].

4.4 Caracterización de la fase $(\text{Co+Mo})/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}(x\%)$

4.4.1 Isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno a 77K

Se realiza el mismo procedimiento que en los soportes, descrito anteriormente en el punto 4.2.1.

4.4.2 Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-VIS (DRS UV.VIS)

Para revisar esta técnica véase el apéndice B

Se utiliza sulfato de bario como material para línea base. Después se llena una celda de teflón PTF (politetrafluoroetileno) de catalizador a evaluar y se cubre con





una ventana de cuarzo, para posteriormente colocarla en el espectrofotómetro Cary 500 scan UV-Vis NIR.

4.5 Sulfuración (activación) del catalizador

- Se pesa 0.18 g de fase (Co+Mo)/ Al₂O₃-MgO (x%) y se depositan en un reactor en forma de “U” con un soporte de vidrio poroso en uno de los brazos, donde se queda la fase (Co+Mo)/ Al₂O₃-MgO(x%).
- Este reactor en forma de “U” se colocan en una línea por el que fluye una mezcla de H₂S/H₂ (mezcla grado certificado 15% cmol/mol Praxair) a un flujo de 20 mL/min, se revisa que no haya fugas (el olor del ácido sulfhídrico es muy característico a “huevo podrido”).
- Se coloca un termopar en donde quedó la muestra y se cubre con un horno de calentamiento, se programa la velocidad de calentamiento, 10°C/min, para llegue a 400 °C y se deja durante 4 horas. Al pasar el tiempo de reacción se deja enfriar.

4.6 Evaluación de actividad en reactor por lotes

4.6.1 Preparación de gasolina sintética

- Se medien las cantidades adecuadas en probeta graduada, ver Apéndice E4, para obtener las siguientes concentraciones:

Heptano (99% SG Sigma-Aldrich).	disolvente
Ciclohexeno (99% Sigma-Aldrich).	1%vol./vol.
1-Octeno (98% Sigma-Aldrich).	1% vol./vol.
Tiofeno (98% GC Fluka).	2500 ppm
Dibenzotiofeno (99% Aldrich).	2500 ppm





Se mezclan y la gasolina sintética resultante se guarda en un frasco cerrado, para su posterior utilización.

4.6.2 Reacción

La evaluación del comportamiento catalítico se realiza en un reactor intermitente de 300 mL (PARR modelo 4843) en condiciones isotérmicas e isobáricas, ver figura 11. Se siguieron los pasos siguientes:

- Mientras se está enfriando el catalizador activado **(Co+Mo)S/ Al₂O₃-MgO(x%)** se miden 55 mL de la gasolina sintética y se vierten en el reactor intermitente, después se desplaza el aire con H₂ “purga”.
- Una vez que el reactor intermitente tiene una atmosfera de H₂ (>99% Praxair), se desmonta rápidamente el reactor en forma de “U” tapando las entradas y se vierte el catalizador en el reactor. Se tiene que realizar lo más rápido posible debido a que el aire oxida nuevamente el catalizador.
- Se cierra el reactor y se vuelve a purgar con H₂, una vez purgado se llena con H₂ a una presión de 200 psig.
- Una vez que se ha llevado el reactor a una presión de 200 psig, se verifica que no existan fugas. Una vez comprobado el sellado correcto, se coloca en una mantilla de calentamiento y se acopla a un motor a 1200 rpm para obtener una agitación constante que evite los problemas de transferencia de masa externa. Tomando en consideración que la viscosidad de la mezcla reactiva es baja y que la densidad del catalizador es mayor al de la mezcla reaccionante; el catalizador permanece semi-estático en fondo del reactor y solo las partículas más finas se encuentran en movimiento junto con la mezcla; pero a una velocidad menor, esto puede disminuir un poco la transferencia de masa externa.





- Se calienta a 260 °C llegando a una presión de 500 psig. Una vez que se alcanza la presión y temperatura, se toma una muestra cada hora durante 7 horas.
- Cada muestra se toma de la siguiente manera: se detiene la agitación, se purga la línea de toma de muestra y posteriormente se colecta la alícuota en un vial para analizarla en el cromatógrafo de gases con columna capilar (HP 6890 GC system) ver Apéndice D.

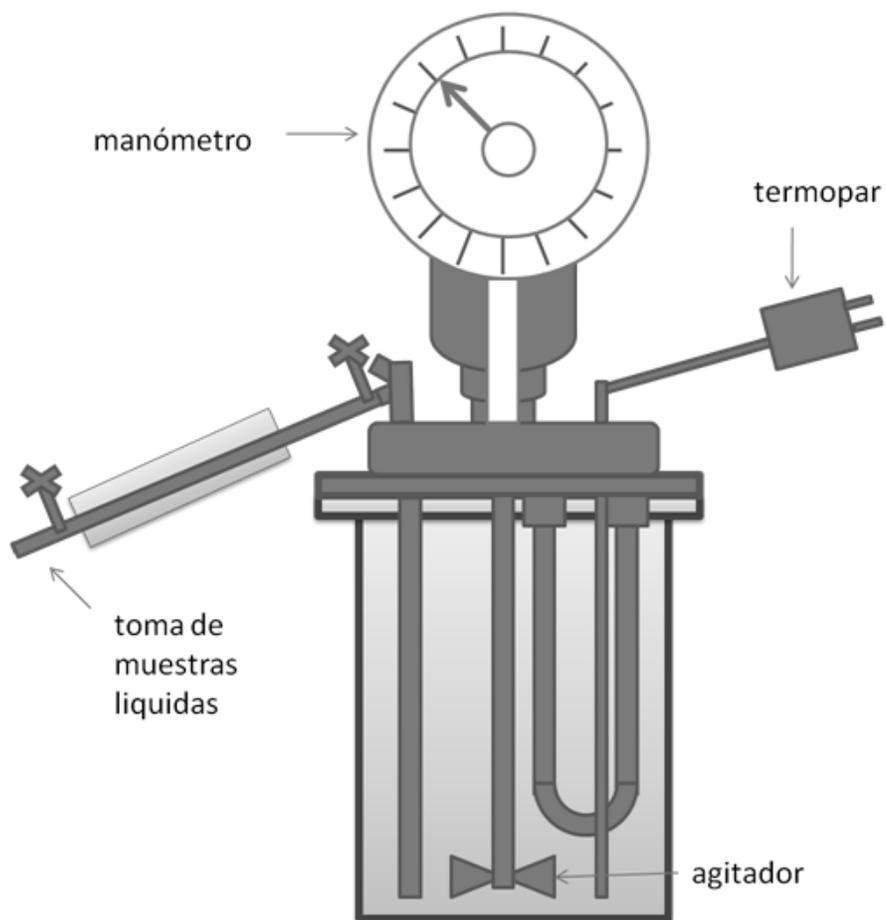


Figura 11. Esquema simplificado del reactor intermitente.



5. RESULTADOS

5.1 Soportes

Se obtuvieron soportes con 0% (γ -alúmina sola), 5%, 10%, 15%, 20% de sustitución nominal de los grupos hidroxilos superficiales reportados por Knözinger y Ratnasamy ($1.26E+19$ grupos OH/cm²). De acuerdo a su estado de oxidación, el magnesio sustituye dos grupos hidroxilos. Esperamos disminuir la pérdida de área específica con el pequeño porcentaje de sustitución elegido. La nomenclatura se muestra en la Tabla III.

Tabla III. Nomenclatura de los soportes preparados.

%OH sustituidos	Soporte
0%	Al ₂ O ₃ -MgO (0%)
5%	Al ₂ O ₃ -MgO (0.4%)
10%	Al ₂ O ₃ -MgO (0.8%)
15%	Al ₂ O ₃ -MgO (1.2%)
20%	Al ₂ O ₃ -MgO (1.6%)

5.2 Caracterización de soportes

5.2.1 Isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno a 77 K

En la figura 12 se muestra el comportamiento de las isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno (a 77 K) obtenidos para los diferentes soportes. Se distingue una forma de “S” alargada para las isotermas de adsorción y desorción. Este comportamiento es ligeramente diferente para cada soporte y corresponde a isotermas de tipo IV, la histéresis presentada es característica de poros de bote de tinta [ver apéndice C], lo que significa que tenemos un soporte mesoporoso (poros de 2 a 50 nm). Por otro lado, comparando los soportes modificados con magnesio





respecto a la alúmina, podemos ver que las isothermas son del mismo tipo por lo que la naturaleza del sistema poroso no es afectada por la cantidad de MgO agregado.

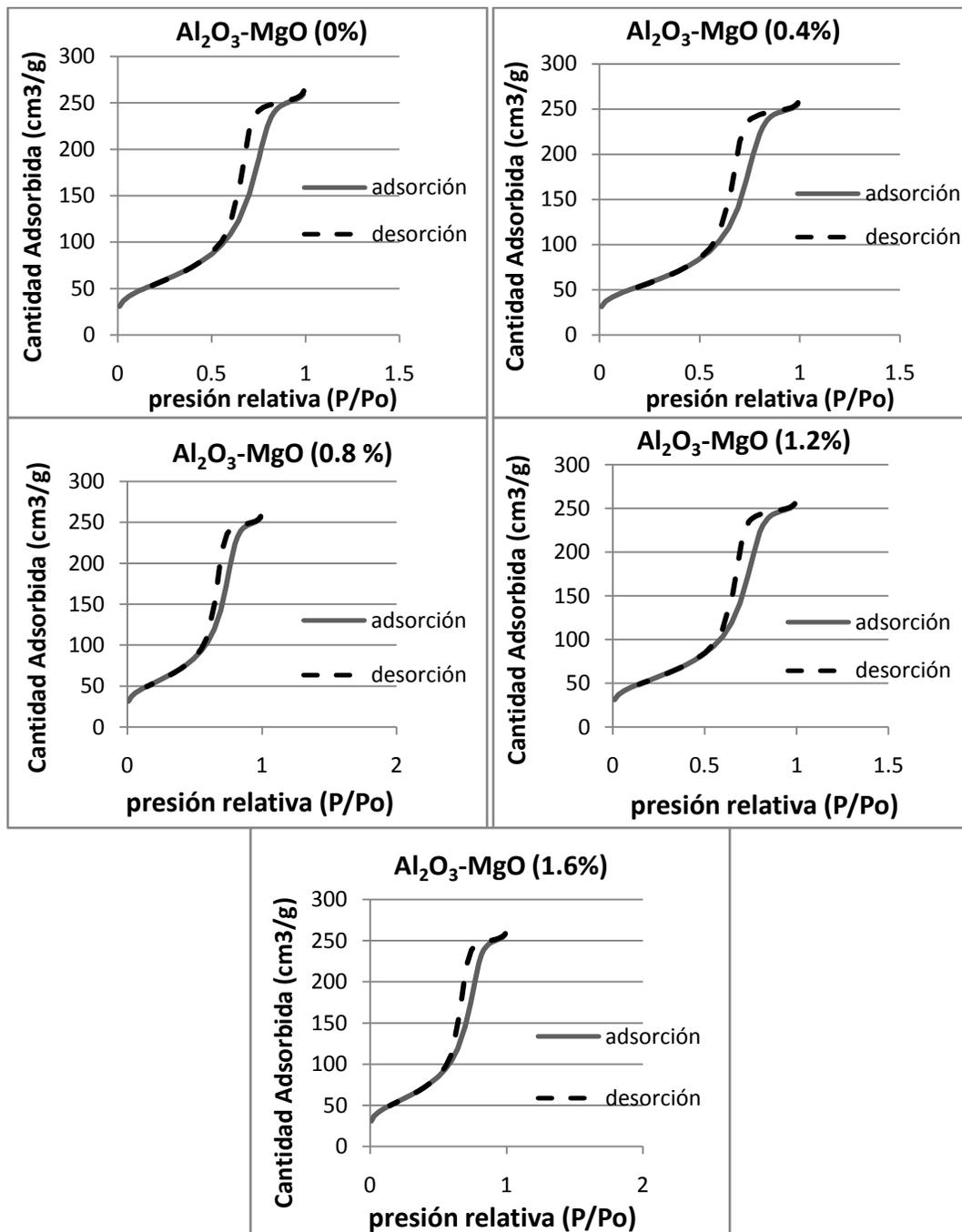


Figura 12: Isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno a una temperatura de 77 K para cada soporte.





En la tabla IV se muestra el área específica m^2/g para cada soporte y podemos ver una variación muy pequeña entre los soportes, por lo que es posible decir que con las cantidades de MgO agregadas, no se causa la pérdida sustancial en el área específica.

Tabla IV. Área específica m^2/g de cada soporte.

Soporte	Área específica m^2/g
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ (0%)	200
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ (0.4%)	195
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ (0.8%)	195
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ (1.2%)	194
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ (1.6%)	197





5.2.2 Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR)

En la figura 13 se presentan los espectros obtenidos para los diferentes soportes. Se distingue una amplia zona de absorción entre 3200 a 3800 cm^{-1} donde podemos observar tres bandas anchas mal definidas y dos hombros, en 3580, 3680, 3730 y 3745-3775 cm^{-1} respectivamente. Las bandas comprendidas entre 3500 y 3800 cm^{-1} se han asignado a diferentes grupos OH de alúmina [17], ver Tabla V. Por otra parte, se debe señalar que la intensidad de la absorbancia es proporcional a la cantidad de grupos OH.

Tabla V. Frecuencia promedio de diferentes grupos OH en γ -alúmina.

Banda OH Frecuencia promedio	Asignación Knözinger [17].
3580	Enlaces- H
3680	III
3710	III
3730	Ila
3745	IIb
3775	Ia
3800	Ib

La banda en 3580 cm^{-1} se ha asignado a la formación de enlaces hidrogeno y puede asignarse a moléculas agua que aún permanecen adsorbida en la muestra; a pesar de la limpieza. No se discutirá más sobre ella.

Las bandas localizadas en 3730 y 3680 cm^{-1} asignadas a grupos hidroxilo Ila y III respectivamente, parecen aumentar esto tal vez para todos los soportes excepto para el catalizador (Co+Mo)/ Al_2O_3 -MgO (10%).

Los hombros 3743 y 3775 cm^{-1} , asignados a grupos OH IIb y Ia respectivamente, disminuyen su intensidad al aumentar la cantidad de MgO en todos los soportes excepto para el catalizador (Co+Mo)/ Al_2O_3 -MgO (10%).





Los resultados de FT-IR de la región de los grupos hidroxilos muestran que el MgO tomo el lugar de algunos grupos OH (IIb y Ia); mientras que parecen aumentar los OH (IIa y III) sugiriendo la posibilidad de se tengan algunos nuevos grupos hidroxilo sobre el MgO.

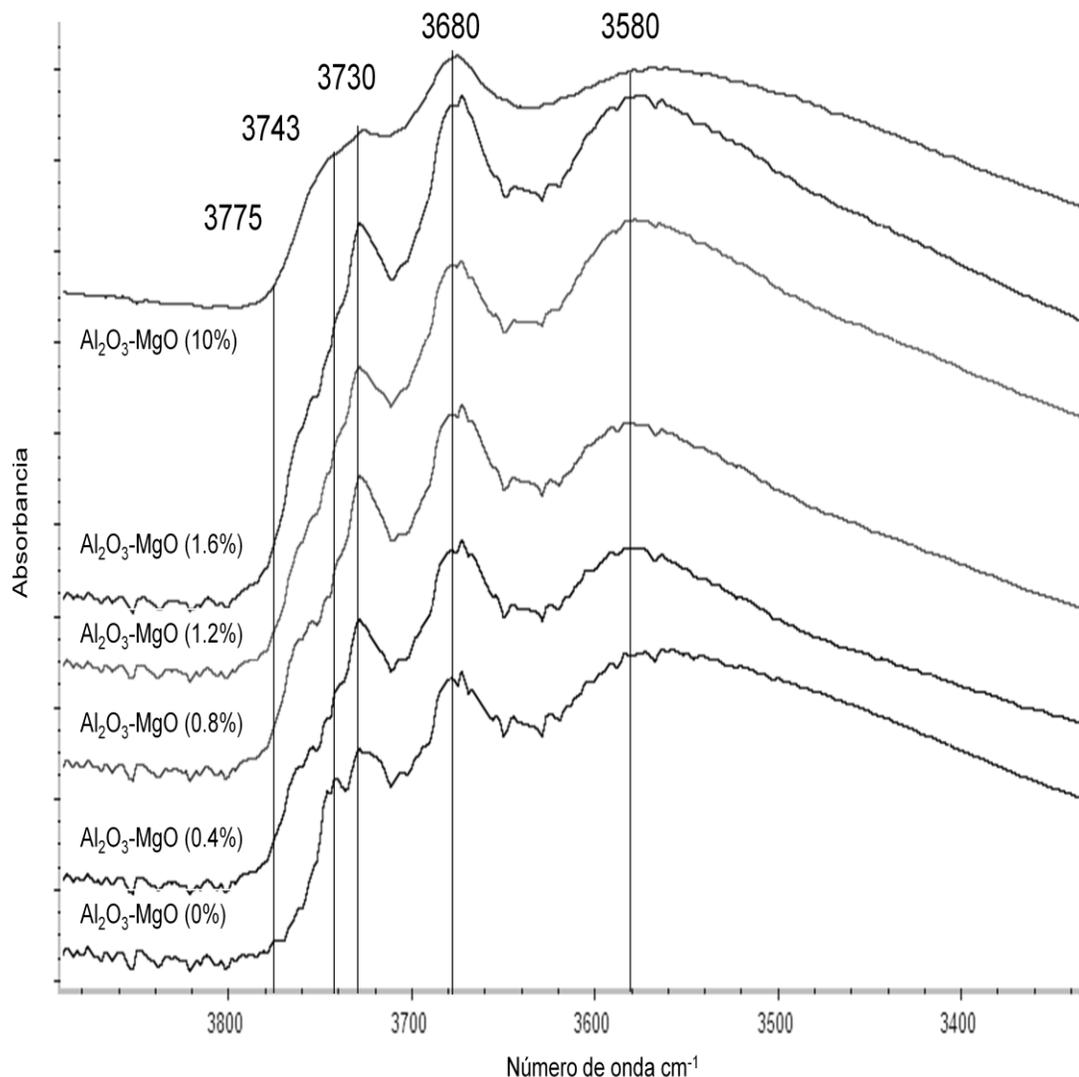


Figura 13: Espectro infrarrojo para cada soporte en la zona de grupos OH.

Para aclarar la cuestión anterior, en la tabla VI se presenta una recopilación de las frecuencias reportadas en la literatura donde se localizan los grupos OH asociados con MgO, existen varios grupos hidroxilos, de igual manera que en la alúmina.





Esto complica el análisis porque pueden aparecer hasta trece bandas en una zona pequeña y existen amplias posibilidades de que varias bandas se superpongan unas con otras. Por ejemplo, con la adición de Mg, aparecen bandas en 3685 cm^{-1} y 3700 cm^{-1} y aparentemente estos grupos hidroxilos substituyen a los presentes de la alúmina localizados en 3680 cm^{-1} y la banda en 3725 cm^{-1} se traslapa con la de 3730 . Entonces las posibles contribuciones no son muy claras.

Tabla VI. Frecuencias promedio para grupos OH asociados al MgO.

frecuencia	autor
3510	Mestl [49]
3621	Klimova[46]
3685	Mestl [49]*
3700	Myronyunk [50]
3725	trionfetti [51]
3750	Nars [52]

En adición a la multiplicidad en los picos de OH relacionados con MgO, se tiene la posibilidad de tener el $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a pesar de haber calcinado a 500°C , y/o que se haya formado el hidróxido de magnesio a partir del óxido de magnesio por un almacenamiento en presencia de la humedad ambiente. Por lo anterior se presenta la tabla VII con las frecuencias de grupos hidroxilo asociados al $\text{Mg}(\text{OH})_2$, que también se traslapan con la zona de los hidroxilos.

Tabla VII. Frecuencias promedio para grupos OH asociados a $\text{Mg}(\text{OH})_2$

3698	Qiu [53]
3704	Myronyunk [50]

Nota se preparó un soporte adicional con un 10% en peso de MgO para intentar observar los picos característicos de MgO. El espectro obtenido presenta tres





bandas de absorción en 3580, 3680 y 3730 donde se puede distinguir que los picos en 3680 y 3730 parecen ensancharse lo que sugiere la presencia de grupos OH asociados al MgO y Mg(OH)₂ cercanos a estas zonas, en correspondencia con lo reportado en la literatura.

Para aportar más información, También se observó una zona de absorción de 1200 a 1800 cm⁻¹ que corresponde a la absorción de CO₂ que es una sustancia con características acidas, la intensidad de absorción se relaciona con la cantidad de CO₂ adsorbida en diferentes formas (carbonatos mono y bidentados, bicarbonatos, etc.), y esta cantidad a su vez, se relaciona con la cantidad de sitios básicos. El origen del estas especies adsorbidas se puede atribuir al CO₂ que no se salió de la celda, durante el tratamiento térmico. En la figura 13 se presentan las regiones de las especies de carbonatos adsorbidas [54] y en la figura 14 se presenta dicho espectro donde se ve claramente como incrementa la cantidad de CO₂ adsorbido con la cantidad de MgO, especialmente para el soporte con un contenido del 10% en peso de MgO, para las bandas 1652,1601, 1453 y 1375, esto esquívale a disminuir la acidez del soporte.

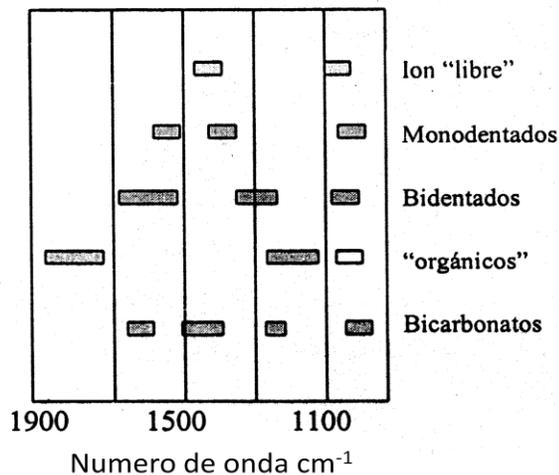


Figura13.Representación esquemática de las posiciones de las bandas de las especies de carbonato [54]



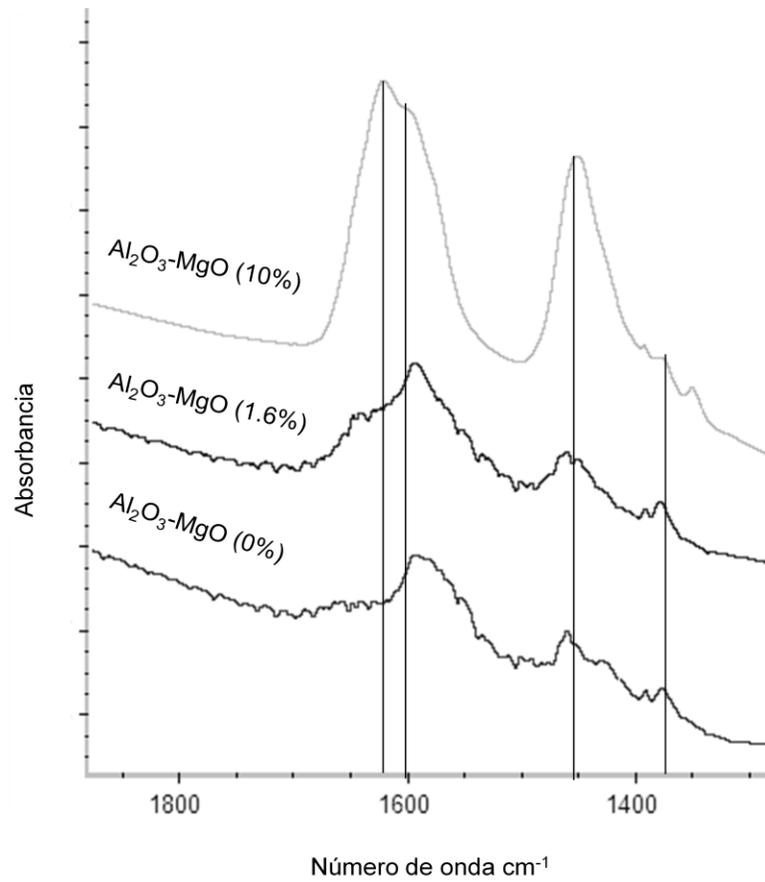


Figura 14. Espectro en el infrarrojo de la zona correspondiente a carbonatos.



5.3 Catalizadores (Co+Mo)/Al₂O₃-MgO(x%)

Se obtuvo la fase oxidada de Co y Mo para cada soporte preparado, con una carga de Mo de 2.8 átomos/nm² y con una relación atómica Co/[Co + Mo] de alrededor de 0.3, la nomenclatura se presenta en la tabla VIII.

Tabla VIII. Nomenclatura de los catalizadores preparados

Nomenclatura	%OH sustituidos
(Co+Mo)/Al ₂ O ₃ -MgO (0%)	0%
(Co+Mo)/Al ₂ O ₃ -MgO (0.4%)	5%
(Co+Mo)/Al ₂ O ₃ -MgO (0.8 %)	10%
(Co+Mo)/Al ₂ O ₃ -MgO (1.2%)	15%
(Co+Mo)/Al ₂ O ₃ -MgO (1.6%)	20%

5.4 Caracterización de la fase (Co+Mo)/Al₂O₃-MgO(x%)

5.4.1 Isotermas de Adsorción y desorción de nitrógeno a 77K

En la figura 15 se muestra el comportamiento de las isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno (a 77 K) obtenidos para cada fase del precursor oxidado (Co+Mo)/Al₂O₃-MgO(x%). Se distingue una forma de “S” alargada para las isotermas de adsorción y desorción. Como se puede observar el comportamiento de las isotermas de adsorción y desorción es diferente en cada precursor oxidado (Co+Mo)/Al₂O₃-MgO(x%), este comportamiento corresponde a isotermas de tipo IV lo que significa que en este caso, también, tenemos un soporte mesoporoso (poros de 2 a 50 nm) la histéresis presentada es característica de poros con forma de bote de tinta [ver apéndice C]. Por otro lado, comparando la fase (Co+Mo) soportada sobre soportes modificados con magnesio contra la fase (Co+Mo) sobre alúmina, se observa que las isotermas son iguales; por lo que, se concluye que la





naturaleza del sistema poroso no es afectada por la cantidad de MgO agregado aún después de la impregnación acuosa.

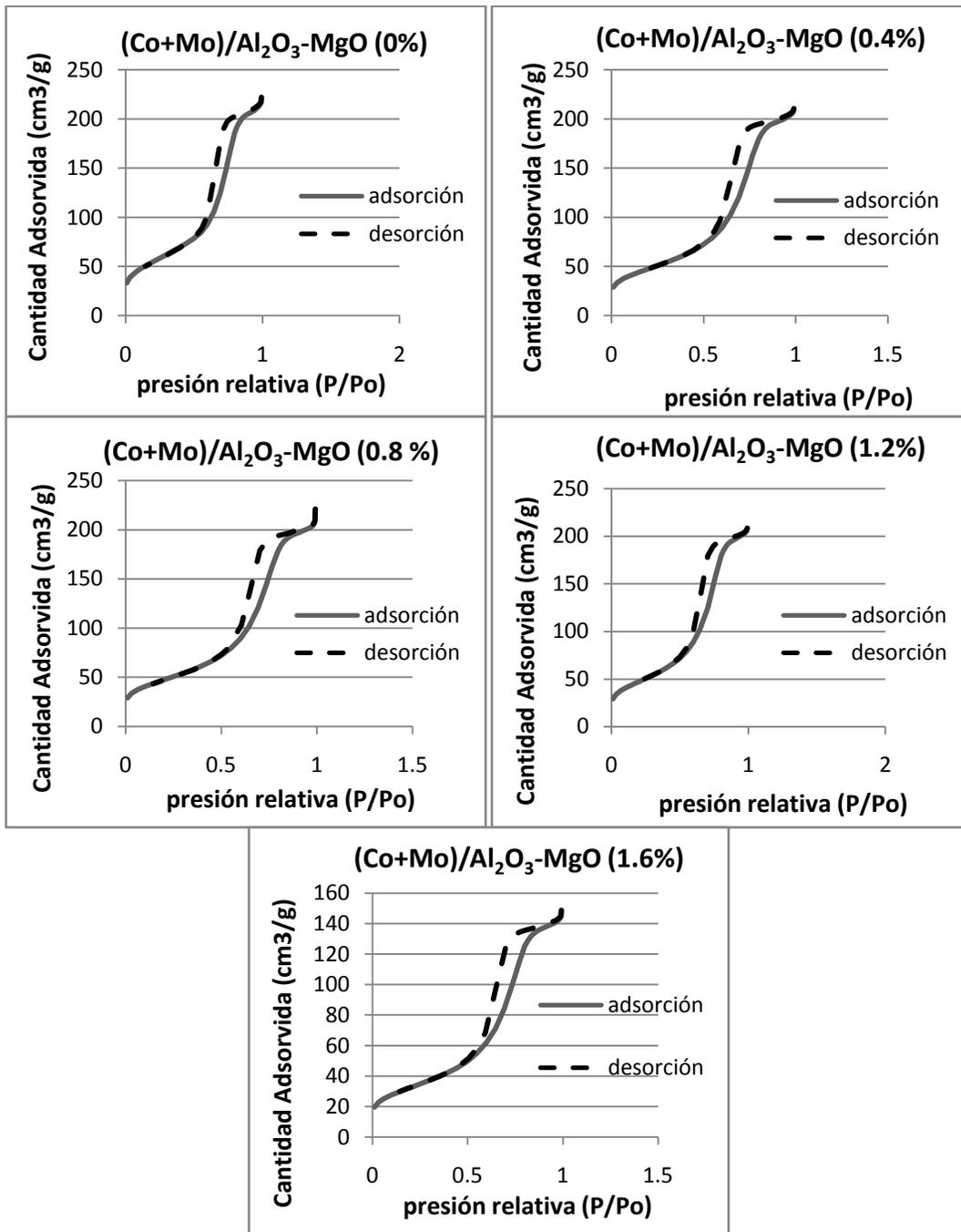


Figura 15: Isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno a una temperatura de 77 K para cada fase $(\text{Co+Mo})/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}(x\%)$.





En la tabla IX se observa una disminución de área específica del catalizador al preparar la fase (Co+Mo)/Al₂O₃-MgO(x%) y esta pérdida aumenta con la cantidad de magnesio. Por otro lado, podemos notar la estabilidad a través de 7 meses para tres muestras al azar donde no se ven cambios en el área específica después de un almacenamiento a condiciones ambiente, protegidos del polvo en recipientes cerrados.

Tabla IX. Área específica de cada soporte

Soporte	Área específica m ² /g soporte	Área específica m ² /g (Co+Mo)/soporte	Pérdida de área %	Área específica m ² /g soporte 7 meses después	Área específica m ² /g (Co+Mo)/soporte 7 meses después
Al ₂ O ₃ -MgO (0%)	200	197	1.5%	∅	∅
Al ₂ O ₃ -MgO (0.4%)	195	171	12%	∅	170
Al ₂ O ₃ -MgO (0.8%)	195	171	12%	∅	174
Al ₂ O ₃ -MgO (1.2%)	194	165	15%	∅	∅
Al ₂ O ₃ -MgO (1.6%)	197	117	40%	196	∅

Por medio de la figura 16 se puede ver la distribución del tamaño de poros por el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) Como se observa todos los soportes y precursores oxidados (Co+Mo)/Al₂O₃-MgO(x%) presentan una distribución unimodal con un tamaño de poros promedio de 70 Å. Con la incorporación debida al Mo y Co se presenta una esperada disminución del área específica. También se observa que la mayoría de los precursores oxidados (Co+Mo)/Al₂O₃-MgO(x%) presentan el mismo volumen de poros máximo; pero para el precursor (Co+Mo)/Al₂O₃-MgO(1.6%) presenta cantidades adsorbidas menores a los demás. Estos resultados se pueden interpretar como resultado de la obstrucción de algunos poros, posiblemente causado por la combinación de tres efectos: 1) por la mala distribución del Mo cerca de la boca de los poros, 2) la redistribución de MgO





cerca de los poros debida la formación de $Mg(OH)_2$ durante la impregnación acuosa de las sales de Mo y Co, 3) posible formación de soluciones de Mg con Co.

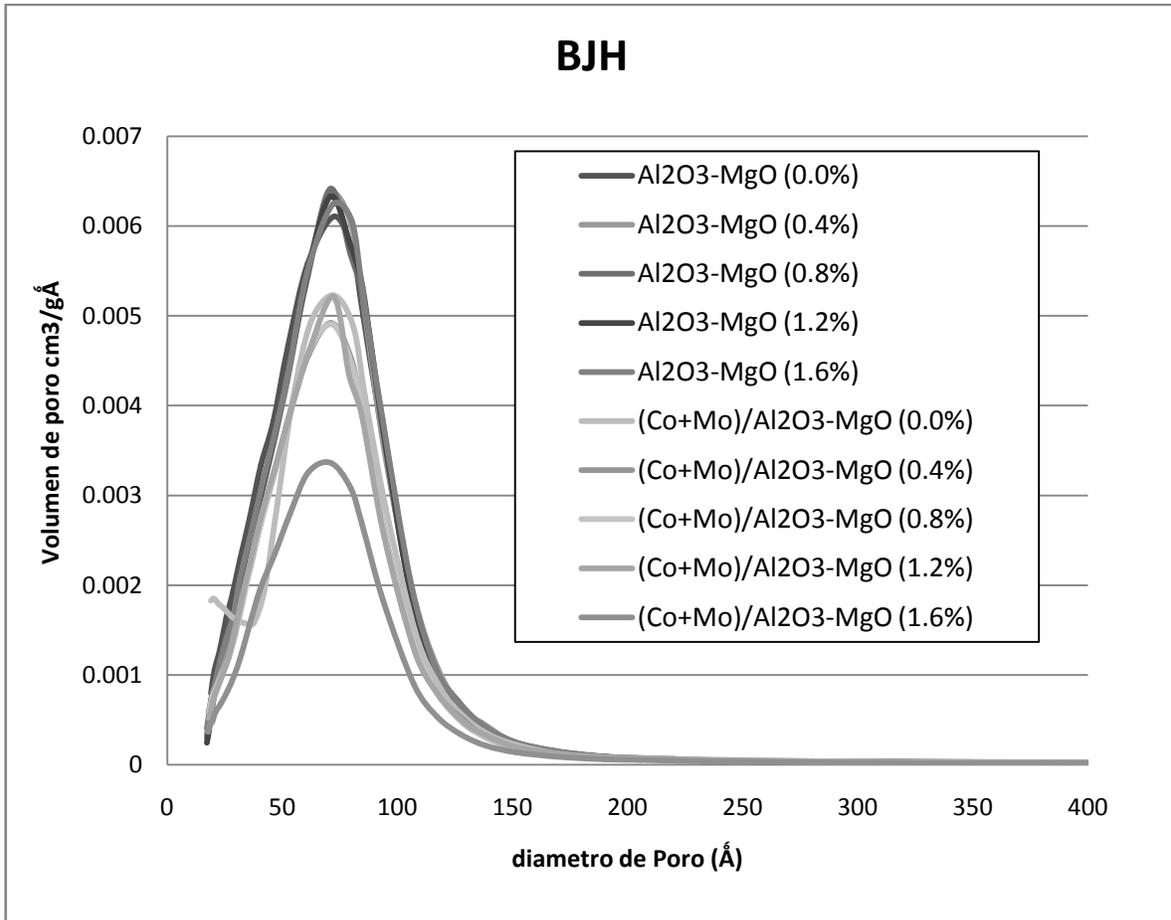


Figura 16. Distribución de tamaño de poro



5.4.2 Espectroscopia de Reflectancia Difusa Ultravioleta-Visible (DRS UV-VIS)

Para el estudio de espectroscopía de reflectancia difusa se trabajó la zona del espectro de 200 a 800 nm. En este trabajo se presenta el espectro dividido en dos zonas de absorción. En la figura 17, se presenta la zona 200 a 450 nm y en la figura 19 de 400 a 800 nm. De acuerdo a la literatura, la primera zona, de 200 a 450 nm se localiza la absorción de especies de Mo y en la segunda, entre 400 a 800 nm es característica de compuestos de Co. Por lo tanto analizaremos las dos regiones del espectro por separado. Primero las especies de Molibdeno y a continuación el Co.

5.4.2.1 Especies de Mo

En la figura 14 se muestra el espectro de reflectancia difusa en la zona de los 200 a 450 nm, con las ordenadas como la función Kubelka-Munk ($F(R)$). En esta zona podemos encontrar las bandas correspondientes a especies de Molibdeno para las diferentes fases presentes en los catalizadores $(Co+Mo)/Al_2O_3-MgO(x\%)$. Se muestra una amplia banda con un máximo alrededor de los 240 nm. La literatura señala que el Mo puede presentarse en los estados de oxidación de (IV), (V) y (VI) y de los posibles compuestos presentes de Mo, 98% se presenta con estado de oxidación (VI) [48]. La especie importante, el Mo (VI), presenta dos coordinaciones tetraédrica Mo (VI) (T) y octaédrica Mo (VI) (O) [48], de las cuales se ha sugerido que el Mo (VI) (O) es la especie oxidada de interés; ya que lleva a la formación de especies sulfuradas más activas [48], en la tabla X se presentan las bandas características de las especies de Mo en DRS [55,56].





Tabla X. Bandas características de las especies de Mo en DRS.

coordinación del Mo	región de espectro (nm)	compuesto modelo
Mo (VI) (T)	225-240	$(\text{MoO}_4)^{2-}$
	250-260	
	250-280	
Mo (VI) (O)	225-240	$(\text{Mo}_7\text{O}_{24})^{6-}$ MoO_3
	290-330	
	300-400	

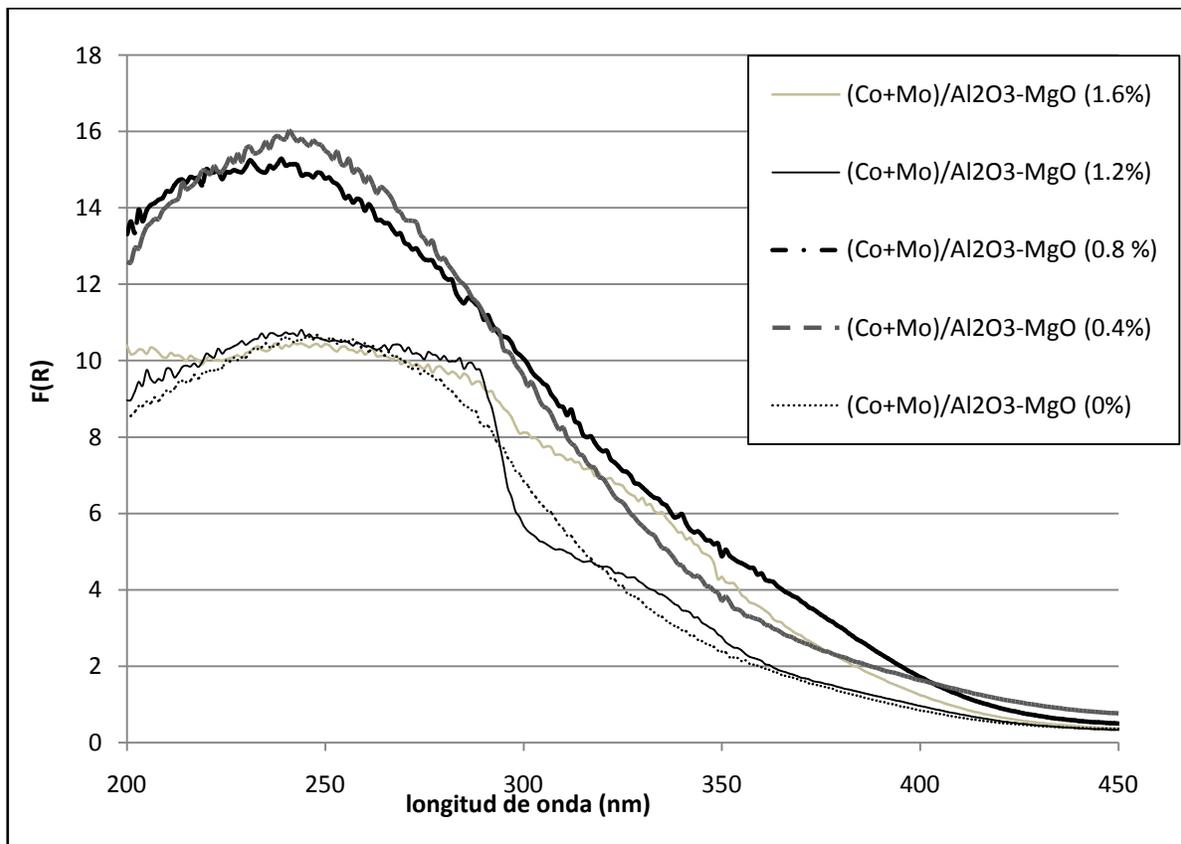


Figura 17. Espectro de Reflectancia difusa UV-VIS para cada fase $(\text{Co+Mo})/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}(x\%)$.





La tabla X muestra que la zona de 225 a 240 nm no es útil para fines de comparación entre el Mo (VI) (O) y el Mo (VI) (T); pues en ella tenemos la contribución de los dos tipos de coordinación del molibdeno.

De acuerdo a Cuevas [57] se puede analizar el espectro de espectroscopía difusa relacionando las intensidades de Mo (VI) (T) y el Mo (VI) (O). Para estimar la relación entre esas dos especies, se toman los valores de la función Kubelka-Munk entre 255 y 300 nm respectivamente. Finalmente se calcula la relación de intensidades Mo (VI) (T) / Mo (VI) (O) y se presenta en la figura 15.

En la figura 18 se observa un comportamiento irregular de la relación de intensidades Mo (VI) (T) / Mo (VI) (O); sin observarse tendencia alguna respecto a la cantidad de Magnesia agregada. Por otra parte, los valores, en realidad, son cercanos entre si y en general, con esta manera de procesar los datos es difícil hablar de una tendencia.



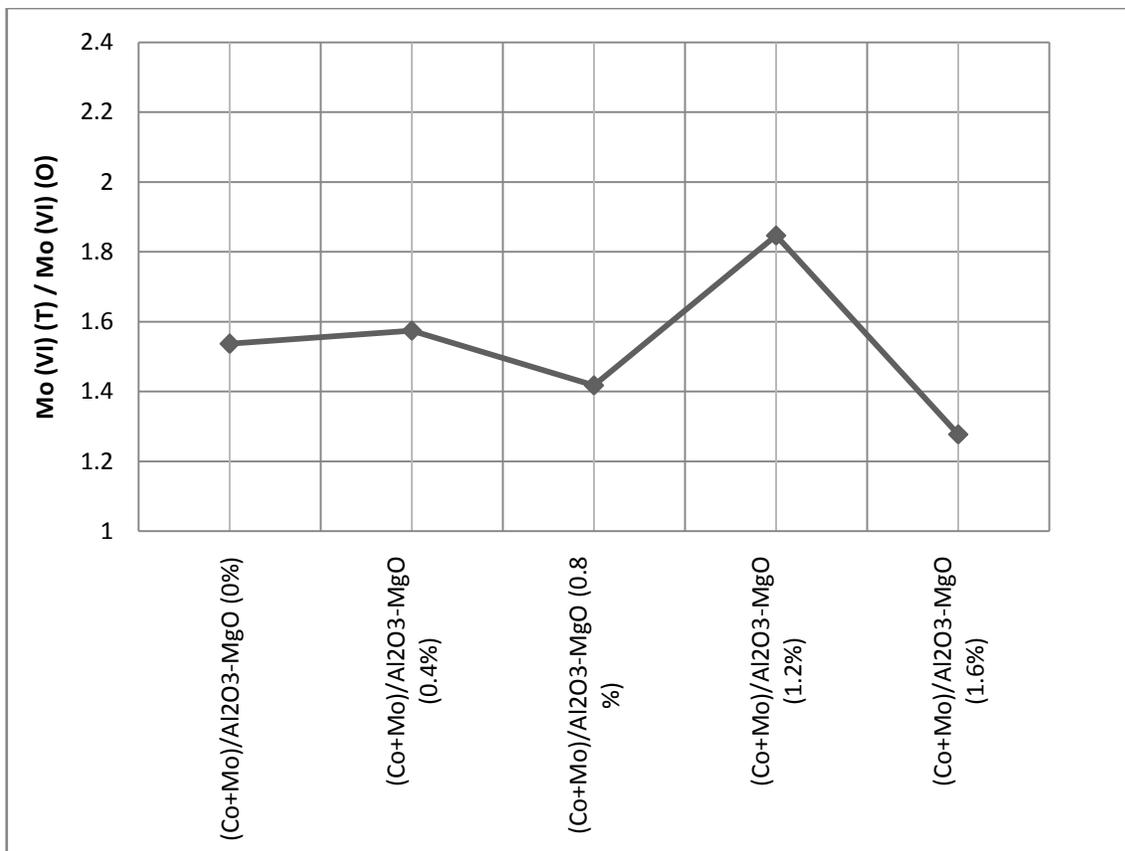


Figura 18. Relación de intensidades Mo (VI) (T) / Mo (VI) (O) para las diferentes fases (Co+Mo)/Al₂O₃-MgO(x%).

Con los datos obtenidos del espectro de reflectancia difusa UV.VIS se puede calcular la energía de borde de acuerdo a Weber [58] los catalizadores que tienen mayor energía de borde E_g se les puede asignar una mayor dispersión del Mo. En la tabla XI se muestra la energía de borde para cada catalizador, obtenida con el procedimiento descrito en el apéndice B.

Tabla XI. Energía de borde para cada catalizador.

Catalizador	E_g (eV)
(Co+Mo)/Al ₂ O ₃ -MgO (0%)	3.8
(Co+Mo)/Al ₂ O ₃ -MgO (0.4%)	3.8
(Co+Mo)/Al ₂ O ₃ -MgO (0.8 %)	3.6
(Co+Mo)/Al ₂ O ₃ -MgO (1.2%)	3.1
(Co+Mo)/Al ₂ O ₃ -MgO (1.6%)	3.4





Ahora es posible observar una tendencia donde la E_g disminuye con el contenido de magnesio. Los catalizadores $(\text{Co}+\text{Mo})/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ (0%), $(\text{Co}+\text{Mo})/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ (0.4%) cuentan con una dispersión de Mo ligeramente mayor que los catalizadores $(\text{Co}+\text{Mo})/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ (0.8%) y $(\text{Co}+\text{Mo})/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ (1.6%), el catalizador $(\text{Co}+\text{Mo})/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ (1.2%) tienen la menor dispersión de Mo. Resultado que concuerda con lo reportado por Klimova y cols. [46] donde los catalizadores modificados con MgO presentan cristales de MoS_2 de mayor tamaño, alrededor de 80 Å, respecto al catalizador sin MgO. Se debe recordar que en este trabajo se están usando contenidos menores a los anteriormente reportados; pero aún en estos pequeños contenidos se observa una caída en la dispersión.

5.4.2.1 Especies de Co

En la figura 19 se muestra el espectro de reflectancia difusa para la zona de los 400 a 750 nm correspondiente a las diferentes coordinaciones de Co en los catalizadores en fase oxidada $(\text{Co}+\text{Mo})/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}(x\%)$. Las bandas características de las especies de Co en DRS se muestran en la tabla XII. La región en el espectro de 1000-1840 nm no se consideró debido a que en ella se presentan las contribuciones de las especies tetraédricas y octaédricas sin poder discernir entre ellas.

En la región de 400 a 750 nm se distingue una amplia banda de absorción, donde se encuentran las bandas correspondientes de las especies de cobalto en estado de oxidación (II) en coordinación tetraédrica [Co (II) (T)]; así como, octaédrica [Co (II) (O)], además del cobalto en estado de oxidación (III), coordinación octaédrica [Co (III) (O)] éste cobalto y parte del [Co (II) (O)] se identifican con la especie Co_3O_4 .

Las especies de [Co (II) (O)], que no forman la especie Co_3O_4 , son las especies susceptibles actuar como promotor.





Tabla XII. Bandas características de las especies de Co en DRS.

coordinación del Co	región de espectro (nm)	compuesto modelo
Co (II) (T)	500-700	Co en ambiente de
Co (II) (T)	1000-1840	CoAl ₂ O ₄
Co (II) (O)	300-700	Co ₃ O ₄
Co (III) (O)	400	Co ₃ O ₄
	650-900	
	1000-1840	

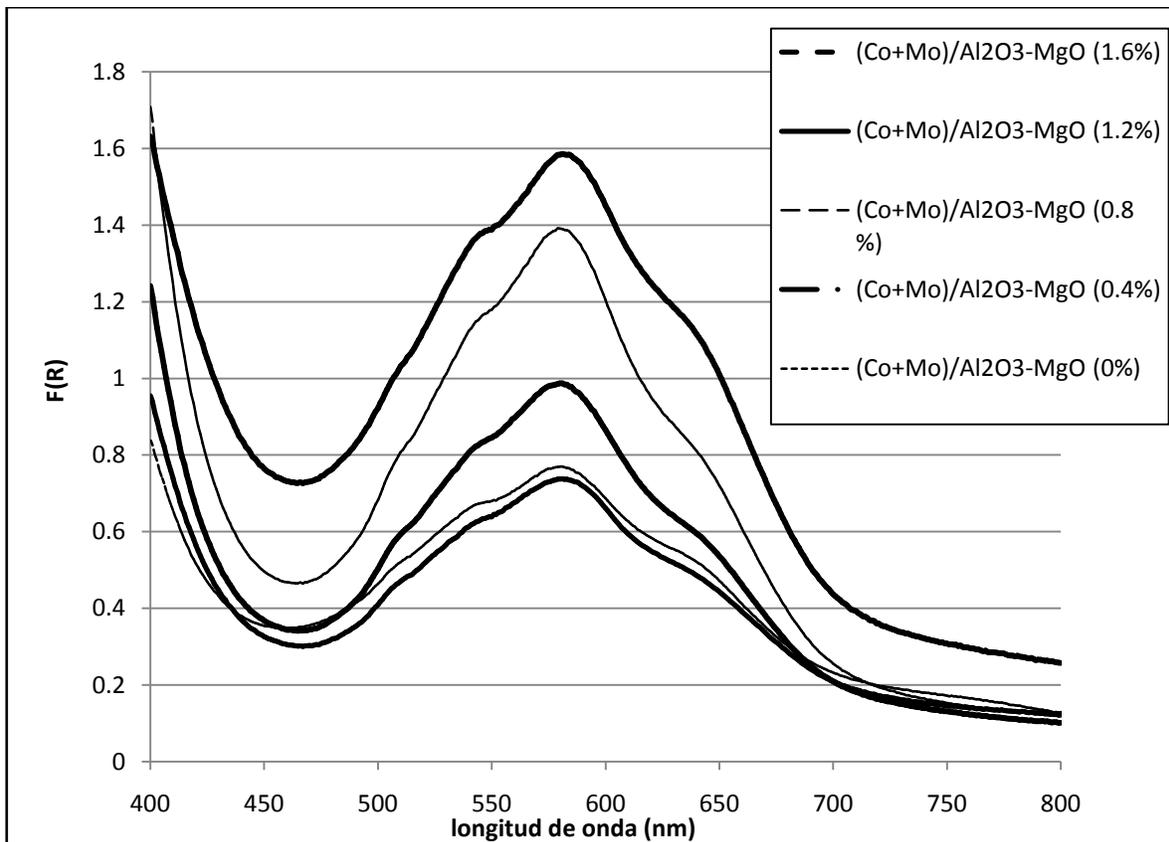


Figura 19. Espectro de Reflectancia difusa UV-VIS para cada fase (Co+Mo)/Al₂O₃-MgO(x%).



En la banda comprendida entre (500-700) de acuerdo a la tabla XII se pueden localizar el [Co (II) (O)] y [Co (III) (O)] asignados a Co_3O_4 . Sin embargo, las bandas de absorción se atribuyen al triplete asignado al cobalto (II) en coordinación tetraédrica [Co (II) (T)] [59, 60, 61, 62] que indica la presencia de la especie catalíticamente inactiva de CoAl_2O_4 , el máximo de absorción se encuentra en 581nm.

La intensidad de absorbancia en la región de 425 asociada a cobalto en coordinación octaédrica se asigna a especies cobalto que pueden actuar como promotor [63].

Para poder identificar el efecto de MgO en la coordinación de Co se realiza la relación de intensidades de acuerdo a Vakros y cols [63] $\text{Co (O) } 425 / [\text{Co (O) } 425 + \text{Co (II) (T) } 581]$ para obtener una fracción de las especies octaédricas que son las especies que actúan como promotor.

En la figura 20 se presenta la fracción de especies octaédricas donde se puede observar que la incorporación de MgO no lleva a un cambio significativo en la distribución de especies de Co.



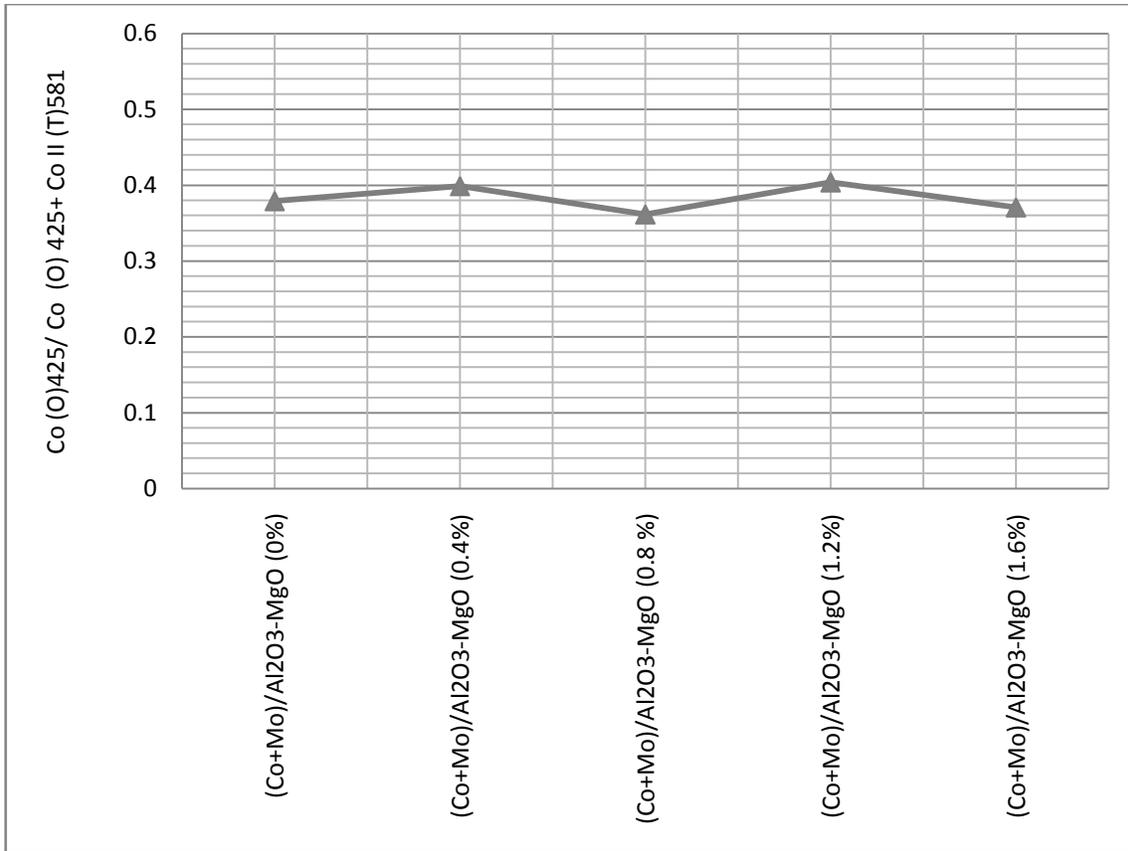


Figura 20. Fracción de especies octaédricas para cada fase (Co+Mo)/Al₂O₃-MgO(x%).



5.5 Evaluación catalítica

En esta etapa se contó con un catalizador comercial (CoO (3%) MoO₃(18%) P (6%)) el cual se agregó a la evaluación catalítica para contar con otra referencia aparte del catalizador no modificado (Co+Mo)/Al₂O₃-MgO (0%).

Como se recordara para la evaluación catalítica se analiza la HDS y la HID de manera simultánea. Para ello se utiliza una mezcla compleja de reacción con dos compuestos para medir la HDS (tiofeno y benzotiofeno) y dos compuestos para la hidrogenación (n-octeno y ciclohexeno). Por facilidad se presentan los resultados para cada compuesto por separado. Además se presentan las tablas con los coeficientes cinéticos que se ajustaron de acuerdo al esquema de reacción propuesto por Pantoja [47] que se presentó en el capítulo de antecedentes, para cada compuesto. De esta manera presentaremos primero el efecto de la presencia del magnesio en el catalizador CoMo en la HDS, seguido del efecto en la HID.

5.5.1 Efecto de la presencia de MgO en la actividad catalítica de HDS

Se inicia con el tiofeno en la figura 21, donde se observa que en general los catalizadores modificados con MgO llegan a una mayor conversión respecto al catalizador no modificado (Co+Mo)/Al₂O₃-MgO (0%); sin embargo, el catalizador (Co+Mo)/Al₂O₃-MgO (1.6%) que corresponde con un 20% de sustitución nominal de OHs, llega a una menor conversión respecto al no modificado. Por otro lado, el catalizador comercial llega a la conversión más alta. Se debe recordar que este último es un catalizador ya optimizado en su preparación.

Para el caso del benzotiofeno, ver en la figura 22. Las conversiones son mayores; pero los catalizadores con magnesio son en general más activos; la excepción es el catalizador (Co+Mo)/Al₂O₃-MgO (1.6%) similarmente al comportamiento del tiofeno.





Comparando la HDS de tiofeno contra benzotiofeno se observa claramente que el benzotiofeno llega a una mayor conversión que el tiofeno; tal como lo reporta Hatanaka [8].

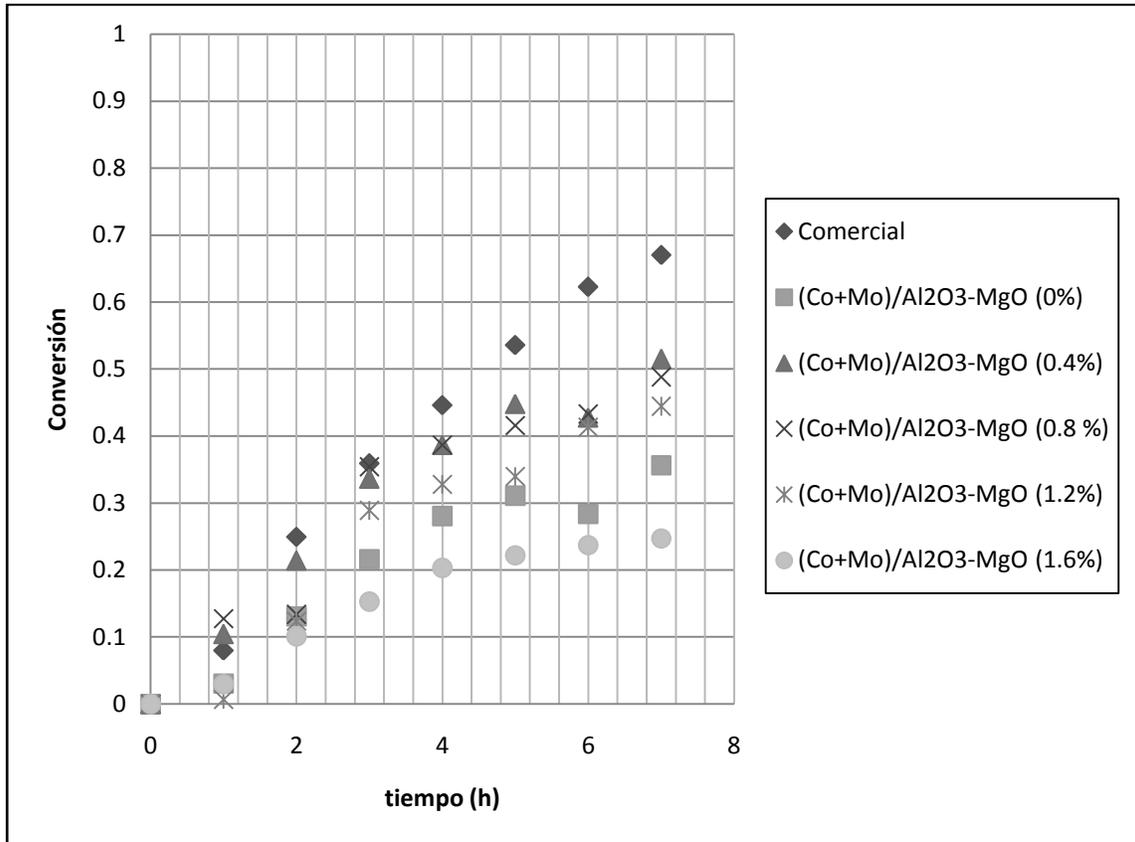


Figura 21: Conversión de tiofeno contra tiempo (h) para los diferentes catalizadores probados en la gasolina sintética.





Tabla XIII Coeficientes cinéticos y conversiones en la reacción de tiofeno para todos los catalizadores.

tiofeno	k (L/h*gcat)	Conversión final a 7 h.
Comercial	0.050	0.670
(Co+Mo)/Al ₂ O ₃ -MgO (0%)	0.020	0.356
(Co+Mo)/Al ₂ O ₃ -MgO (0.4%)	0.031	0.515
(Co+Mo)/Al ₂ O ₃ -MgO (0.8 %)	0.029	0.488
(Co+Mo)/Al ₂ O ₃ -MgO (1.2%)	0.028	0.444
(Co+Mo)/Al ₂ O ₃ -MgO (1.6%)	0.013	0.247

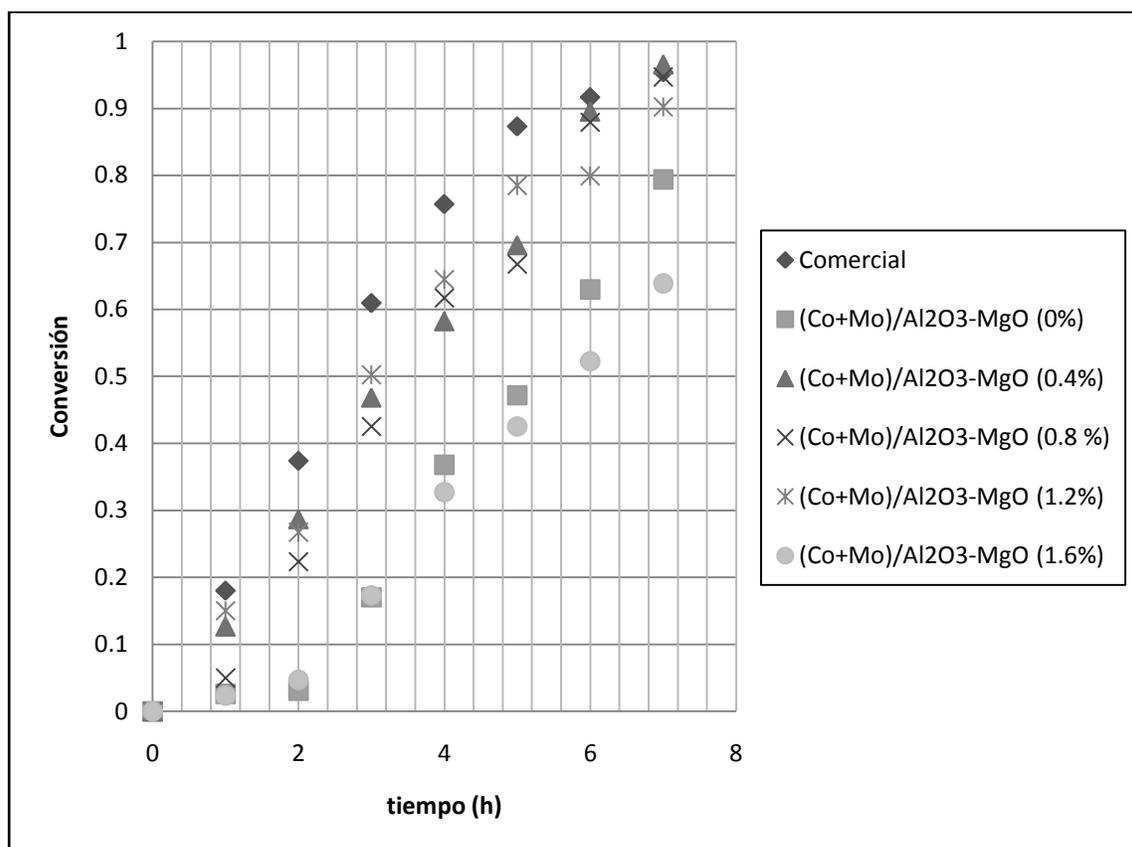


Figura 22: Conversión de benzotiofeno contra tiempo (h) para los diferentes catalizadores probados en la gasolina sintética.





Tabla XIV Coeficientes cinéticos y conversiones finales de benzotiofeno para todos los catalizadores.

benzotiofeno	k (L/h*gcat)	Conversión final a 7h.
Comercial	0.139	0.953
(Co+Mo)/Al ₂ O ₃ -MgO (0%)	0.065	0.793
(Co+Mo)/Al ₂ O ₃ -MgO (0.4%)	0.134	0.965
(Co+Mo)/Al ₂ O ₃ -MgO (0.8 %)	0.123	0.946
(Co+Mo)/Al ₂ O ₃ -MgO (1.2%)	0.100	0.902
(Co+Mo)/Al ₂ O ₃ -MgO (1.6%)	0.045	0.638

Estos resultados indican que para el catalizador (Co+Mo)/Al₂O₃-MgO (1.6%) se presenta una caída en la actividad de HDS; posiblemente causada por la obstrucción de los poros y la consecuente disminución en la fase activa en adición a la pérdida de dispersión del Mo, de acuerdo a los resultados de DRS.

5.5.2 Efecto de la presencia de MgO en la actividad catalítica de las reacciones de hidrogenación

Como se mencionó en el capítulo de antecedentes, nos interesa conocer el desempeño en cuanto a HDS, y también el desempeño en HID; por lo que a continuación se presentan las figuras 23 y 24 de la conversión de ciclohexeno y 1-octeno. Pero como se demostrara la HID no fue la única reacción del 1-octeno; por lo cual se hace necesario hablar de sus isómeros y la real HID con la formación n-octano respecto al tiempo, figura 26; también se presentaran las tablas XV y XVI que refieren los coeficientes cinéticos de acuerdo al esquema de reacción recientemente reportado por Pantoja [47].





Ciclohexeno

En la figura 23 se observa que los catalizadores con mayor consumo de ciclohexeno, es decir, con una mayor conversión a la hidrogenación de ciclohexeno son: $(\text{Co}+\text{Mo})/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}(0.8\%) \sim (\text{Co}+\text{Mo})/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}(0.4\%) \geq (\text{Co}+\text{Mo})/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}(1.2\%) > (\text{Co}+\text{Mo})/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}(0\%) \gg (\text{Co}+\text{Mo})/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}(1.6\%)$. Basándonos en la tabla XV, se observa que con la adición de magnesio los coeficientes cinéticos aumentan a excepción del catalizador $(\text{Co}+\text{Mo})/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ (1.6 %), en parte, debido a que en este catalizador existe una pérdida de fase activa debido al bloqueo de algunos poros, una pérdida en la dispersión del Mo y/o la posible formación de las espinelas de Mg-Co.

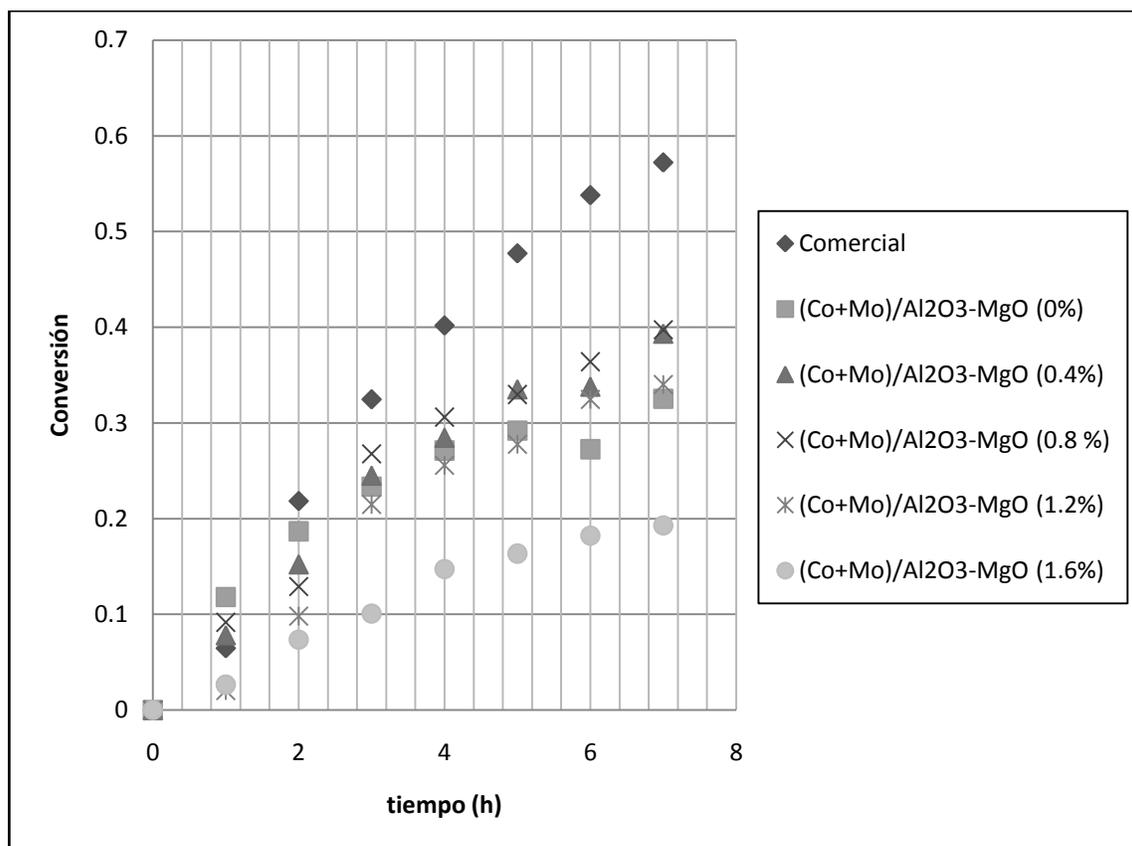


Figura 23: Conversión de ciclohexeno contra tiempo (h) para los diferentes catalizadores probados en la gasolina sintética.





Tabla XV. Coeficientes cinéticos y conversiones finales de ciclohexeno para todos los catalizadores.

ciclohexeno	k (L/h*gcat)	Conversión final a 7h.
Comercial	0.0393	0.572117
(Co+Mo)/Al ₂ O ₃ -MgO (0%)	0.0152	0.325167
(Co+Mo)/Al ₂ O ₃ -MgO (0.4%)	0.0216	0.393149
(Co+Mo)/Al ₂ O ₃ -MgO (0.8 %)	0.0224	0.397424
(Co+Mo)/Al ₂ O ₃ -MgO (1.2%)	0.0200	0.340124
(Co+Mo)/Al ₂ O ₃ -MgO (1.6%)	0.0099	0.192994

1-octeno.

Para este compuesto se presenta la figura 24; donde se muestra la conversión de 1-octeno contra el tiempo, todos los catalizadores presentan conversiones altas contra el tiempo. Porque este compuesto es muy reactivo ver tesis de Pantoja [47] aparentemente el consumo de 1-octeno es muy parecido para todos los catalizadores. La actividad aumenta en el siguiente orden (Co+Mo)/Al₂O₃-MgO (1.6%) < (Co+Mo)/Al₂O₃-MgO (0%) < (Co+Mo)/Al₂O₃-MgO (0.4%) < comercial < (Co+Mo)/Al₂O₃-MgO (1.2%) y finalmente el catalizador que llega a una mayor conversión es (Co+Mo)/Al₂O₃-MgO (0%). Es importante resaltar que la diferencia es muy pequeña. El análisis del comportamiento anterior es difícil debido a las altas conversiones. Sin embargo, los análisis de espectroscopia de masas y cromatografía de gases revelan que se generan 2, 3 y 4 octeno En un trabajo se propuso el esquema presentado en la figura 25.



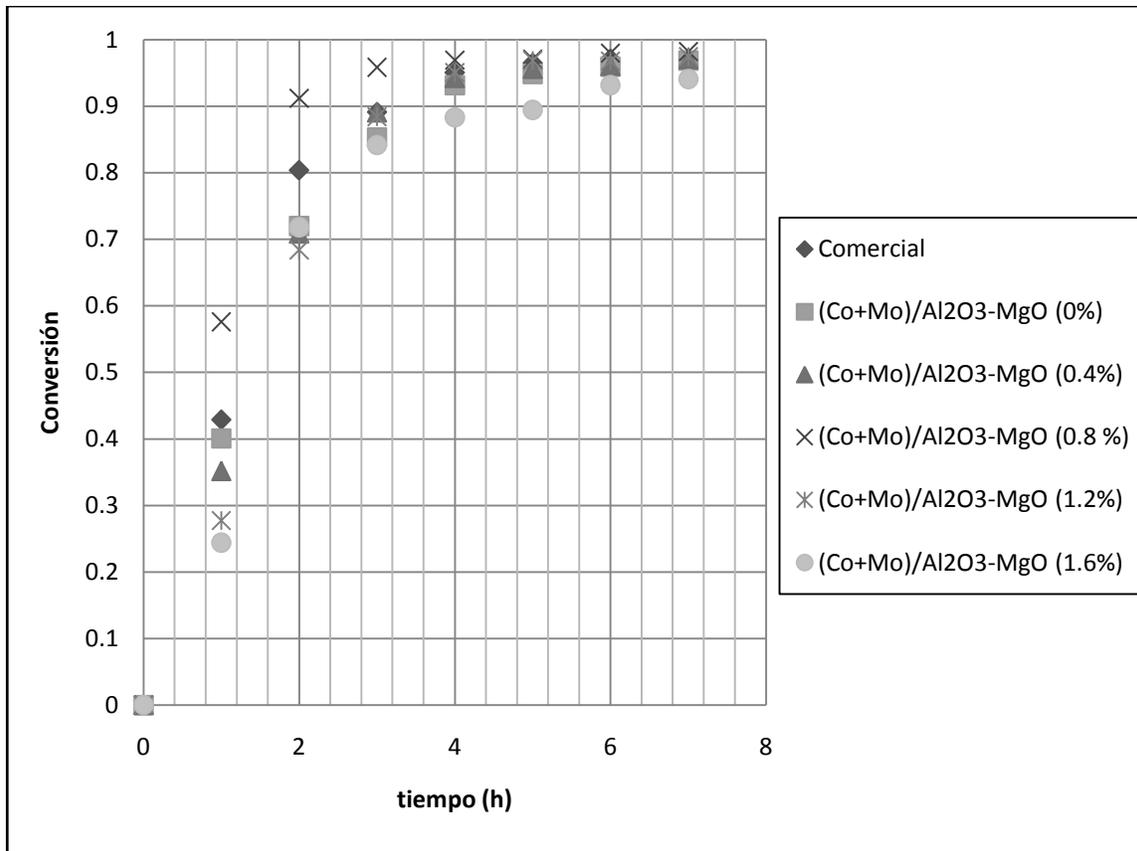


Figura 24: Conversión de 1-octeno contra tiempo (h) para los diferentes catalizadores probados en la gasolina sintética.

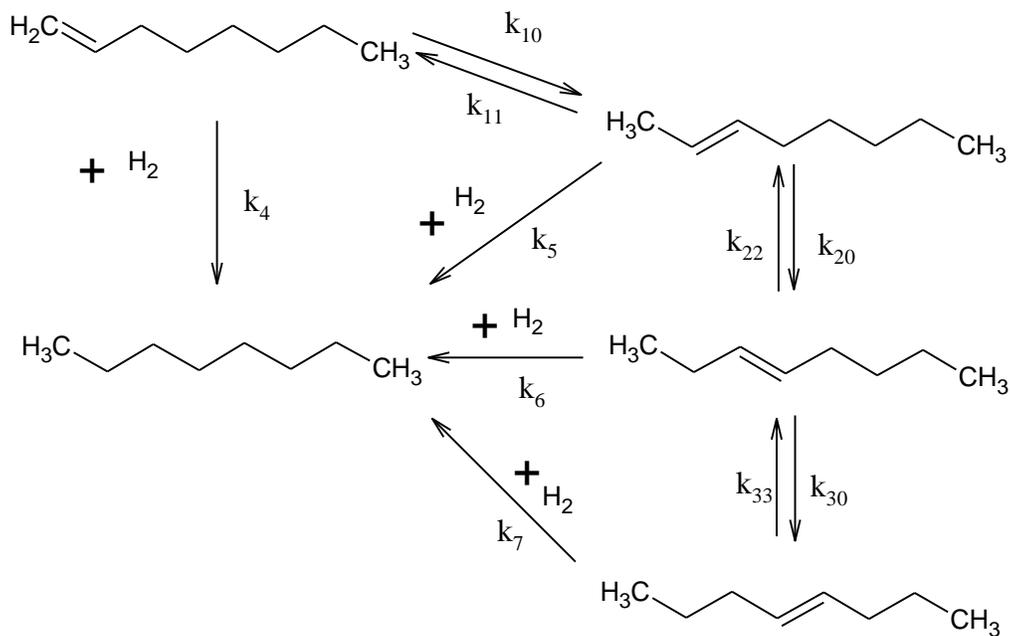


Figura 25. Esquema de reacción para el 1-octeno.





En el esquema de reacción anterior, se observa que el 1-octeno participa en diversas reacciones; pero principalmente tenemos isomerizaciones (ISO, que en el esquema presentan dos subíndices) e hidrogenaciones (HID, un solo subíndice). Se sabe que, en general, las isomerizaciones favorecen el índice de octano. Por lo tanto, el análisis del reactivo 1-octeno no estaría completo sin considerar esas reacciones. Este análisis se presenta en la tabla XVI.

Isomerizaciones

Primero, en general, las isomerizaciones de la posición del doble enlace son relativamente fáciles, lo que favorece la interconversión de los diferentes i-octenos, Considerando nuestros resultados, la isomerización del 1-octeno a 2 octeno es relativamente difícil; pero una vez que se logró las isomerizaciones posteriores, en general, son más fáciles.

Segundo, entre diversos catalizadores la k_{10} (ISO posición 1) parece no modificarse significativamente. En contraste, cuando comparamos los coeficientes cinéticos en función del contenido de MgO, se observa que los coeficientes k_{20} y k_{30} aumentan hasta un máximo entre (Co+Mo)/Al₂O₃-MgO (0.8%) y (Co+Mo)/Al₂O₃-MgO (1.2%) y después disminuyen abruptamente. Del análisis anterior se puede decir, en general, que a bajos contenidos de magnesio las isomerizaciones aumentan para decaer en contenidos mayores de MgO para el catalizador (Co+Mo)/Al₂O₃-MgO (1.6%) esta disminución en parte se debe a la disminución de fase activa por el taponamiento de algunos poros y/o a la formación de espinelas Mg-Co. Las isomerizaciones del doble enlace requieren de sitios ácidos de fuerza media y débil. Por lo tanto, la caída de la actividad ISO a altos contenidos de MgO es un resultado esperado. En cambio explicar el aumento en la actividad es más difícil. Recordando que los contenidos de MgO son pequeños, es posible que con la presencia del magnesio disminuya el número de sitios muy ácidos y con las propiedades del magnesio disminuyan su acidez a acidez de fuerza media o incluso débil.





Hidrogenaciones

Respecto a la hidrogenación en sí, representada por las constantes k_4 (hidrogenación de 1-octeno), k_5 (hidrogenación de 2-octeno), k_6 (3-octeno) y k_7 (4-octeno), se observa en general es más difícil hidrogenar los dobles enlaces internos que los terminales posiblemente debido a efectos estéricos. El comportamiento del coeficiente cinético del 4 octeno presenta un ajuste con un error bastante grande, causado por las bajas concentraciones de este reactivo en el sistema, por lo que no se considera el k_7 en el siguiente análisis.

Analizando los coeficientes representativos de las reacciones de hidrogenación k_4 (HID 1-octeno), estando el doble enlace en posición terminal; sería de entrada coeficiente cinético más alto. En general, si se presenta este comportamiento.

El comportamiento de los coeficientes k_5 , k_6 es errático. Nótese que este caso aparece la posibilidad de isómeros cis-trans; junto a la posición de la doble ligadura. El análisis cromatográfico utilizado no distingue entre los isómeros cis-trans. Por lo que no se tienen las herramientas necesarias para llegar a alguna conclusión.

Cuando se compara el comportamiento de los coeficientes cinéticos con el contenido de magnesio se ve que: k_4 (hidrogenación del 1-octeno) aumenta con el contenido de MgO hasta llegar a un máximo en el catalizador (Co+Mo)/ Al₂O₃-MgO (0.8%), k_5 (hidrogenación 2-octeno) aumenta con el contenido de MgO y, finalmente, k_6 (3-octeno) presenta un comportamiento irregular con el contenido de MgO. En cuanto a la hidrogenación, se puede ver que el comportamiento no es claro.





Tabla XVI. Coeficientes cinéticos

L/gcat*h	CoMo- Al ₂ O ₃	(Co+Mo)/ Al ₂ O ₃ - MgO (0.4%)	(Co+Mo)/ Al ₂ O ₃ - MgO (0.8%)	(Co+Mo)/ Al ₂ O ₃ - MgO (1.2%)	(Co+Mo)/ Al ₂ O ₃ - MgO (1.6%)	COMERC IAL
k ₁₀	0.1736	0.1593	0.1755	0.1755	0.2127	0.2435
k ₂₀	0.2652	0.3042	0.4699	0.4493	0.2517	0.4505
k ₃₀	0.3238	0.4438	0.6430	0.7756	0.1204	0.6701
k ₄	0.0398	0.0417	0.0704	0.0489	0.0189	0.0332
k ₅	0.0022	0.0033	0.0048	0.0085	0.0270	0.0773
k ₆	0.0316	0.0329	0.0235	0.0414	0.0008	0.0441
k ₇	0.0921	0.0929	0.0521	0.0955	0.1163	0.0659
k ₁₁	0.0141	0.0101	0.0134	0.0066	0.0014	0.0064
k ₂₂	0.2165	0.2259	0.3680	0.3682	0.2108	0.3476
k ₃₃	0.8108	0.9970	1.3437	2.1196	0.3593	2.0277

Otra medida de la hidrogenación es la generación de n-octano, no importa de qué isómero provenga; es a fin de cuentas una hidrogenación, por lo que a continuación se presenta la figura 26 donde se observa el comportamiento de este producto de hidrogenación. Los catalizadores con mayor cantidad formada de n-octano, es decir, que hidrogena más es el catalizador (Co+Mo)/Al₂O₃-MgO(1.2%) > (Co+Mo)/Al₂O₃-MgO(1.6%) > (Co+Mo)/Al₂O₃-MgO(0.4%) > (Co+Mo)/Al₂O₃-MgO(0%) y finalmente el (Co+Mo)/Al₂O₃-MgO(0.8). Los catalizadores con menor generación de octano son los que presentan una mayor isomerización por lo que se puede interpretar que las isomerizaciones del doble enlace protegen de la hidrogenación.



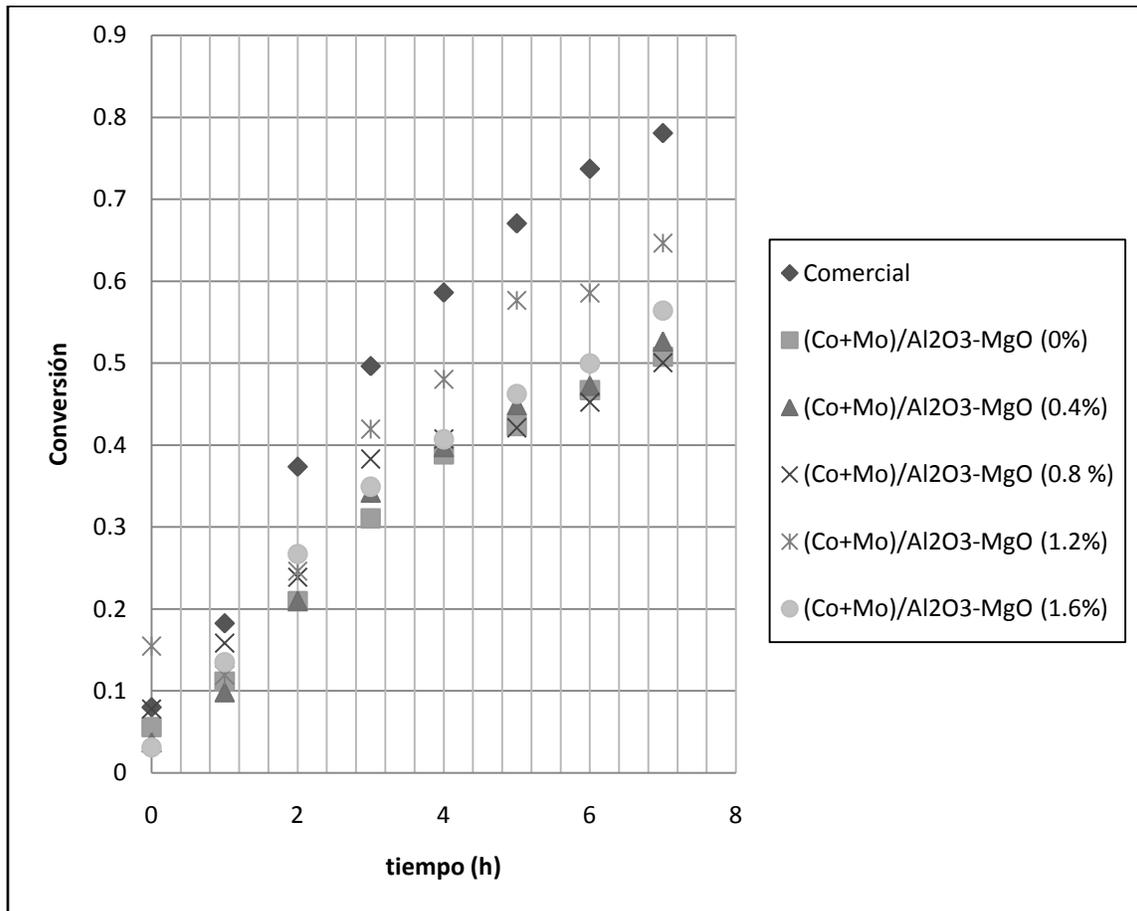


Figura 26: Generación de n-octano contra tiempo (h) para los diferentes catalizadores probados en la gasolina sintética.

Los resultados anteriores explican porque no se debe trabajar con mezclas simples (por ejemplo: n-heptano + tiofeno donde solo observaríamos la actividad de HDS); En las gasolinas el número de compuestos existentes lleva a una gran cantidad de reacciones involucradas que pueden perjudicar (algunas hidrogenaciones) o beneficiar (isomerizaciones) la calidad de la corriente hidrotratada. Además, de los problemas que existen debido a la competencia de adsorción para las sustancias involucradas, pero también señal un problema que se debe resolver y es ¿Cómo cuantificamos correctamente a la hidrodesulfuración selectiva?





5.5.3 Análisis de las reacciones simultaneas de HDS e HID: Efecto en el número de octano.

En el capítulo de antecedentes se resaltó la importancia de la selectividad HDS/HID para los catalizadores que se utilizan en la hidrodesulfuración selectiva de gasolina FCC. En principio, para los catalizadores en estudio se esperaría una mayor selectividad HDS/HID para los catalizadores modificados con magnesia.

De los resultados anteriores buscamos catalizadores que tengan una alta conversión de tiofeno y benzotiofeno, que presente una gran actividad en HDS, al mismo tiempo se requiere una baja conversión de ciclohexeno y una mínima generación de octano, es decir una baja actividad en HID. En otras palabras que los coeficientes cinéticos de HDS sean altos y los coeficientes cinéticos de HID sean bajos. También, apareció que se puede “proteger” la hidrogenación mediante una isomerización del doble enlace ya que le da un carácter de “ramificada” debido a la isomería cis-trans. En trabajos anteriores se encontró que las olefinas parecen saturarse más rápido que las ramificadas; sin embargo, para favorecer significativamente las reacciones de isomerización estructural la saturación de olefinas es muy alta [28]. El catalizador comercial muestra la mayor conversión y coeficientes cinéticos para el tiofeno, benzotiofeno, ciclohexeno y octano por lo cual, solo cumple con una gran actividad en HDS.

Por lo tanto, primero es necesario definir como estimar la selectividad HDS/HID. A falta de información, se analizaran algunas definiciones que nosotros proponemos.

Con las conversiones de tiofeno, benzotiofeno, ciclohexeno, y 1-octeno definimos la selectividad HDS/HID como:

Selectividad 1

$$S1 = \frac{X_t + X_{bt}}{X_c + X_{1o}}$$





Donde:

Xt=tiofeno

Xbt=benzotiofeno

X1o=1-octeno

Xc=ciclohexeno

Como se observa, esta definición señala los problemas de selectividad, ya que se habla de selectividad entre reacciones; sin relación alguna. La intención de esta definición es la relación entre (conversiones de todos los compuestos de azufre)/(conversiones de las olefinas presentes). La selectividad 1 tiene la desventaja de no tomar en cuenta a los isómeros del 1-octeno puesto que no todo el 1-octeno que reacciona, se hidrogena, como ya se mostró una parte se isomeriza, dando los siguientes productos 2-octeno, 3-octeno, 4-octeno.

Para solucionar el problema de que parte del 1-octeno se isomeriza utilizamos la conversión del producto de la hidrogenación que es el n-octano definiendo una nueva selectividad 2.

Selectividad 2

$$S2 = \frac{Xt + Xbt}{Xc + Xo}$$

Donde:

Xt=tiofeno

Xbt=benzotiofeno

Xc=ciclohexeno

Xo=octano

En la figura 27 se muestra la selectividad 2 para cada catalizador a un tiempo de 7 horas de reacción. Como se observa, el catalizador con mayor selectividad HDS/HID es el catalizador (Co+Mo)/Al₂O₃-MgO(0.4%) que corresponde a un 5%





de sustitución nominal de hidroxilos superficiales y el segundo catalizador con mejor selectividad es el de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ (0.8%) que corresponde a un 10% de sustitución nominal de grupos OH.

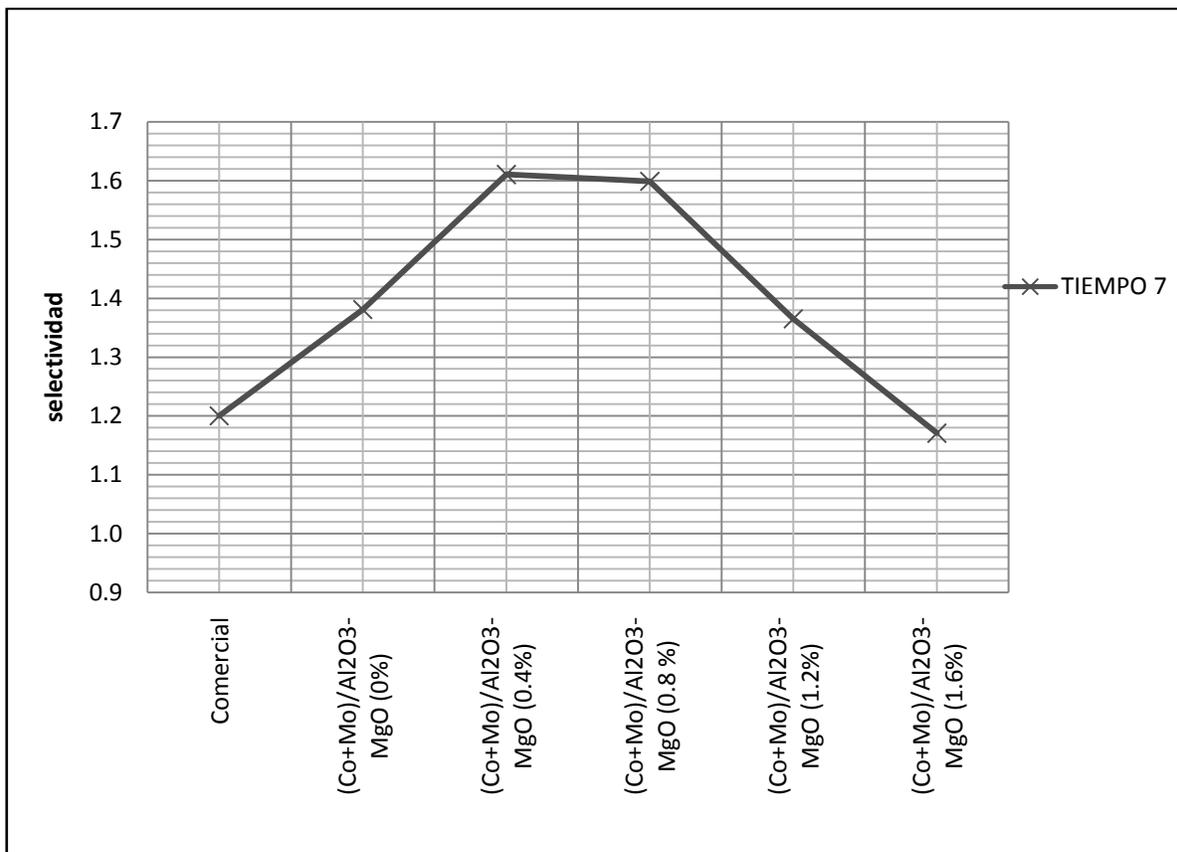


Figura 27. Selectividad 2 (HDS/HID) contra contenido % p/p de MgO para un tiempo de 7 horas.

El siguiente problema es cuantificar cuanto se ha mejorado por cada preparación, de acuerdo a la selectividad tipo 2 definida líneas arriba. Para ello se presenta la tabla XVII donde podemos observar el porcentaje que aumenta (+) o disminuye (-) la selectividad S2 respecto a la alúmina no modificada con MgO (se asigna a esta un cambio de 0%) y notamos que existe un incremento en la selectividad 2 de 16% y 15% en los catalizadores (Co+Mo)/Al₂O₃-MgO(0.4%) y (Co+Mo)/Al₂O₃-MgO(0.8%) que corresponden con el 5 y 10 % de recubrimiento de OHs respectivamente.





Tabla XVII. Porcentaje que aumentó (+) o disminuyó (-) la selectividad S2 respecto a la alúmina no modificada con MgO.

Catalizador	% de cambio
Comercial	-13%
(Co+Mo)/Al ₂ O ₃ -MgO (0%)	0%
(Co+Mo)/Al ₂ O ₃ -MgO (0.4%)	16%
(Co+Mo)/Al ₂ O ₃ -MgO (0.8 %)	15%
(Co+Mo)/Al ₂ O ₃ -MgO (1.2%)	-1%
(Co+Mo)/Al ₂ O ₃ -MgO (1.6%)	-15%

El mismo análisis se puede realizar respecto al catalizador comercial. Este ejercicio se presenta en la tabla XVIII podemos observar el porcentaje que aumenta (+) o disminuye (-) la selectividad S2 respecto al catalizador comercial y notamos que existe un incremento en la selectividad 2 de 34% y 33% en los catalizadores (Co+Mo)/Al₂O₃-MgO(0.4%) y (Co+Mo)/Al₂O₃-MgO(0.8%) que corresponden 5 y 10 % de recubrimiento de OHs.

Tabla XVIII. Porcentaje que aumentó (+) o disminuyó (-) la selectividad S2 respecto al catalizador comercial.

Catalizador	% de cambio
Comercial	0%
(Co+Mo)/Al ₂ O ₃ -MgO (0%)	15%
(Co+Mo)/Al ₂ O ₃ -MgO (0.4%)	34%
(Co+Mo)/Al ₂ O ₃ -MgO(0.8 %)	33%
(Co+Mo)/Al ₂ O ₃ -MgO (1.2%)	13%
(Co+Mo)/Al ₂ O ₃ -MgO (1.6%)	-2%

De acuerdo a los resultados anteriores el catalizador con mejor desempeño en selectividad HDS/HID es el (Co+Mo)/Al₂O₃-MgO (0.4%) a un tiempo de reacción de 7 h.





Con ambas tablas se observa que los catalizadores sintetizados (Co+Mo)/Al₂O₃-MgO (0.4%) y (Co+Mo)/Al₂O₃-MgO (0.8%) superan la selectividad obtenida por los catalizadores de referencia (Co+Mo)/Al₂O₃-MgO(0.0%) y comercial. Nótese que en cambio no se ha superado la actividad de HDS del catalizador comercial.

Otra opción es evaluar la selectividad HDS/HID es realizando la gráfica de la suma de conversiones de los productos de la HID contra la suma de conversiones para productos de HDS definida como se observa en la figura 28. Nótese que esta curva representa los diversos comportamientos a diferentes tiempos. Con esta selectividad el comportamiento deseado sería que todo catalizador con una selectividad adecuada estaría debajo del catalizador comercial o presentaría una pendiente pequeña. En la curva se aprecia que después de 5 horas los catalizadores modificados con magnesia tienen una menor HID a una HDS dada.

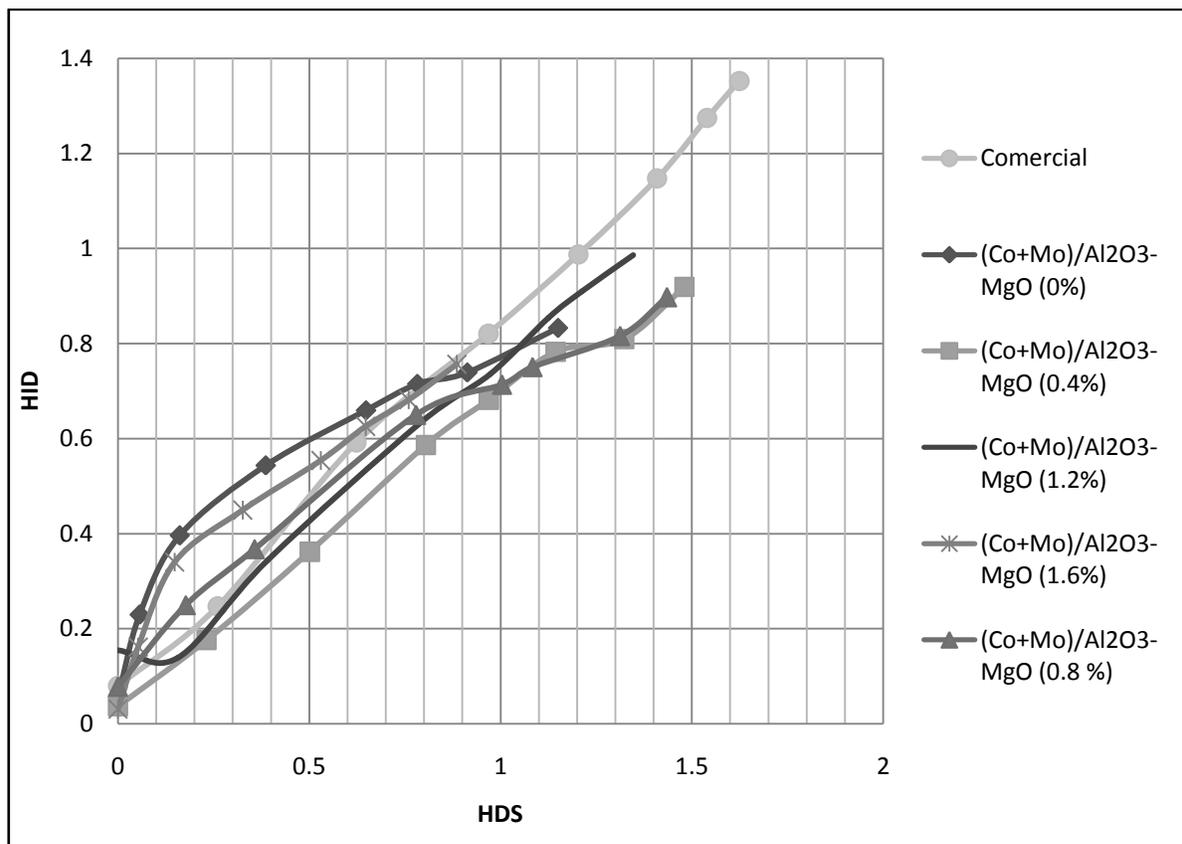


Figura 28. Evaluación de HID contra HDS para todos los catalizadores.





Sin embargo los análisis anteriores todavía no incluyen la variable de la presencia de los isómeros que no solo “protegen” la hidrogenación, además, ayudan a compensar la pérdida en el número de octano debida a la HID de olefinas ya que ellos cuentan con un número de octano alto. Entonces una evaluación más real de los catalizadores sería obtener el RON de la gasolina hidrotratada y compararlo con la actividad de HDS. Para fines prácticos, se utilizó el método de RON obtenido por una combinación lineal de los componentes mostrados en la tabla XIX definido por Gary y Handweek [64].

$$RON_m = X_1 * RON_1 + X_2 * RON_2 + X_3 * RON_3 + X_n * RON_n \dots \dots \text{Ecuación 1}$$

Donde

X₁= fracción volumétrica del componente 1.

X₂= fracción volumétrica del componente 2.

X₃= fracción volumétrica del componente 3

X_n= fracción volumétrica del componente n

RON₁=número de octano del componente 1.

RON₂=número de octano del componente 2.

RON₃=número de octano del componente 3.

RON_n=número de octano del componente n.

Solo se consideraron los compuestos, diluidos en n-heptano, mostrados en la Tabla XIX. Ya que involucran las reacciones no deseadas (hidrogenación) y las deseadas (isomerización).

La fracción volumétrica se obtuvo de acuerdo al Apéndice D con los factores de respuesta del detector.





Tabla XIX. RON de los compuestos de seguimiento

compuesto	RON
1-octeno	29
2-octeno (estimado)	51
3-octeno	73
4-octeno (estimado)	95
ciclohexeno	83.9
ciclohexano	83
n-octano	-10
n-heptano	0

El Ron del 2 octeno y 4 octeno se obtuvieron por medio de una regresión lineal con los datos del 1 y 3 octeno asumiendo que el número de octano aumenta cuando la posición del doble enlace es más interna.

Con los datos anteriores se analizaron las HDS y HID tal como lo hicieron Miller y col. [7] evaluando la función de HDS por medio de la concentración ppm de S remanente en la gasolina y la función HID por medio del RON. Los resultados se muestran en la figura 29.

En la figura 29 se muestra el comportamiento del RON contra la concentración de azufre remanente en ppm. En general, se observa que todas las curvas llegan a un maximo para despues caer. Todos los catalizadores sintetizados en este trabajo finalizan con un mayor numero de octano respecto al catalizador comercial. Pero lo anterior no es objetivo completo porque en cuanto a la reducción del azufre, el mejor catalizador es el comercial, que obviamente fue optimizado para lograr este objetivo; pero con un efecto catastrofico y negativo en el número de octano.



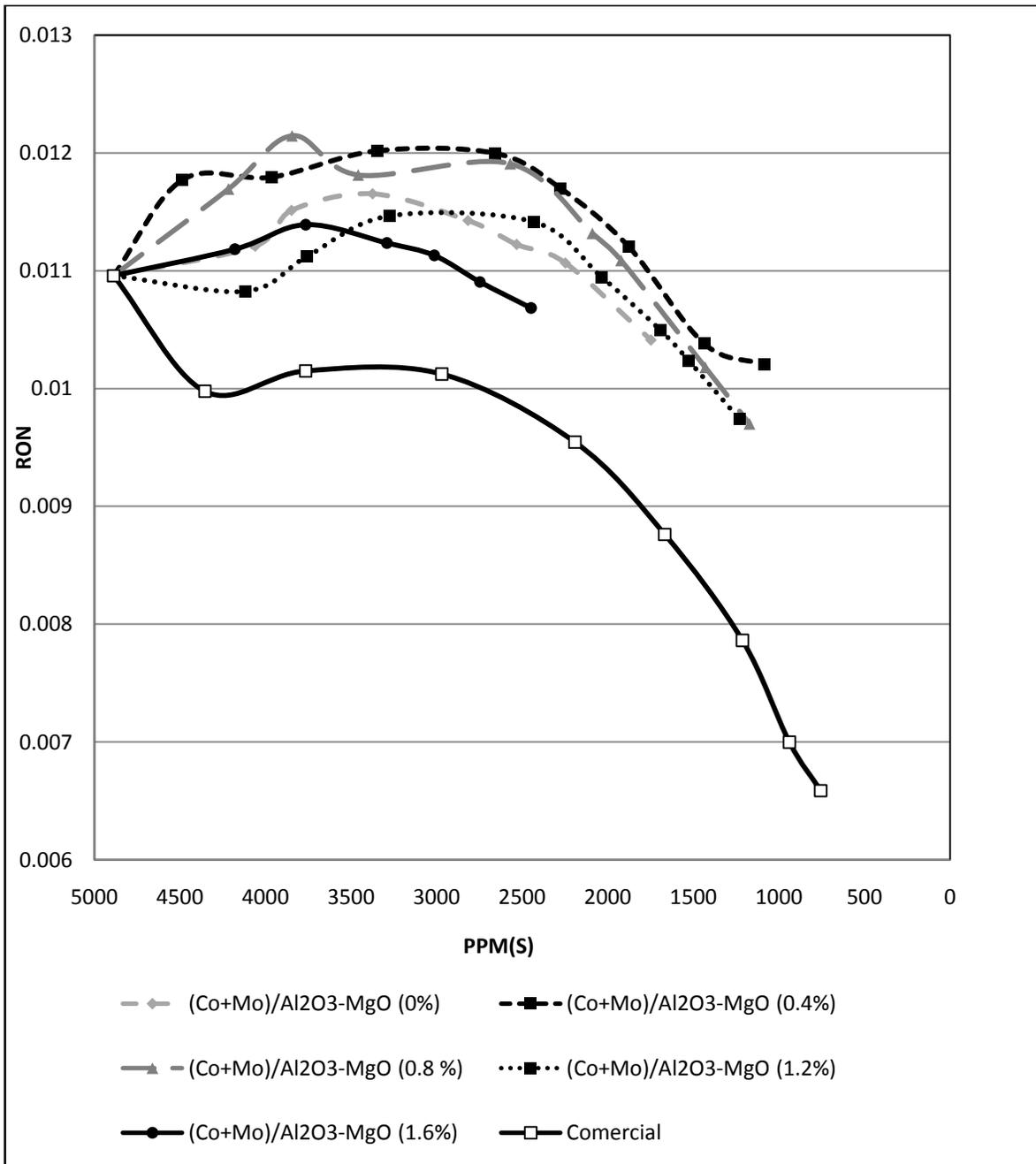


Figura 29. RON contra contenido de azufre en ppm.





Como un ejemplo del comportamiento anterior fijemonos en una reduccion en el contenido de azufre del 64 %, esto es alcanzar 1800 ppm de azufre. Para el catalizador comercial se presenta una reducci3n del 18% en el RON. No existe

p3rdida en el indice de octano para el catalizador (Co+Mo)/Al₂O₃-MgO(0.0%). Pero dos de las preparaciones (Co+Mo)/Al₂O₃-MgO (0.8%) (Co+Mo)/Al₂O₃-MgO (0.4%) dan un aumento en el n3mero de octano.

Se debe considerar que la gasolina es una mezcla bastante m3s compleja que la aqu3 reportada y es posible que se presenten otros efectos aqu3 no considerados. Se sabe que en el laboratorio del UNICAT se esta llevando a cabo la evaluaci3n de los catalizadores con naftas reales.





6. ANÁLISIS DE RESULTADOS

Los resultados obtenidos de la técnica de isotermas de adsorción, muestran que las estructuras porosas de la alúmina; así como el área específica no se ven modificadas por la incorporación de MgO en las cantidades usadas en este trabajo. Esto tal vez se deba a que las cantidades agregadas son pequeñas y se espera que la dispersión del MgO sea buena. Además se observa por FT-IR el consumo inicial de grupos OH. Sin embargo, después de la impregnación acuosa de las sales precursoras de Mo y Co, si existe una pérdida de área significativa, que aumenta con la cantidad de MgO agregada hasta llegar al catalizador con mayor contenido de MgO (Co+Mo)/Al₂O₃-MgO (1.6%) el cual presenta una considerable disminución del 40% del área debido a la obstrucción de algunos poros por la posible combinación de tres factores: 1) mala distribución del Mo cerca de la boca de los poros, 2) la redistribución de MgO cerca de los poros debida a la formación de Mg(OH)₂ durante la impregnación acuosa de las sales de Mo y Co, 3) posible formación de soluciones de Mg con Co.

La distribución de las especies en estado oxidado y sulfurado está relacionada con la distribución que presentan los distintos grupos hidroxilo sobre la superficie de la alúmina [1]. Considerando los resultados de FT-IR, que muestran que algunos de los grupos OH superficiales de la alúmina desaparecen con la incorporación de MgO, disminuyendo la acidez tipo Brönsted, se espera, que la cantidad de especies oxidadas fijadas por medio de los grupos hidroxilo, mediante reacciones del tipo:



se vea disminuida, y por lo tanto se podría promover la formación de las estructuras que presentan una débil interacción con el soporte y se esperaría una ligera pérdida en la dispersión de las especies de Mo. Esto fue probado con el





DRS. En principio, esta pequeña pérdida de dispersión se puede traducir en un aumento de las estructuras CoMoS tipo (II) que son más activas en HDS y que se presentan generalmente en multicapas [65]. Entonces esto se traduciría en ligero aumento en la actividad y cuando se llega a cierta cantidad de magnesio; la pérdida de dispersión es tal que entonces ya existe una pérdida en la actividad.

Los resultados de espectroscopia difusa muestran que en general no existen cambios significativos en la distribución de Co al adicionar MgO, por lo cual, no se incrementa la cantidad de especies inactivas como CoAl_2O_4 y Co_3O_4 ¹ a favor de especies de Co susceptibles de actuar como promotor para los catalizadores modificados con MgO. Sin embargo los catalizadores modificados, de acuerdo al análisis anterior presentarían una mayor cantidad de estructuras CoMoS tipo (II) respecto al no modificado $(\text{Co}+\text{Mo})/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}(0\%)$, que principalmente contaría con estructuras CoMoS tipo (I) que son mucho menos activas en HDS. Del aumento de sitios tipo II versus pérdida en la dispersión de Mo; domina el primer efecto para las concentraciones estudiadas. Nótese que conforme aumenta el contenido de magnesio, es más probable una obstrucción de poros como lo ocurrido con el catalizador $(\text{Co}+\text{Mo})/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}(1.6\%)$.

En la evaluación catalítica de la HDS de tiofeno y benzotiofeno, se observa que en general, los catalizadores modificados con MgO llegan a una mayor conversión respecto al catalizador no modificado $(\text{Co}+\text{Mo})/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}(0\%)$ para un tiempo de reacción de 7 horas. Esto se puede explicar si consideramos que se forman más estructuras CoMoS tipo (II) como se mencionó anteriormente. Sin embargo el catalizador $(\text{Co}+\text{Mo})/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}(1.6\%)$ presenta una considerable disminución en la actividad HDS debido a la obstrucción de algunos poros, lo que disminuye la cantidad de fase activa disponible.

¹, Se debe señalar que las técnicas empleadas no permiten estimar la posibilidad de la formación de alguna espinela del tipo Mg-Co





La actividad de HID de ciclohexeno presenta un aumento para los catalizadores modificados con pequeñas cantidades de MgO lo cual se puede entender si consideramos que las estructuras CoMoS tipo (II) favorecen la ruta de hidrogenación por la probabilidad de formar multivacantes [66].

En cuanto al desempeño en HID de 1-octeno, se observa que, en general, los catalizadores modificados con MgO llegan a una mayor conversión de 1-octeno. Esto causado por la hidrogenación y además el desplazamiento del equilibrio al presentarse la isomerización del doble enlace.

Los resultados anteriores sugieren que para los contenidos usados en este trabajo, el MgO funciona como aditivo, mejorado la HDS e HID en diferentes proporciones, por lo que se incrementa la selectividad HDS/HID. Esta mejora posiblemente deba un mayor apilamiento. También se destaca que una alta concentración de MgO puede obstruir algunos poros durante la impregnación acuosa de las sales de Co y Mo y a su vez se incrementa la probabilidad de formación de molibdatos de Mg, soluciones solidas de CoO-MgO y a la disminución de área específica como se ha reportado anteriormente [4].





7. CONCLUSIONES

La modificación de soporte (Al_2O_3) con pequeñas cantidades de Mg no alteró en gran medida la estructura porosa de la alúmina; pero disminuyó el área específica en cantidades muy pequeñas. Más aún, el área específica es estable durante un periodo de 7 meses en contacto con la humedad de ambiente.

Los resultados de espectroscopía en el infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) muestran que con la modificación de la alúmina se observa la desaparición de algunos de los grupos hidroxilos cuando se agrega MgO y la posible aparición de OHs asociados al Mg. Estos resultados se verifican con la adsorción de CO_2 donde se observa un aumento en la basicidad del soporte al aumentar el contenido de MgO.

Se observaron cambios mínimos en la coordinación de especies de Mo y Co en los precursores oxidados en los catalizadores modificados con MgO respecto al catalizador soportado en alúmina con ayuda de la técnica DRS, también se concluye que la dispersión del Mo baja al aumentar la cantidad de MgO, posiblemente debido a la interacción del magnesio con Mo.

En cuanto a la actividad catalítica se observó un aumento en la HDS e HID para catalizadores modificados con pequeñas cantidades (0.4, 0.8, 1.2 % p/p) de MgO, sin embargo, se presentó una disminución en HDS e HID para el catalizador (Co+Mo)/ Al_2O_3 -MgO(1.6%). Para poder cuantificar la relación entre la HDS e HID se definió una selectividad HDS/HID. Esta selectividad HDS/HID se mejoró con la adición de MgO en las pequeñas cantidades agregadas para los catalizadores (Co+Mo)/ Al_2O_3 -MgO(0.4%) y (Co+Mo)/ Al_2O_3 -MgO(0.8%), A pesar de que aumentaron la HDS e HID, esto, debido a que la actividad en HDS e HID se modificaron en proporciones diferentes para los catalizadores (Co+Mo)/ Al_2O_3 -MgO(X%).





Para la zona de baja concentración de MgO la actividad en HDS de tiofeno y benzotiofeno aumentó posiblemente debido a la formación de estructuras CoMoS tipo II. La HID de ciclohexeno aumentó ligeramente posiblemente porque las estructuras CoMoS tipo II favorecen la HID. La disminución en HID del 1-octeno se justificó considerando que las reacciones de isomerización del doble enlace terminal hacia la parte interna de la olefina se favorecen con las pequeñas cantidades de MgO que se agregaron. Lo que “protege” la HID. El aumento en HDS se explica por la probable formación de estructuras CoMoS tipo II.

Para el catalizador (Co+Mo)/Al₂O₃-MgO(1.6%). se presenta un descenso en la actividad HDS e HID posiblemente debido a la disminución de la fase activa atribuida a la obstrucción de algunos poros y la caída en la dispersión. En adición a lo anterior aumenta la probabilidad de formar soluciones de Co-Mg lo que disminuiría el efecto promotor.





8. REFERENCIAS

- [1]H. Topsoe y cols. A review of: "Hydrotreating Catalysis Science and Technology" Petroleum Science and Technology, vol. 14 (1996) 1532.
- [2] <http://www.energia.gob.mx/webSener/portal/index.jsp?id=375>
- [3]T.G. Kaufmann y cols. Catalysis science and technology for cleaner transportation fuels, Catalysis Today, vol. 62 (2000) 77.
- [4]C. Marcilly. "Evolution of refining and petrochemicals. What is the place of zeolites", Studies in Surface Science and Catalysis, vol.135 (2001) 37.
- [5]C. Song, X. Ma, "New Design Approaches to Ultra-Clean Diesel Fuels by Deep Desulfurization and Deep Dearomatization", Applied Catalysis B: Environmental, vol. 41 (2003) 207.
- [6]I.V. Babich y J.A. Moulijn, "Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review", Fuel vol.82 (2003) 607.
- [7]J.T. Miller y cols, "Selective Hydrodesulfurization of FCC Naphtha with Supported MoS₂ Catalysts: The Role of Cobalt", Journal of Catalysis, vol.193 (2000) 123.
- [8]S. Hatanaka y cols. "Hydrodesulfurization of Catalytic Cracked Gasoline. 1. Inhibiting Effects of Olefins on HDS of Alkyl(benzo)thiophenes Contained in Catalytic Cracked Gasoline", Industrial and Engineering. Chemistry Research, vol. 36 (1997) 1519.
- [9]S. Hatanaka y cols. "Hydrodesulfurization of Catalytic Cracked Gasoline. 2. The Difference between HDS Active Site and Olefin Hydrogenation Active Site" Industrial and Engineering Chemistry Research, vol. 36 (1997) 5110.
- [10]S. Hatanaka y cols. "Hydrodesulfurization of Catalytic Cracked Gasoline 3. Selective Catalytic Cracked Gasoline Hydrodesulfurization on the Co-Mo/ γ -Al₂O₃ Catalyst Modified by Coking Pretreatment", Industrial and Engineering. Chemistry Research, vol. 37 (1998) 1748
- [11]M.G.Amador Martínez, "Desarrollo de soportes de baja acidez para catalizadores de hidrodesulfuración selectiva" FES Cuautitlán, UNAM. 2001
- [12]I. Peña, "Efecto de la modificación del soporte SBA.15 con óxidos metálicos sobre la actividad y selectividad de los catalizadores NiMo en hidrodesulfuración de dibenzotiofeno", Tesis de lic., F.Q. UNAM, 2009.
- [13]R. Gatte y cols. "Influence of catalysis on sulfur distribution in FCC gasoline" Division of Fuel Chemistry American Chemical Society", vol. 37 (1) (1992) 33.





- [14]B. Delmon, "A new hypothesis explaining synergy between two phases in heterogeneous catalysis the case of hydrodesulfurization catalysts" *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges*, vol. 88 (1979) 979.
- [15]Paul Grange and Xavier Vanhaeren, "Hydrotreating catalysts, an old story with new challenges" *Catalysis Today*, vol. 36 (4) (1997) 375.
- [16]H. Topsøe y B.S. Clausen, "Importance of Co-Mo-S Type Structures in Hydrodesulfurization" *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, vol. 26 (1984) 395.
- [17] F. Lambert y M. Che "The molecular approach to supported catalysts synthesis: state of the art and future challenges", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol.162 (2000) 5.
- [18]Sylvette Brunet y cols. "On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: a review", *Applied Catalysis A*, vol. 278 (2005) 143.
- [19]P. Desikan y C.H. Amberg, "Catalytic hydrodesulfuration of thiophene" *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 42 (1964) 843.
- [20]H.C. Lee and J.B. Butt, "Kinetics of the desulfurization of thiophene: Reactions of thiophene and butane" *Journal of Catalysis*, vol. 49 (1977) 320.
- [21]A.E. Hargreaves, J.R.H. Ross, in: G.C. Bond, P.B. Wells, F.C. Tompkins (Eds.), in: *Proceedings of the Sixth International Congress on Catalysis*, London, 1976, The Chemical Society, London, (1977) 937.
- [22]A.E. Hargreaves and J.R.H. Ross, "An investigation of the mechanism of the hydrodesulfurization of thiophene over sulfided Co+Mo/Al₂O₃ catalysts II. The effect of promotion by cobalt on the C+S bond cleavage and double-bond hydrogenation/dehydrogenation activities of tetrahydrothiophene and related compounds" *Journal of Catalysis*, vol. 56 (1979) 363.
- [23]J.M.J.G. Lipsch, and G.C.A. Schuit, "The CoO/MoO₃/Al₂O₃ catalyst II. The structure of the catalyst", *Journal of Catalysis*, vol. 15(2) (1969) 179.
- [24]Y. Okamoto y cols. "Surface structure and catalytic activity of sulfided MoO₃/Al₂O₃ catalysts: Hydrodesulfurization and hydrogenation activities", *Journal of Catalysis*, vol. 66 (1) (1980) 93.
- [25]Jae-Soon Choi y cols. "Alumina-supported cobalt–molybdenum sulfide modified by tin via surface organometallic chemistry: application to the simultaneous hydrodesulfurization of thiophenic compounds and the hydrogenation of olefins", *Applied. Catalysis. A: General*, vol. 267 (2004) 203





- [26]M. Daage y cols. "Structure-Function Relations in Layered Transition Metal Sulfide Catalysts", *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 75 (1993) 571.
- [27]M. Daage and R.R. Chianelli, "Structure-Function Relations in Molybdenum Sulfide Catalysts: The Rim-Edge Model" *Journal of Catalysis*, vol. 149 (2) (1994) 414.
- [28]W.K. Meerbott y G.P. Hinds, "Reaction Studies with Mixtures of Pure Compounds" *Industrial & Engineering Chemistry*, vol. 47 (4) (1955) 749.
- [29]R. Candia, B.S. Clausen, J. Bartholdy, N.-Y. Topsøe, B. Lengeler, H. Topsøe (Eds.), in: *Proceedings of the Eighth International Congress on Catalysis*, vol. 2, Berlin, Verlag-Chemie, Weinheim, (1984) 375.
- [30]R. Zhao y cols. "Selective HDS catalysts for FCC gasoline with oxides from hydrotalcite-like compounds as supports", *American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry*, vol. 46 (1) (2001) 30.
- [31]R. Zhao y cols. "Selective Catalysts for FCC Gasoline Hydrodesulfurization Using Mixed Oxide Gained From Hydrotalcite as Supports", *American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry*, vol. 47 (1) (2002) 60.
- [32] D. Mey y cols, "HDS of a model FCC gasoline over a sulfided CoMo/Al₂O₃ catalyst: Effect of the addition of potassium" *Journal of Catalysis*, vol. 227 (2004) 436.
- [33] Yu Fan y cols "Effect of synergism between potassium and phosphorus on selective hydrodesulfurization performance of Co–Mo/Al₂O₃ FCC gasoline hydro-upgrading catalyst" *Catalysis Today*, vol. 125 (2007) 220
- [34]E. Hillerova, Z. Vir, M. Zdrzil, "Magnesia supported Ni—Mo sulfide hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation catalysts prepared by non-aqueous impregnation" *Applied Catalysis*, vol.118 (2) (1994) 111.
- [35]S. Hatanaka, T. Miyama, H. Seki, S. Hikita, "Process for desulfurizing a catalytically cracked gasoline" EP Patent 0,736,589 (1996).
- [36]S. Hatanaka, O. Sadakane, S. Hikita, T. Miyama, "Process for desulfurizing catalytically cracked gasoline" US Patent 5,853,570 (1998).
- [37]Y. Okamoto y cols. "Effects of support on the activity of Co–Mo sulfide model catalysts", *Applied Catalysis. A: General*, vol. 226 (2002) 115.
- [38]Y. Okamoto y T. Kubota, "A model catalyst approach to the effects of the support on Co–Mo hydrodesulfurization catalysts" *Catalysis Today*, vol.86 (2003) 31.
- [39]A.P. Yu, E.C. Myers, "Selective hydrodesulfurization of cracked naphtha" US Patent 4,132,632 (1979).





- [40]R.J. Bertolacini, T.A. Sue-A-Quan, "Process for the selective desulfurization of cracked naphthas with magnesia-containing catalyst" US Patent 4,140,626 (1979).
- [41]R.J. Bertolacini, "Catalyst, method of preparation and use thereof in hydrodesulfurizing cracked naphtha" US Patent 4,203,829 (1980).
- [42]E.P. Dai, D.E. Sherwood, R.H. Petty, "Hydrodesulfurization of cracked naphtha with hydrotalcite-containing catalyst" US Patent 5,340,466 (1994).
- [43]E.P. Dai, D.E. Sherwood, B.R. Martin, R.H. Petty, "Hydrodesulfurization process" US Patent 5,441,630 (1995).
- [44]C. Sudhakar, M.R. Cesar, R.A. Heinrich, "Selective hydrodesulfurization of naphtha using selectively poisoned hydroprocessing catalyst", US Patent 5,525,211(1996).
- [45]S.E. Wanke, R.M.J. Fiedorow, in: K.K. Unger, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, H. Kral (Eds.), Characterization of porous solids (Studies in Surface Science and Catalysis). vol. 39, Proc. IUPAC Symp. (COPS II) Bad Soden, 1987, Elsevier Amsterdam, The Netherlands, (1988) 601.
- [46]T. Klimova y cols. "New selective Mo and NiMo HDS catalysts supported on Al_2O_3 - $\text{MgO}(x)$ mixed oxides", Catalysis Today, vol. 43 (1998)135.
- [47]Pantoja M. L, "Hidrodesulfuración selectiva de la gasolina: desarrollo de un método de evaluación catalítica con gasolina sintética", tesis de licenciatura, F.Q. UNAM. 2010.
- [48]Cuevas G. R, "Catalizadores de Hidrotratamiento", tesis de licenciatura FES-C, UNAM, 1989.
- [49] G. Mestl, H. Knözinger, in: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp (Eds.), Handbook of Heterogeneous Catalysis, vol.2, Wiley-VCH, Germany, (1997) 539.
- [50] I.F. Mironyuk y cols. "Magnesia formed on calcination of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ prepared from natural bischofite" Applied surface science, vol. 252 (2006) 4071.
- [51] C. Trionfetti y cols. "Formation of high surface area Li/MgO—Efficient catalyst for the oxidative dehydrogenation/cracking of propane" Applied Catalysis A General, vol. 310 (2006) 105.
- [52] Nars E y cols. "IR study of adsorption and reaction of methylbutynol on the surface of pure and modified MgO catalysts: probing the catalyst surface basicity" Applied Catalysis A General, vol. 194 (2000) 213.
- [53] L.Z. Qiu y cols. "Preparation and characterization of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nanoparticles and flame-retardant property of its nanocomposites with EVA", Composite structures, vol. 62 (2003) 391





- [54] P.O. Scokart y cols. "The chemistry and surface chemistry of fluorinated alumina" *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 70 (2) (1979) 209.
- [55] Prauliaud H. "Diffuse reflectance spectra of molybdenum ions supported by magnesia, γ -alumina or silica", *Journal of less Common Metals*, vol. 54 (2) (1977) 387
- [56] Gajardo P. y cols. "Structure of oxide CoMo/ γ -Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts: An XPS and DRS study" *Journal of Catalysis*, vol. 63 (1) (1980) 201
- [57] Cuevas G. R., "Catalizadores CoMo/ γ -Al₂O₃ y CoMo/ TiO₂ modificados con flúor" tesis de maestría. F.Q. UNAM.1993
- [58] Weber R. S. "Effect of local structure on the UV- Visible absorption edges of molybdenum oxide clusters and supported molybdenum oxides" *Journal of catalysis*, vol. 151 (1995) 470
- [59] A. Lycourghiotis, in: G. Ponselet, P. Grange, P.A. Jacobs (Eds.), *Preparation of Catalyst III*, Elsevier, Amsterdam, (1983) 343.
- [60] A. Lycourghiotis y M. Kotinopoulos, "Kinetics of the decomposition of cobalt nitrate on the surface of gamma Al₂O₃ and SiO₂" *Reactivity of Solids*, vol. 1 (1985) 95.
- [61] J. Vakros y cols. "Cobalt Oxide Supported γ -Alumina Catalyst with Very High Active Surface Area Prepared by Equilibrium Deposition Filtration" *Langmuir*, vol.18 (2) (2002) 417.
- [62] H.K. Matralis y cols. "Fluorinated hydrotreatment catalysts effect of the deposition order of F⁻ ions on F-CoMo/ γ -Al₂O₃ catalysts", *Applied Catalysis A: General*, vol. 116 (1994) 221.
- [63] John Vakros y cols. "Modification of the preparation procedure for increasing the hydrodesulfurisation activity of the CoMo/ γ -alumina catalysts", *Catalysis Today*, vol.127 (1-4) 85
- [64] J. H. Gary, G. E. Handwerk, "Petroleum Refining Technology and Economics" ed. Marcel Decker, (1994)
- [65] S.M.A.M Bouwens y cols. "On the Structural Differences Between Alumina-Supported Comos Type I and Alumina-, Silica-, and Carbon-Supported Comos Type II Phases Studied by XAFS, MES, and XPS " *Journal of Catalysis*, vol.146 (2) (1994) 375
- [66] Torres M. L. P. "Desarrollo de catalizadores multifuncionales Ni(Co) Mo/ Al₂O₃-B(x) y evaluación de su desempeño en reactores de doble lecho" tesis de doctorado. F.Q. UNAM, 2008.





9. APÉNDICES

Apéndice A

Espectroscopia en el infrarrojo con Transformada de Fourier (IR-FT).

Esta espectroscopia se fundamenta en la absorción de la radiación IR (750 nm a 1 mm) por las moléculas. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional o rotacional de la molécula. Es decir, la molécula comienza a vibrar o rotar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja.

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces. En la figura 30 se representan los diferentes tipos de vibraciones moleculares.

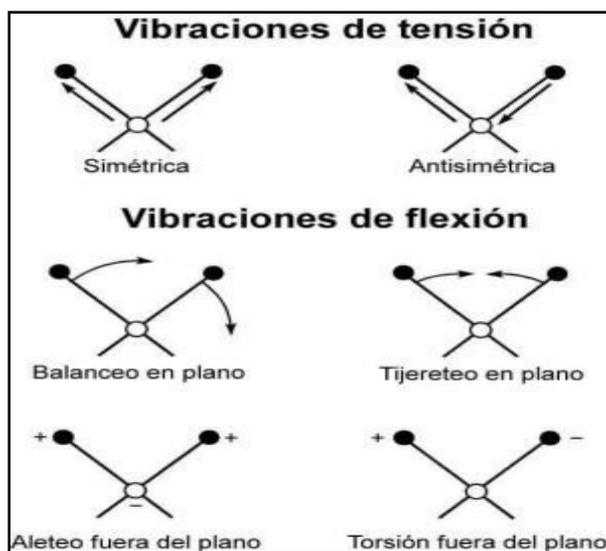


Figura 30. Diferentes tipos de vibraciones moleculares.





Para que una transición vibracional sea activa al IR debe estar asociada con cambios en el dipolo permanente. Esta técnica funciona exclusivamente con enlaces covalentes.

El espectrofotómetro con transformada de Fourier IR-TF es un instrumento que está basado en el principio del interferómetro de Michelson dando como resultado un interferograma al cual se le aplica la Transformada de Fourier obteniendo el espectro característico. El IR-FT ha desplazado a espectrofotómetros con monocromador debido a su menor costo y el tiempo que tarda en obtener un espectro.





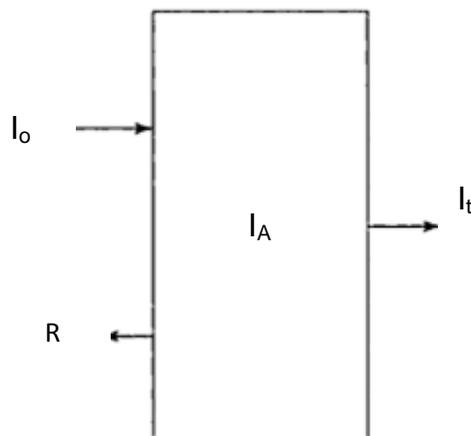
Apéndice B

Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-VIS (DRS).

Esta espectroscopia se basa en la absorción de radiación UV-VIS (longitud de onda de 2110 a 3800 cm^{-1}) (380 a 211 nm) la energía asociada a esta radiación es adecuada para provocar transiciones electrónicas en los orbitales externos o capas de valencia de los átomos y en las nubes electrónicas de cierto tipo de enlaces en las moléculas. Por lo tanto, nos permite obtener el ambiente de coordinación que rodea a una molécula. Esta técnica mide la señal del espectro UV-VIS dispersado (R) por una muestra despreciando la cantidad transmitida (I_t), y los datos generalmente se reportan como la función Kubelka-Munk contra longitud de onda.

La función Kubelka-Munk se define como:

$$F(R) = \frac{(1 - R)^2}{R}$$



I_o = intensidad incidente

I_t = intensidad transmitida

R= intensidad reflejada

I_A =intensidad absorbida

Los espectros obtenidos por esta técnica producen picos demasiado anchos por lo que es difícil su interpretación.

La información que se desea obtener para nuestro estudio son los ambientes de coordinación del cobalto y molibdeno.





El principio de la espectroscopia ultravioleta-visible involucra la absorción de radiación ultravioleta – visible por una molécula, causando la promoción de un electrón de un estado basal a un estado excitado, liberándose el exceso de energía en forma de calor.

Con los datos obtenidos se puede calcular la energía de borde graficando $[F(R) \cdot hv]^2$ contra energía del fotón incidente (hv) propuesto por Weber [52] y se traza una línea que toque la mayor cantidad de puntos de la pendiente. A continuación se muestra un ajuste típico para el catalizador (Co+Mo)/Al₂O₃-MgO (0.4%), figura 31.

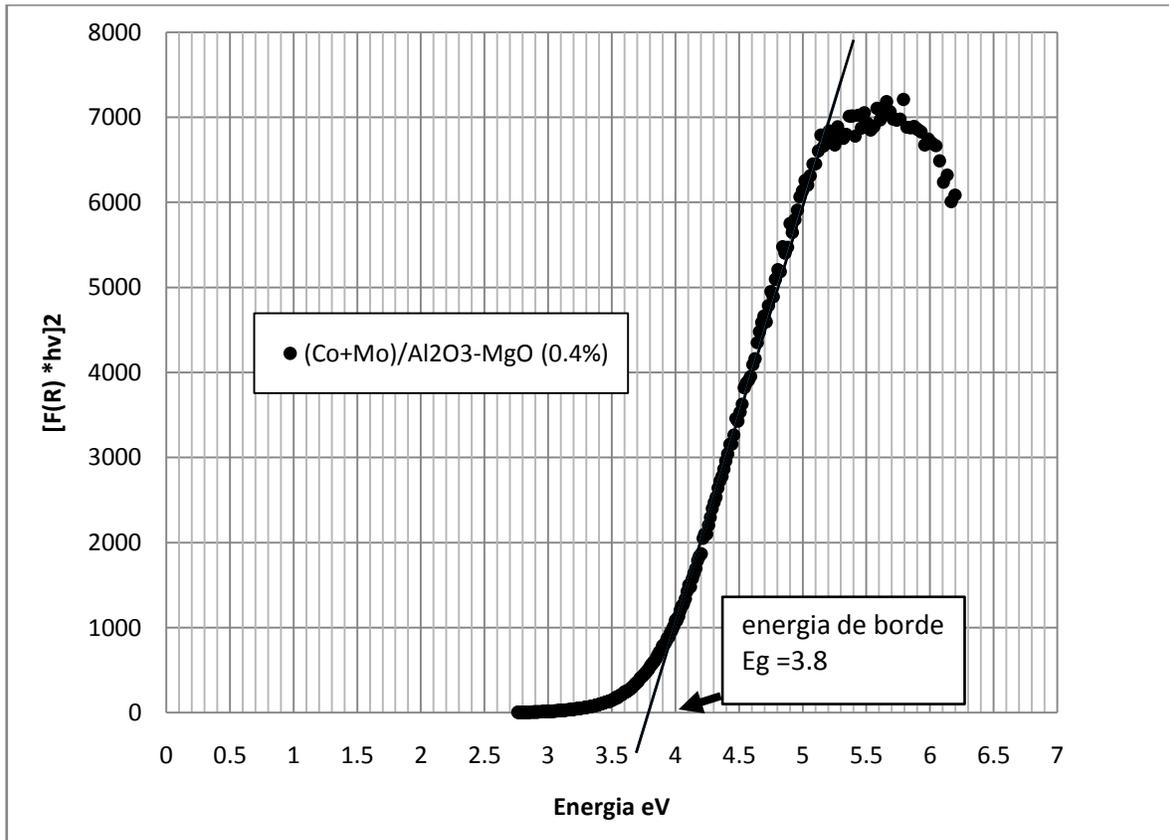


Figura 31. Grafica para calcular la energía de borde.



Apéndice C

Isoterma de Adsorción de nitrógeno: modelo de Brunauer, Emmett y Teller (BET).

La adsorción es un fenómeno en donde una sustancia (adsorbato) se adhiere a una superficie (adsorbente) ya sea por fuerzas de Van der Waals (fisorción), típicamente en multicapas o por enlaces químicos (quimisorción) únicamente en monocapa.

Una isoterma de adsorción muestra la cantidad de gas adsorbido sobre un sólido a varias presiones manteniendo la temperatura constante. La cantidad de gas adsorbido es función de la naturaleza del adsorbato y adsorbente, la estructura porosa del sólido y la temperatura. Existen varios modelos para describir los diferentes tipos de isotermas de adsorción mostradas en la figura 32, por ejemplo: la isoterma de Langmuir, la de Brunauer, Emmett y Teller (BET) etc.

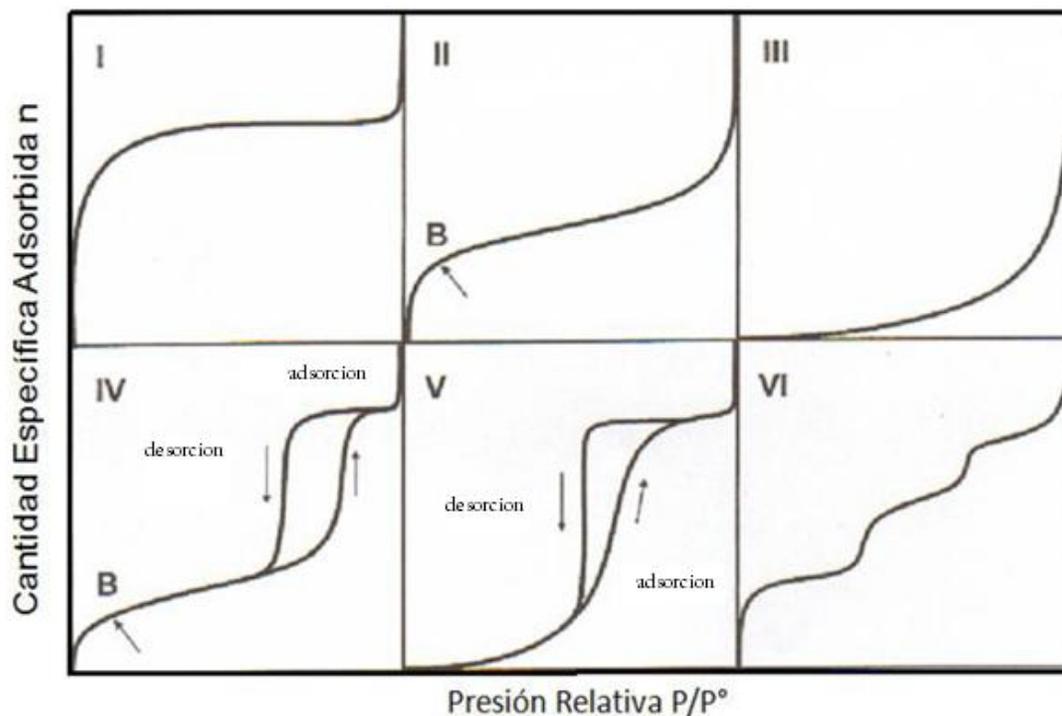


Figura 32. Clasificación de las diferentes isotermas de adsorción.





I : típica de materiales microporosos (Zeolita y carbón activado).

II : típica de materiales no porosos o macroporosos (alúmina y sílice).

III : materiales no porosos y materiales con débil interacción entre adsorbato y adsorbente (Grafito/agua).

IV : materiales mesoporosos (alúmina y sílice).

V : materiales porosos y materiales que tienen una débil interacción entre el adsorbente y el adsorbato (carbón activado /agua).

VI : materiales de superficie homogénea (grafito/K y NaCl/K).

Como se observa en la figura 33 existe diferencia entre las isotermas de adsorción y desorción en algunas isotermas (histéresis), en la región donde se forman multicapas, que se asocia normalmente con la condensación capilar en la estructura de porosa. La forma de esta histéresis indica la posible forma del poro a continuación se muestra la clasificación de los ciclos de histéresis.

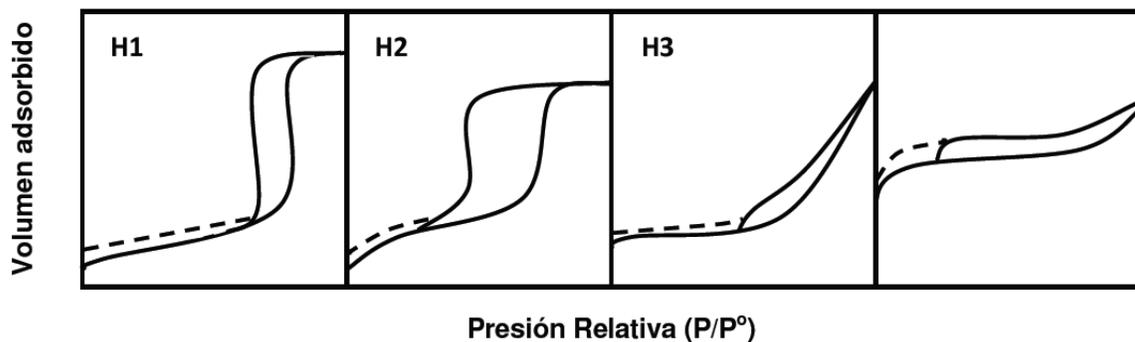


Figura 33: Clasificación de ciclos de histéresis según la IUPAC (la línea sólida es la isoterma de adsorción y la línea punteada es la isoterma de desorción).

H1: Característica de poros en forma cilíndrica y esférica abiertos por ambos lados, de tamaño y forma uniforme.

H2: Característica de sólidos con poros en forma cilíndrica y cuello estrechos, de tamaño y forma no uniforme.

H3 y H4: Característica de materiales con poros en forma de rendija de tamaño y forma no uniforme.





Donde:

A=número de Avogadro.

M= volumen molar del gas.

N= área ocupada por cada molécula adsorbida (en nuestro caso $N_2 = 0.162 \text{ nm}^2$).

V_m se obtiene de una regresión lineal de la ecuación 2 representando $P/(V^*(P-P_0))$ contra P/P_0 donde $(c-1)/V_mC$ es la pendiente y $1/V_mC$ es la ordenada al origen





Apéndice D

Cromatografía de gases.

La cromatografía es una técnica de separación donde una fase móvil que consiste en un fluido (gas, líquido o fluido supercrítico) arrastra al analito a través de una fase estacionaria que se trata de un sólido o un líquido fijado en un sólido. Los componentes de la mezcla interactúan en distinta forma con la fase estacionaria. De este modo, los componentes atraviesan la fase estacionaria a distintas velocidades y se van separando.

La **cromatografía de gases** es una técnica en la que la muestra se volatiliza y se inyecta en una columna cromatográfica (de relleno o capilar) donde se lleva a cabo la separación por medio de adsorción, la elución se hace con un gas inerte, después de la separación los compuestos pasan por un detector (detector de ionización de flama (FID), detector de conductividad térmica (TCD), detector de captura de electrones (ECD), detector de emisión atómica (AED), etc.) que genera una señal que puede depender de la concentración y del tipo de compuesto.

Uno de los detectores más usados y versátiles es el **detector de ionización de llama**. Básicamente es un quemador de hidrógeno/oxígeno, donde se mezcla el efluente de la columna (gas portador y analito) con hidrógeno. Inmediatamente, este gas mezclado se enciende mediante una chispa eléctrica, produciéndose una llama de alta temperatura. La mayoría de compuestos orgánicos al someterse a altas temperaturas pirolizan y se producen iones y electrones, que son conductores eléctricos. Este hecho se aprovecha estableciendo una diferencia de potencial de unos centenares de voltios entre la parte inferior del quemador y un electrodo colector situado por encima de la llama.

El proceso de ionización que se da en la llama es complejo, pero se puede aproximar el número de iones producidos al número de átomos de carbono transformados en la llama. Esto produce que sea un detector sensible a la masa





(al número de átomos de carbono que salen de la columna) más que a la concentración; por lo tanto, no le afectan demasiado los cambios en el flujo de salida.

Existen algunos grupos funcionales que no dan respuesta en este detector, como el carbonilo, alcohol, halógeno o amina, y tampoco responden gases no inflamables como el CO_2 , SO_2 , agua y óxidos de nitrógeno. Este hecho, más que limitar el ámbito de aplicación de este detector, permite el análisis de muestras contaminadas con alguno de los compuestos mencionados.

En la figura 34 se presenta el cromatograma típico obtenido donde se observan los picos de tiofeno, ciclohexeno, heptano, 1-octeno y benzotiofeno y sus tiempos de retención característicos obtenidos por el método desarrollado por Pantoja [47]

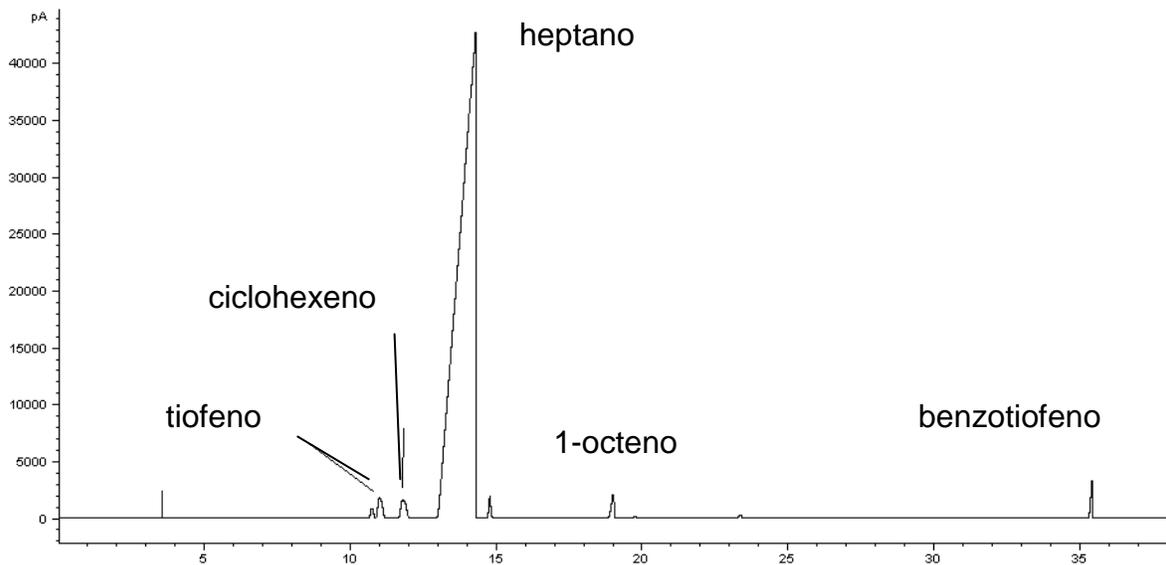


Figura 34. Cromatograma obtenido de gasolina sintética.

En el cromatograma de la figura 25 presenta los picos característicos de los isómeros del 1-octeno



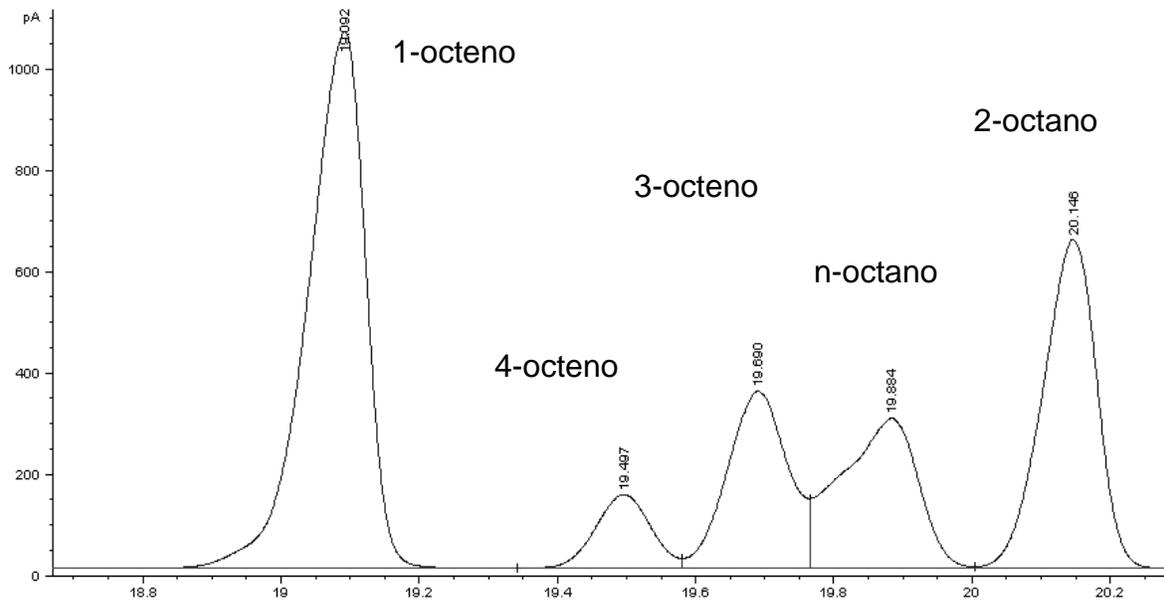


Figura 35. Cromatograma en la zona de los octenos.

Los compuestos separados en la columna tienen diferentes respuestas en el detector y por lo tanto, si se quiere saber la concentración de los diversos compuestos se obtienen los factores de respuesta del detector con la ecuación 4 para lo que se necesita el área y la concentración de la mezcla.

$$F = \frac{C}{A} \dots \dots \dots \text{Ecuación 4}$$

Una vez que se conoce el factor de respuesta se puede calcular la concentración conociendo el área del pico del cromatograma con la ecuación 5

$$C = F \times A \dots \dots \dots \text{Ecuación 5}$$





Apéndice E

Cálculos

1. Cantidad de Nitrato de magnesio hexahidratado $Mg(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$ con que se impregnara a la alúmina.

Se parte de la cantidad de OH superficiales reportados Knözinger y Ratnasamy y col.

$$(12.6 \times 10^{14} \text{ grupos OH/cm}^2) \left(\frac{100\text{cm}}{1\text{m}}\right)^2 = 1.26 \times 10^{19} \text{ grupos OH/m}^2 \text{Al}_2\text{O}_3$$

Se divide entre dos porque el Mg sustituye a dos grupos OH.

$$\frac{1.26 \times 10^{19} \text{ gruposOH/m}^2 \text{Al}_2\text{O}_3}{2} = 6.3 \times 10^{18} \frac{\text{gruposOH}}{\text{m}^2 \text{Al}_2\text{O}_3}$$

obtenemos el número máximo de moles Mg que podemos impregnar por metro cuadrado de alúmina.

Como solo pretendemos sustituir un máximo de 20% de los OH por Mg multiplicamos por 0.2.

$$6.3 \times 10^{18} \frac{\text{gruposOH}}{\text{m}^2 \text{Al}_2\text{O}_3} \times 0.2 \times \frac{1\text{mol OH}}{6.023 \times 10^{23} \text{grupos OH}}$$

$$2.09 \times 10^{-6} \frac{\text{molesOH}}{\text{m}^2 \text{Al}_2\text{O}_3} = 2.09 \times 10^{-6} \frac{\text{molesMg}}{\text{m}^2 \text{Al}_2\text{O}_3}$$

Que es igual al número de moles de Mg/m^2 para cubrir el 20% de un metro cuadrado de alúmina





Para sustituir el 5% de grupos hidroxilos se realizaron los siguientes cálculos. Al número de moles de Mg necesarios para cubrir el 20% se dividió en 4 para obtener el 5%.

$$\frac{2.09 \times 10^{-6} \frac{\text{moles Mg}}{\text{m}^2 \text{Al}_2\text{O}_3}}{4} = 5.22 \times 10^{-7} \text{ mol de Mg/m}^2 \text{Al}_2\text{O}_3$$

Se transformó el número de moles de Mg/m² de alúmina a moles de Mg/g de alúmina.

$$\frac{5.22 \times 10^{-7} \text{ mol Mg}}{\text{m}^2 \text{Al}_2\text{O}_3} \times \frac{200 \text{ m}^2}{\text{m}^2 \text{Al}_2\text{O}_3} = 1.04 \times 10^{-4} \frac{\text{mol Mg}}{\text{gAl}_2\text{O}_3}$$

$$1.04 \times 10^{-4} \frac{\text{mol Mg}}{\text{gAl}_2\text{O}_3} \times \frac{101.96 \text{ g Al}_2\text{O}_3}{\text{mol Al}_2\text{O}_3} = 1.06 \times 10^{-2} \frac{\text{mol Mg}}{\text{mol Al}_2\text{O}_3}$$

Ahora se obtiene la fracción mol; un mol de Mg corresponde con un mol de MgO.

$$\frac{1.06 \times 10^{-2} \frac{\text{mol Mg}}{\text{mol Al}_2\text{O}_3}}{\left(1.06 \times 10^{-2} \frac{\text{mol Mg}}{\text{mol Al}_2\text{O}_3} + 1\right)} = 1.05 \times 10^{-2} \frac{\text{mol MgO}}{\text{mol MgO} + \text{mol Al}_2\text{O}_3}$$

Pasamos a fracción masa

$$\frac{\left(1.05 \times 10^{-2} \frac{\text{mol Mg}}{\text{mol MgO} + \text{mol Al}_2\text{O}_3}\right) \left(\frac{40.31 \text{ g MgO}}{1 \text{ mol Mg}}\right)}{\left(\frac{1.05 \times 10^{-2} \text{ mol Mg}}{\text{mol MgO} + \text{mol Al}_2\text{O}_3}\right) \left(\frac{40.31 \text{ g Mg}}{1 \text{ mol Mg}}\right) + \left(\left(1 - \left(\frac{1.05 \times 10^{-2} \text{ mol Mg}}{\text{mol MgO} + \text{mol Al}_2\text{O}_3}\right)\right) \left(\frac{101.96 \text{ g Al}_2\text{O}_3}{\text{mol Al}_2\text{O}_3}\right)\right)}$$

$$4.19 \times 10^{-2} \frac{\text{g MgO}}{\text{g MgO} + \text{g Al}_2\text{O}_3}$$





Se prepararon 3 gramos de soporte.

$$3g_{\text{soporte}} \times 4.19 \times 10^{-2} \frac{gMgO}{gMgO + gAl_2O_3} = 1.25 \times 10^{-2} gMgO$$

$$\frac{1.25 \times 10^{-2} gMgO}{40.31 gMgO/molMgO} = 3.12 \times 10^{-4} molMgO$$

Un mol de MgO corresponde con un mol $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

$$3.12 \times 10^{-4} molMgO \times 6H_2O \times \frac{256.41 gMg(NO_2)_2 6H_2O}{molMg(NO_2)_2 6H_2O} \\ = 8.01 \times 10^{-2} gMg(NO_2)_2 6H_2O$$

Se obtienen los gramos de alúmina, para calcular el volumen total de poros, con el volumen de poro por gramo de alúmina que es 0.7 mL/g alúmina.

$$3 g_{\text{soporte}} - 1.25 \times 10^{-2} gMgO = 2.98 gAl_2O_3 \\ 2.98 gAl_2O_3 \times \frac{0.7 mL}{gAl_2O_3} = 2.09 mL \text{ de volumen de poros} =$$

Se calcula la concentración de los solución de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6(H_2O)$ que se impregnara.

$$\frac{8.01 \times 10^{-2} gMg(NO_2)_2 6H_2O}{2.09 mL \text{ vol. poros}} = \frac{3.8 \times 10^{-2} gMg(NO_2)_2 6H_2O}{mL H_2O}$$

Se calcula la cantidad de nitrato de magnesio que se utilizara para un matraz de 5 mL.

$$\frac{3.8 \times 10^{-2} gMg(NO_2)_2 6H_2O}{mLH_2O} \times 5mL = 0.19 gMg(NO_2)_2 6H_2O$$





2. Cantidad de heptamolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot \text{H}_2\text{O}$ con que se impregnara a la alúmina.

Las cantidades de heptamolibdato de amonio y nitrato de Cobalto fueron estimadas de la siguiente manera:

$$\frac{2.8 \text{ atomos Mo}}{\text{nm}^2} \times \left(\frac{1 \text{ nm}}{1 \times 10^{-9} \text{ m}} \right)^2 = \frac{2.8 \times 10^{18} \text{ atomos Mo}}{\text{m}^2}$$

$$\begin{aligned} & \frac{2.8 \times 10^{18} \text{ atomos Mo}}{\text{m}^2} \times \frac{1 \text{ molecula HMMA}}{7 \text{ atomos Mo}} \times \frac{1 \text{ mol HMMA}}{6.023 \times 10^{23} \text{ moleculas de HMA}} \\ & \times \frac{1235.86 \text{ g HMMA}}{1 \text{ mol HMA}} = 8.2 \times 10^{-4} \frac{\text{g HMA}}{\text{m}^2} \end{aligned}$$

Cantidad de HMA para la impregnación:

$$8.2 \times 10^{-4} \frac{\text{gHMA}}{\text{m}^2} \times \frac{200 \text{ m}^2}{\text{gAl}_2\text{O}_3} \times 2.98 \text{ gAl}_2\text{O}_3 = 0.48872 \text{ gHMA}$$

Con el volumen de impregnación de 2.09 mL por los 2.98 g de Al_2O_3 se calcula la cantidad de HMA que se utilizara para un matraz aforado de 5 mL.

$$0.48872 \text{ gHMA} \times \frac{1 \text{ molHMA}}{1235.8 \text{ g HMA}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{2.09 \text{ mL}} = 0.1892 \text{ M} =$$

$$\frac{0.1892 \text{ Mol}}{1 \text{ L}} \times 0.005 \text{ L} \times \frac{1235.8 \text{ gHMA}}{1 \text{ mol HMA}} = 1.1691 \text{ gHMA}$$

Siendo 1.1691 los gramos a disolver en 5 mL. para la impregnación.





3. Cantidad de nitrato de cobalto $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ con que se impregnara a la alúmina.

En cuanto al nitrato de cobalto los cálculos realizados son:

Relación atómica Co-Mo

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

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

$$\text{Co} - 0.3\text{Co} = 0.3\text{Mo}$$

$$0.7\text{Co} = 0.3\text{Mo}$$

$$\text{Co} = \frac{0.3}{0.7}\text{Mo} = 0.42857\text{Mo}$$

$$0.48872\text{g HMA} \times \frac{1\text{mol HMA}}{1235.86\text{gHMA}} = 3.9544 \times 10^{-4}\text{ mol HMA}$$

$$3.9544 \times 10^{-4}\text{mol HMA} \times \frac{7\text{ mol Mo}}{1\text{ mol HMA}} \times \frac{6.023 \times 10^{23}\text{ atomos Mo}}{1\text{mol Mo}} \\ = 1.6725 \times 10^{21}\text{ atomos Mo}$$

$$1.6725 \times 10^{21}\text{ atomos Mo} \times 0.42857 = 7.1453 \times 10^{20}\text{ atomos de Co}$$

$$7.1453 \times 10^{20}\text{ atomos de Co} \times \frac{1\text{ mol Co}}{6.023 \times 10^{23}\text{ atomosCo}} \times \frac{1\text{mol Co}(\text{NO}_3)_2 6\text{H}_2\text{O}}{1\text{ mol Co}} \\ \times \frac{291.05\text{gCo}(\text{NO}_3)_2 6\text{H}_2\text{O}}{1\text{molCo}(\text{NO}_3)_2 6\text{H}_2\text{O}} = 0.3452\text{gCo}(\text{NO}_3)_2 6\text{H}_2\text{O}$$

Con el volumen de impregnación de 2.09 mL por los tres gramos de Al_2O_3 se calcula la cantidad de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ que se utilizara para un matraz aforado de 5 mL.





$$\begin{aligned} 0.3452gCo(NO_3)_2 \cdot 6H_2O &\times \frac{1mol Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{291.05g} = 1.1863 \times 10^{-3}mol Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O \\ \frac{1.1863 \times 10^{-3}mol Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{.00209L} &= 0.5676 \frac{molCo(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{L} \\ 0.5676 \frac{molCo(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{L} &\times .005L \times \frac{291.05gCo(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{1molCo(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} \\ &= 0.8260gCo(NO_3)_2 \cdot 6H_2O \end{aligned}$$

Siendo 0.8260 g de $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ los gramos necesarios para 5 mL de disolución.

4. Cantidades de heptano, ciclohexeno, 1-octeno, tiofeno y dibenzotiofeno para la gasolina sintética.

Se preparó gasolina sintética con una composición de heptano, ciclohexeno, 1-octeno, tiofeno y benzotiofeno como la siguiente:

$$500mL C_7H_{16} \times \frac{0.683g}{mL} = 341.5gC_7H_{16}$$

Con 0.25% de S de tiofeno

$$0.0025 = \frac{S}{S + 341.5gC_7H_{16}}$$

Despejando

$$S = 0.8558gS$$

$$0.8558gS \times \frac{1mol S}{32.066gS} \times \frac{1mol C_4H_4S}{1mol S} \times \frac{84.14g}{1molC_4H_4S} \div 1.063 \frac{g}{mL} = 2.1127mLC_4H_4S$$

Añadiendo 1% v/v de ciclohexeno y de 1-octeno de manera independiente:

$$500mL C_7H_{16} + 2.1127mLC_4H_4S = 502.1127mL$$

$$1\% \frac{v}{v} = 5.02mL \text{ ciclohexeno}$$





$$502.1127\text{mL} + 5.02\text{mL} = 507.1327\text{mL}$$

$$1\% \frac{v}{v} = 5.07\text{mL } 1 - \text{octeno}$$

Con 0.25% de S de Benzotiofeno

$$0.0025 = \frac{S}{S + 350.8085\text{g}}$$

$$S = 0.8792\text{gS}$$

$$0.8792\text{gS} \times \frac{1\text{mol S}}{32.066\text{gS}} \times \frac{1\text{mol } C_8H_6S}{1\text{mol S}} \times \frac{134.2\text{g}}{1\text{mol } C_8H_6S} = 3.6796\text{g } C_8H_6S$$

Las concentraciones molares de tiofeno, benzotiofeno, cilcohexeno y 1-octeno se presentan a continuación:

$$\text{Tiofeno} = 5.15648\text{E-}05 \text{ mol/L}$$

$$\text{Ciclohexeno} = 9.56445\text{E-}05 \text{ mol/L}$$

$$1\text{-octeno} = 6.24171\text{E-}05 \text{ mol/L}$$

$$\text{Benzotiofeno} = 5.2971\text{E-}05 \text{ mol/L}$$

El número de moles de hidrógeno en fase gaseosa se calculó considerando que se comporta como un gas ideal. Como se puede observar la cantidad de hidrogeno es de mayor en 4 órdenes de magnitud que la concentración de los demás reactivos.

$$PV = nRT = 0.14 \text{ moles}$$

$$C = 0.14/0.245\text{L} = 0.6 \text{ mol/L}$$





5. Cálculo de los coeficientes cinéticos

Considerando la reacción del tiofeno, benzotiofeno y ciclohexeno como irreversibles, su expresión de velocidad sería:

$$-r_a = kC_{a\ell}^\alpha C_{H_2\ell}^\beta$$

Debido a que el hidrógeno se encuentra en exceso se puede considerar que la reacción no depende de su concentración o presión y el término de $C_{H_2}^\beta$ se agrupa en el coeficiente cinético k que de acuerdo a los esquemas de reacción planteados, éste tiene contribución una o dos rutas

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

A continuación se resuelve la ecuación diferencial por separación de variables.

$$\begin{aligned} -\frac{dC_a}{C_a} &= kdt \\ -\int_{C_{ai}}^{C_a} \frac{dC_a}{C_a} &= \int_{t_0}^t kdt \end{aligned}$$

Finalmente se obtiene la ecuación que se utilizará para una regresión lineal de los datos experimentales:

$$\ln\left(\frac{C_a}{C_{a0}}\right) = -kt$$

Donde

$y = \ln(C_a/C_{a0})$, $-m = k$, $x = t$ es la ordenada al origen.





A continuación se presenta un ajuste para tiofeno benzotiofeno y ciclohexeno, figuras 36, 37,38.

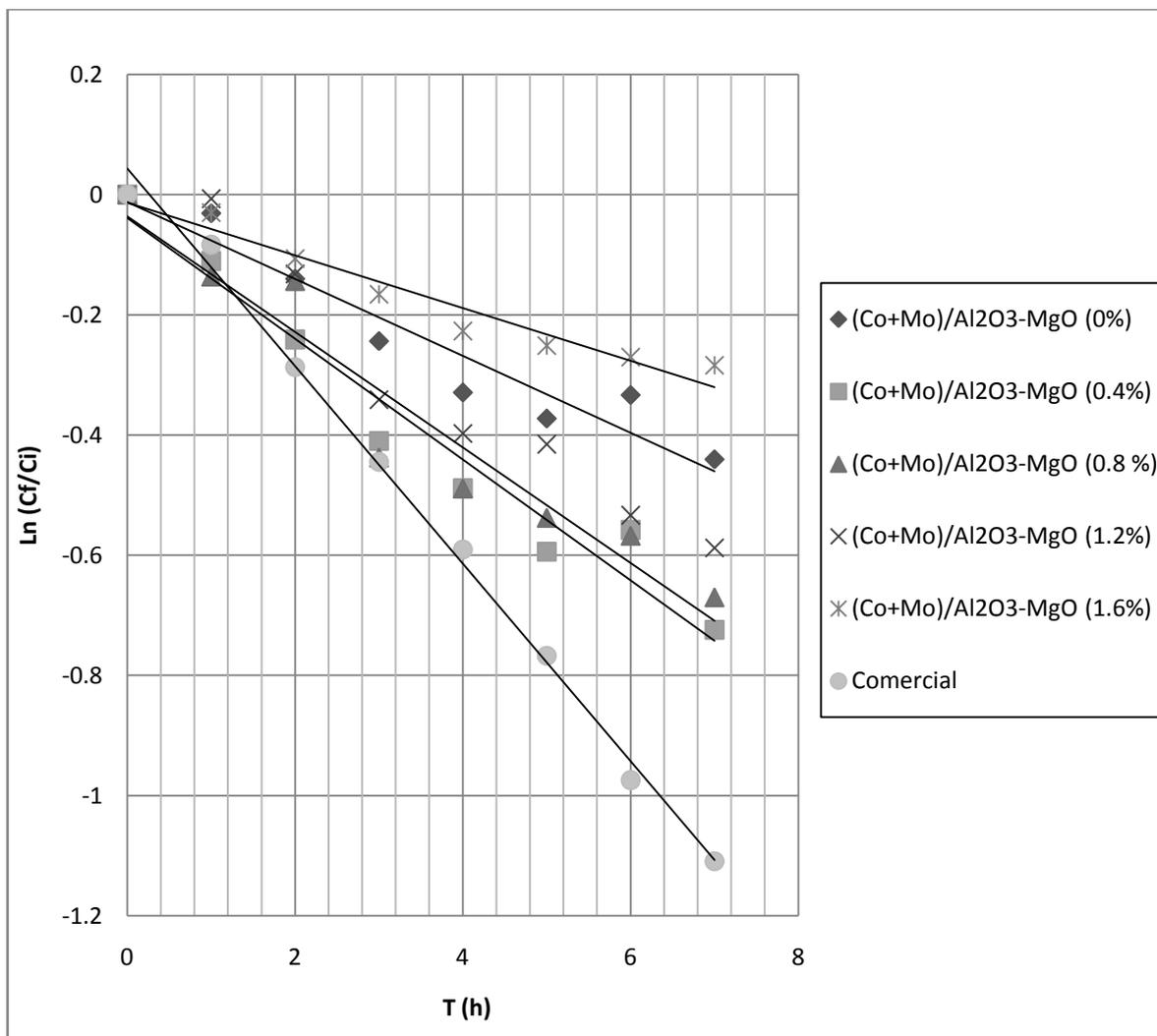


Figura 36. Ln Concentración de tiofeno/ concentración inicial de tiofeno contra el tiempo.



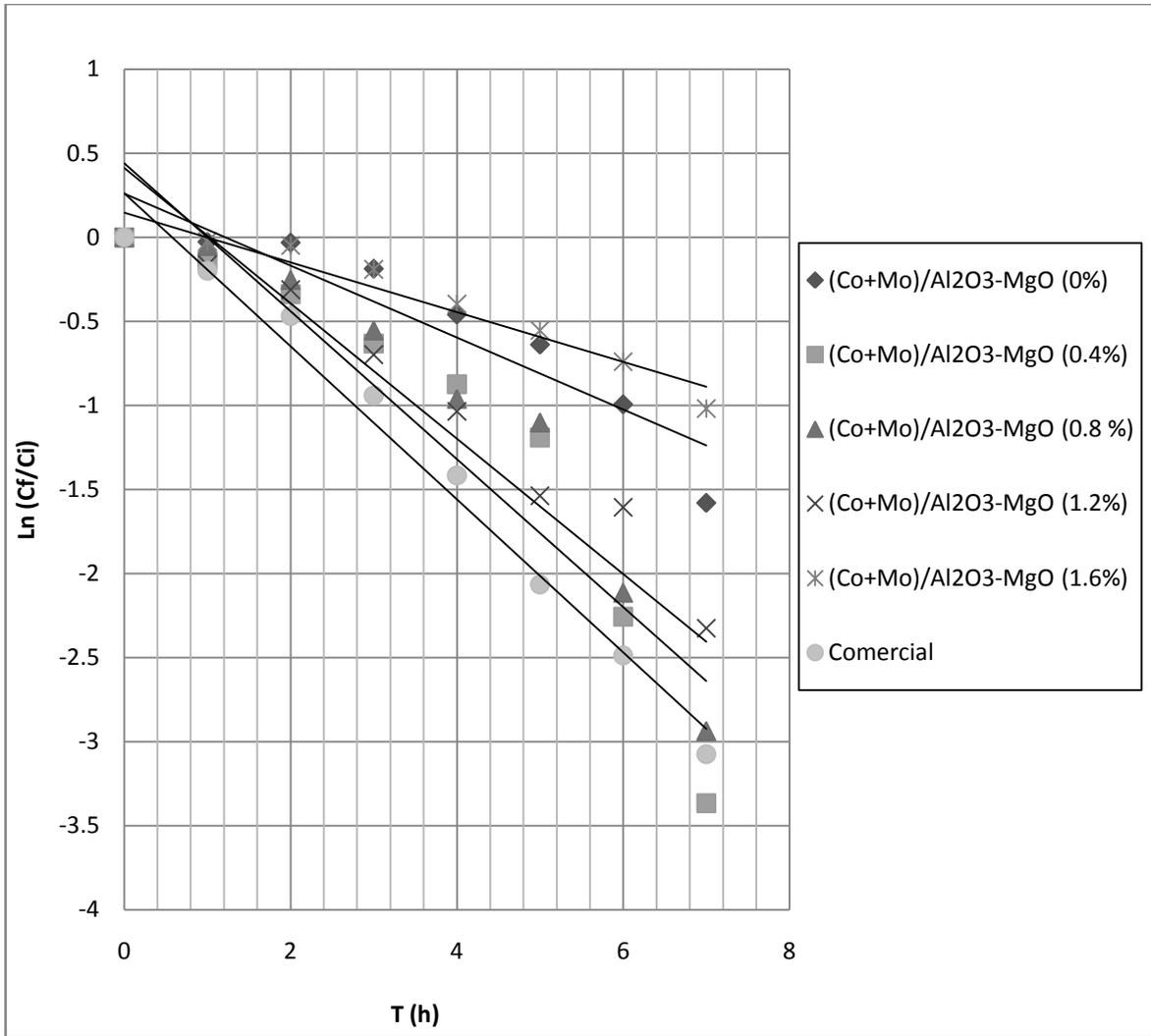


Figura 37. Ln Concentración de benzotofeno/ concentración inicial de benzotofeno contra el tiempo.

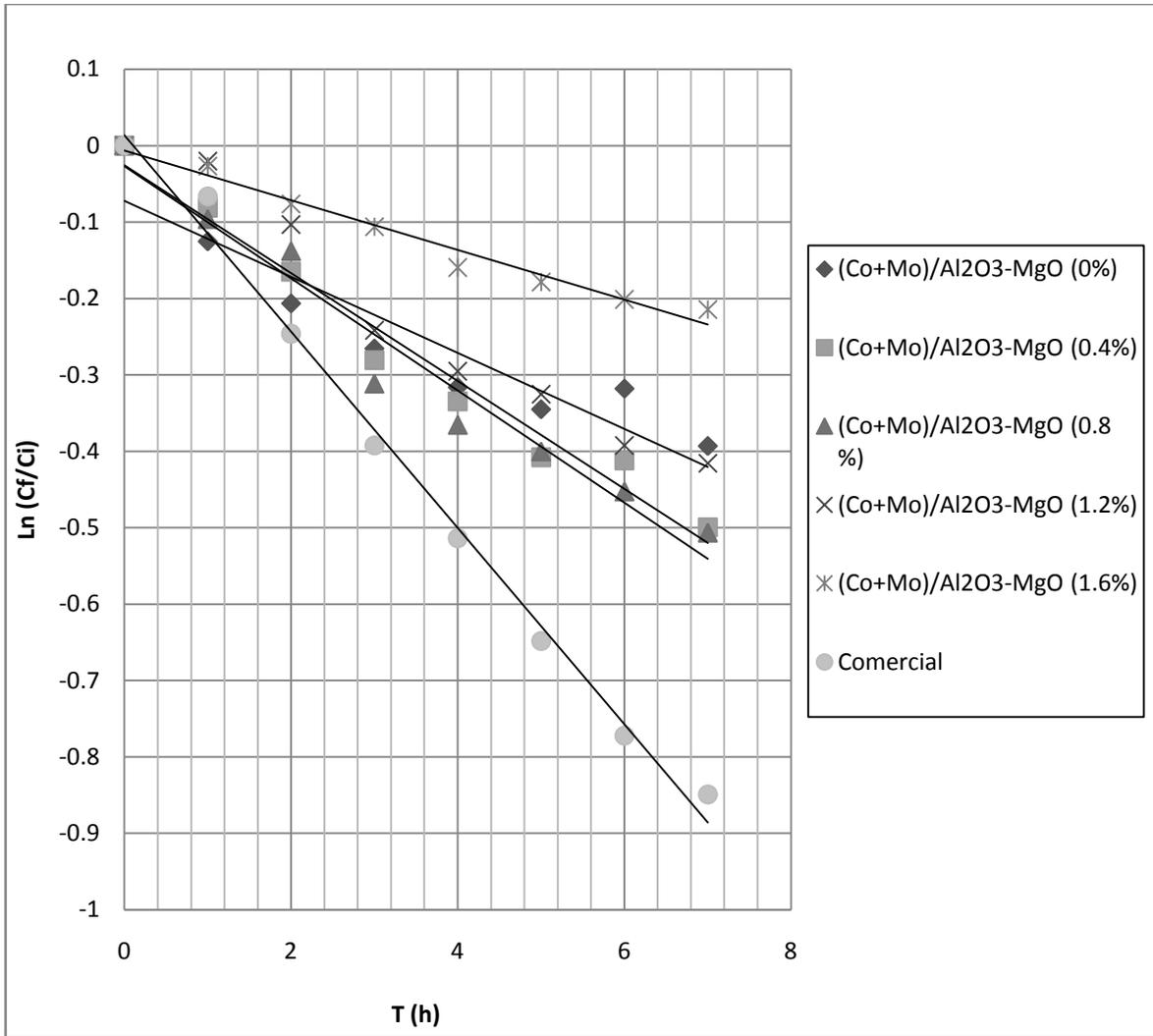


Figura 38. Ln Concentración de ciclohexeno/ concentración inicial de ciclohexeno contra el tiempo.





Las ecuaciones cinéticas del 1-octeno considerando reacciones simultáneas, interconversión de isómeros y reversibles.

$$\begin{aligned} -\frac{dC_{1\text{-octeno}}}{dt} &= k_1 C_{1\text{-octeno}} + k_4 C_{1\text{-octeno}} - k_{11} C_{2\text{-octeno}} \\ &= (k_1 + k_4) C_{1\text{-octeno}} - k_{11} C_{2\text{-octeno}} \end{aligned}$$

$$\frac{dC_{2\text{-octeno}}}{dt} = k_1 C_{1\text{-octeno}} + k_{22} C_{3\text{-octeno}} - (k_2 + k_5 + k_{11}) C_{2\text{-octeno}}$$

$$\frac{dC_{3\text{-octeno}}}{dt} = k_2 C_{2\text{-octeno}} + k_{33} C_{4\text{-octeno}} - (k_3 + k_6 + k_{22}) C_{3\text{-octeno}}$$

$$\frac{dC_{4\text{-octeno}}}{dt} = k_3 C_{3\text{-octeno}} - (k_7 + k_{33}) C_{4\text{-octeno}}$$

$$\frac{dC_{\text{octano}}}{dt} = k_4 C_{1\text{-octeno}} + k_5 C_{2\text{-octeno}} + k_6 C_{3\text{-octeno}} + k_7 C_{\text{octano}}$$

Este sistema de ecuaciones diferenciales se resolvió simultáneamente y se realizó el ajuste de los coeficientes cinéticos con ayuda del programa Scientist. La figura 39 muestra el ajuste típico obtenido.



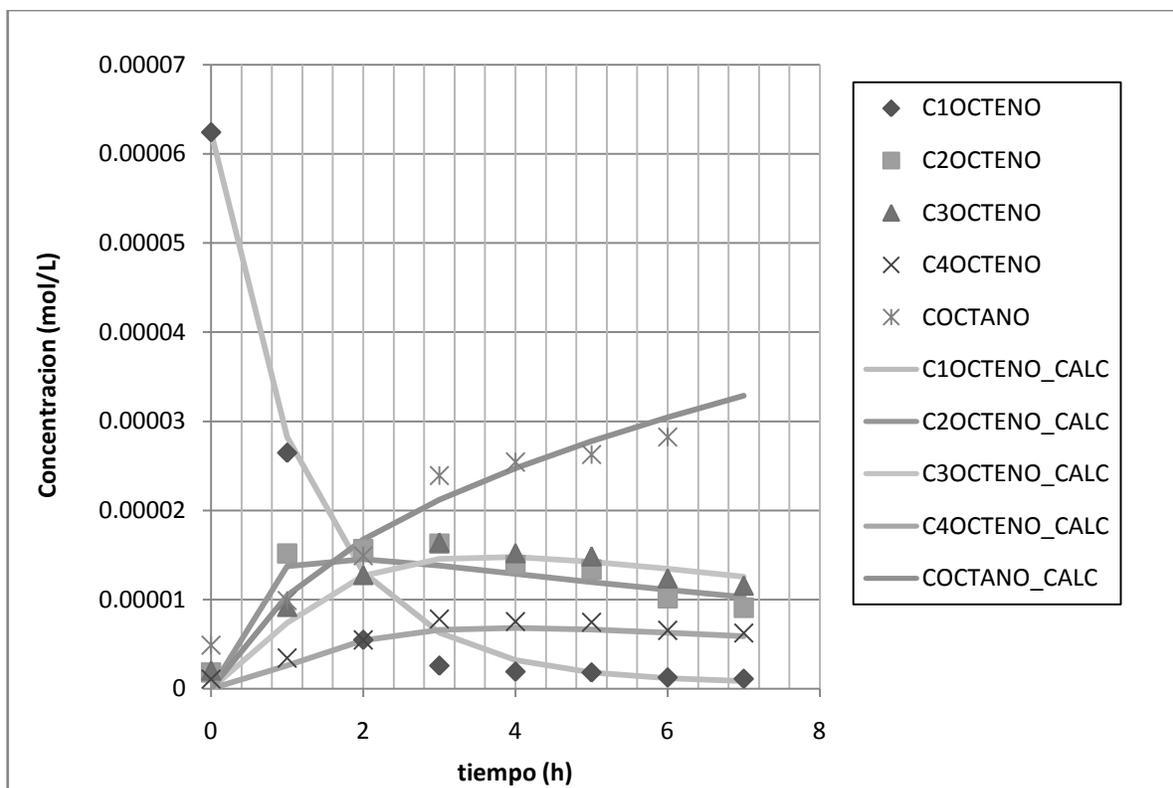


Figura 39. Concentración mol/l contra tiempo (h) para el catalizador CoMo-Al₂O₃-MgO (0.8).