



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**Estudio de la promoción de catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mediante la
variación en la relación de promotor y su efecto en la reacción de
hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA

Juan Delgado Narváez



MÉXICO, D.F.

2016



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor: Rogelio Cuevas García**

VOCAL: **Profesora: Perla Yolanda Castillo Villalón**

SECRETARIO: **Profesor: Rodolfo Ruiz Trejo**

1er. SUPLENTE: **Profesora: Aida Gutiérrez Alejandre**

2° SUPLENTE: **Profesora: Anna Kozina**

**Sitio donde se desarrolló el tema: Unidad de Investigación en Catálisis, Facultad de Química,
Depto. Ing. Química, UNAM, Edificio E, Laboratorio 225.**

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Perla Yolanda Castillo Villalón

SUSTENTANTE:

Juan Delgado Narváez

Contenido

.....	1
Capítulo 1	5
1. Introducción.....	6
1.1 Hidrotratamiento.....	8
1.2 Hidrodesulfuración.....	9
1.3 Catalizadores para HDS	10
1.3.3 La fase activa	11
1.3.4 El soporte.....	11
1.3.5 El Promotor.....	12
1.4 Estructura de un catalizador CoMo/Al ₂ O ₃	12
1.5 Reacción de Hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT	15
HIPÓTESIS	17
OBJETIVOS	18
Capítulo 2	19
2. Desarrollo Experimental	20
2.1 Acondicionamiento del soporte.....	20
2.2 Determinación del volumen de impregnación incipiente del soporte	21
2.3 Elaboración del catalizador	22
2.3.1 Impregnación del soporte.....	22
2.3.2 Maduración del catalizador	23
2.3.3 Primer secado	24
2.3.4 Segundo secado	25
2.3.5 Calcinación Dinámica	26
2.4 Activación del catalizador	28
2.4.1 Procedimiento para la obtención del tamaño de partícula necesario para la reacción del 4,6-DMDBT	28
2.4.2 Sulfuración del catalizador para su activación.....	28
2.5 Reacción de HDS	29
2.5.1 Reacción para el 4,6-DMDBT	29
2.6 Determinación de los compuestos de la reacción de 4,6-DMDBT por cromatografía de gases por ionización de flama (CG-IF)	30

2.7. Determinación de los compuestos de la reacción de HDS del 4,6-DMDBT por cromatografía de gases por espectrometría de masas (CG-EM).....	31
Capítulo 3.....	32
3. Resultados y análisis	33
3.1 Determinación de los compuestos obtenidos en la reacción de 4,6-DMDBT con un catalizador CoMo/Al ₂ O ₃ R= 0.3 por cromatografía de gases.	33
3.1.1 Propiedades que determinan el tiempo de retención de un compuesto.....	34
3.1.2 Asignación de compuestos para los picos con altos tiempos de retención	36
3.1.3 Asignación de compuestos con cortos tiempos de retención.....	44
3.2 Planteamiento del Esquema de Reacción para el 4,6-DMDBT con un catalizador de CoMo/Al ₂ O ₃	49
3.2.1 Esquemas de reacción para la HDS del 4,6-DMDBT	50
3.2.2 Determinación de los productos de la reacción de HDS por cromatografía de gases por espectrometría de masas (CG-EM).	56
3.2.3. Planteamiento del esquema de reacción del 4,6-DMDBT mediante los datos por GC-EM.	68
3.3. Resultados y análisis de las pruebas de actividad catalítica	71
3.3.1 Efecto en la actividad catalítica de HDS del 4,6-DMDBT al agregar cobalto al catalizador de Mo/Al ₂ O ₃	71
3.3.2. Efecto de la adición de ácido cítrico en un catalizador CoMo/Al ₂ O ₃ en la actividad de HDS del 4,6-DMDBT.	76
3.4. Efecto de la carga de cobalto en la selectividad del catalizador en la HDS del 4,6-DMDBT.	76
Capítulo 4.....	79
4.1 Conclusiones	80
Referencias Bibliográficas.....	82
Apéndice A Nomenclatura	85
Apéndice B Preparación de catalizadores	86
Apéndice C. Cálculos para la preparación de la disolución de 4,6-DMDBT con 1000 ppm de azufre.	88

Capítulo 1

1. Introducción

El acelerado crecimiento industrial y las altas demandas de combustibles, así como las grandes cantidades de contaminantes que se emiten al ambiente, han traído como consecuencia fuertes legislaciones ambientales con el fin de reducir los contaminantes que se emiten a la atmósfera. Principalmente, estas legislaciones buscan disminuir el contenido de azufre presente en la gasolina y el diésel [1]. Esto se debe a que los vehículos que usan este tipo de combustibles contribuyen en gran medida a la contaminación del aire. La contribución de éstos a la contaminación del aire se da por la emisión de SO_x y NO_x generados durante la combustión en los motores de combustión interna [1]. Estos compuestos son dañinos para la salud y además reaccionan con el agua del ambiente formando la lluvia ácida. En los automóviles también provocan la corrosión del motor y envenenan el convertidor catalítico [1,3].

En nuestro país, la industria de la refinación presenta diversos retos entre los que se encuentran el aumento en la demanda de los productos derivados del petróleo vinculados al crecimiento económico del país y el compromiso en el cuidado del medio ambiente a través de la elaboración de combustibles cada vez más limpios. Para los combustibles que se obtienen en México la norma NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, establece que el contenido de azufre para las gasolinas Magna y Premium debe de ser de 80 ppm como máximo. Mientras que, para el Diesel marca 15 ppm [2].

Debido a las exigentes regulaciones ambientales, la industria de la refinación ha buscado el desarrollo de nuevos catalizadores para HDS que permitan cumplir con estas exigencias. Dentro de los catalizadores para la HDS podemos encontrar a los Mo(W)S₂/Al₂O₃, Mo(W)S₂/TiO₂, Mo(W)S₂/TiO₂-Al₂O₃. Siendo el catalizador que se

usa con mayor frecuencia el MoS_2 promovido con cobalto o níquel y soportado en alúmina [4-6]. La preferencia por este soporte es porque permite una alta dispersión de la fase activa y resiste las altas temperaturas evitando así la sinterización de la fase activa. Esto se debe a que la Al_2O_3 presenta una gran estabilidad térmica y una gran área específica ($201\text{m}^2/\text{g}$) [5]. Sin embargo, la Al_2O_3 tiene el inconveniente de que posee grupos Al^{3+} con geometría tetraédrica unidos a grupos OH's en su superficie. En un catalizador de Mo y alúmina como soporte los enlaces entre el precursor de la fase activa (MoO_3) y el soporte son Al-O-Mo. Estos enlaces pueden formar dos tipos de fases. En la fase I las interacciones entre Al-O-Mo son muy fuertes dificultando la sulfuración para formar la fase activa y disminuyendo la actividad catalítica.

Es por esto que se han realizado diversas investigaciones con el objetivo de aumentar la actividad catalítica de un catalizador. Estos estudios han revelado que la mezcla de diversos óxidos como una mezcla de Al_2O_3 - TiO_2 mejora la actividad. También se ha visto que al agregar sílice a la alúmina disminuyen los Al^{3+} con geometría tetraédrica [6].

Otra forma para mejorar la actividad es modificando la cantidad de metal promotor que contiene el catalizador y la adición de agentes quelantes.

1.1 Hidrotratamiento

El Hidrotratamiento (HDT) es un proceso que se utiliza en las refinerías para eliminar algunos contaminantes como moléculas orgánicas con átomos de azufre de las diferentes fracciones de petróleo. Este proceso consiste en aplicar un flujo rico en hidrógeno a una corriente de hidrocarburos en presencia de un catalizador a condiciones elevadas de presión y temperatura. Los principales objetivos del Hidrotratamiento son: a) eliminar los átomos de azufre, nitrógeno y de metales pesados en los compuestos orgánicos que conforman al petróleo, b) hidrogenar compuestos insaturados, con el fin de reducir el número de aromáticos y olefinas [8].

Dependiendo del tipo de átomos que remueva el catalizador empleado, el HDT se puede clasificar de la siguiente manera: si se remueven átomos de S recibe el nombre de Hidrodesulfuración (HDS), si son átomos de N se llama Hidrodesnitrogenación (HDN), si se remueven átomos de O se conoce como Hidrodesoxigenación (HDO) e Hidrodesmetalación para metales (HDM) [3].

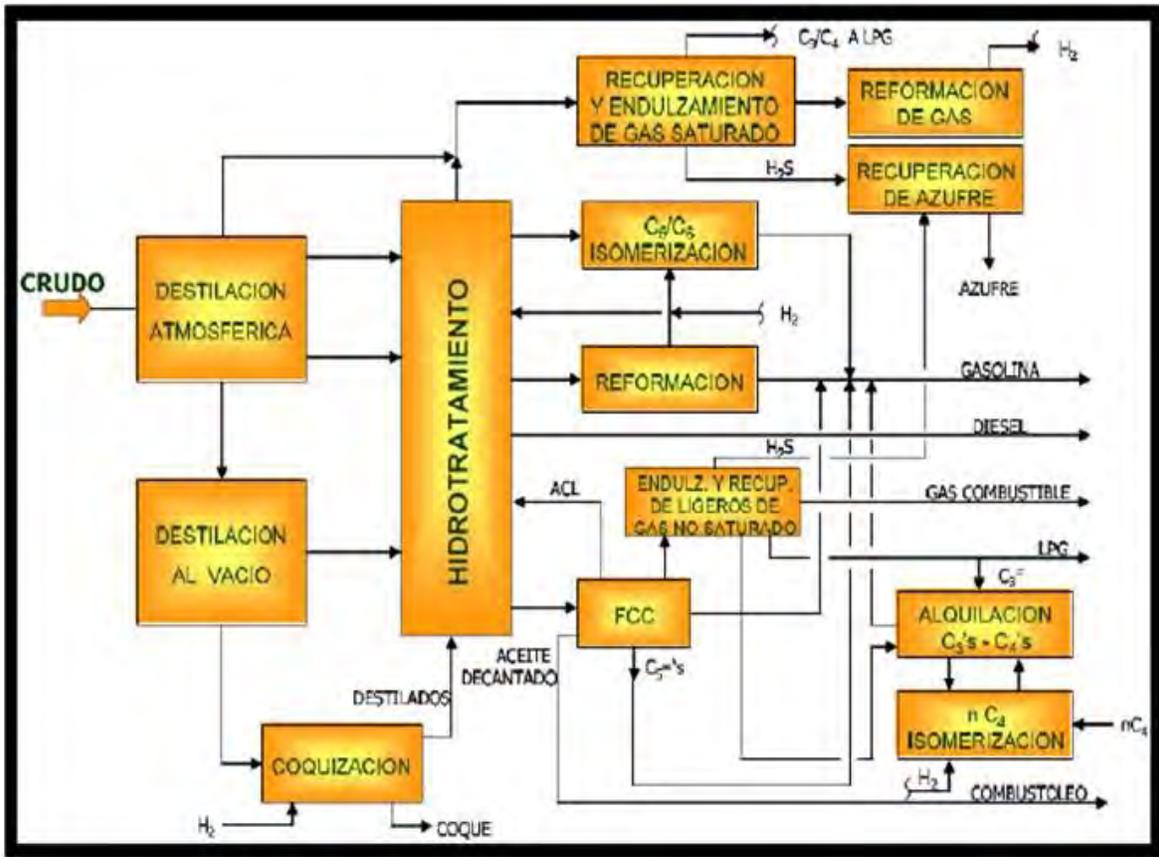


Fig. 1-1 Diagrama de bloques de una refinería típica. [22]

1.2 Hidrodesulfuración

Desde los años cuarenta, la industria petrolera ha usado la Hidrodesulfuración para eliminar el contenido de azufre en los combustibles y así poder llegar a los niveles establecidos por las leyes ambientales en todo el mundo. Es por esto que este proceso se ha convertido en uno de los procesos catalíticos más importantes en la industria de la refinación.

En una refinería, la HDS consiste en hacer pasar una mezcla de hidrocarburos ricos en azufre a través de un reactor catalítico de lecho empacado. El efluente se pone en contacto con H₂ recirculado y fresco y con un catalizador heterogéneo generalmente formado por un metal del grupo IV B (Mo, W) promovidos con cobalto

o níquel, y soportados sobre un material con una gran superficie específica y porosidad que permite una buena dispersión de la fase activa. Es entonces que se lleva a cabo la reacción de Hidrodesulfuración y se forma H_2S en fase gas. Las condiciones de operación en el proceso pueden ir desde los 250-340 °C y de 55-150 atm [3, 8,9].

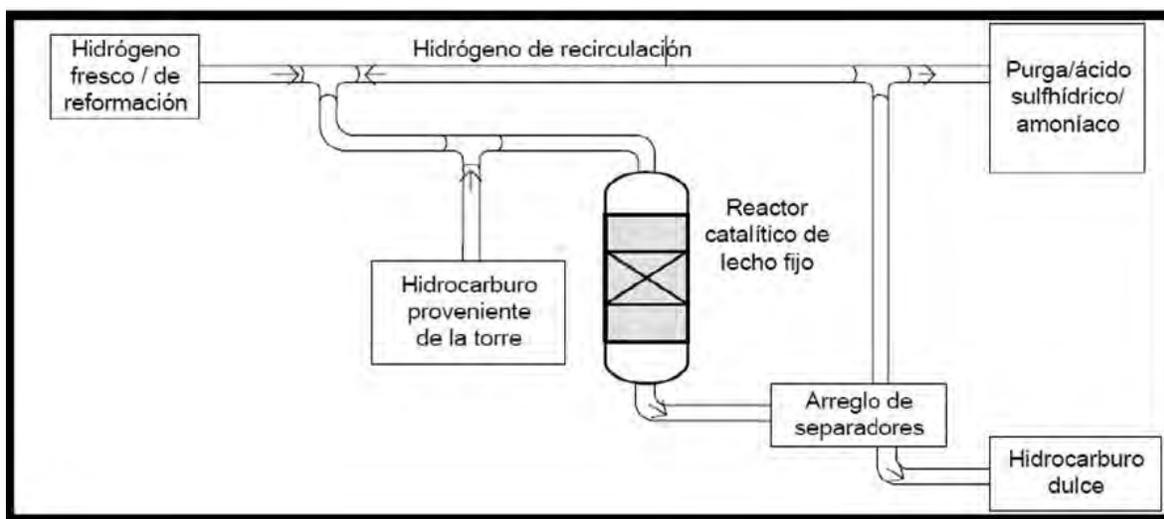


Fig. 1-2 Diagrama típico del proceso de HDS en una refinería. [22]

1.3 Catalizadores para HDS

El catalizador es una sustancia que está presente en una reacción química en contacto físico con los reactivos y acelera, induce o propicia dicha reacción sin que éste se altere [10].

Un catalizador para HDS está formado principalmente de tres partes: la fase activa, el soporte y un metal que promueva la fase activa (Promotor).

1.3.3 La fase activa

En la fase activa es donde ocurre la reacción química y es la fase que será soportada. Los catalizadores para HDS más usados son los sulfuros de metales del grupo VIB (Mo, W), promovidos con metales del grupo VIIIB (Co, Ni) y con aditivos químicos [3-7].

En un catalizador a base de un sulfuro de molibdeno y promovido con cobalto, se ha determinado que la fase activa es la fase CoMoS [13]. Dependiendo de la naturaleza de las interacciones del soporte con la fase CoMoS pueden existir dos estructuras, tipo I y tipo II. Las cuales tienen diferentes propiedades catalíticas. En la estructura tipo I las interacciones entre el soporte y la fase activa son muy fuertes provocando que se formen cristales de una capa sobre todo el soporte. En la estructura tipo II las interacciones son más débiles provocando que se formen cristales en los cuales las capas se han ido apilando.

1.3.4 El soporte

Tiene como objetivo extender la fase activa (dispersión) del catalizador y mejorar su estabilidad ante las condiciones de la reacción, evitando la sinterización de la fase activa por efecto del aumento de la temperatura. También contribuye a que el catalizador posea las propiedades mecánicas deseadas. La interacción del soporte con la fase activa se ve reflejada en una mayor dispersión de los sitios activos y contribuye a un efecto en los niveles de sulfuración. Así, la Al_2O_3 es el soporte más utilizado en los catalizadores de HDS [3, 4, 10, 11, 12].

1.3.5 El Promotor

Es, para el caso de los catalizadores de HDS, cobalto o níquel. El promotor es usado para mejorar la actividad catalítica del catalizador. Para que esto ocurra, el promotor debe de estar presente en los bordes de azufre en los cristales de MoS_2 [6,12].

1.4 Estructura de un catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$

La estructura que tiene el MoS_2 es de tipo hexagonal y consiste de una capa de átomos de Mo entre dos capas de átomos de S. Los átomos de azufre forman un prisma trigonal y en medio de ella se encuentra un átomo de molibdeno. La reactividad química de MoS_2 para la HDS está asociada con los bordes del arreglo.

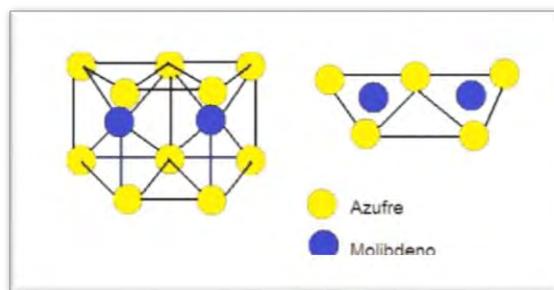


Fig. 1-3 Celda Unidad de un cristal de MoS_2 [14]

Para ser más exactos, el sitio activo es un borde o esquina del cristal del sulfuro de molibdeno al cual le hace falta un átomo de azufre o que está coordinativamente insaturado de azufre. Por tanto los investigadores llaman a estos sitios activos como sitios CUS (coordinative unsaturated site) [11, 13,14].

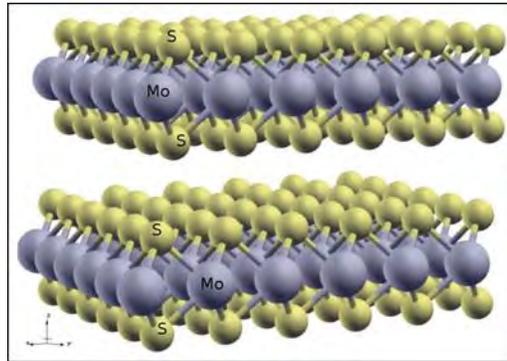


Fig. 1-4 Vista de la estructura tipo sandwich de un cristal de MoS_2 [14].

De igual manera, para un catalizador de $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y promovido con cobalto se ha determinado que su estructura es similar a la descrita más arriba con la diferencia de que los átomos de cobalto se acomodan en los bordes del cristal [11, 13].

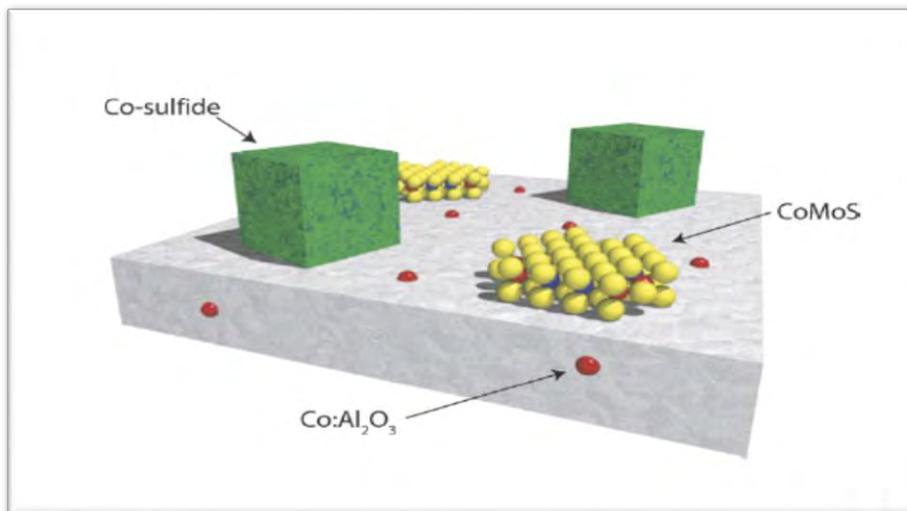


Fig. 1-5 Representación de un catalizador de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Cobalto (Rojo), Molibdeno (azul), Azufre (amarillo). [21]

Además de que pueden estar formando la fase CoMoS también se pueden encontrar interactuando con el soporte o como conglomerados de sulfuros de cobalto. Sin embargo se considera que, esta última estructura es poco activa. Esto se puede notar más claramente en la Fig. 1.6.

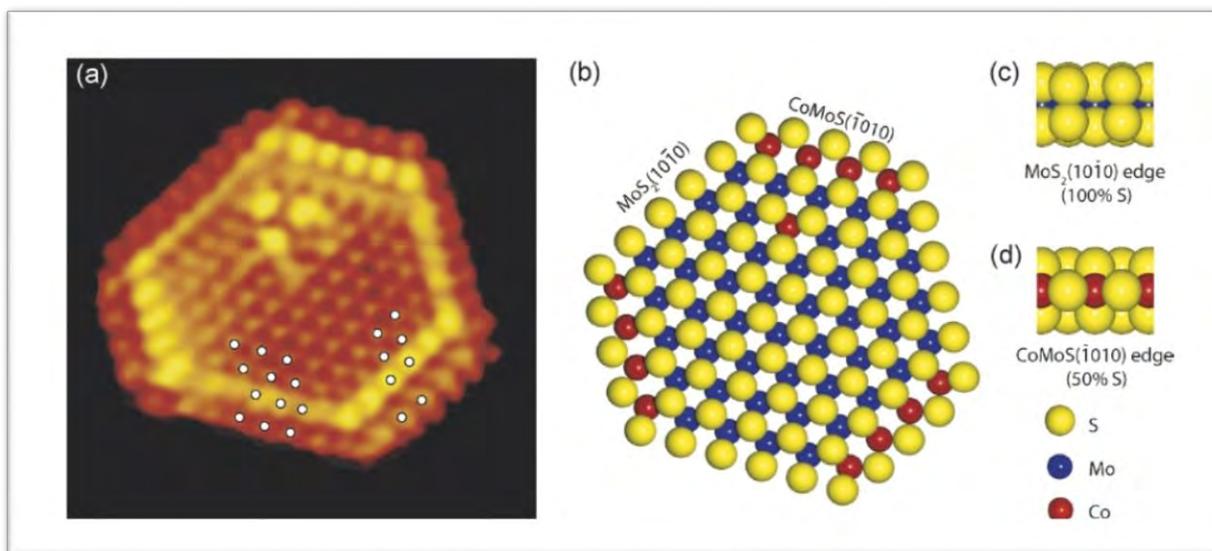


Fig. 1-6 Imagen STM de un nano cristal Co-Mo-S de una sola capa (izq). Representación de esferas de un nano cristal Co-Mo-S (der). Los puntos más brillantes en el cristal son los llamados sitios “BRIM”. [21]

Diversas investigaciones realizadas por Topsoe [13, 21] arrojaron que existe otro tipo de sitio activo y con carácter metálico. Este sitio activo se encuentra en el plano basal del cristal y adyacente al borde. Se ha propuesto que este sitio es capaz de hidrogenar a la molécula azufrada la cual, en un paso siguiente, perderá su átomo de azufre en un sitio CUS. Este sitio situado en el plano basal fue bautizado como sitio “BRIM” [13]. La fig. 1.6 es una imagen STM (Scanning Tunneling Microscopy) de un cristal CoMoS en el cual se pueden observar puntos muy brillantes en las orillas. Estos puntos son los llamados sitios “BRIM”.

En cuanto al cobalto el modelo Co-Mo-S indica que el promotor se sitúa en las orillas del cristal de MoS₂. Algunos estudios han indicado que posee un número de coordinación de 5 y 6 y que tiene una geometría de pirámide cuadrada ó octaédrica distorsionada. Esto se determinó mediante espectroscopía de absorción de capa fina (XAFS) y cerca del borde (XANES) [23]. Sin embargo, las técnicas de espectroscopía de infrarrojo (IR) ó microscopía de efecto túnel (STM), combinadas con teoría de funcionales de la densidad (DFT), determinaron que el cobalto

presentaba un número de coordinación de 4. Así, las geometrías propuestas serían de pseudo-tetraédrica, cuadrada plana en el borde de molibdeno completamente promovido y tetraédrica en el borde de azufre completamente promovido [24].

1.5 Reacción de Hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT

En la industria química el uso de los catalizadores para la eliminación de azufre en los combustibles es muy importante y debido a cuestiones económicas no es posible hacer pruebas en estos complejos industriales. Por tanto, estos estudios que nos permiten ver el funcionamiento del catalizador así como la optimización de éstos se tienen que hacer a nivel laboratorio usando moléculas modelo que se encuentran en los efluentes de hidrocarburos. Las moléculas utilizadas son compuestos azufrados como tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno, entre otras.

La reactividad de cada una de estas moléculas en el MoS₂ depende de su estructura y peso molecular, de esta forma se ha reportado el siguiente orden de reactividad: tiofeno > benzotiofeno > dibenzotiofeno > 4,6-dimetildibenzotiofeno [15]. Por ejemplo, el dibenzotiofeno es más activo que el 4,6-dimetildibenzotiofeno debido al impedimento estérico provocado por los metilos que se encuentran en los carbonos 4 y 6 de la molécula azufrada [15].

Debido a que el 4,6-DMDBT es una molécula difícil de desulfurar diversos trabajos sobre catalizadores la utilizan como molécula modelo con el objetivo de aumentar la HDS de esta molécula.

A continuación se muestran algunos esquemas de reacción propuestos para la HDS del 4,6-DMDBT. Estos esquemas de reacción son necesarios para plantear las ecuaciones diferenciales que permitirán obtener las constantes de reacción para las diferentes rutas de reacción.

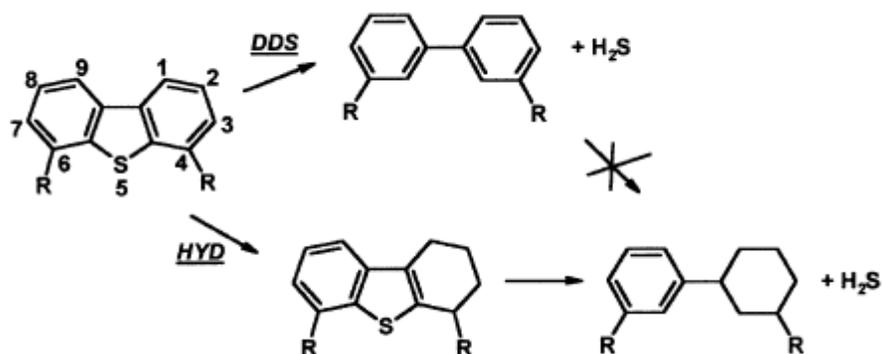


Fig. 1-7 Esquema simplificado de reacción para la HDS de alquilodibenzotiofenos [15].

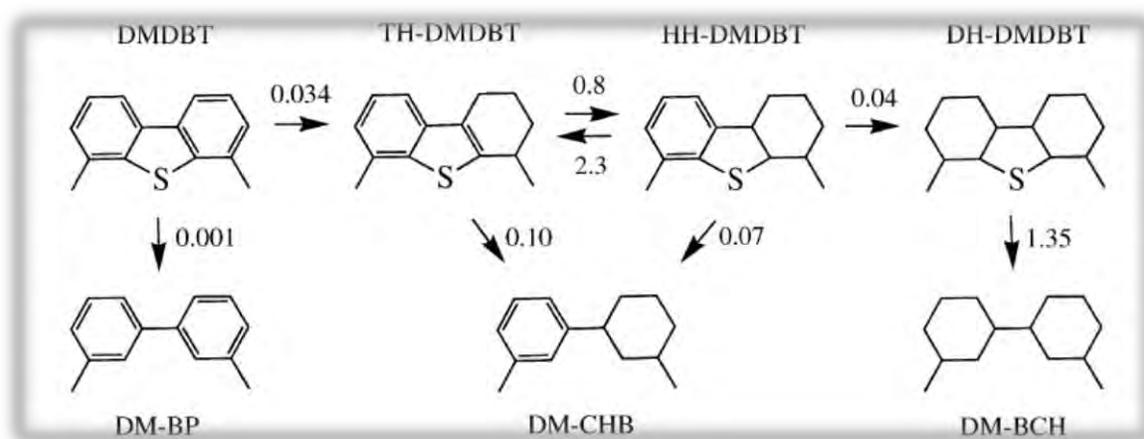


Fig. 1-8 Esquema de reacción del 4,6-DMDBT con un catalizador Mo/Al₂O₃ [16].

En general se han reportado dos rutas de reacción: la primera es la desulfuración directa (DDS) y la segunda es la hidrogenación de la molécula (HYD) previa a la desulfuración [15]. Cada una de las rutas da origen a diferentes productos.

Para la molécula del 4,6-DMDBT se ha determinado que la ruta preferente es la HYD ya que para que se lleve a cabo la DDS es necesario que los reactivos sean adsorbidos en un modo sigma; es decir, que sean adsorbidos perpendicularmente a la superficie del catalizador. En el 4,6-DMDBT los grupos metilos impiden el enlace

con los sitios catalíticos por medio de los electrones libres del átomo de azufre formando el enlace sigma y que así se lleve a cabo la DDS. Por lo que es necesaria la hidrogenación previa de uno de los anillos aromáticos y esto lleva al rompimiento del enlace entre el carbono y el azufre [15,16].

HIPÓTESIS

La adición de cargas graduales de promotor (cobalto) a un catalizador de $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ modificará la estructura local del promotor debido al incremento en el nivel de promoción del catalizador y este cambio se verá reflejado en la selectividad de la ruta de reacción y en la actividad del catalizador.

OBJETIVOS

Objetivo General

Estudiar el efecto que tiene el agregar cargas graduales de cobalto en la selectividad y actividad de un catalizador de $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Objetivos particulares

- Preparar catalizadores de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con cantidades crecientes de Co.
- Preparar un catalizador de $\text{CoMoAC}/\text{Al}_2\text{O}_3$
- Realizar las pruebas de actividad catalítica para cada uno de los catalizadores preparados empleando 4,6-DMDBT como molécula modelo.
- Analizar los productos obtenidos en la reacción de HDS mediante cromatografía de gases por ionización de flama (CG-IF).
- Analizar los productos obtenidos en la reacción de HDS mediante espectrometría de masas (CG-EM).
- Elaborar un esquema de reacción que explique los productos obtenidos en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT.

Capítulo 2

2. Desarrollo Experimental

En este capítulo se describe el procedimiento general que se realizó para la elaboración de una serie de catalizadores de Mo soportados en Alúmina y promovidos con cobalto. Se empieza describiendo la metodología experimental para el acondicionamiento del soporte y la determinación del volumen de impregnación incipiente del soporte. Después se continúa con la descripción de: a) la impregnación del soporte, b) maduración del catalizador, c) primer secado del catalizador, d) segundo secado del catalizador, e) calcinación dinámica del catalizador.

Después, se describirá la metodología empleada para la evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores elaborados.

2.1 Acondicionamiento del soporte

La elaboración del catalizador requiere que el soporte tenga cierto tamaño de partícula y además, que esté libre de contaminantes y humedad. Para lograr esto, el soporte fue sometido al acondicionamiento que se describe a continuación.

Se molieron esferas de alúmina (sasol, 207 m²/g) y se hicieron pasar por dos mallas (#100 y #150) para recolectar los polvos. Posteriormente, se llevó a cabo la calcinación de la alúmina.

Condiciones de calcinación:

T_c = 550°C t_c = 4 horas, velocidad = 5°C/min

Una vez acabada la calcinación se deja enfriar la alúmina. Después se coloca en el desecador con sílica gel y se cierra con vacío.

2.2 Determinación del volumen de impregnación incipiente del soporte

Para depositar el precursor de la fase activa sobre el soporte, se lleva a cabo la técnica de impregnación por mojado incipiente, por lo que se necesita conocer el volumen de impregnación del soporte (V_{IMP}).

Para determinar este valor se pesó un gramo del soporte y se dispersó en una caja Petri. Después, se tomó una jeringa para cromatografía de 1 mL con agua destilada y se esparcieron gotas alrededor de todo el soporte cuidando que fuera poco a poco. Al ir agregando agua debemos ir moviendo la alúmina para que se moje. Esto se siguió haciendo hasta que se formó un espejo de agua.

Para determinar este espejo, se golpea suavemente la caja de Petri evitando que se caiga la alúmina hasta que la superficie de ésta adquiriera una apariencia brillante, como la de un espejo. Una vez formado este espejo se deja de agregar agua y se registra el volumen de agua gastado. Esta cantidad es el volumen de impregnación del soporte.

El volumen obtenido para nuestro soporte fue de 1.4 ml/g de Al_2O_3 .



Fig. 2-1 Determinación del volumen de impregnación incipiente. Formación del espejo de agua.

2.3 Elaboración del catalizador

2.3.1 Impregnación del soporte

“El método de impregnación consiste en depositar un precursor de la fase activa sobre el soporte a partir de la disolución de una sal precursora”.

La impregnación del soporte se realizó mediante impregnación incipiente simultánea. Esto se realiza a través del mojado del soporte con una disolución de una sal del metal a depositar con una concentración suficiente para dar la carga deseada. La cantidad de solución adicionada es suficiente para mojar totalmente el soporte.

Para la fabricación de nuestros catalizadores los precursores de átomos de Mo y Co fueron una disolución concentrada de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y una disolución de heptamolibdato de amonio tetrahidratado.

Para esto se procedió a realizar los cálculos necesarios para impregnar 1.5 gramos de alúmina con una relación entre $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ en las relaciones de; 0, 0.1, 0.2, 0.3 y 0.4. Para el caso del catalizador con ácido cítrico la relación fue de 1:1 entre el Mo y AC y de 0.3 para $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$.

Se pesó 1.5 gramos de alúmina y se dispersó en una caja Petri. Después con una jeringa de cromatografía de 1 mL se tomaron 2.1 mL de la disolución que contenía Mo y Co y se agregaron al soporte. La adición de la disolución al soporte se realizó gota a gota a una velocidad considerable para evitar que se evaporara y se mezcló con una espátula para asegurar que todo el soporte había sido mojado.

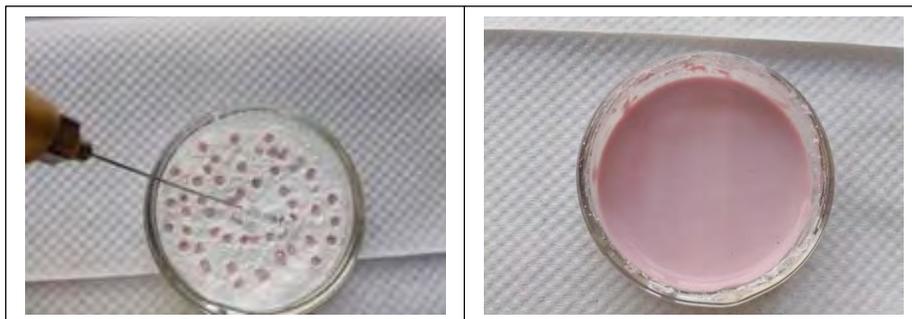


Fig. 2-2 Izquierda: inicio de la impregnación del soporte. Derecha: fin de la impregnación del soporte.

2.3.2 Maduración del catalizador

La finalidad de la maduración del catalizador es que la solución de impregnación se encuentre en todos los poros del soporte.

Para lograr esto, el catalizador se introdujo a un madurador. Este aparato es un recipiente cerrado y de cristal que contiene agua en su fondo y separado del resto del cuerpo por una base con pequeños orificios. Este aparato permite que haya un ambiente saturado.

Durante 2 horas, cada 15 minutos, se sacó el catalizador del madurador y se golpeó suavemente hasta formar el espejo de agua. Enseguida se homogenizó el catalizador. Esto se hacía moviendo el catalizador con una espátula hasta que ya no se observaba agua en su superficie y se reintrodujo al madurador. Una vez acabadas las 2 horas se dejó reposar el catalizador por 2 horas más en el equipo.



Fig. 2-3 Catalizador dentro del madurador.

2.3.3 Primer secado

Con este primer secado se pretende que el agua contenida en los poros del soporte se evapore lentamente y que la sal precursora permanezca dentro de ellos. Es por ello que este paso se realiza a temperatura ambiente.

Después de transcurridas las 2 horas de reposo del catalizador en el madurador se realizó el primer secado. Este procedimiento consiste en colocar el catalizador en un desecador que contiene sílica gel y se extrae todo el aire del desecador y permanece así durante una hora. Después de la hora, se saca el catalizador y se mueve con una espátula para finalmente reintroducirlo al desecador. Se extrae el aire nuevamente y se deja así aproximadamente por 12 horas.



Fig. 2-4 A la izquierda: desecador. A la derecha: Catalizador dentro del desecador durante el primer secado.

2.3.4 Segundo secado

De igual manera, el segundo secado tiene con objetivo evaporar el agua que no fue retirada durante el paso anterior.

Para realizar este procedimiento, se tomó el catalizador del desecador y se introdujo a una estufa WTC Binder 78532. Iniciando a temperatura ambiente, con una velocidad de calentamiento de 1 °C/min y la velocidad del ventilador de 60 rpm. Cada 10 minutos se incrementa la temperatura de la estufa y se homogeniza el catalizador dentro de ella esto hasta llegar a 120 °C. Una vez alcanzada esta temperatura se deja el catalizador aproximadamente por 12 horas.



Fig. 2-5 Catalizador dentro de la estufa durante el segundo secado.

2.3.5 Calcinación Dinámica

La calcinación dinámica consiste en colocar el catalizador en un calcinador con forma de U y suministrarle una corriente de aire mientras se calienta éste con la ayuda de un horno. Las condiciones que se aplicaron para la calcinación dinámica fueron las siguientes:

Flujo de aire = 80 ml/min

$T_c = 500\text{ }^\circ\text{C}$

Velocidad de calentamiento = $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$

$t_c = 4$ horas

Al terminar la calcinación se esperó hasta que el catalizador estuviera a temperatura ambiente para retirarlo del porta muestra y guardarlo correctamente etiquetado.



Fig. 2-6 (Izq.) Catalizador dentro del calcinador. (Der.) Proceso de calcinado dinámico.

En la tabla 2-1 se muestran las características de los catalizadores elaborados.

Tabla 2-1 Características de los catalizadores realizados

Catalizador	Carga (átomo Mo/nm ²)	%peso Mo	%peso Co	%peso AC	Co/(Co+Mo)
Mo/Al ₂ O ₃	2.8	8.45	0	0	0
CoMo/Al ₂ O ₃ R=0.1	2.8	8.37	1.00	0	0.089
CoMo/Al ₂ O ₃ R=0.2	2.8	8.35	1.21	0	0.19
CoMo/Al ₂ O ₃ R=0.3	2.8	8.27	2.18	0	0.3
CoMo/Al ₂ O ₃ R=0.4	2.8	8.17	3.35	0	0.4
CoMoAC/Al ₂ O ₃ R=0.3	2.8	7.09	1.87	14.26	0.3

Catalizador	Carga (átomo Co/nm ²)	%peso Co	Co/(Co+Mo)
Co/Al ₂ O ₃	2.8	5.35	1

2.4 Activación del catalizador

2.4.1 Procedimiento para la obtención del tamaño de partícula necesario para la reacción del 4,6-DMDBT

La reacción requiere aproximadamente 500 mg de catalizador con un cierto tamaño de partícula. Para obtener el tamaño deseado se procedió a realizar lo siguiente:

Primero se elaboraron pastillas del catalizador con ayuda de un pastillero y una prensa. Enseguida, se trituraron las pastillas y los restos obtenidos se hicieron pasar por dos mallas (#40 y #60) para finalmente recolectar las partículas que se quedaban en medio de las mallas.

Por tanto, el tamaño de partícula para la reacción del 4,6-DMDBT es aproximadamente de 425 μm .

2.4.2 Sulfuración del catalizador para su activación

Para realizar la activación se depositó en un reactor en U aproximadamente 500 mg de catalizador y se colocó el reactor en un horno.

Las condiciones de sulfuración fueron las siguientes:

Flujo $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2(15\%) = 15 \text{ ml/min}$

$T_{\text{sulf}} = 400 \text{ }^\circ\text{C}$

$t_{\text{sulf}} = 4 \text{ h}$

Velocidad de calentamiento = 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$



Fig. 2-7. Catalizador en proceso de activación.

2.5 Reacción de HDS

Para poder determinar la actividad catalítica de los catalizadores de HDS se llevaron a cabo una serie de reacciones de HDS con 4,6-DMDBT como molécula modelo.

2.5.1 Reacción para el 4,6-DMDBT

Para realizar la reacción de HDS se preparó una disolución de 4,6-DMDBT en decano con 1000 ppm de azufre (cálculos en el Apéndice C). La cual fue agregada a un reactor por lotes (reactor parr) y enseguida se le hizo pasar un flujo de N_2 con el fin de tener una atmósfera inerte. Después se agregó el catalizador recién sulfurado (catalizador activado) cuidando de que no entrara en contacto con el aire y se cerró el reactor. Finalmente, se desplazó el N_2 contenido en el reactor por H_2 hasta alcanzar una presión aproximada de 750 psia y se deja en esas condiciones durante una noche. Una vez verificada la presión y descartada la posibilidad de alguna fuga, se colocó el reactor en la canastilla de calentamiento y se procedió a realizar la reacción de HDS del 4,6-DMDBT.

Condiciones de la reacción:

T=320 °C P=1200 psia



Imagen 1. Reactor Parr

Se tomaron diversas muestras para cada tiempo de la reacción de HDS (0, 0.5, 1, 1.5, 2, 3, 4, 5, 6.5, 8, 10, y 12 horas). Posteriormente las muestras fueron analizadas por CG-IF.

2.6 Determinación de los compuestos de la reacción de 4,6-DMDBT por cromatografía de gases por ionización de flama (CG-IF)

Para definir los compuestos obtenidos en la reacción de 4,6-DMDBT se usó un cromatógrafo de gases HP 6890 Series GC system con una columna HP-1 de 100 metros cuya fase estacionaria es dimetilpolisiloxano, y que es de baja polaridad.

2.7. Determinación de los compuestos de la reacción de HDS del 4,6-DMDBT por cromatografía de gases por espectrometría de masas (CG-EM)

Con el objetivo de tener otra técnica que nos permitiera determinar los compuestos de la reacción de HDS del 4,6-DMDBT se realizó el análisis con cromatografía de gases por espectrometría de masas.

El análisis se llevó a cabo en un sistema GC system 7890B con MSD 5977A con una columna HP-1 de 100 metros cuya fase estacionaria es dimetilpolisiloxano.

Capítulo 3

3. Resultados y análisis

En este capítulo se expondrán los datos obtenidos por cromatografía de gases por ionización de flama para la reacción de HDS del 4,6-DMDBT con el objetivo de identificar los productos obtenidos en la reacción y elaborar así el esquema de la reacción. Con esto se procederá a analizar los resultados experimentales obtenidos en las pruebas de actividad catalítica para el 4,6-DMDBT y se discutirá el efecto que tiene el aumento de la carga del promotor sobre la actividad del catalizador.

También se realizará el análisis de los compuestos por cromatografía de gases por espectrometría de masas y así comparar los resultados obtenidos en cromatografía de gases por ionización de flama.

Por último, se evaluará la selectividad para la serie de catalizadores elaborados.

3.1 Determinación de los compuestos obtenidos en la reacción de 4,6-DMDBT con un catalizador CoMo/Al₂O₃ R= 0.3 por cromatografía de gases.

Un punto muy importante a presentar es la identificación de los productos obtenidos mediante el análisis por cromatografía de gases por ionización de flama (CG-IF) para finalmente concluir con el planteamiento de un esquema de reacción para la reacción de HDS. El esquema de reacción nos permitirá estudiar el efecto que se tiene en la HDS del 4,6-DMDBT al aumentar gradualmente la carga del promotor.

3.1.1 Propiedades que determinan el tiempo de retención de un compuesto

De acuerdo a la literatura y a trabajos en el laboratorio se presentan a continuación las propiedades que influyen en el tiempo de retención. Esto es para poder asignar a cada tiempo de retención registrado en el cromatograma un compuesto

1. Tipo de columna empleada en el cromatógrafo

La polaridad de la molécula y el tipo de columna empleada en la cromatografía de gases determina el tiempo de retención que tendrá cada una de las moléculas que se encuentren dentro de la mezcla a analizar [25].

En columnas polares, aquellos compuestos con una baja polaridad saldrán primero de la columna por lo que tendrán un bajo tiempo de retención y viceversa. Por lo tanto es necesario conocer que características hacen más polares a las moléculas.

Experimentalmente se observó que en la reacción del 4,6-DMDBT la polaridad de los productos obtenidos está determinada por tres efectos:

- a) Peso molecular
- b) Anillos aromáticos presentes en la molécula.
- c) Metilos (CH_3) unidos a un anillo aromático o a un ciclo.

Estos resultados se obtuvieron inyectando benceno, metilciclohexano, tolueno, bifenilo, 4,6-DMDBT y analizando los tiempos de retención que se obtenían en todos los cromatogramas de todas las reacciones y de todas las horas de reacción. Estos compuestos poseen diferentes pesos moleculares, metilos y anillos aromáticos y se veía reflejado en el tiempo de retención de cada uno de ellos. En las secciones siguientes se realiza un análisis más detallado del efecto del peso molecular, de los anillos aromáticos así como de los metilos.

2. Peso molecular

Otro parámetro a considerar es el peso molecular de los compuestos. Moléculas con pesos moleculares pequeños tendrán un tiempo de retención menor que aquellas con pesos moleculares grandes. Por lo tanto, a medida que aumenta el peso molecular también lo hace el tiempo de retención [].

3. Isómeros

Experimentalmente se observó que la posición de los metilos en una molécula afecta el tiempo de retención. Esto se hizo con el análisis de o-xileno, p-xileno y m-xileno.

En los cromatogramas de todas las horas de reacción y de todas las reacciones se obtuvieron nueve picos. Tres de ellos se encontraban en bajos tiempos de retención y los otros seis en altos tiempos de retención, de los cuales solo cuatro estaban identificados. Para identificar los picos restantes se realizó un análisis detallado de cada uno de los picos tomando en cuenta primero un esquema de reacción general para el 4,6-DMDBT para así observar los posibles productos de la reacción de HDS. Después se tomó en cuenta el peso molecular y la cantidad de anillos aromáticos y metilos que tenían estos productos. Con esto finalmente se pudo identificar el compuesto que representaba cada pico a determinado tiempo de retención en los cromatogramas.

A continuación se presentan los resultados y el análisis de los productos obtenidos en la reacción de HDS por cromatografía de gases por ionización de flama.

3.1.2 Asignación de compuestos para los picos con altos tiempos de retención

Se obtuvieron diversos picos con altos tiempos de retención mediante el análisis de todos los cromatogramas para todas las horas de reacción. Cada uno de estos picos representa un compuesto producido en la reacción de HDS. Para conocer los productos que se estaban obteniendo se tomó como referencia el esquema de la Fig. 3-1.

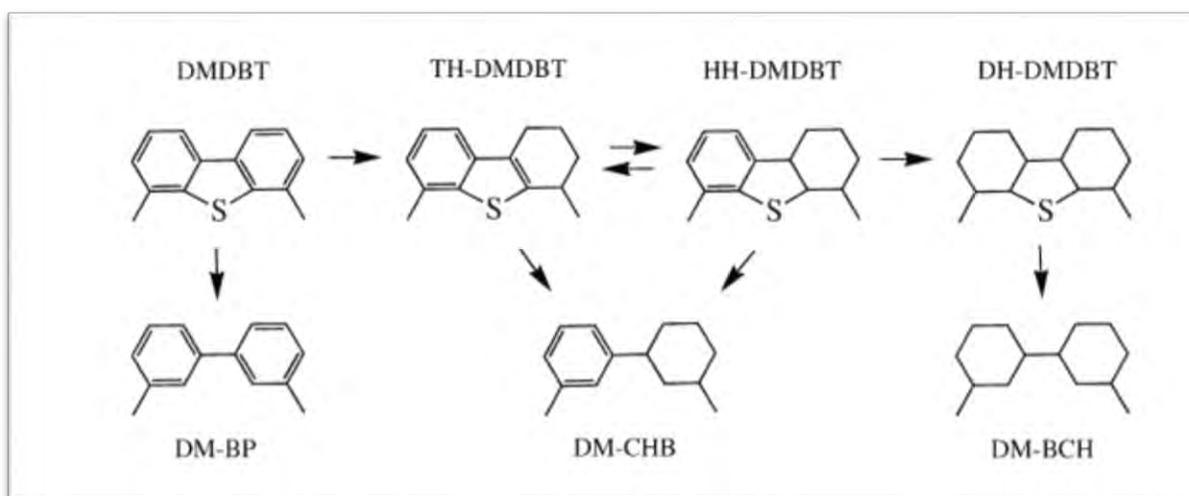


Fig. 3-1 Esquema de reacción para la HDS de 4,6-DMDBT [16].

En primera instancia no se pudo asignar a cada pico en el cromatograma un compuesto debido a que no se tenían los estándares de los productos que se producían en la HDS del 4,6-DMDBT. Sin embargo, trabajos previos habían dado información de los tiempos de retención para algunos compuestos analizados en el mismo cromatógrafo.

Tabla 3-1. Tiempos de retención para algunos compuestos identificados en trabajos previos.

Nombre	Nomenclatura	Tiempo de retención (min)
3,3-Metilciclohexiltolueno	3,3'-MCHT	28.9
	Isómero	29.3
3,3'-Dimetilbifenilo	3,3'-DMBF	31.2
Tetrahidro-dimetildibenzotiofeno	THDMDBT	40.9
4,6-Dimetildibenzotiofeno	4,6-DMDBT	44.3

Fue así que con el esquema de reacción y con los datos de la tabla 3-1 se procedió a hacer el análisis para identificar los compuestos obtenidos durante la reacción y que eran representados por los picos en los cromatogramas.

A) Efecto del peso molecular

De acuerdo al esquema de reacción del 4,6-DMDBT presentado en la Fig. 3-1 se tienen los siguientes reactivos y productos. Por su peso molecular, se esperaría que los compuestos eluyeran en el siguiente orden:

Tabla 3-2. Masas molares para compuestos de la HDS.

Compuesto	Masa Molar (g/mol)
4,6-DMDBT	212.31
3,3'-DMBCH	194.36
3,3'-MCHT	188.31
3,3'-DMBF	182.26

Sin embargo se tienen los siguientes tiempos de retención que se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 3-3. Comparación entre las masas molares y los tiempos de retención.

Compuesto	Masa Molar (g/mol)	Tiempo de retención (min)
4,6-DMDBT	212.31	44.3
3,3'-DMBCH	194.36	No obtenido en trabajo previo
3,3'-MCHT	188.31	28.9
3,3'-DMBF	182.26	31.2

Como se puede apreciar en la tabla 3-3 cuando los pesos moleculares son muy cercanos entre sí no se puede predecir el tiempo de retención que tendrían los compuestos de estudio. Por lo que no aplica la regla de que las moléculas con menores pesos moleculares saldrán primero, es decir, que tendrían menor tiempo de retención. Además en la misma tabla se observa que no solo el peso molecular es diferente en las moléculas sino también la cantidad de anillos aromáticos que poseen. Claramente se ve que a los compuestos con mayor número de anillos aromáticos presentan mayores tiempos de retención a pesar de que su peso molecular es menor. Con esto se puede decir que el peso molecular y la cantidad de anillos aromáticos que posee el compuesto están relacionados y que no son independientes y que ambos son factores que afectan al tiempo de retención. Sin embargo, la cantidad de anillos aromáticos que tiene un compuesto tienen un mayor efecto en el tiempo de retención

Enseguida se muestra un análisis más detallado del efecto de los anillos aromáticos y de los metilos en el tiempo de retención

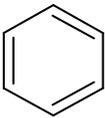
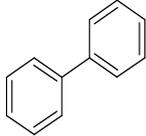
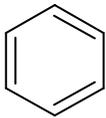
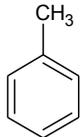
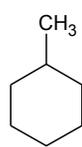
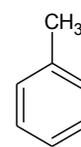
Tabla 3-4. Registros de los tiempos de retención para cada pico obtenido en el cromatograma en la reacción del 4,6-DMDBT CoMo/Al₂O₃ R=0.3.

Tiempo de retención (min)									
Tiempo (h)	7.87-7.94	8.11-8.12	8.61-8.67	28.06-28.13	28.90-28.98	29.14-29.20	29.37-29.44	31.31-31.39	44.40-44.83
Alimentación	0	0	0	0	0	0	0	0	10905
Alimentación	0	0	0	0	0	0	0	0	11130
0	0	0	0	11	62	0	35	38	11463
0	0	0	0	10	61	0	35	37	11415
0.5	0	0	0	48	251	15	234	183	10809
1	24	0	31	147	717	71	692	477	9078
1.5	56	11	72	269	1221	137	1132	757	7387
2	114	22	142	375	1642	214	1439	966	5415
3	245	51	305	490	2054	334	1603	1166	3291
4	459	100	556	593	2308	468	1528	1297	1529
5	803	181	980	657	2307	586	1239	1313	553
6.5	1144	265	1347	676	2006	621	875	1162	208
6.5	1121	259	1317	662	1975	609	859	1145	205
6.5	1483	345	1725	579	1458	517	525	851	125
8	1569	367	1836	544	1233	467	411	729	55
10	1756	410	1856	563	787	344	240	479	0
12	2178	509	2150	475	383	213	98	247	0

B) Efecto de los anillos aromáticos y los metilos sobre el tiempo de retención

Se inyectaron benceno, metilciclohexano, tolueno y bifenilo para ver el efecto que tenían los anillos aromáticos y los metilos en la polaridad de la molécula. Se observó que conforme se aumenta el número de anillos aromáticos la polaridad de un compuesto disminuye. De igual manera, la adición de un metilo disminuye la polaridad pero el efecto es menor al de agregar un anillo aromático. La tabla 3-5 muestra los resultados obtenidos.

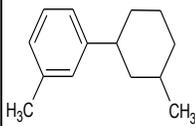
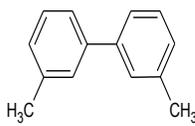
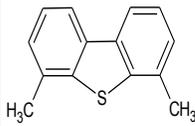
Tabla 3-5. Efecto de la polaridad en el tiempo de retención.

AUMENTA LA POLARIDAD ←						
Fenómeno	Adición de anillo		Adición de un metilo		HYD de un anillo	
Estructura						
tR (min)	7.75	26.87	7.75	8.64	7.91	8.64
Dif (min)	19.12		0.89		0.73	
Efecto	A mayor # de anillos aromáticos el compuesto es menos POLAR.		La adición de un metilo disminuye la polaridad pero el efecto es menor al de agregar un anillo.		El HYD un anillo aromático provoca que la POLARIDAD del compuesto aumente.	

Claramente se puede apreciar que la adición de un anillo aromático tiene un efecto muy grande en el tiempo de retención. El benceno tiene un tiempo de retención de 7.75 min y la adición de un anillo aromático provoca un aumento de 19.12 min como lo muestra el bifenilo que posee dos anillos aromáticos y tiene un tiempo de retención de 26.87 min. Esto significa que a medida que se aumentan los anillos aromáticos los compuestos se vuelven menos polares. De igual manera, la adición de un metilo provoca que el tiempo de retención aumente, como se observa cuando se pasa de benceno a tolueno sin embargo, el efecto que se tiene en el tiempo de retención es mucho menor al de agregar un anillo aromático. Cabe señalar que esto sólo es válido para una columna NO POLAR.

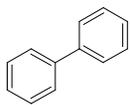
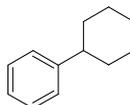
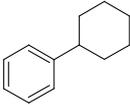
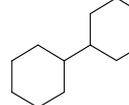
De acuerdo con este análisis se procedió a identificar las moléculas que tenían un alto tiempo de retención y que se presentan en la tabla 3-6:

Tabla 3-6. Moléculas previamente identificadas y su tiempo de retención.

Estructura	No identificado		No identificado	Isómero 3'3-MCHT		
Nombre		3,3'-MCHT			3,3'-DMBFL	4,6-DMDBT
tR (min)	28.06-28.13	28.90-28.98	29.14-29.20	29.37-29.44	31.31-31.39	44.40-44.83

Para poder determinar los compuestos faltantes se hizo un análisis más detallado del efecto que provoca la hidrogenación de los anillos aromáticos. Para esto se inyectó bifenilo y se tomaron los tiempos de retención del ciclohexilbenceno y del biciclohexilo de la base de datos del cromatógrafo de gases.

Tabla 3-7. Efecto de la HYD del bifenilo en el tiempo de retención.

AUMENTA LA POLARIDAD 				
Fenómeno	1er HYD dos anillos sin metilos		2da HYD dos anillos sin metilos	
Estructura				
Nombre	BF	CHB	CHB	BCH
tR (min)	26.87	25.78	25.78	25.6
Dif (min)	1.09		0.18	
Efecto	La HYD de un anillo disminuye el tiempo de retención.		El efecto de la 2da HYD es menor que para la primera HYD.	

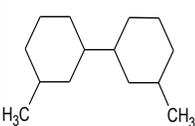
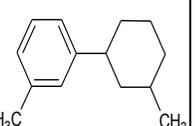
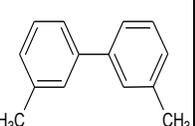
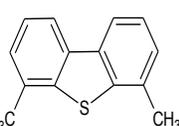
La tabla 3-7 muestra el efecto de la hidrogenación del bifenilo. La primera hidrogenación genera al ciclohexilbenceno (CHB) cuyo tiempo de retención es menor al del bifenilo (BF) lo que significa que la polaridad aumenta al hidrogenarse un anillo aromático. La segunda hidrogenación aumenta un poco más la polaridad

pero el efecto es menor al de la primera hidrogenación. La hidrogenación del ciclohexilbenceno genera al biciclohexilo (BCH).

Con esto se esperaría que el tiempo de retención para el hidrogenado del 3,3'-MCHT se encuentre entre 26.87 min y 28.94 min. Resultado que concuerda con uno de los intervalos registrados en la tabla 3-4 y que aún no ha sido identificado. Por lo tanto, se puede decir que en el intervalo de 28.06-28.13 min se encuentra el 3,3'-DMBCH.

Si se aplica lo mismo para el isómero del 3,3'-MCHT se esperaría que el tiempo de retención del producto hidrogenado fuera menor de 29.41 (tiempo promedio del intervalo del isómero) y que se encontrara muy cercano al tiempo de retención del 3,3'-MCHT. De esto que el intervalo de 29.14-29.20 min no está identificado y cumple con los requerimientos establecidos. Con esto, ahora se puede identificar el producto hidrogenado del isómero del 3,3'-MCHT y además se puede apreciar el efecto de la isomerización sobre el tiempo de retención.

Tabla 3-8. Moléculas y tiempos de retención para la HDS del 4,6-DMDBT.

Estructura			Isómero HYD del 3,3'-MCHT	Isómero 3'3'-MCHT		
Nombre	3,3'-DMBCH	3,3'-MCHT			3,3'-DMBFL	4,6-DMDBT
tR (min)	28.06-28.13	28.90-28.98	29.14-29.20	29.37-29.44	31.31-31.39	44.40-44.83

El siguiente paso consistió en identificar la estructura del isómero del 3'3'-MCHT y esto también ayudaría a identificar la estructura de su producto hidrogenado.

La presencia del isómero abría una gama de posibilidades para plantear su posible estructura. Sin embargo, al presentarse tiempos de retención muy bajos (que se analizan en la siguiente sección), existía la posibilidad de que el catalizador empleado tuviera propiedades ácidas que hacían que se produjera el rompimiento

de los productos y que además, explicaba el porqué de que se produjeran isómeros [17].

B. Pawelec et. al., hicieron estudios del efecto que tiene la acidez en la HDS del 4,6-DMDBT. Sus trabajos mostraron que los sitios ácidos permiten la migración de los grupos metilos en la molécula reduciendo así el impedimento estérico y facilitando la adsorción de ésta en la superficie del catalizador. Sus estudios también plantean el siguiente esquema de reacción el cual muestra los productos obtenidos por la ruta de isomerización.

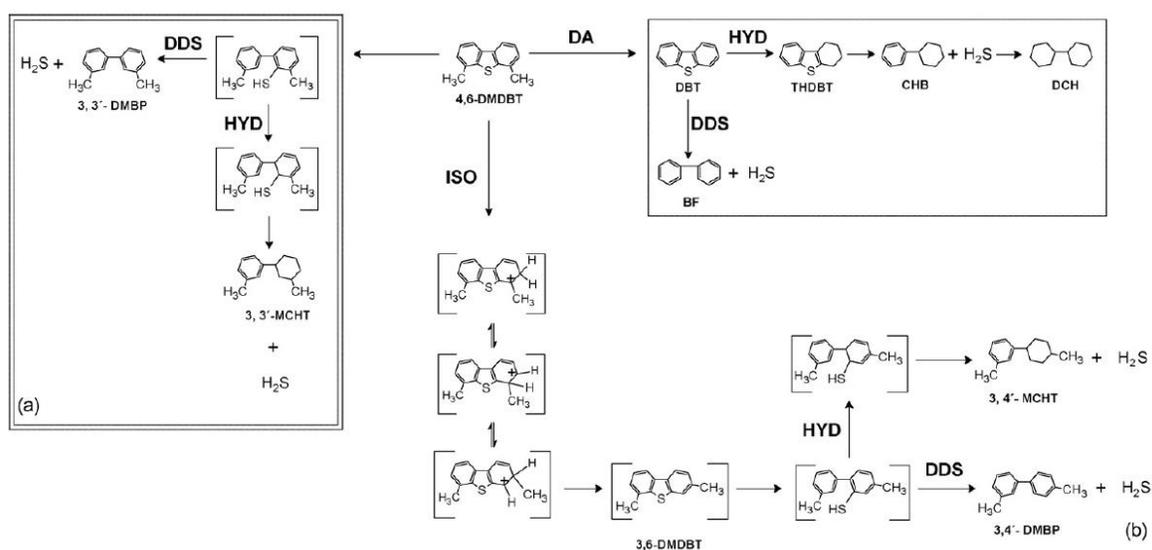
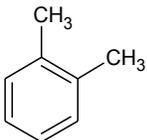
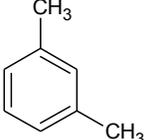
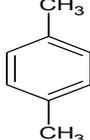


Fig. 3-2 Esquema de reacción para la HDS del 4,6-DMDBT con un catalizador ácido [17].

Con esto, se tenía una posible estructura para el isómero del 3,3'MCHT y además, se observaba el efecto que provocaba el cambio de un metilo en la molécula (isomerización) sobre el tiempo de retención.

Este efecto fue comprobado al analizar muestras de o-xileno, m-xileno y p-xileno. Obteniéndose los siguientes tiempos de retención:

Tabla 3-9. Tiempos de retención para los isómeros del xileno.

Estructura			
tR (min)	11.6	11.99	12.04

El cambio de posición del metilo era una opción viable y por tanto el 3,4'-MCHT podría ser el isómero con un tiempo de retención que estaba en el intervalo de 29.37-29.44 min. Y su producto hidrogenado, el 3,4'-DMBCH tendría un tiempo de retención de 29.14-29.20.

3.1.3 Asignación de compuestos con cortos tiempos de retención

Para la segunda parte del cromatograma se tienen los siguientes tiempos de retención:

Tabla 3-10. Tiempos de retención registrados en la primer parte del cromatograma.

tR (min)	7.87-7.94	8.11-8.12	8.61-8.67
----------	-----------	-----------	-----------

Se procedió a realizar una serie de experimentos con el fin de poder encontrar los compuestos que tenían los tiempos de retención de la tabla 3.10.

1. ¿Son productos ligeros o son pesados?

a) Para descartar la posibilidad de que estos compuestos fueran hidrocarburos pesados y que pertenecieran a una corrida analizada anteriormente lo primero que

se hizo fue limpiar la columna del cromatógrafo. Para eso se aplicó el siguiente tratamiento:

T=250°C durante 3 horas.

b) Después se realizó el análisis de las muestras obtenidas en la reacción de HDS aumentando el tiempo de análisis hasta 57 min. Esto se hizo para descartar la idea de que los compuestos de la tabla 3-10 fueran pesados y pertenecieran a una muestra analizada anteriormente, y debido a que el tiempo de análisis no era el suficiente para que estos compuestos eluyeran de la columna y salieran en una corrida posterior.

Los cromatogramas obtenidos no mostraron picos a tiempos de retención mayores a 45 min lo que indicaba que los compuestos de la tabla 3-10 no eran hidrocarburos pesados.

c) Se eligió un tiempo de reacción lo suficientemente largo, de tal manera que se generara una cantidad medible de estos compuestos con bajos tiempos de retención. Se inyectó la muestra y el análisis por cromatografía de gases por ionización de flama (CG-IF) mostró los mismos tiempos de retención de la tabla 3-10. Lo que descartaba la posibilidad de que fueran hidrocarburos pesados.

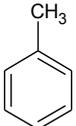
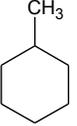
Con esto, ahora fue necesario plantearse una nueva pregunta.

2. ¿Qué productos ligeros se están formando?

Al observar el esquema de la reacción del 4,6-DMDBT algunos de los productos del rompimiento del 3,3'-MCHT son tolueno y metilciclohexano, que son hidrocarburos con bajo peso molecular, por lo que se procedió a inyectarlos y hacer el análisis por cromatografía para determinar su tiempo de retención.

Los resultados mostraron que el tolueno tenía un tiempo de retención de 8.64 minutos mientras que, para el metilciclohexano el tiempo de retención fue de 7.91 min.

Tabla 3-11 Tiempo de retención del tolueno y metilciclohexano.

Estructura		
tR (min)	8.64	7.91
Dif (min)	0.74	

Los tiempos de retención se encontraban dentro de los intervalos que aún no habían sido asignados por lo que se concluía que efectivamente el tolueno y el metilciclohexano eran productos de la reacción del 4,6-DMDBT. También, al observar las cuentas de área para el intervalo de 7.87-7.94 y 8.61-8.67 min, éstas se hallaban en una proporción 1:1 por lo que se tenía un indicio aún más fuerte de que estos compuestos provenían del rompimiento del 3,3'-MCHT.

Tabla 3-12. Productos ligeros identificados en la HDS del 4,6-DMDBT.

Estructura		No identificado	
Nombre	Metilciclohexano		Tolueno
tR (min)	7.87-7.94	8.11-8.12	8.61-8.67

Sin embargo, también había que considerar si estos compuestos provenían del rompimiento del disolvente.

3. ¿El catalizador está rompiendo al disolvente?

Se realizó la reacción con únicamente decano y se usó un catalizador que produjera una gran cantidad de compuestos ligeros. El catalizador empleado fue CoMo/Al₂O₃ R=0.4. El análisis por CG-IF no mostró producción de compuestos ligeros ni pesados. Por lo tanto, el metilciclohexano y el tolueno son productos de la reacción de HDS.

Por otra parte, al realizar la suma de las cuentas de área de los productos y reactivos para cada tiempo de reacción, se observó que con una alta conversión del 4,6-DMBDT el total de la suma no se mantenía. Por lo que era necesario dar una explicación a este fenómeno.

4. ¿Por qué las cuentas de área no se mantienen y disminuyen con el tiempo?

Debido a que se pensaba que el área registrada en los cromatogramas por el detector de ionización de flama podía ser función de los átomos de carbono que contuviera el compuesto analizado, se realizó la curva de calibración usando metilciclohexano (compuesto con 7 carbonos) y bifenilo (compuesto con 12 carbonos). Mostrando factores de respuesta parecidos (pendiente de la curva). Esto se observa en la gráfica 3-1.

Gráfica 3-1. Curva de calibración del cromatógrafo.

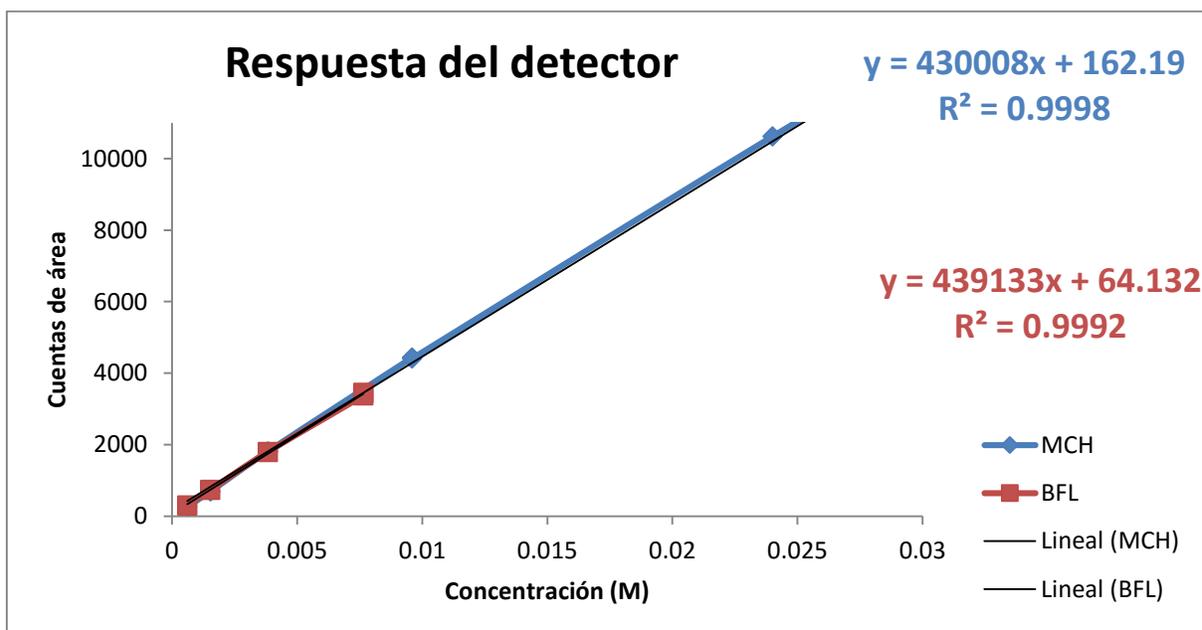


Tabla 3-13. Cuentas de área en función de los átomos de carbono.

Para 150 ml de disolución			
Compuesto	Número de carbonos	Área	Concentración (M)
4,6-DMDBT	C14	10866	2.45E-02
BF	C12	10842	2.45E-02
MCH	C7	10716	2.45E-02

La gráfica 3-1 y los datos de la tabla 3-13 mostraron que el total de cuentas de área no son función del número de átomos de carbono que tenga el hidrocarburo. Por lo que había que considerar otras opciones para explicar la disminución de las cuentas de área.

5. ¿Se están produciendo gases ligeros durante la reacción?

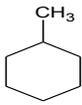
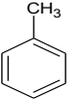
El catalizador empleado era capaz de producir metilciclohexano y tolueno por lo que había que considerar la producción de otros compuestos ligeros como el metano, etano, propano, butano etc, y que éstos se encontraran en el gas producido durante la reacción de HDS.

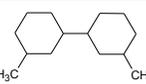
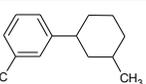
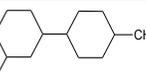
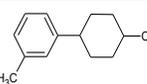
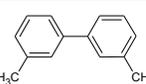
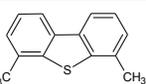
Para verificar si había producción de gases se realizó la reacción de HDS con $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ $R=0.3$ y se tomó una muestra del gas después de 12 horas de reacción durante las cuales no se tomaron muestras. La muestra de gas se inyectó en el cromatógrafo y se observó que en los cromatogramas se presentaba un pico identificado como metano. Además, se obtienen picos correspondientes a tolueno y metilciclohexano, que al ser muy volátiles se encuentran también en el gas. Los conteos de metano obtenidos son bajos; sin embargo, la presencia de metano nos indica que los compuestos producidos en la reacción están sufriendo un proceso de desmetilación. Como la cantidad de metano producida no es relevante, no se considerarán en el esquema final de reacción productos desmetilados.

La cantidad de productos ligeros en el gas no explica el por qué no se mantiene el número de conteos totales durante toda la reacción.

Finalmente, después de haber dado una explicación a todas las interrogantes encontradas durante este trabajo. Se presenta a continuación el resumen de los productos obtenidos en la reacción del 4,6-DMDBT.

Tabla 3-14. Productos obtenidos en la HDS del 4,6-DMDBT usando CoMo/Al₂O₃ como catalizador.

Compuestos Ligeros			
Estructura		No identificado	
Nombre	Metilciclohexano		Tolueno
tR (min)	7.87-7.94	8.11-8.12	8.61-8.67

Compuestos pesados						
Estructura						
Nombre	3,3'-DMBCH	3,3'-MCHT	3,4'-DMBCH	3,4'-MCHT	3,3'-DMBF	4,6-DMDBT
tR (min)	28.06-28.13	28.90-28.98	29.14-29.20	29.37-29.44	31.31-31.39	44.40-44.83

3.2 Planteamiento del Esquema de Reacción para el 4,6-DMDBT con un catalizador de CoMo/Al₂O₃.

En esta sección se determinó el esquema de reacción del 4,6-DMDBT mediante el análisis de los cromatogramas de las reacciones de HDS con la serie de catalizadores elaborados.

3.2.1 Esquemas de reacción para la HDS del 4,6-DMDBT

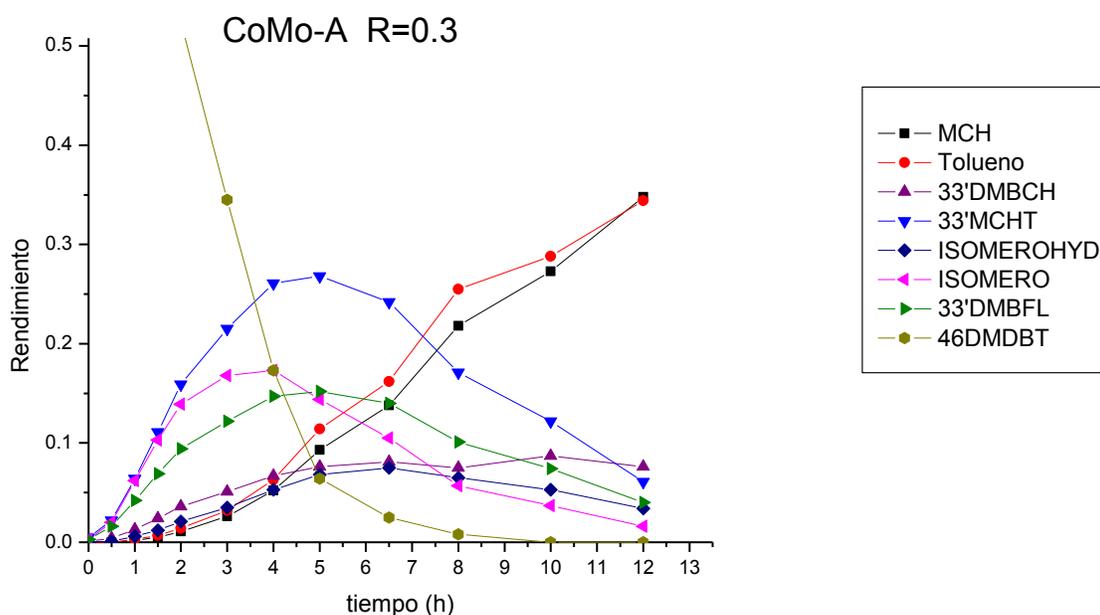
Al comparar los esquemas de reacción para el 4,6-DMDBT que han presentado diversos trabajos en la literatura y con diversos catalizadores, se pudieron observar algunos de los compuestos identificados en la sección anterior, sin embargo, ninguno de los esquemas estudiados los contenía todos. Esto llevó al planteamiento de un nuevo esquema de reacción que pudiera explicar los resultados obtenidos en cromatografía de gases por ionización de flama (CG-IF) de este trabajo.

Toda la serie de catalizadores de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ mostraron los compuestos identificados en la sección anterior con la diferencia de que el aumento en la carga de promotor llevaba a una mayor producción de compuestos ligeros (tolueno y metilciclohexano) a tiempos de reacción similares.

Como se ha mencionado con anterioridad, la HDS del 4,6-DMDBT puede ocurrir por dos rutas de reacción: la DDS y la HYD. Sin embargo, en este trabajo se observó también la ruta de isomerización.

El planteamiento del esquema de reacción se empezó con los resultados obtenidos para el catalizador $R=0.3$ por lo que se realizaron las curvas de rendimiento para cada producto de la reacción y se graficaron contra el tiempo de reacción obteniéndose la gráfica 3-2.

Gráfica 3-2. Curvas de rendimiento vs tiempo.

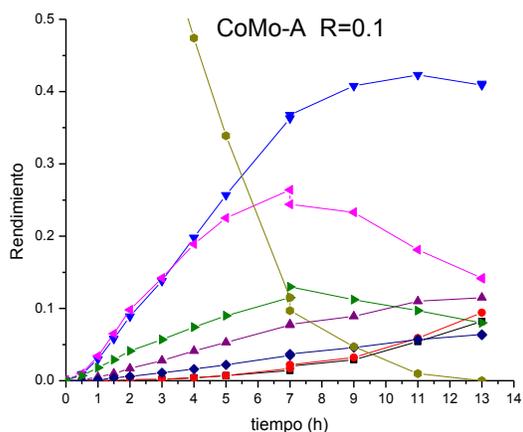


En la Gráfica 3-2 se puede observar lo que le ocurre a cada uno de los productos obtenidos en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT conforme avanza el tiempo de la reacción. Claramente se ve que el 4,6-DMDBT disminuye su concentración hasta desaparecer completamente alrededor de las 10 horas de reacción. Por otra parte se observa que el 3,3'-MCHT y su isómero alcanzan un máximo de producción siendo el isómero el primero en alcanzar un máximo de producción. Mientras que, el 3,3'-MCHT alcanza su máximo poco después. Los productos hidrogenados del 3,3'-MCHT y de su isómero al igual que el 3,3'-DMBF también presentan un máximo lo que significa que estos cinco compuestos son intermediarios de la reacción.

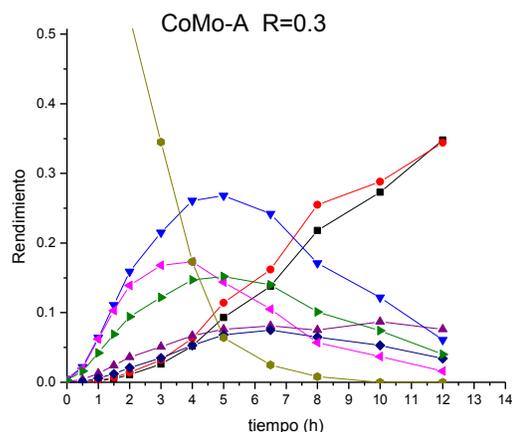
Por otra parte se puede ver que los productos ligeros, metilciclohexano y tolueno, crecen durante todo el tiempo de reacción lo que es un claro indicativo de que estos compuestos son los productos finales de la HDS del 4,6-DMDBT a 12 horas de reacción. Sin embargo, en la gráfica no se puede observar quién es el compuesto que los produce. Bien podrían deberse al rompimiento del 3,3'-MCHT y de su

isómero al igual que del rompimiento de los productos hidrogenados y del 3,3'-DMBF. Así que habría que considerar todas las posibilidades para plantear el esquema de reacción.

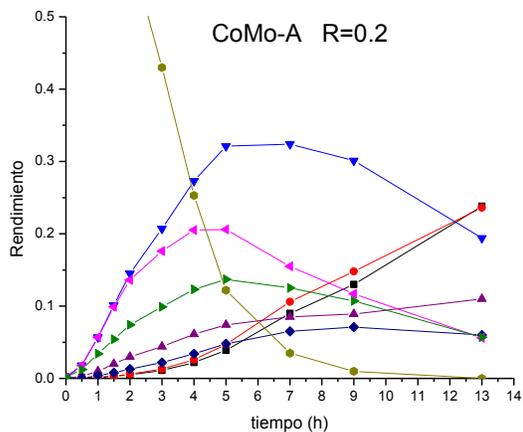
Gráfica 3-3. Curvas de Rendimiento vs tiempo para CoMo R=0.1



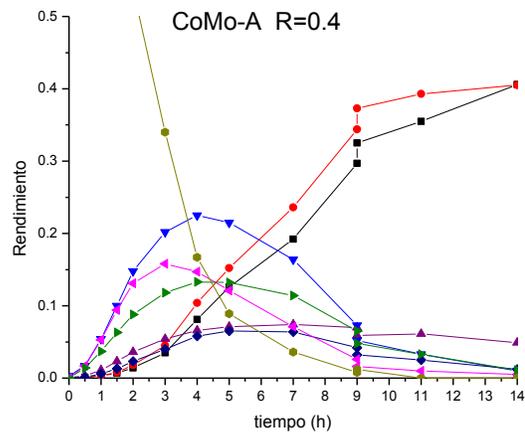
Gráfica 3-5. Curvas de Rendimiento vs tiempo para CoMo R=0.3



Gráfica 3-4. Curvas de Rendimiento vs tiempo para CoMo R=0.2



Gráfica 3-6. Curvas de Rendimiento vs tiempo para CoMo R=0.4



Posteriormente se realizó el mismo análisis para los demás catalizadores de la serie obteniéndose las gráficas 3-4 a 3-6.

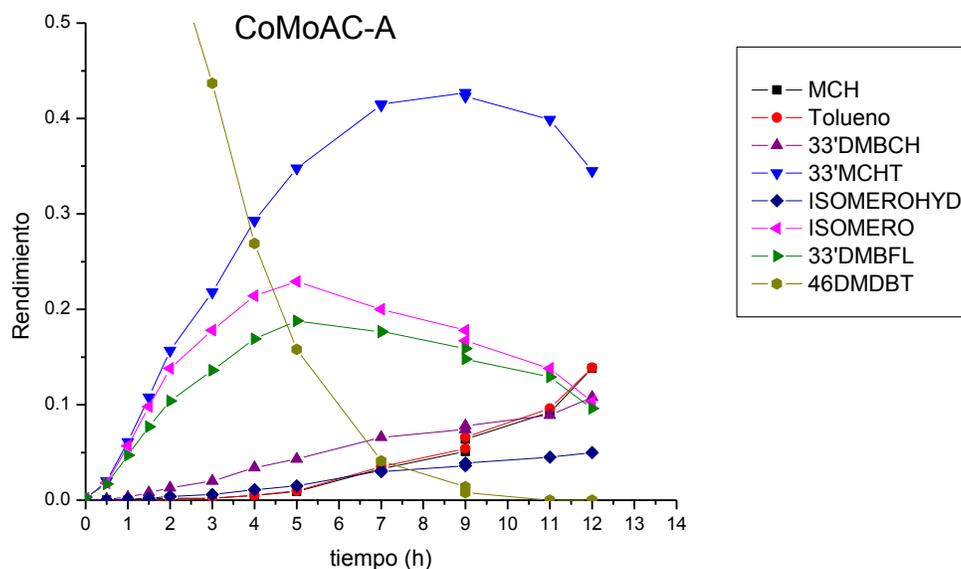
En las gráficas de la página anterior se aprecia que el aumento en la carga de cobalto en el catalizador favorece la producción de compuestos ligeros como productos finales de la reacción de HDS. Lo que significa que a medida que la relación de $\text{Co} / (\text{Co} + \text{Mo})$ aumenta la acidez del catalizador también aumenta.

También se observa que al aumentar la carga de cobalto la producción de 3,3'-MCHT disminuye y la curva de rendimiento de este compuesto se empieza a acercar a la curva de rendimiento del 3,3'-DMBF que es el producto de la ruta de DDS. Esto quiere decir que al aumentar la relación de promotor en el catalizador la reacción de HDS del 4,6-DMDBT no tendrá una ruta preferente y por tanto la HDS puede ocurrir tanto por DDS como por HYD. Sin embargo, cabe señalar y resaltar que en la HDS del 4,6-DMDBT la ruta de reacción preferente es la de hidrogenación por lo que se busca elaborar catalizadores más hidrogenantes. Esto implica una mayor producción de 3,3'-MCHT y de su isómero ya que son productos de la ruta de hidrogenación. Así y de acuerdo a las gráficas presentadas, el catalizador más hidrogenante es el $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ $R=0.1$ pero no es el más activo y es el que tiene menor cantidad de compuestos ligeros. Por el contrario, el catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ $R=0.4$ es el más activo de la serie con una alta producción de compuestos ligeros pero el de menor poder hidrogenante.

Con la comparación de estos dos catalizadores se puede observar que el aumento de la acidez del catalizador lleva a un aumento en la actividad catalítica.

La reacción con el catalizador $\text{CoMOAC}/\text{Al}_2\text{O}$ también presentó los mismos compuestos obtenidos con la serie de catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Sin embargo, este catalizador no fue el más activo de todos los catalizadores preparados y su actividad es la misma al catalizador $R=0.3$ como se verá en la sección 3.3.

Gráfica 3-7. Curvas de rendimiento vs tiempo de reacción para catalizador CoMo con ácido cítrico.



Se puede observar en la gráfica 3-7 que la reacción de HDS del 4,6-DMDBT tiene como productos finales metilciclohexano y tolueno pero en menor cantidad. Hasta las 12 horas de reacción los compuestos que se encuentran en mayor concentración son los productos hidrogenados de la reacción, Principalmente el 3,3'-MCHT. Esto lleva a la conclusión que la adición de ácido cítrico al catalizador mejora el poder hidrogenante del catalizador y por tanto favorece la ruta de hidrogenación.

Con el análisis realizado y verificando que en toda la serie de catalizadores siempre se presentaron los mismos compuestos se procedió a establecer un esquema de reacción para la HDS del 4,6-DMDBT con todos los productos identificados. Obteniéndose el siguiente esquema de reacción:

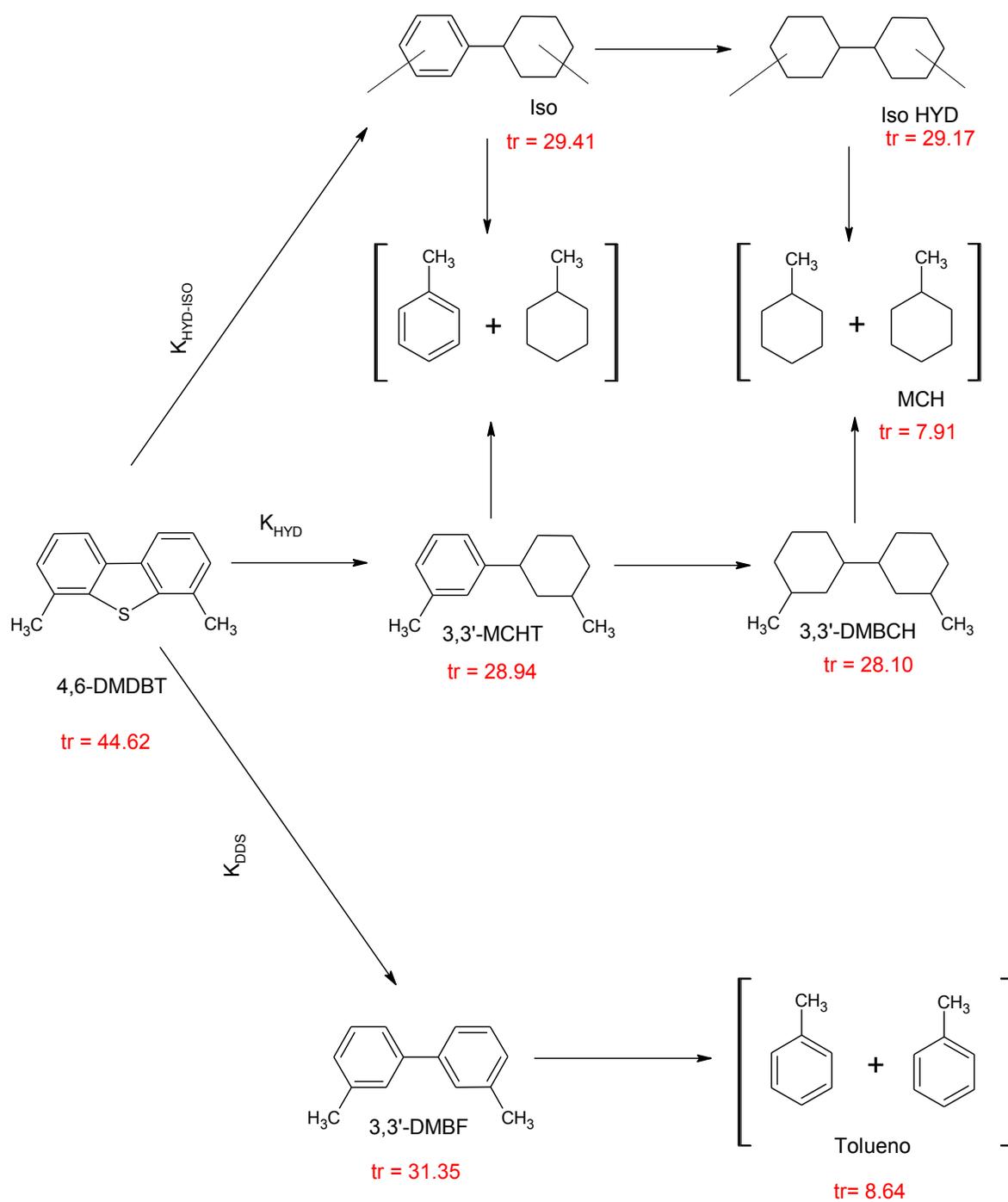


Fig. 3-3. Esquema de reacción para la HDS del 4,6-DMDBT con CoMo/Al₂O₃.

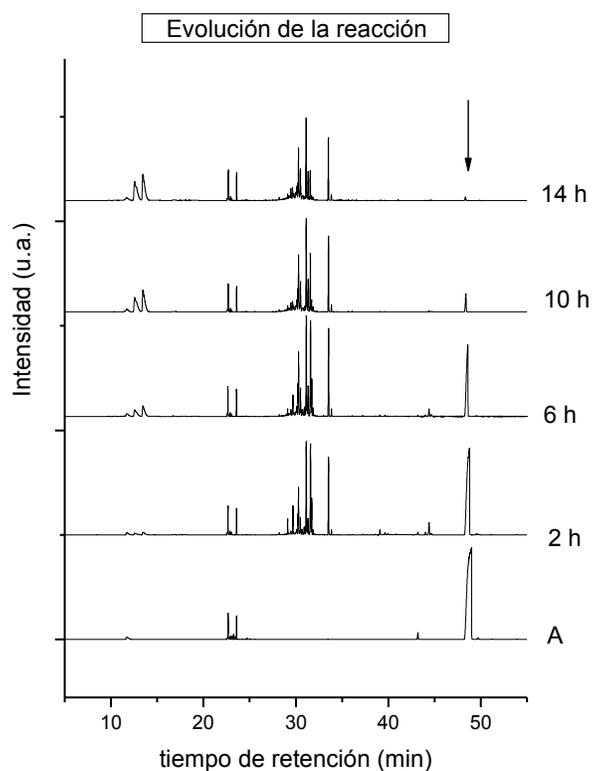
Como se puede observar en el esquema de reacción del 4,6-DMDBT se presentan tres rutas de reacción: la ruta de desulfuración directa (DDS), la ruta de hidrogenación (HYD) y la ruta de isomerización-hidrogenación (HYD-ISO). Cada una de las rutas proporciona compuestos que son intermediarios para finalmente presentar como productos finales metilciclohexano y tolueno.

3.2.2 Determinación de los productos de la reacción de HDS por cromatografía de gases por espectrometría de masas (CG-EM).

Se realizó la reacción de HDS con el catalizador de CoMo/Al₂O₃ R=0.3 y se tomaron muestras a 2, 4, 6, 8, 10, 12 y 14 horas.

Las muestras fueron analizadas en un sistema GC/MSD es decir, en un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas. Esto con el objetivo de observar la evolución de los productos durante el tiempo de la reacción y la identificación de éstos.

Gráfica 3-8. Evolución de la reacción del 4,6-DMDBT.



En la Gráfica 3-8 se puede observar la evolución de la reacción de HDS del 4,6-DMDBT usando $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ $R=0.3$ como catalizador. La flecha en el diagrama señala el pico del 4,6-DMDBT que aparece a un tiempo de retención de 48.5 min y que va desapareciendo conforme avanza el tiempo de reacción.

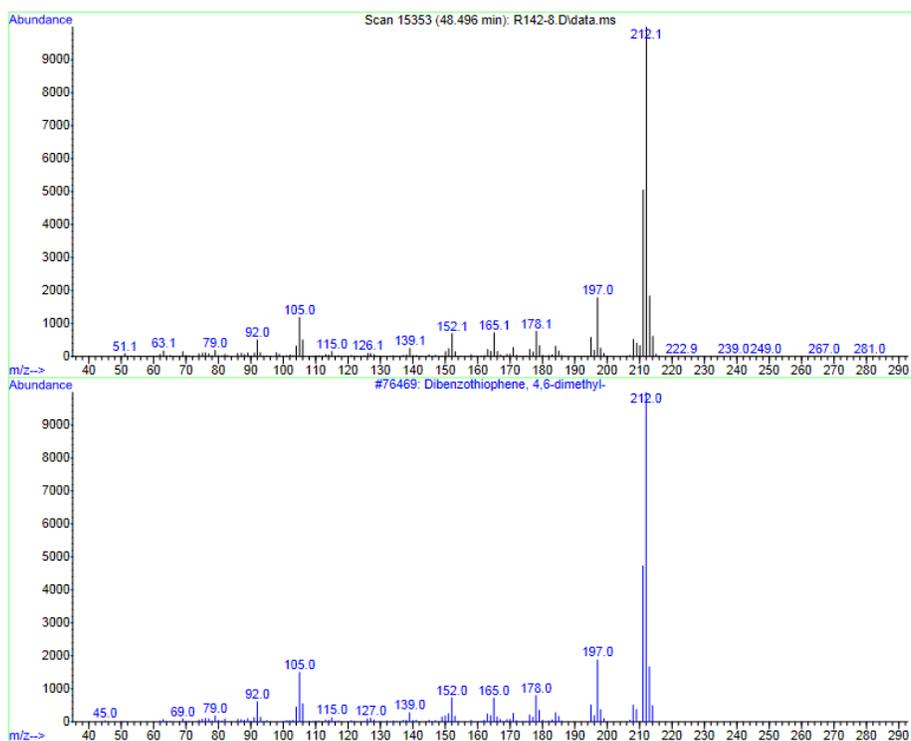
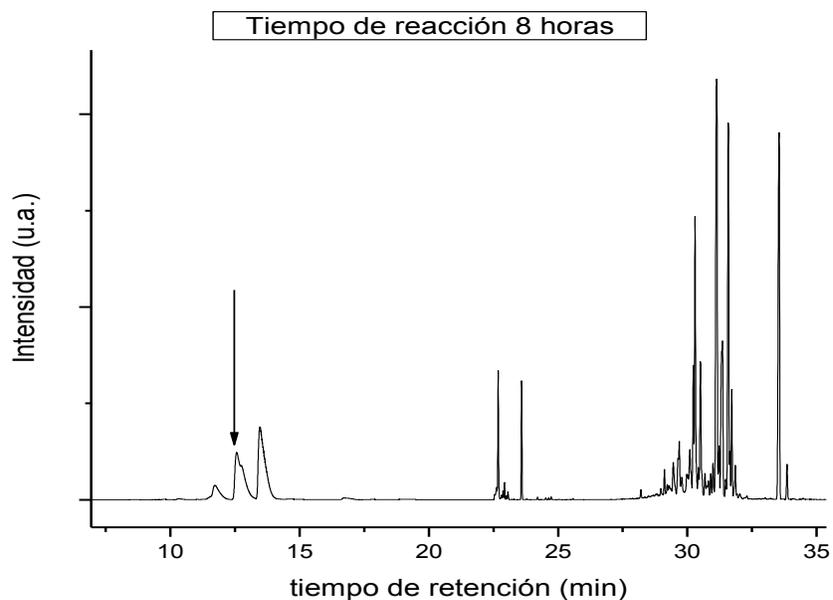


Fig. 3-4. Comparación entre el espectro de masas para el 4,6-DMDBT y el espectro de masas del pico a 48.5 min.

La Fig. 3-4 muestra el espectro de masas del pico a 48.5 min (pico que se señala con una flecha en la gráfica 3-2) y lo compara con el espectro de masas del 4,6-DMDBT. En la figura se puede observar claramente el pico del ión molecular con un valor de 212 g/mol.

El análisis por cromatografía de gases por espectrometría de masas (CG-EM) de los picos con bajos tiempos de retención mostraron tener pesos moleculares de 98.19 g/mol y de 92.14 g/mol que fueron identificados con los espectros de masas del metilciclohexano y del tolueno respectivamente.

Gráfica 3-9. Cromatograma a 8 horas de reacción. La flecha señala al pico del metilciclohexano.



La flecha en la gráfica 3-9 señala un pico a 12.55 min correspondiente al metilciclohexano de acuerdo al espectro de masas presentado en la Fig. 3-5.

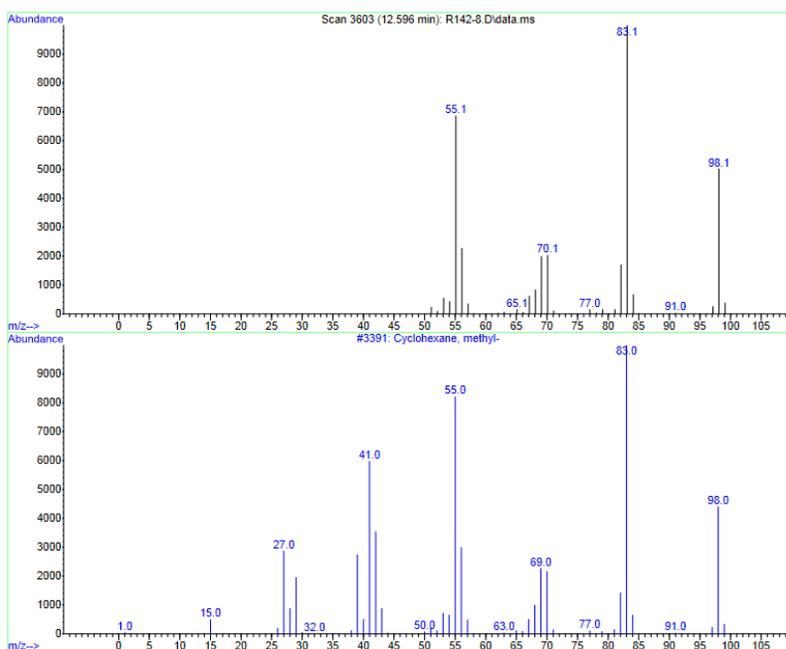


Fig. 3-5. Comparación entre el espectro de masas para el metilciclohexano y el espectro de masas del pico a 12.55 min.

Por otra parte el pico a 13.46 min señalado por la flecha en la gráfica 3-10 es tolueno de acuerdo a su espectro de masas presentado en la Fig. 3-6.

Gráfica 3-10. Cromatograma a 8 horas de reacción. La flecha señala al pico del tolueno.

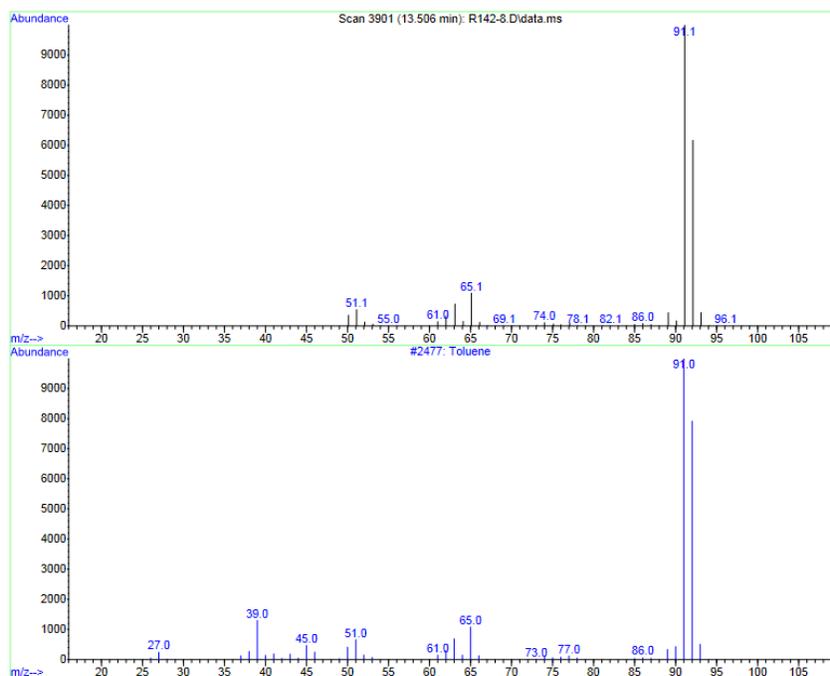
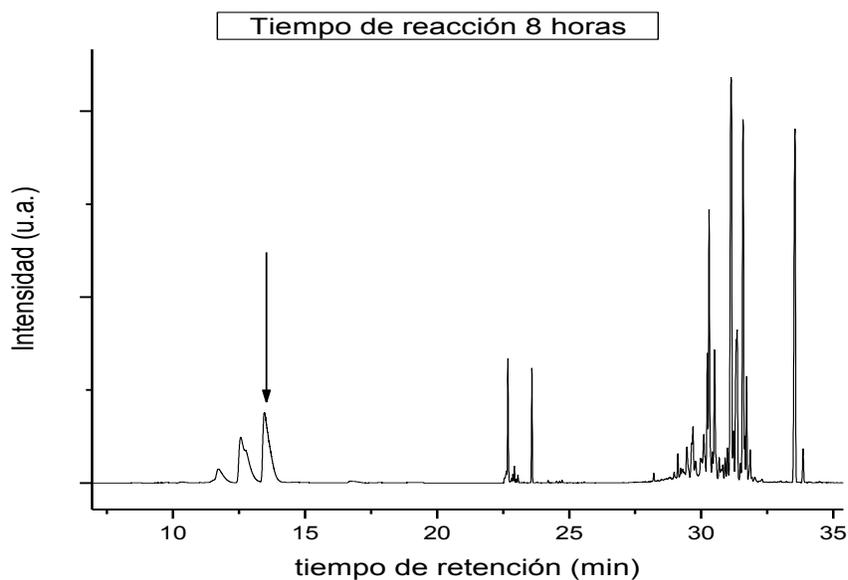
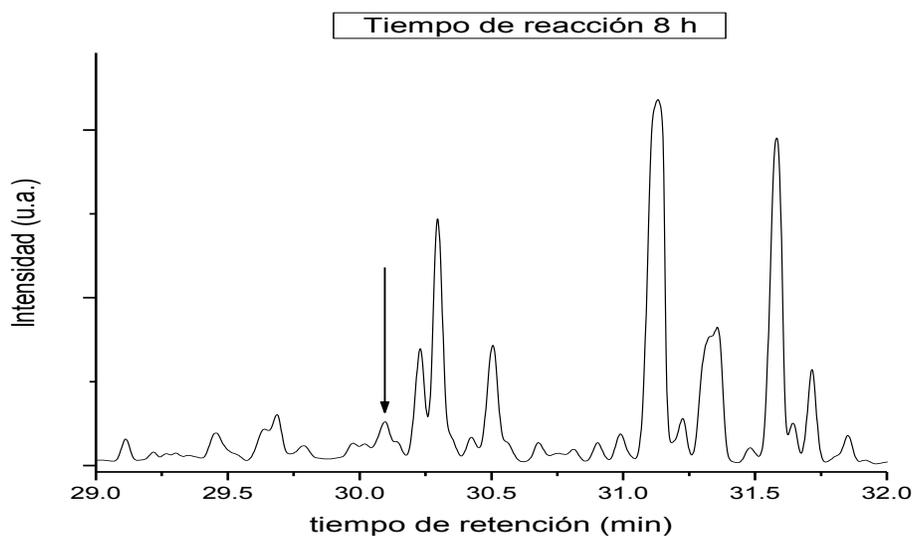


Fig. 3-6. Comparación entre el espectro de masas para el Tolueno y el espectro de masas del pico a 13.46 min.

El análisis para los picos con tiempos de retención entre 29.17 a 30.18 por CG-EM presentaron un peso molecular promedio de 194 g/mol. Este peso molecular corresponde a productos totalmente hidrogenados.

Gráfica 3-11. Cromatograma a 8 horas de reacción. La flecha señala al pico del 1,1'-BCH,4,4'-DM.



La flecha en la gráfica 3-5 señala un pico cuyo tiempo de retención es de 30.09 min. El espectro de masas para este pico mostró una masa de 194 g/mol y que fue identificado como 1,1'-Biciclohexilo, 4,4'-Dimetil. Que es un isómero del Dimetilbiciclohexilo (DMBCH). Siendo el unico producto totalmente hidrogenado que pudo ser identificado.

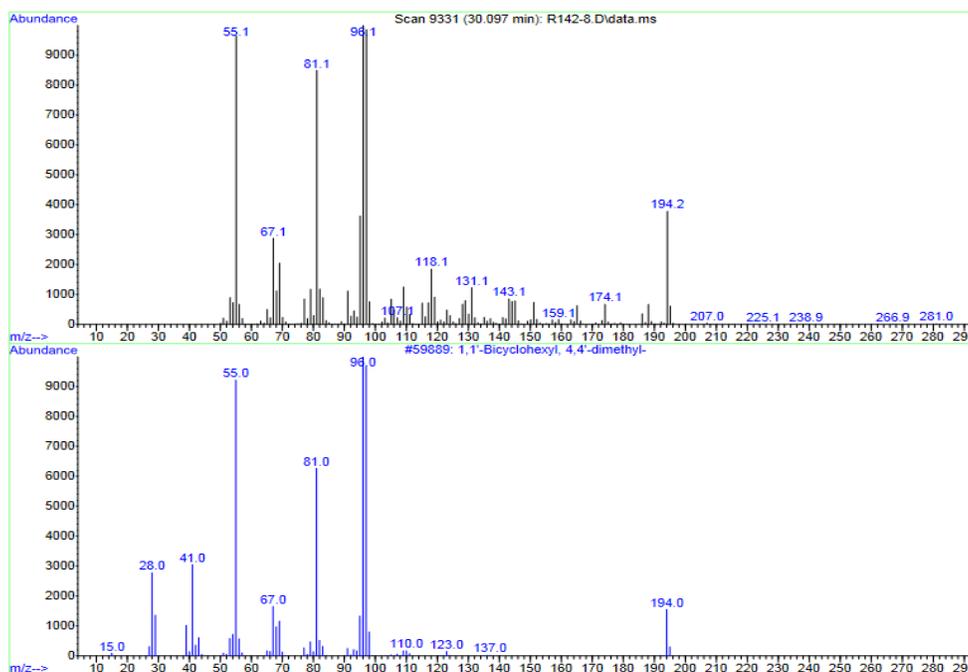
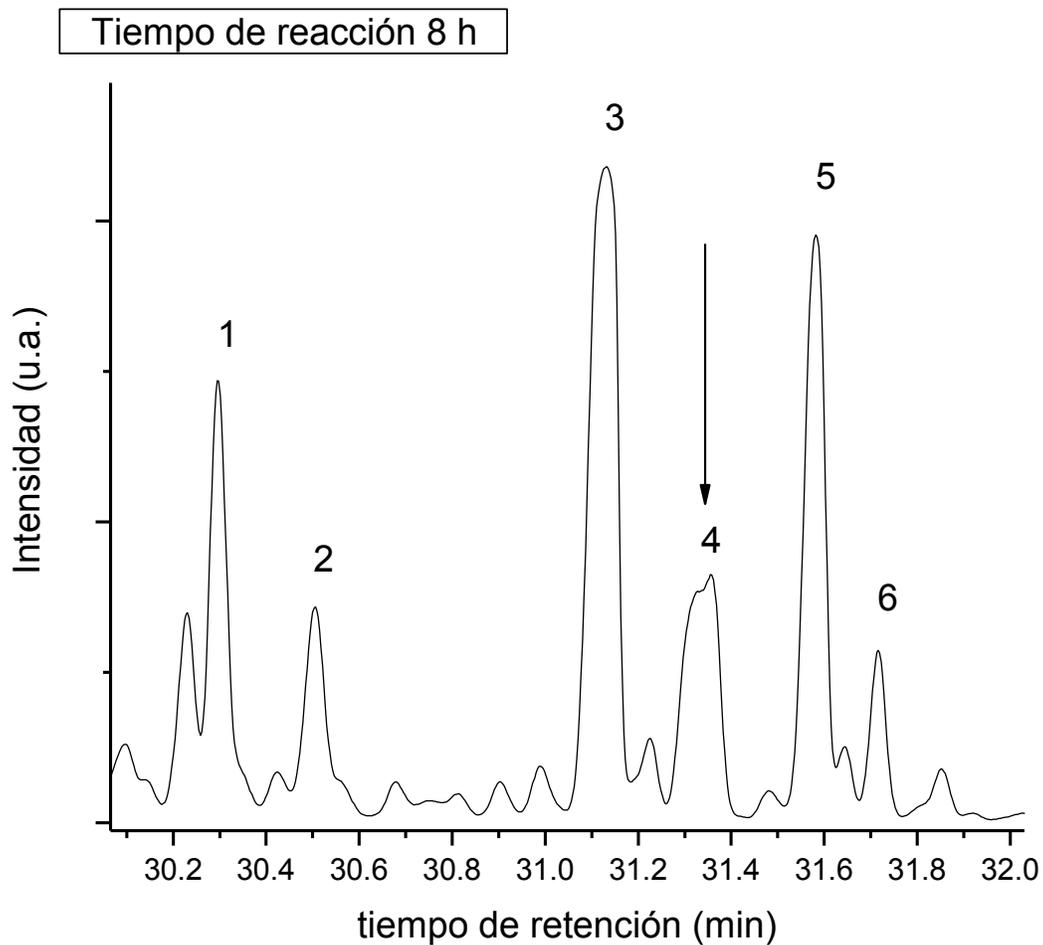


Fig. 3-7. Comparación entre el espectro de masas para el isómero del DMCH y el espectro de masas del pico a 30.09 min.

La región de 30.19 min a 31.92 min presentó un peso molecular promedio de 188 g/mol correspondiente a un producto parcialmente hidrogenado como lo es el 3,3'-DMCHT. En esta región se pueden observar 5 picos característicos que van cambiando de tamaño según avanza el tiempo de reacción. Cada uno de estos picos representa a un isómero del 3,3'-DMCHT. El pico 3 con un tiempo de retención de 31.1 min fue designado como el 3,3'-DMCHT ya que al observar la evolución de este pico tenía el mismo comportamiento que se observó en el análisis de los cromatogramas por CG-IF (pico a 28.94 min). La diferencia entre el tiempo de retención en CG-IF y en CG-EM para el 3,3'DMCHT fue de 2.17 min.

Gráfica 3-12. Cromatograma a 8 horas de reacción. La flecha muestra a un isómero identificado del 3,3'-DMCHT.



El espectro de masas para el pico 4 presentado en la gráfica 3-12 cuyo tiempo de retención es de 31.35 min se muestra a continuación.

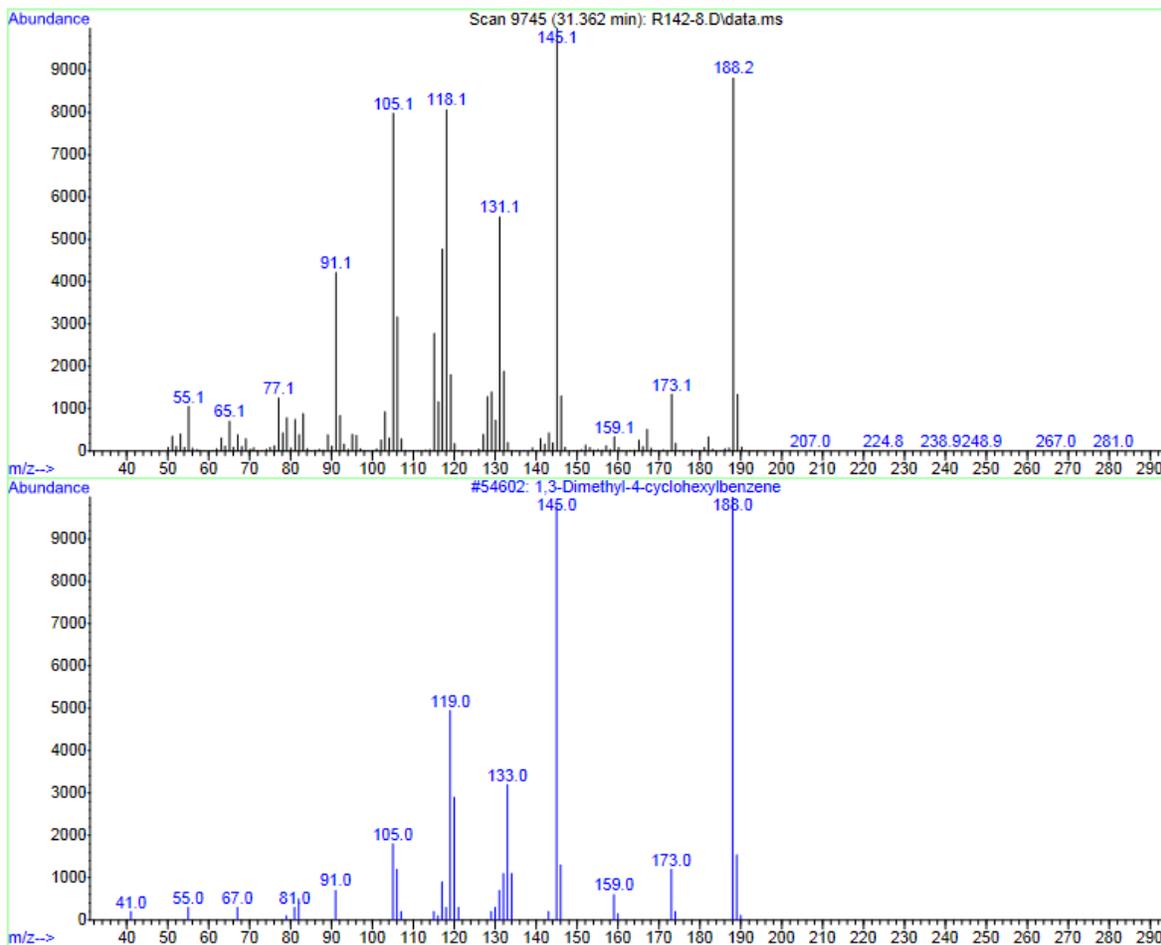


Fig. 3-8. Comparación entre el espectro de masas para el 1,3'-DMCHT y el espectro de masas del pico a 30.35 min.

De acuerdo al espectro de masas presentado en la Fig. 3-8 el compuesto identificado para el pico 4 es el 1,3'-Dimetil-4-Ciclohexilbenceno o que es lo mismo el 1,3'-Dimetilciclohexiltolueno (1,3'-DMCHT). Que como ya se mencionó es un producto parcialmente hidrogenado de la reacción de HDS del 4,6-DMDBT.

De igual manera, el pico 5 se identificó como el 1,4'-Dimetil-2-Ciclohexilbenceno o también llamado el 1,4'-Dimetilciclohexiltolueno (1,4'-DMCHT). Este pico se encuentra a 31.59 min.

Gráfica 3-13. Cromatograma a 8 horas de reacción. La flecha muestra a un segundo isómero identificado del 3,3'-DMCHT.

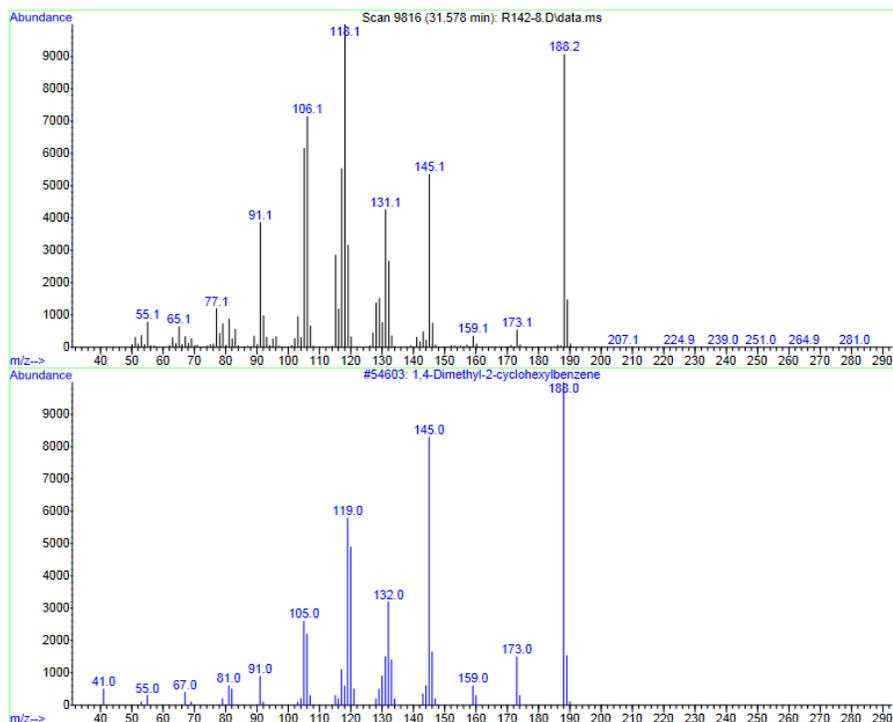
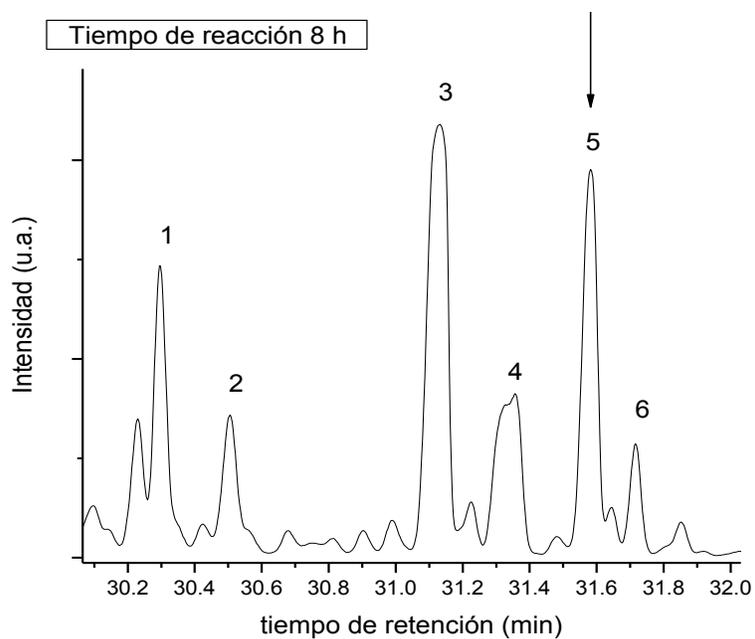
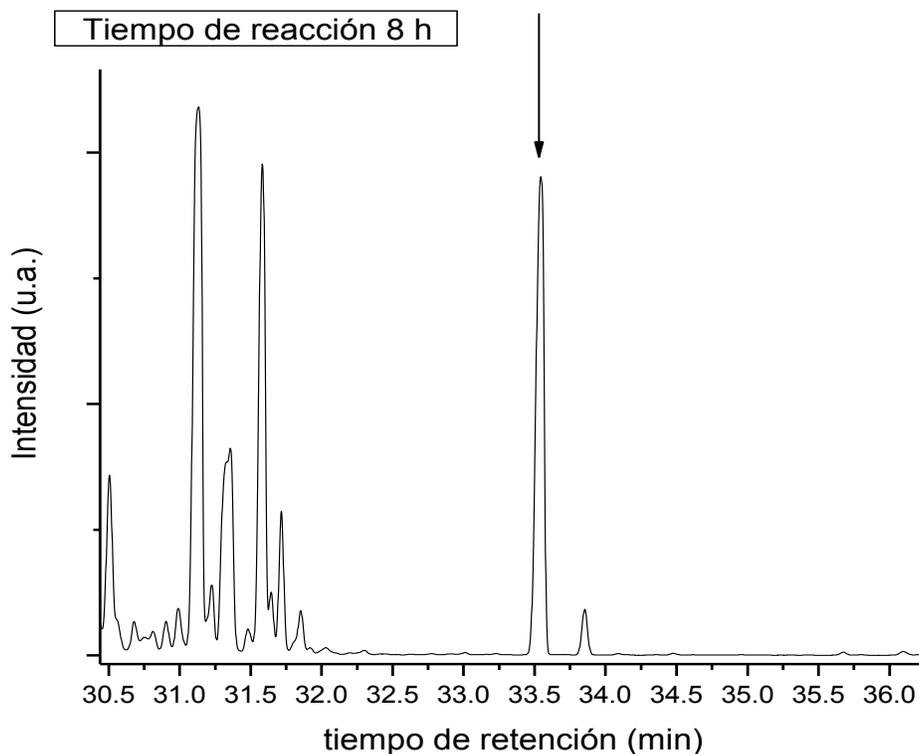


Fig. 3-9. Comparación entre el espectro de masas para el 1,4'-DMCHT y el espectro de masas del pico a 30.59 min.

Siguiendo con el análisis el cromatograma mostró un gran pico a 33.52 min que se muestra en la gráfica con una flecha.

Gráfica 3-14. Cromatograma a 8 horas de reacción. La flecha muestra al 3,3'-DMBF.



El espectro de masas que se muestra en la Fig. 3-10 mostró que el pico a 33.52 min tiene un masa molecular de 182.2 g/mol. De acuerdo a su espectro de masas este pico fue identificado como el 3,3'-DMBF.

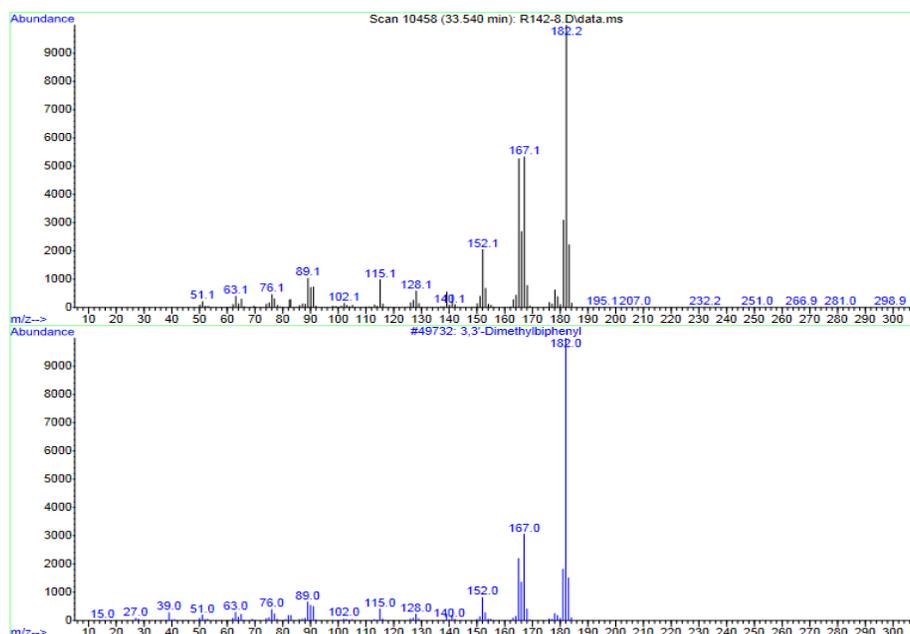


Fig. 3-10. Comparación entre el espectro de masas para el 3,3'-DMBF y el espectro de masas del pico a 33.52 min.

Al comparar los tiempos de retención de los productos de la ruta de HYD-ISO obtenidos en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT por ambas técnicas CG-IF y CG-EM se observó que había una diferencia de 2.17 min entre el tiempo de retención en CG-EM y el de CG-IF.

Para ambos cromatógrafos la columna era no polar sin embargo lo que cambia es el detector con el que trabajan y el gas acarreador. Mientras que para el CG-IF es nitrógeno para el CG-EM es helio. El detector y el gas acarreador hacen que se observen las diferencias entre los tiempos de retención para el mismo compuesto.

Ahora para el caso de CG-EM los compuestos parcialmente hidrogenados aparecían entre el intervalo de 30.19 a 31.92 min. Mientras que los productos totalmente hidrogenados los hacían entre el intervalo de 29.17 a 30.18 min. Como se observa en la tabla 3-15.

Tabla 3-15. Transformación del tiempo de retención de CG-EM a CG-IF.

tR (CG-IF) = tR (CG-EM) - 2.17 (min)				
tR productos en CG-IF	28.06-28.13	28.90-28.98	29.14-29.20	29.37-29.44
Intervalo en CG-IF	28.06 – 29.44			
Parcialmente HYD en GC/MS	30.19 – 31.92			

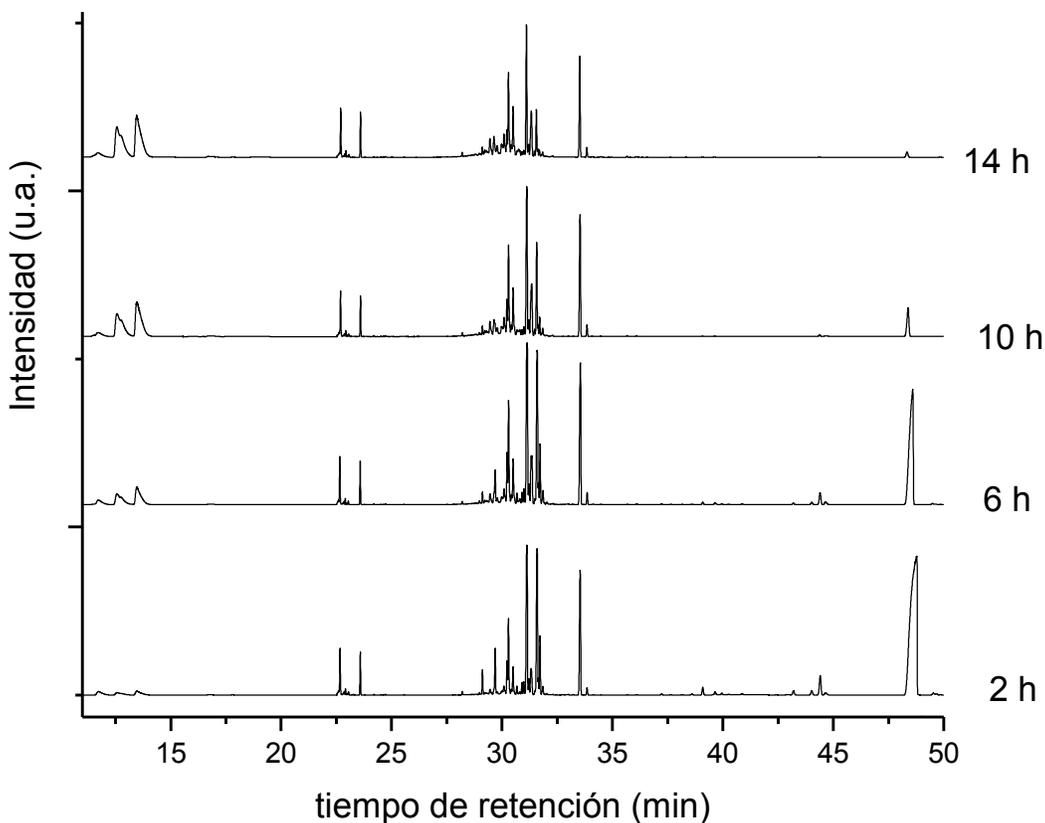
Con este análisis se puede ver que los productos que se habían observado en CG-IF realmente son productos parcialmente hidrogenados. Se recordará que se pensaba que eran tanto productos parcialmente hidrogenados como totalmente hidrogenados.

3.2.3. Planteamiento del esquema de reacción del 4,6-DMDBT mediante los datos por GC-EM.

De acuerdo al análisis planteado en la sección 3.1 se observó que los productos obtenidos en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT son: tolueno y metilciclohexano como productos principales a altas conversiones, una muy pequeña cantidad de compuestos totalmente hidrogenados, Isómeros parcialmente hidrogenados y 3,3'-DMBF.

El análisis de la reacción R142 con un catalizador de CoMo/Al₂O₃ R=0.3mostró que los picos para los productos parcialmente hidrogenados (Iso HYD) primero crecían y posteriormente su intensidad disminuía lo que indicaba que éstos son intermediarios de la reacción. Este mismo comportamiento se observó para los productos totalmente hidrogenados (HYD) aunque la intensidad de estos picos era mucho menor a los Iso HYD.

Gráfica 3-15. Evolución de la reacción R142 para la HDS de 4,6-DMDBT.



Por otra parte el pico a 33.52 min que corresponde al 3,3'-DMBF crece conforme aumenta el tiempo de reacción y comienza a disminuir a partir de las 6 horas. Indicando que este producto se está transformando. Cuando se planteó el primer esquema de reacción (Fig. 3-3) se mencionó que el 3,3'-DMBF se podía romper para producir tolueno o hidrogenarse para producir 3-3'-MCHT. Sin embargo, el análisis por cromatografía de gases por ionización de flama mostró que las cuentas de área del tolueno y del metilciclohexano tenía una relación 1:1 lo que permitía decir que el 3,3'-DMBF no se rompe pero sí se hidrogena. Ya que para que la relación 1:1 se mantenga el compuesto que se rompe para originar al metilciclohexano (MCH) y al tolueno (T) debería ser un isómero parcialmente hidrogenado.

Con esto se llegó al planteamiento de un segundo esquema de reacción que se muestra a continuación.

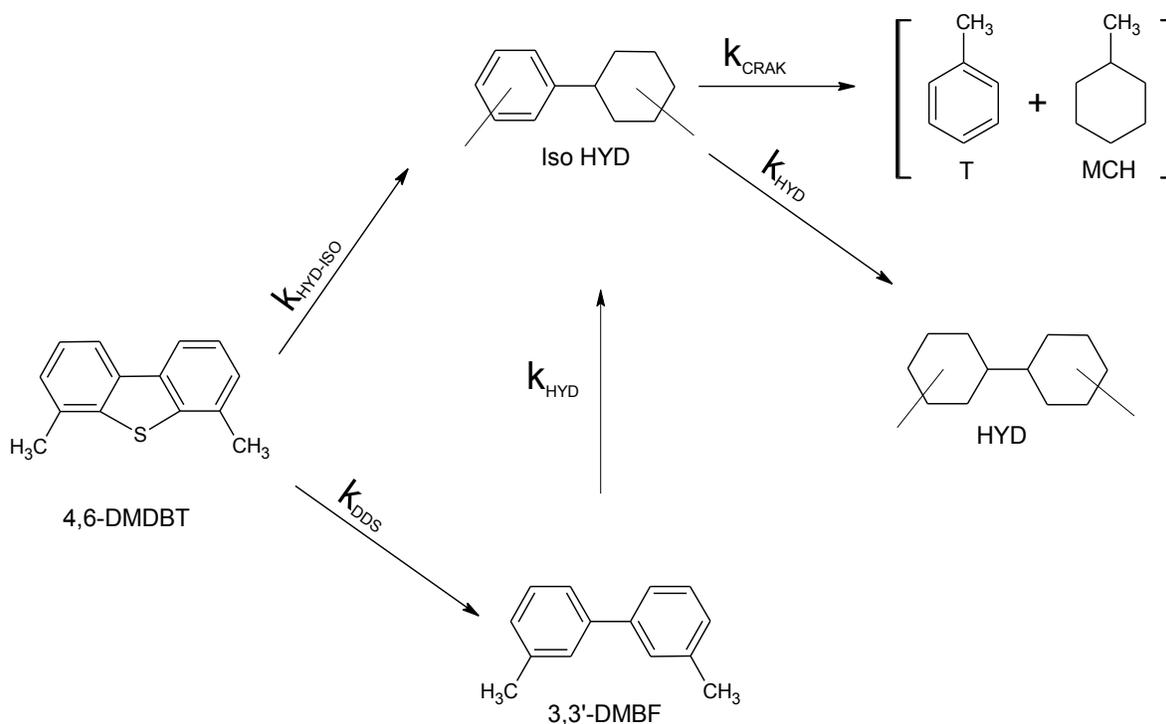


Fig. 3-11. Segundo esquema de reacción planteado para la HDS del 4,6-DMDBT mediante GC-MS.

Como se puede observar en la Fig. 3-11 la cromatografía de gases por espectrometría de masas permitió ver que un catalizador CoMo/Al₂O₃ que no es particularmente ácido es capaz de isomerizar para producir no uno sino varios compuestos parcialmente hidrogenados y de romperlos para producir metilciclohexano y tolueno. Comprobando lo que se había dicho cuando se hizo el análisis por CG-IF. Y confirmar que la HDS del 4,6-DMDBT se puede llevar por dos rutas y no tres: por desulfuración directa (DDS) y por una ruta de isomerización-hidrogenación (HYD-ISO) y que no se presenta la ruta de HYD como tal.

También verificó que los productos totalmente hidrogenados tienen menores tiempos de retención que los productos parcialmente hidrogenados como se había dicho en el análisis por CG-IF. Y que esta segunda hidrogenación, es muy lenta pues se forman muy poco de estos productos totalmente hidrogenados.

En este nuevo esquema todos los isómeros parcialmente hidrogenados (Iso HYD) que se identificaron por espectrometría de masas (GC-MS) fueron puestos como un solo producto. Lo mismo se hizo con los productos totalmente hidrogenados (HYD).

De esta manera el 4,6-DMDBT se puede transformar en 3,3'-DMBF por la ruta de DDS y posteriormente hidrogenar. También el 4,6'-DMDBT se puede transformar en un producto parcialmente hidrogenado y éste se puede hidrogenar o romper para producir tolueno y metilciclohexano.

3.3. Resultados y análisis de las pruebas de actividad catalítica

Para poder ver el efecto que provocan las diferentes cargas de promotor en la actividad catalítica, se procedió a obtener la constante de rapidez global para cada una de las reacciones realizadas.

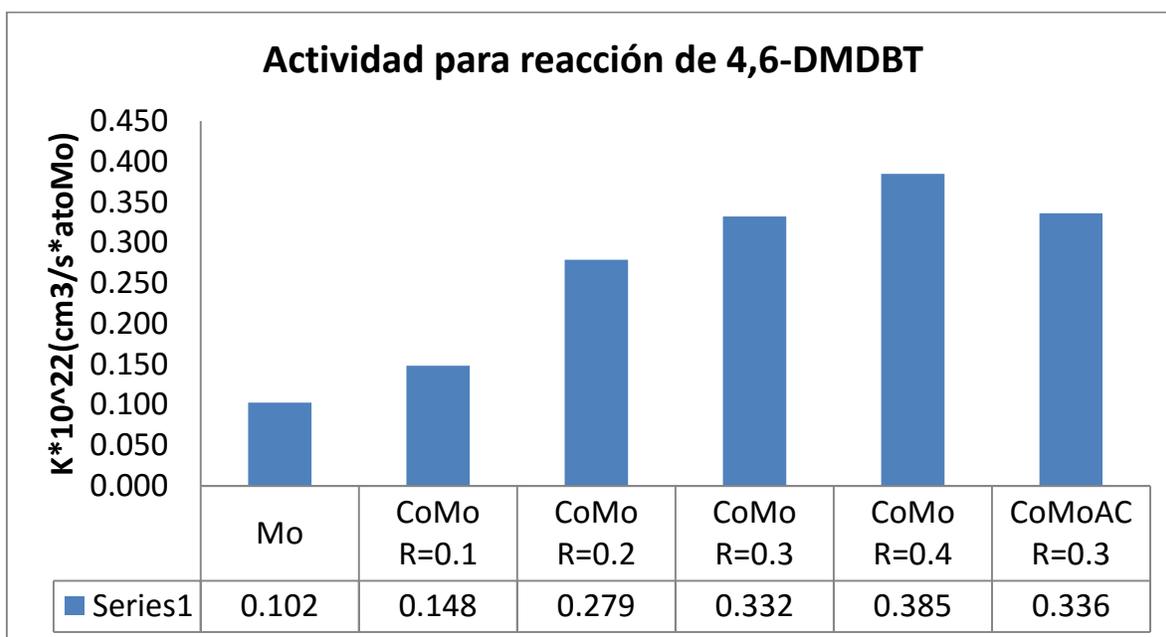
Para calcular la constante de rapidez, se tomó una cinética de pseudo orden igual a 1, utilizando los datos obtenidos por CG-IF y mediante el ajuste de éstos por mínimos cuadrados. Así se calculó el valor de la k_{global} para cada uno de los catalizadores empleados en la HDS del 4,6-DMDBT.

3.3.1 Efecto en la actividad catalítica de HDS del 4,6-DMDBT al agregar cobalto al catalizador de Mo/Al_2O_3

Como se puede observar en la gráfica 3-16, la actividad catalítica aumenta en un 45% al promover con cobalto al catalizador. Por otra parte, en la misma gráfica, se

puede apreciar el efecto que tiene el aumento en la carga de cobalto en los catalizadores sobre la actividad catalítica.

Gráfica 3-16. Resultados de la constante de actividad para catalizadores con diferente carga de promotor.



El índice de promoción (I_p) nos permite ver el efecto que se tiene en la actividad al adicionar cobalto al catalizador con respecto al catalizador sin promover. Este valor se determina mediante el cociente del coeficiente cinético del catalizador promovido y del catalizador sin promover.

$$I_p = \frac{k_{promovido}}{k_{no\ promovido}}$$

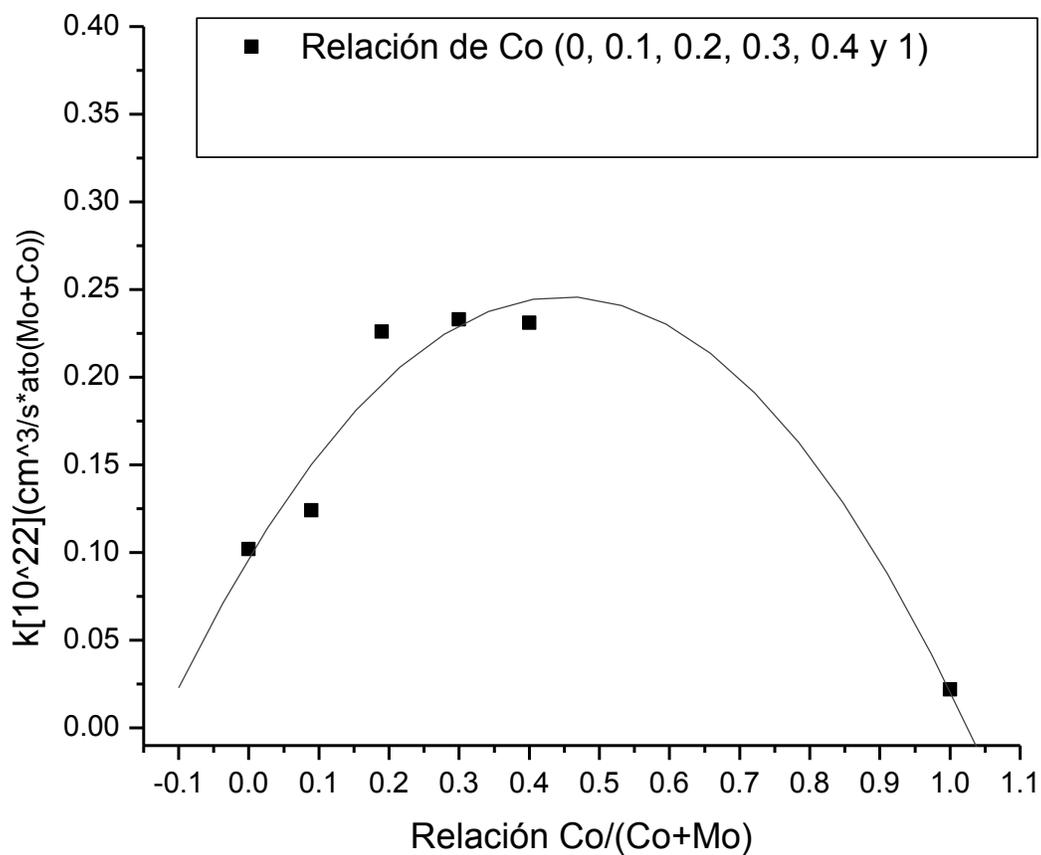
La tabla 3.16 nos muestra el índice de promoción para los catalizadores empleados en la HDS del 4,6-DMDBT. Se puede apreciar que el I_p crece con el aumento de cobalto. Sin embargo, parece que el I_p alcanza un límite. En los primeros tres catalizadores promovidos de la serie (R=0.1, R=0.2 y R=0.3) la promoción es bastante alta entre ellos, aumentando la actividad catalítica hasta en un 89% de R=0.1 a R=0.2 y de un 24% de R=0.2 a R=0.3. Por otra parte, cuando vemos la relación entre el catalizador R=0.3 y el R=0.4 se observa un aumento en la actividad de solamente 16%.

Tabla 3-16. Índice de promoción para catalizadores con diferente carga de Cobalto.

Catalizador	I_p
Mo	1
CoMo R=0.1	1.45
CoMo R=0.2	2.72
CoMo R=0.3	3.24
CoMo R=0.4	3.76
CoMoAC R=0.3	3.28

Una forma más clara de observar el efecto del cobalto en los catalizadores promovidos de HDS es mediante la gráfica de k_{global} expresada en $(\text{cm}^3/\text{s} \cdot (\text{at. Mo} + \text{at. Co}))$ como se muestra en la gráfica 3-17.

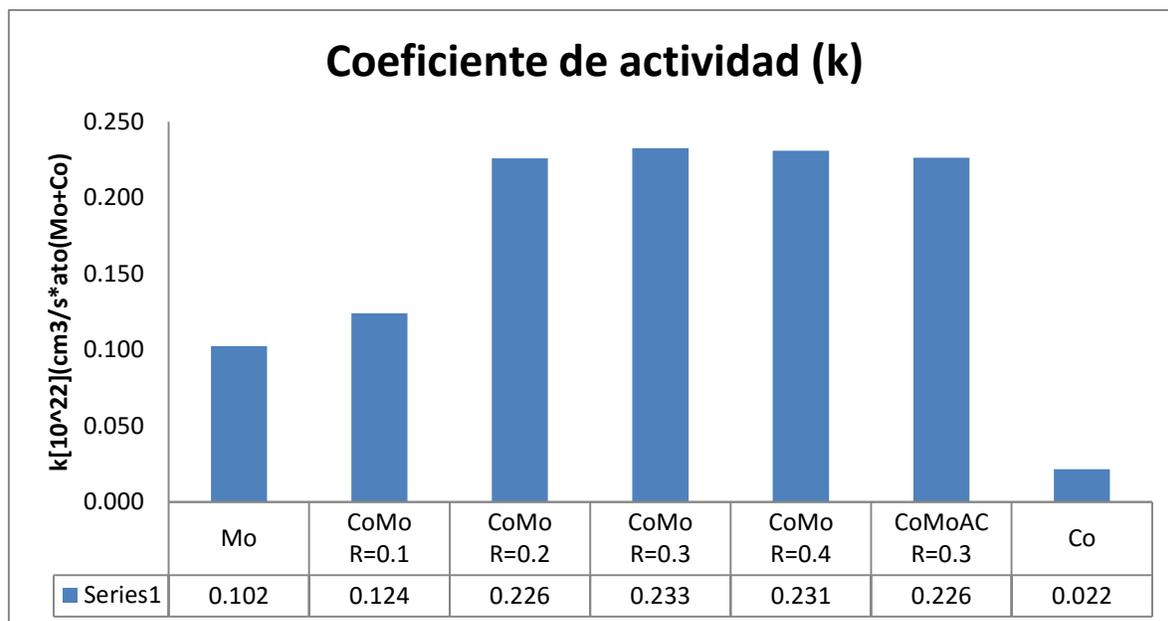
Gráfica 3-17. Efecto de la carga de cobalto en la actividad catalítica del 4,6-DMDBT.



De acuerdo a la gráfica anterior indicaría que, para cargas mayores de Co, el I_p llegaría a un máximo. Lo que implicaría que la actividad del catalizador ya no mejoraría tan notoriamente.

La gráfica 3-18 nos muestra la k_{global} para la serie de catalizadores elaborados expresada en $(cm^3/s*(at. mo + ato Co))$.

Gráfica 3-18. Coeficientes de actividad para la serie de catalizadores CoMoS desde R=0 hasta R=1



Aquí se puede observar que conforme se aumenta la cantidad de cobalto que se agrega al catalizador átomos de Mo son intercambiados por átomos de Co en los bordes de azufre de los cristales de MoS₂. Esto hará que se forme la fase CoMoS que como se sabe es la fase activa [13]. Sin embargo, a medida que se tengan más átomos de Co la promoción, es decir, la incorporación de Co en la red cristalina, llegará a un máximo por lo que el cobalto restante podría perderse dentro del soporte o formar Co₈S₉ cuya actividad catalítica es muy poca y por ende la actividad global del catalizador ya no mejorará tan drásticamente. Por tanto, para seguir mejorando la actividad del catalizador la adición de más promotor no es una opción.

3.3.2. Efecto de la adición de ácido cítrico en un catalizador CoMo/Al₂O₃ en la actividad de HDS del 4,6-DMDBT.

La adición de ácido cítrico al catalizador CoMo/Al₂O₃ R=0.3 aumentó la actividad catalítica 0.01 %. Este incremento en la actividad no es significativo. Por tanto, la adición de este agente quelante no mostró mejorar la actividad catalítica.

3.4. Efecto de la carga de cobalto en la selectividad del catalizador en la HDS del 4,6-DMDBT.

Como se observó en el análisis de los productos obtenidos en la reacción por cromatografía de gases por ionización de flama (CG-IF) y en el análisis por cromatografía de gases por espectrometría de masas (CG-EM). Los productos que se obtienen podrían provenir de la ruta de DDS o de la ruta de HYD-ISO.

Sabiendo esto se procedió a obtener la selectividad para cada catalizador elaborado. Para ello se tomaron las cuentas de área de los ahora identificados productos parcialmente hidrogenados obtenidas por CG-IF y se sumaron para cada tiempo de reacción. Después se obtuvo la selectividad de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$S = \frac{\sum \text{áreas productos ISO} - \text{HYD}}{\sum \text{áreas productos DDS}}$$

Hecho esto se graficó la selectividad vs la conversión para así obtener la selectividad de la serie de catalizadores elaborados a una conversión de 0.4 (X=0.4).

Tabla 3-17. Selectividad de la serie de catalizadores a X= 0.4

A X= 0.4	
Catalizador	Selectividad hacia la ruta de HYD-ISO (S)
Mo	4.9
CoMo R=0.1	6.1
CoMo R=0.2	4.5
CoMo R=0.3	4.1
CoMo R=0.4	3.9
CoMoAC R=0.3	4.1
Co	3.5

De acuerdo a la tabla 3-17 se puede ver que la selectividad hacia la ruta de HYD-ISO disminuye conforme se aumenta la carga de promotor. Siendo que el catalizador R=0.1 es el más hidrogenante de todos. Misma conclusión a la que se había llegado cuando se analizaron las gráficas de rendimiento vs tiempo de la sección 3.3.1. En la tabla 3-18 se presentan los resultados obtenidos de actividad y selectividad para la serie de catalizadores elaborados.

Tabla 3-18. Resumen de la selectividad y actividad de los catalizadores elaborados.

Catalizador	S	k (1/s)	k[10²²](cm³/s*at.Mo)
Mo	4.9	3.51E-05	0.10
CoMo R=0.1	6.1	6.18E-05	0.15
CoMo R=0.2	4.5	1.16E-04	0.28
CoMo R=0.3	4.1	1.35E-04	0.33
CoMo R=0.4	3.9	1.64E-04	0.39
CoMoAC R=0.3	4.1	1.08E-04	0.34
Co	3.5	1.70E-05	-----

De acuerdo a la tabla 3-18 el catalizador más activo es el que tiene la relación R=0.4 pero el más hidrogenante es el de la relación R=0.1. Esto puede significar que a medida que se agrega más cobalto al catalizador y hay una mayor promoción, el

cobalto con un número de coordinación de 4 y con una estructura tetraédrica o pseudo tetraédrica pasa a una estructura cuadrada plana en los cristales de MoS₂. Al tener ahora el cobalto una estructura abierta se facilita la interacción del 4,6-DMDBT con los sitios activos favoreciendo la ruta de DDS y con ello la actividad del catalizador. Por tanto, la adición de cada vez mayores cantidades de promotor provoca que la selectividad se vea favorecida hacia la ruta de DDS ya que hay más cobalto con estructura cuadrada plana [24].

En cuanto a los productos, para conversiones bajas del 4,6'-DMDBT los productos principales son todos los isómeros parcialmente hidrogenados mientras que, para conversiones altas, los productos principales de la reacción son el metilciclohexano y el tolueno.

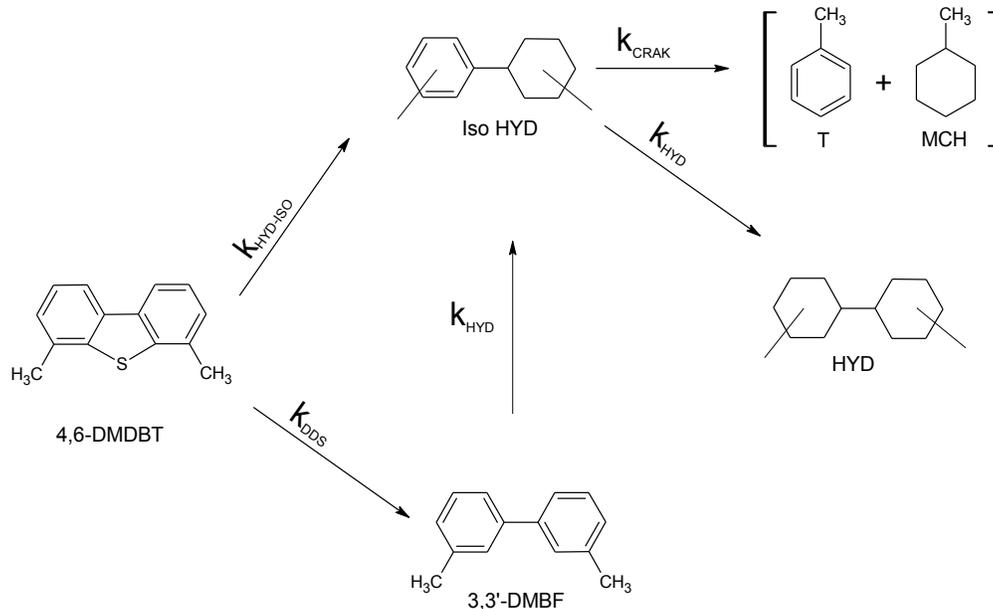
Capítulo 4

4.1 Conclusiones

La adición de cobalto en el catalizador de MoS₂ aumenta la actividad catalítica en la HDS del 4,6-DMDBT. Las cargas graduales de Co permitieron estudiar el efecto que tiene este metal en la fase activa y como esta modificación se ve reflejada en las diferentes rutas de reacción.

Se observó que existe una carga máxima de Co con la cual la actividad es mayor. Esto significa que cargas superiores no proporcionarán un aumento considerable en la actividad de HDS del 4,6-DMDBT.

El esquema de reacción que se plantea en base a los productos obtenidos es el siguiente:



Algo que no se esperaría para un catalizador que aunque tiene sitios ácidos no se clasifica como un catalizador ácido.

Se pudo ver una relación entre la carga de cobalto y la acidez del catalizador. Al aumentar la carga de cobalto la acidez del catalizador también aumenta lo que se observa como la producción de grandes cantidades de compuestos ligeros (metilciclohexano y tolueno). Este efecto además se vio reflejado en la actividad catalítica pues los catalizadores con mayor actividad producían muchos compuestos ligeros.

En cuanto a la selectividad, el aumento de cobalto en el catalizador propicia que la ruta de reacción se vea favorecida hacia la DDS debido a que cada vez hay más cobalto con estructura cuadrada plana. Este cambio en la selectividad se observa como un incremento en la constante de reacción. Sin embargo, la ruta de reacción que predomina con la serie de catalizadores realizados para la HDS del 4,6-DMDBT sigue siendo la ruta de HYD-ISO.

Referencias Bibliográficas

[1] Michael Bowker. "The basis and applications of heterogeneous Catalysis." Oxford Science Publications, 1998. P.P 72-74.

[2] <http://www.sedema.df.gob.mx/sedema/images/archivos/sedema/leyes-reglamentos/normas/federales/NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005.pdf>

[3] Rogelio Cuevas García. "Obtención de combustibles limpios". Ciclo de Conferencias "La Ciencia desde el aula". Facultad de Química, 2006.

[4] C. Arrouvel, M. Breyse, H. Toulhoat, P. Raybaud. "A density functional theory comparison of anatase (TiO₂)- and γ -Al₂O₃-supported MoS₂ catalysts". Journal of Catalysis. Vol. 232 (2005), P.P 161-178.

[5] Atsushi Ishihara, Franck Dumeignil. "Investigation of sulfur behavior on CoMo-based HDS catalysts supported on high surface area TiO₂ by ³⁵S radioisotope tracer method". Applied Catalysis. Vol. 292 (2005). P.P 50-60.

[6] Zanella, J. Maturano, R. Cuevas, J. Ramírez, L. Cedeño. "Caracterización de catalizadores Mo, NiMo y CoMo en estado sulfurado." RMIQ. Vol. 1 (2002), P.P 13-21.

[7] J.B. Peri. "Characterization and Catalyst Development". Chapter 21, 1989.

[8] Tesis de Licenciatura: Martínez Prado Oscar A. "Modernización del sistema de control de una planta piloto de hidrotreatmento de gasóleo ligero primario". UNAM, 2013.

[9] Richardson, James T. "Principles of catalyst Development". Plenum Press. New York, 1989. P.P 26-37.

[10] Satterfield Charles N. "Heterogeneous Catalysis in Practice". McGraw Hill, 1980. P.P 259-268.

[11] Niemantsverdriet, J.W. "Spectroscopy in Catalysis, An Introduction". Wiley-VCH, second edition. Germany, 2000. P.P 201-216: 252-265.

[12] Charbel Roukoss, Dorothée Laurenti, Elodie Devers. "Hydrodesulfurization catalysts: Promoters, promoting methods and support effect on catalytic activities". Elsevier. Vol 12 (2009), P.P 683-691.

[13] Henrik Topsøe. "The role of Co–Mo–S type structures in hydrotreating catalysts". Applied Catalysis. Vol 322 (2007), P.P 3-8

[14] Tesis de Licenciatura: Pamela Vázquez Firó. "Estudio de la promoción de MoS₂ con Co (Ni) en catalizadores de Hidrodesulfuración soportados en titania". UNAM, 2011.

[15] Frédéric Bataille et al. "Alkyldibenzothiophenes Hydrodesulfurization-Promoter Effect, Reactivity, and Reaction Mechanism". Journal of catalysis. Vol 191(2000), P.P 409-422.

[16] Xiang Li, Anjie Wang. "Kinetics of the HDS of 4,6 dimethyldibenzothiophene and its hydrogenated intermediates over sulfided Mo and NiMo on γ -Al₂O₃". Journal of catalysis. Vol 250 (2007), P.P 283-293.

[17] B. Pawelec, J.L.G. Fierro, A. Montesinos, T.A. Zepeda. "Influence of the acidity of nanostructured CoMo/P/Ti-HMS catalysts on the HDS of 4,6-DMDBT reaction pathways". Applied Catalysis B: Environmental Vol 80 (2008). P.P 1–14

[18] Marina Egorova, Roel Prins. "The role of Ni and Co promoters in the simultaneous HDS of dibenzothiophene and HDN of amines over Mo/γ-Al₂O₃ catalysts". Journal of catalysis. V 241 (2006). P.P 162-172.

[19] Syed A. Ali , Shakeel Ahmed , Khaja W. Ahmed, Muhammad A. Al-Saleh. "Simultaneous hydrodesulfurization of dibenzothiophene and substituted dibenzothiophenes over phosphorus modified CoMo/Al₂O₃ catalysts". Fuel Processing Technology. Vol 98 (2012). P.P 39-44.

[20] Shyamal K. Bej, Samir K. Maity, and Uday T. Turaga. "Search for an Efficient 4,6-DMDBT Hydrodesulfurization Catalyst: A Review of Recent Studies." Energy and fuels an American chemical society journal, Vol 18 (2004). P.P 1227-1237.

[21] Henrik Topsøe, Berit Hinnemann. "The role of reaction pathways and support interactions in the development of high activity hydrotreating catalysts". Catalysis Today. Vol 107-108 (2005). P.P 12-22.

[22] Tesis: Dávila Vivas K., Dugarte S. Ma., Gutierrez Mileidys, Muñoz Cintia. "Planta de Hidrodesulfuración para reducir la cantidad de compuestos azufrados presentes en crudo pesado". Universidad de los Andes. 2012.

[23] Jeppe V. Lauritsen, Jakob Kibsgaard, Georg H. Olesen, Poul G. Moses, Berit Hinnemann, Stig Helveg, Jens K. Nørskov, Bjerne S. Clausen, Henrik Topsøe, Erik Lægsgaard , Flemming Besenbacher. "Location and coordination of promoter atoms in Co- and Ni-promoted MoS₂-based hydrotreating catalysts". Journal of catalysis. Vol 249 (2007). P.P 220-233.

[24] Perla Castillo-Villalón, Jorge Ramirez, Rocío Castañeda. "Relationship between the hydrodesulfurization of thiophene, dibenzothiophene, and 4,6-dimethyl dibenzothiophene and the local structure of Co in Co–Mo–S sites: Infrared study of adsorbed CO". Journal of catalysis. Vol 294 (2012). P.P. 54-62.

Apéndice A Nomenclatura

AC: Ácido cítrico

A_{sup} : Área superficial de Al_2O_3

CG-IF: cromatografía de gases por ionización de flama

CG-EM: cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas

DMBCH: dimetilbiciclohexano

DMCHT: dimetilciclohexiltolueno

DMBF: dimetilbifenilo

DMDBT: dimetildibenzotiofeno

HMA: Heptamolibdato de Amonio tetrahidratado $(NH_4)Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$

m: masa

MCH: metilciclohexano

NCo: Nitrato de Cobalto hexahidratado $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

R: $Co/(Co+Mo)$

S: selectividad

T: tolueno

Tc: Temperatura de calcinación

tc: tiempo de calcinación

T_{sulf} : Temperatura de sulfuración

t_{sulf} : tiempo de sulfuración

Ucal : velocidad de calentamiento

V_p : volumen de poro de la alúmina

V_{imp} : volumen de impregnación

Apéndice B Preparación de catalizadores

Ejemplo: Preparación de catalizador CoMo/Al₂O₃ R=0.3

Datos

Soporte: Alúmina Spheres Sasol reaching. Lote: TK1677
V_p=1.4 ml/g

A_{sup}= 207 m²/g

Carga del catalizador = 2.8 átomos de Mo /nm²

m_{Al₂O₃} = 1.5 g

PM_{HMA} = 1235.86 g/mol
g/mol

PM_{NCo} = 290.93

Para disolución de HMA

$$(1.5 \text{ gAl}_2\text{O}_3) \left(\frac{207 \text{ m}^2}{\text{gAl}_2\text{O}_3} \right) \left(\frac{1 \times 10^9 \text{ nm}}{1 \text{ m}} \right)^2 \left(\frac{2.8 \text{ áto Mo}}{\text{nm}^2} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Mo}}{6.022 \times 10^{23} \text{ áto Mo}} \right)$$

= **1.444x10⁻³ mol Mo** Cantidad de Mo que se requiere en el catalizador

$$(1.444 \times 10^{-3} \text{ mol Mo}) \left(\frac{1 \text{ mol HMA}}{1 \text{ mol Mo}} \right) \left(\frac{1235.86 \text{ gHMA}}{1 \text{ mol HMA}} \right) = 0.2549 \text{ gHMA}$$

$$V_{imp} = (1.5 \text{ gAl}_2\text{O}_3) \left(\frac{1.4 \text{ ml}}{\text{gAl}_2\text{O}_3} \right) = \mathbf{2.1 \text{ ml}}$$
 volumen de disolución para impregnar

Para preparar 5 ml de disolución de impregnación

$$\left(\frac{0.2549 \text{ gHMA}}{2.1 \text{ ml}} \right) \text{ cantidad de sal necesaria en } V_{imp} \text{ para dar la carga de Mo requerida.}$$

$$\left(\frac{0.2549 \text{ gHMA}}{2.1 \text{ ml}} \right) (5 \text{ ml})$$

= **0.6069 gHMA** masa a pesar de sal para 5 ml de disolución.

Para preparar la disolución de nitrato de cobalto hexahidratado

$$\frac{Co}{Co + Mo} = 0.3 \quad \text{Despejando } Co$$

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

$$Co = \left(\frac{0.3}{0.7}\right) Mo \quad \text{sustituyendo } Mo \text{ que son mol necesarios en el catalizador}$$

$$Co = \left(\frac{0.3}{0.7}\right) (1.444 \times 10^{-3} \text{ mol}) =$$

$$= 6.189 \times 10^{-4} \text{ mol } Co \quad \text{Cantidad que se requiere en el catalizador}$$

Para preparar 5 ml de disolución de impregnación

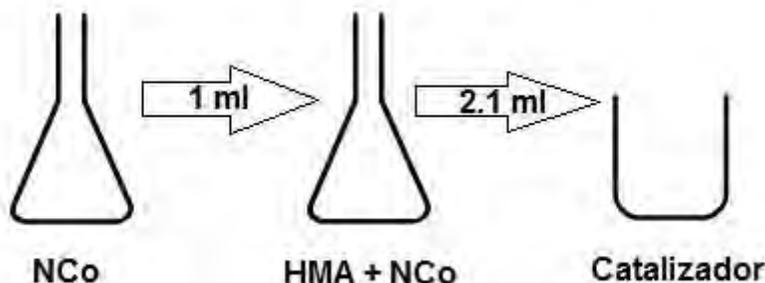
$$\left(\frac{6.189 \times 10^{-4} \text{ mol } Co}{2.1 \text{ ml}}\right) (5 \text{ ml}) = 1.474 \times 10^{-3} \text{ mol } Co$$

Se prepara 5 ml de disolución concentrada de nitrato de cobalto. Después se toma una alícuota de 1 ml de esa disolución y se agrega al matraz aforado que contiene la disolución de HMA y se lleva al aforo.

$$\left(\frac{1.474 \times 10^{-3} \text{ mol } Co}{1 \text{ ml}}\right) (5 \text{ ml}) = 7.367 \times 10^{-3} \text{ mol } Co$$

$$(7.367 \times 10^{-3} \text{ mol } Co) \left(\frac{1 \text{ mol } NCo}{1 \text{ mol } Co}\right) \left(\frac{290.93 \text{ NCo}}{1 \text{ mol } NCo}\right) =$$

$$= 2.14 \text{ g } NCo \quad \text{masa a pesar de sal para 5 ml de disolución concentrada.}$$



Apéndice C. Cálculos para la preparación de la disolución de 4,6-DMDBT con 1000 ppm de azufre.

Datos

Volumen a preparar= 190 ml

Densidad decano = 0.787 g/ml

Concentración = 1000 ppm de azufre

Masa molecular 4,6-DMDBT = 212.31 g/mol

Masa molecular azufre = 32.066 g/mol

$$(190 \text{ ml}) \left(\frac{0.787 \text{ g}}{\text{ml}} \right) \left(\frac{1000 \times 10^6 \text{ g S}}{1 \text{ g}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol S}}{32.066 \text{ gS}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol DMDBT}}{1 \text{ mol S}} \right) \left(\frac{212.31 \text{ g DMDBT}}{1 \text{ mol DMDBT}} \right)$$

= 0.9900 g de 4,6-DMDBT