



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**Desempeño catalítico de NiMoTEG/Al₂O₃ en la reacción
de HDS de 4,6-DMDBT**

TESIS

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

PRESENTA

LAURRABAQUIO ROSAS GEOVANI ULISES



MÉXICO, D.F

2010



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: MARTIN GUILLERMO HERNÁNDEZ LUNA

VOCAL: Profesor: CARLOS GUZMÁN DE LAS CASAS

SECRETARIO: Profesor: AIDA GUTIÉRREZ ALEJANDRE

1er. SUPLENTE: Profesor: LUIS CEDEÑO CAERO

2° SUPLENTE: Profesor: ROGELIO CUEVAS GARCÍA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

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

ASESOR DEL TEMA: DRA. AIDA GUTIÉRREZ ALEJANDRE

SUSTENTANTE: LAURRABAQUIO ROSAS GEOVANI ULISES



*A Dios y a mi
familia....*



Agradecimientos

A Dios por ser mi fuerza motriz impulsora.

A la Prestigiosa UNAM por permitirme realizar mis estudios académicos en sus instalaciones, y sobre todo por concederme el orgullo azul y oro toda la vida.

A la Facultad de Química por brindarme la oportunidad de formarme como un profesionista de la Química.

A la Dra. Aida Gutiérrez Alejandre Por su enorme apoyo en este proyecto de investigación, además de compartir sus amplios conocimientos y ser una excelente persona.

A Iván Puente Lee por su ayuda en la caracterización por HRTEM

El apoyo financiero a través de los proyectos DGAPA-UNAM IN-102709 y SEP-CONACyT 49479.



Índice



Índice

	Páginas
Abreviaturas y Símbolos	8
1. Introducción	12
1.1. Objetivo	15
1.1.1 Objetivos Particulares	15
1.2 Hipótesis	16
2. Antecedentes	17
2.1. Panorama General	18
2.1.1 Oferta y demanda de combustibles	18
2.2. Normas de Calidad	19
2.3. Refinación de Petróleo	23
2.4. Moléculas de azufre complejas	24
2.5. Rutas de reacción para HDS con 4,6-DMDBT	27
2.6. Moléculas Orgánicas Solubles en Agua	28
2.6.1. Tipos de Etilenglicoles	29
2.6.2. Fórmula y Propiedades del trietilenglicol	29
2.7. Catalizador	34
2.7.1. Soporte	35
2.7.2. Promotor	37
2.7.3. Fase activa	37
3. Desarrollo Experimental	39
3.1 Síntesis del catalizador.	40
3.1.1. Preparación del soporte.	40
3.1.2. Determinación del volumen de impregnación del soporte.	40
3.1.3. Preparación de la solución de impregnación.	40
3.1.4. Secado y Calcinación de Catalizador.	42
3.1.5 Preparación Esquemática del catalizador	42
	6



3.2. Activación del Catalizador	45
3.3. Evaluación Catalítica en un reactor por lotes	45
3.4. Caracterización	47
3.4.1. Área específica método BET	47
3.4.2. Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución	49
3.4.2.1. Preparación de la Muestra para el Análisis (HRTEM)	50
3.4.3. Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)	50
4. Resultados y Discusión	52
4.1. Evaluación Catalítica para la reacción de HDS en 4,6-DMDBT	53
4.2. Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución	59
4.3. Propiedades Texturales	67
4.4. Espectroscopia de Infrarrojo	73
5. Conclusiones	76
5.1. Conclusiones	77
6. Referencias	79
6.1. Referencias	80
Apéndice A	86
Cálculos estequiométricos.	86
Apéndice B.	87
Estudio Cinético.	87
Apéndice C.	90
Obtención del orden de reacción.	90
Apéndice D.	94
Obtención del orden de reacción.	94



Abreviaturas y Símbolos



Abreviaturas y Símbolos

A	Número de Avogadro
Å	Angstrom
API	American Petroleum Institute
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
B-L	Modelos de Busca-Lorenzelli
C	Constante relacionada con la energía de adsorción
°C	Grados Celsius
CaF ₂	Fluoruro de Calcio
cal	Calorías
cm	Centímetros
Co	Cobalto
CO _x	Óxidos de Carbono
CO ₂	Dióxido de Carbono
Co(NO ₃) ₂	Nitrato de Cobalto
cP	Centipoise
DEG	Dietilenglicol
DEGbe	Dietilenglicol butil éter
DDS	Ruta de Hidrodesulfuración Directa
DMDCH	Dimetildiciclohexilo
4-DMDBT	4-Dimetildibenzotiofeno
4-6 DMDBT	4,6-Dimetildibenzotiofeno
FEG	Fondos de Etilenglicol
FTIR	Infra Rojo por Transformada de Fourier
γ-Al ₂ O ₃	Gamma Alúmina
g	Gramos
gcat	Gramo de Catalizador
h	Hora



H ₂	Hidrógeno
HDA	Hidrodesaromatización
HDM	Hidrodesmetalación
HDN	Hidrodesnitrogenación
HDO	Hidrodesoxigenación
HDS	Hidrodesulfuración
HH-DMDBT	Hexahidro-dimetildibenzotiofeno
HMA	Heptamolibdato de amonio
HRTEM	Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución
H ₂ S	Ácido sulfhídrico
H ₂ SO ₃	Ácido sulfuroso
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
HYD	Ruta de Hidrogenación
IR	Infra Rojo
ISOM	Ruta de Isomerización
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
KeV	Kiloelectronvolt
K	Grados Kelvin
k	Constante de Rapidez de Reacción
M	Volumen molar del gas
μ	Micro
m	Metros
mbd	Miles de barriles por día
MCHT	Metilciclohexiltolueno
MEG	Monoetilenglicol
mg	Miligramos
min	Minutos
Mo	Molibdeno
MoO ₃	Trióxido de Molibdeno
MoS ₂	Disulfuro de Molibdeno
MOSA	Molécula Orgánica Soluble en Agua
N ₂	Nitrógeno



N	Área ocupada por cada molécula de N ₂ adsorbida
Ni	Níquel
Ni(NO ₃) ₂ *6H ₂ O-(NiNiH)	Nitrato de Níquel Hexahidratado
nm	Nanómetros
NO _x	Óxidos de Nitrógeno
NOM 086	Norma Oficial Mexicana 086
OH's	Grupos Hidroxilo
P	Presión
P°	Presión de Saturación del Adsorbato
PEG	Polietilenglicol
PEMEX	Petróleos Mexicanos
ppm	Partes por Millón
psi	Libra por pulgada cuadrada
S	Área de la superficie
SO ₂	Anhídrido sulfuroso
SO ₃	Anhídrido sulfúrico
SENER	Secretaría de Energía
t	Tiempo
T	Temperatura
TEG	Trietilenglicol
THDMDBT	Tetrahidro-dimetildibenzotiofeno
T-M	Modelos de Tsyganenko-Mardilovich
V	Volumen de gas adsorbido
V _m	Volumen de gas requerido para formar una monocapa
V _p	Volumen de Poro
WS ₂	Disulfuro de Tungsteno
X	Conversión
ZMG	Zona Metropolitana de Guadalajara
ZMM	Zona Metropolitana de Monterrey
ZMVM	Zona Metropolitana del Valle de México



Capítulo I

Introducción



1. Introducción

El problema del contenido de azufre en el crudo representa un gran desafío que enfrenta la ingeniería química hoy en día, por ello esta investigación se enfoca en el desarrollo de nuevos catalizadores para hidrodesulfuración (HDS) con el fin de disminuir el contenido de azufre en gasolina y diesel.

La creciente demanda de diesel y sobre todo de gasolinas a finales de la década pasada y principios de esta década, hacen que la investigación de nuevos catalizadores capaces de proporcionar combustibles libres de azufre tenga una gran importancia en nuestros días. En un futuro cercano México tendrá grandes déficits de gasolinas, ya que la demanda será mucho mayor que la oferta, por lo cual se comenzará a importar gasolina de forma desmedida cuestión que afectará a la economía del país. Para eliminar los compuestos azufrados contenidos en gasolinas y diesel, los combustibles son sometidos al proceso de Hidrodesulfuración, que consiste en tratar el combustible en forma combinada con hidrógeno, alta temperatura y presión en presencia del catalizador. De esta manera se obtiene el combustible limpio de impurezas (sin azufre) y un gas llamado ácido sulfhídrico (H_2S). La hidrodesulfuración es una de las aplicaciones más importantes del proceso de hidrotratamiento catalítico empleado en las refinerías.

En particular el desarrollo de tecnología para un proceso de hidrodesulfuración profunda, el cual remueve la mayoría de compuestos de azufre (hasta un 99.9%), se logra por medio de una reingeniería y reconstrucción de todo el proceso para hidrotratamiento de diesel y gasolinas. Esto permitiría una hidrogenación a alta presión, sin embargo, los requerimientos para obtener la calidad de diesel y gasolina deseada deben cumplir con el mínimo capital de inversión y los costos de operación más bajos.



Esta reconstrucción requiere una enorme cantidad de inversión en equipo y una suma adicional de reactores incrementando los costos de operación, por lo cual las mejoras que se pueden aplicar para mejorar significativamente el proceso de HDS se pueden encontrar en la preparación del catalizador.

Las nuevas tendencias que permiten desarrollar un nuevo catalizador para hidrodesulfuración (HDS) con una alta actividad catalítica, se enfocan primordialmente en modificar los métodos de preparación, para ello se emplean aditivos tales como: moléculas orgánicas solubles en agua (MOSA), fósforo el cual reporta efectos benéficos respecto a la solubilidad de las sales de los metales, además de incrementar la estabilidad de la solución impregnante, fluoruros o agentes quelantes dentro de la solución de impregnación o durante la preparación del catalizador. Estos son algunos de los aditivos utilizados por diferentes investigadores que prometen la obtención de un catalizador con alta actividad capaz de cumplir las especificaciones de azufre en combustibles.

Dentro de las posibilidades mencionadas anteriormente, la adición de moléculas orgánicas solubles en agua (MOSA) a la solución de impregnación durante la etapa de síntesis del catalizador ha cobrado gran importancia, ya que para catalizadores de Hidrodesulfuración las moléculas solubles en agua, mejoran la dispersión de la fase activa y por ende los catalizadores para HDS aumentan su actividad lo cual reduce la cantidad de azufre en los combustibles. Es por ello que esta investigación se enfoca en la síntesis de catalizadores soportados en alúmina, utilizando trietilenglicol como aditivo, níquel como promotor y molibdeno como precursor de la fase activa. Se busca ampliar el conocimiento en el efecto de la adición de trietilenglicol en catalizadores TEGNiMo en la reacción de HDS de 4-6 DMDBT.



1.1. Objetivo General

El objetivo del presente trabajo de investigación consiste en identificar el efecto que tiene el adicionar trietilenglicol a catalizadores NiMo soportados en alúmina en la reacción de HDS para la molécula refractaria 4,6-DMDBT.

1.1.1 Objetivos Particulares.

1.- Sintetizar catalizadores utilizando níquel, molibdeno y trietilenglicol como aditivo soportados en alúmina a través de dos métodos de impregnación que son coimpregnado y sucesivo.

2.- Evaluar el efecto que tiene la adición de trietilenglicol respecto a la actividad catalítica.

3.- Estudiar los cambios que origina la incorporación del aditivo respecto a la dispersión de la fase mixta sulfurada, por medio de la técnica de caracterización HRTEM.

4.- Determinación de propiedades texturales a través de un estudio tipo BET para los catalizadores que contienen TEG y que serán sintetizados por dos métodos de impregnación (coimpregnado y sucesivo).

5.- Realizar estudio de caracterización en base a la técnica IR con el fin de identificar grupos hidroxilo antes y después de la impregnación del aditivo en el soporte.



1.2. Hipótesis.

Se espera que el hecho de que el trietilenglicol, durante la etapa de impregnación, al ocupar los grupos hidroxilos más básicos disminuya la interacción del molibdeno con el soporte. Esto provocará un aumento del grado de apilamiento de los cristalitos de MoS_2 lo cual se verá reflejado en un incremento de actividad catalítica de moléculas refractarias a la HDS como el 4,6-DMDBT.



Capítulo II

Antecedentes



2. Antecedentes

2.1 Panorama General

2.1.1 Oferta y demanda de Gasolinas.

La perspectiva que se tiene en torno a la demanda de gasolinas automotrices en la próxima década, especifica que hasta el 2011 la oferta satisfaga el 76.8% de la demanda nacional. En 2015 con el incremento en la capacidad de refinación se prevé lograr satisfacer 80.63% de la demanda interna mientras que las importaciones cubrirán el 19.37% restante, esta información se aprecia en la Figura 1.1.[2]

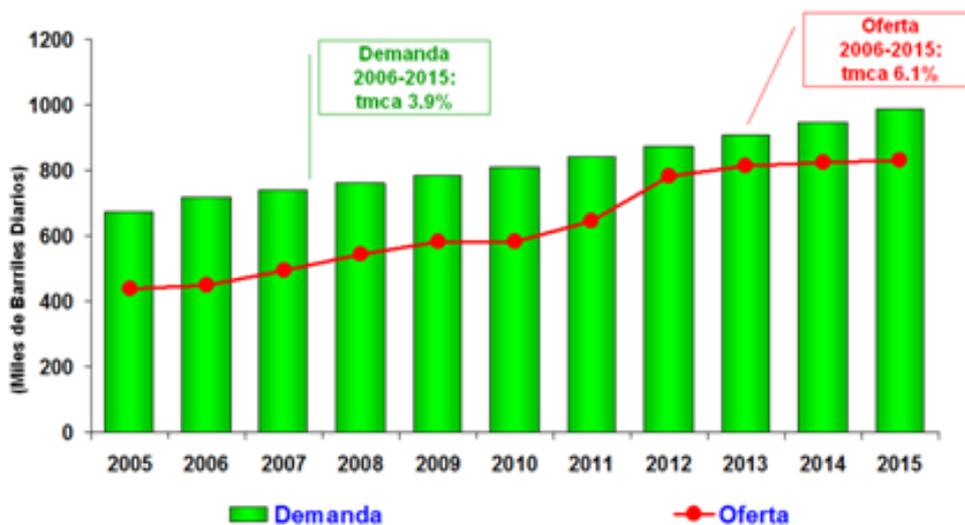


Figura 1.1. Perspectiva nacional respecto a la demanda de gasolinas automotrices en el periodo 2005-2015 (SENER).

Existe una tendencia sobre la evolución en la demanda mbd (miles de barriles por día) de combustibles tal como se muestra en la Figura 1.2, aquí se observa la situación de las gasolinas en México a lo largo de los últimos 20 años. Claramente hay un avance, ya que se aprecia cómo se ven reemplazadas las gasolinas de alto contenido de azufre por gasolinas que contienen un bajo porcentaje de azufre.

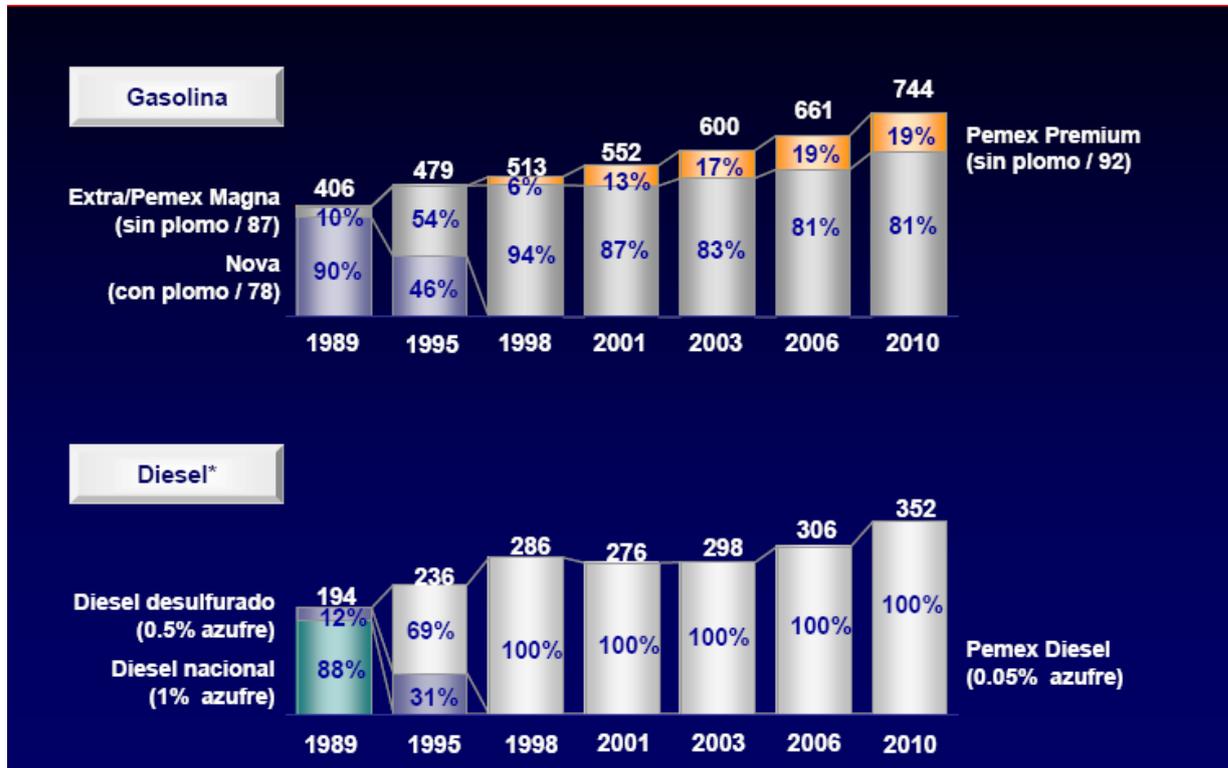


Figura 1.2. Porcentaje de azufre contenido en Gasolinas y Diesel durante el periodo comprendido de 1989 a 2010.

2.2. Normas de Calidad

Las normas de calidad de combustibles europeas, japonesas y norteamericanas, entre otras, consideran al azufre como el parámetro más importante a ser reducido y eventualmente eliminado en las nuevas gasolinas y diesel.

El potencial de reducción de gases de efecto invernadero es también muy elevado, el transporte vehicular representa el 14% de las emisiones globales de CO₂ y el diseño avanzado de motores, permitido por los combustibles de bajo azufre, hace posible una reducción de 20 a 45% de estas emisiones.



México como productor de vehículos, se ha visto obligado por el mercado automotriz internacional, a avanzar a un ritmo más acelerado en el tema de calidad de combustibles.

Actualmente se está trabajando en una estrategia nacional en la que se busca introducir combustibles con un contenido de azufre bajo de 15 ppm (partes por millón), tanto en gasolinas como en diesel, los cuales son un requisito para las tecnologías más limpias de automóviles y vehículos pesados. Así mismo se buscan poner en práctica normas de emisiones más estrictas para todos los automóviles, camiones y autobuses vendidos en México, de tal manera que asimilen las normas más exigentes a nivel mundial, además de establecer un programa para acelerar la renovación de la flota vehicular, y disminuir el contenido de azufre en el combustible usado por las plantas termoeléctricas y las refinerías del país.

El azufre se encuentra combinado formando componentes químicos que de ser encontrados en los combustibles empleados para funcionamiento del motor en el momento de la combustión éste se corroería y al mismo tiempo al ser expulsados los gases contaminarían el ambiente. Los componentes químicos que se encuentran en el combustible aparecen como anhídrido sulfuroso (SO_2) y anhídrido sulfúrico (SO_3) que luego de la combustión a más de 100°C , se transformarían en ácido sulfuroso (H_2SO_3) o ácido sulfúrico (H_2SO_4) que son gases no sólo corrosivos, sino que también participan en la lluvia ácida. Pruebas de emisiones vehiculares han mostrado que niveles menores a 50 ppm en gasolinas, utilizando la tecnología catalítica actual permiten reducir entre un 21 y 27% los dos principales contaminantes vehiculares (NO_x y CO). Asimismo, el avance mundial en las tecnologías de control de emisiones para vehículos nuevos requiere gasolinas con un contenido de azufre por debajo de 20 ppm que permita cumplir con las normas de emisión.



En 1994 se publicó por primera vez en México una norma oficial mexicana, la NOM-086[1], la cual regula las especificaciones de los combustibles fósiles que se utilizan a nivel nacional en la industria, los servicios y los vehículos automotores, la versión más reciente de esta norma es la modificación publicada el 30 de enero de 2006. La norma establece las especificaciones que deben cumplir los combustibles que se distribuyen en el país, así como los procedimientos y métodos que deben aplicarse para certificar el cumplimiento de dichas especificaciones. Igualmente establece especificaciones de combustibles diferenciadas para las siguientes regiones del país: 1) las zonas metropolitanas de la Ciudad de México, Guadalajara y Monterrey; 2) la zona fronteriza norte y sur y 3) el resto del país.

El Proyecto actual de NOM 086 se basa en la disponibilidad de gasolinas y diesel de bajo contenido de azufre en partes por millón. Tal como se puede constatar en la Figura 1.3.

ANTEPROYECTO NOM 086	2004 ENERO	2005 ENERO	2006 ENERO	2007 ENERO	2008 SEP
PREMIUM	250 prom. 300 máx.		30 prom. 80 máx.		
MAGNA ZMVM	500 máx.	300 prom. 500 máx.			30 prom. 80 máx.
MAGNA RP	1000 máx.				
PEMEX DIESEL	500 máx.		300 máx		15 máx
Comparación:					
Gasolina EUA TIER II	30 prom. 80 máx.				
Diesel EUA TIER II				15 máx	
Gasol, Diesel EURO			50 máx		10 máx en 2009

Niveles comprometidos por la Secretaría de Energía y PEMEX, sujetos a la disponibilidad de recursos

Figura 1.3 Proyectos establecidos para disminuir el contenido de azufre en base al anteproyecto NOM 086.



Por medio de estos programas y normatividades se establece una tendencia respecto a la concentración Promedio/Máximo en Partes por Millón en Peso de Azufre (ppm), la cual se aprecia en la Figura 1.4



Figura 1.4 Estimación de concentración máxima de azufre permissible en combustibles.

Análogamente los beneficios ambientales son similares, conforme se renueve el parque vehicular y las tecnologías de alta emisión sin convertidor catalítico se desechen, los beneficios de reducir el azufre se incrementarán. La entrada de nuevas tecnologías de baja emisión tipo Tier 2, los cuales requieren combustible con menos de 30 ppm de azufre, tendrán una contribución marginal en la disminución del inventario de emisiones hasta que se haya sustituido una fracción importante de los vehículos en circulación.

La eliminación de azufre en gasolinas y diesel ofrece innumerables ventajas, sin embargo, el proceso es sumamente complejo; ya que tanto las gasolinas como el diesel parten de un proceso de refinación .



2.3. Refinación de Petróleo

La destilación es un proceso fundamental en la industria de refinación del petróleo, pues permite hacer una separación de los hidrocarburos aprovechando sus diferentes puntos de ebullición. Las características del crudo, así como la cantidad y calidad de productos que se desean obtener determinan los procesos que deben incorporarse a la refinería.

Para la generación de las gasolinas se incorporan procesos como reformación catalítica, síntesis de éteres (MTBE y TAME), alquilación e isomerización de pentanos-hexanos, balanceados de tal forma que la mezcla resultante cumpla con la especificación establecida.

Los gasóleos de vacío se someten a desintegración catalítica fluida para generar mayor cantidad de destilados ligeros, principalmente gasolina.

El residuo de vacío puede también someterse a hidrodésintegración o a coquización para aumentar el rendimiento de destilados, o a procesos de hidrotratamiento o reducción de viscosidad para generar combustóleo.

Así, dentro de los procesos involucrados en la refinación del petróleo, existe un grupo de reacciones clasificadas con el nombre de hidrotratamiento catalítico. En estas transformaciones, las fracciones del petróleo reaccionan con hidrógeno en presencia de un catalizador adecuado, estas reacciones son las siguientes.



2.3.1 Reacciones de Hidrotratamiento

- * La hidrodesulfuración (**HDS**); para eliminar el azufre.
- * La hidrodesnitrogenación (**HDN**); para apartar átomos de nitrógeno.
- * La hidrodesmetalación (**HDM**); para separar los metales (fundamentalmente níquel y vanadio).
- * La hidrodesoxigenación (**HDO**); para disminuir los compuestos oxigenados.
- * La hidrodesaromatización (**HDA**); para la hidrogenación de los compuestos aromáticos.

En general las reacciones de hidrotratamiento se pueden describir como el proceso donde ocurre un rompimiento de hidrocarburos con el fin de obtener combustibles o carburantes más refinados libres de azufre, nitrógeno, metales o aromáticos, sin alterar significativamente el peso molecular promedio de las cargas.

2.4. Moléculas de azufre complejas

La mejora de catalizadores para HDS se espera sea una importante aproximación hacia la producción de gasolinas y diesel a través de una hidrodesulfuración profunda. Dependiendo de la naturaleza de los compuestos de azufre encontrados en la alimentación de diesel y gasolina, el proceso de hidrodesulfuración profunda puede tomar un enfoque distinto respecto a la síntesis del catalizador, ya que pueden variar los tipos de moléculas de azufre en los combustibles. En efecto, para la realización del proceso hidrodesulfuración profunda la conversión de dibenzotiofenos sustituidos determina en gran medida las condiciones requeridas y abre una gran gama de investigación.



Gates y Topsoe [3] señalan que el 4-metildibenzotiofeno (4-DMDBT) y el 4,6-DMDBT son los compuestos apropiados para estudiar el mecanismo de reacción y realizar pruebas de investigación en catalizadores para hidrodesulfuración, con el fin de eliminar el 99% de azufre en los combustibles.

Estudios de caracterización [4] realizados a moléculas que contienen azufre, han ayudado a comprender porque es tan difícil realizar una hidrodesulfuración profunda.

Estas especies generalmente son dibenzotiofenos con grupos alquil muy cercanos al átomo de azufre, impidiendo el acceso a los sitios activos en el catalizador y además previenen la adsorción de especies de azufre en los sitios activos en una configuración correcta para una reacción de hidrodesulfuración [5,6].

En la Figura 1.5 se presenta una relación cualitativa entre el tipo y tamaño de moléculas de azufre encontradas en cada combustible después de realizar la destilación fraccionaria, así como su reactividad relativa, diversas corrientes de proceso de una refinería se utilizan para producir tres de los principales tipos de combustibles utilizados para medios de transporte tales como, gasolina, combustibles para aviones y combustibles de diesel, cada uno de los combustibles difieren en su composición y propiedades.[7-9]

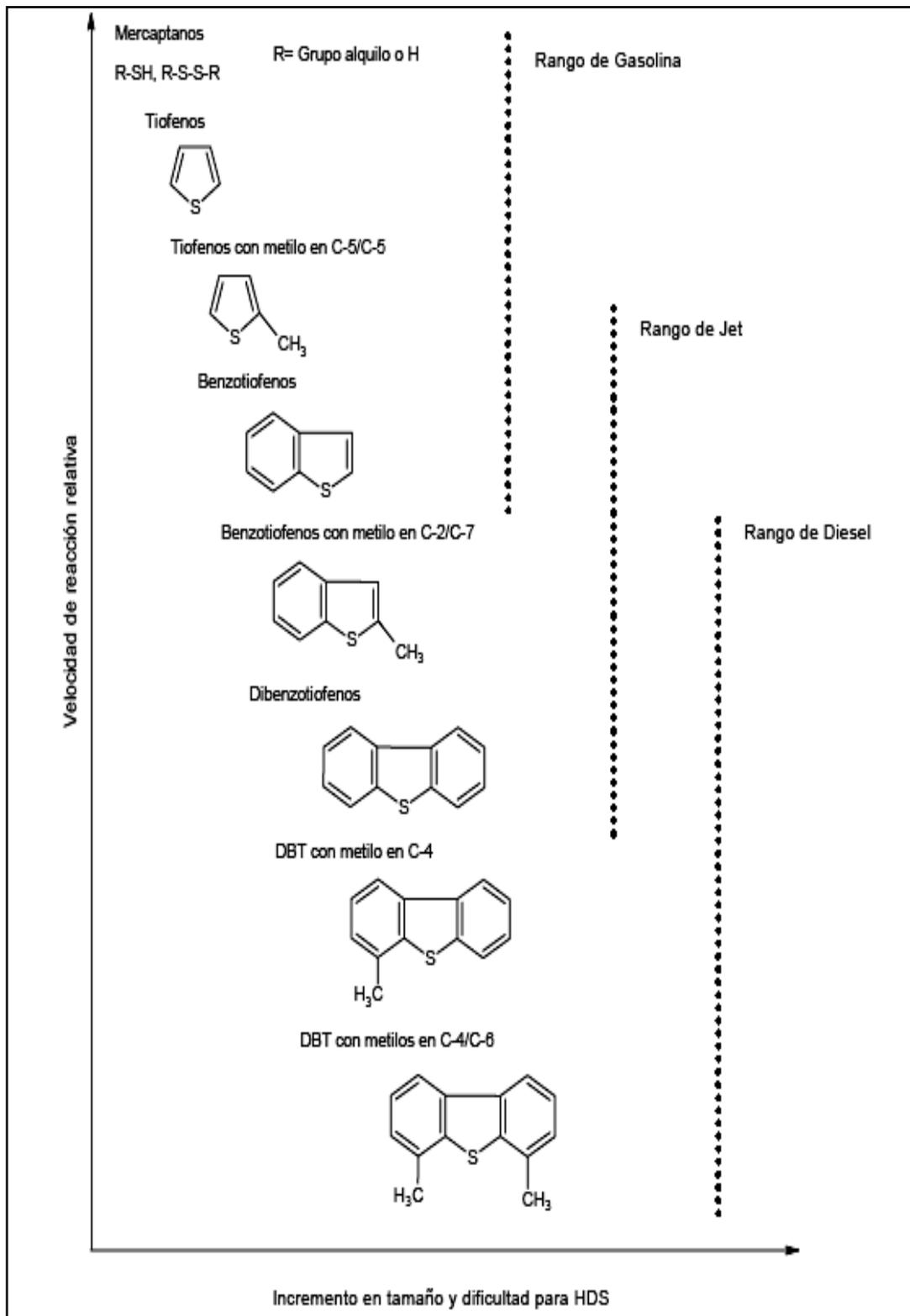


Figura 1.5. Complejidad de moléculas azufradas para realizar la reacción de HDS.



2.5. Rutas de reacción para HDS con 4,6-DMDBT

Uno de los compuestos representativos de gasolinas y aún más en el diesel es precisamente la molécula de 4,6-DMDBT y su remoción generalmente ocurre por una ruta de pre-hidrogenación. El impedimento estérico del enlace carbón-azufre es fácil romperlo si uno de los anillos aromáticos es hidrogenado primero, la hidrogenación del anillo cambia la configuración espacial de la molécula y hace que el átomo de azufre este más accesible para los sitios activos del catalizador.

Después de que un anillo aromático es hidrogenado, el átomo de azufre puede ser removido vía hidrólisis para el enlace carbono-azufre, no obstante, diversos autores han propuesto que la reacción de HDS para 4,6-DMDBT incluye varias rutas;[6]

1-.Ruta de Hidrodesulfuración Directa (DDS); la cual forma bi-fenilos.

2-.Ruta de pre-Hidrogenación (HYD); donde se forman principalmente hexahidro y tetrahidros como intermediarios para dar finalmente Ciclo-hexilbencenos y Bi-ciclo-hexilbencenos.

3-.Ruta de Isomerización (ISOM); el mecanismo que sigue esta ruta es, romper o trasponer grupos metilos con la finalidad de formar compuestos azufrados que tengan un menor impedimento estérico, para después realizar una desulfurización más fácil.

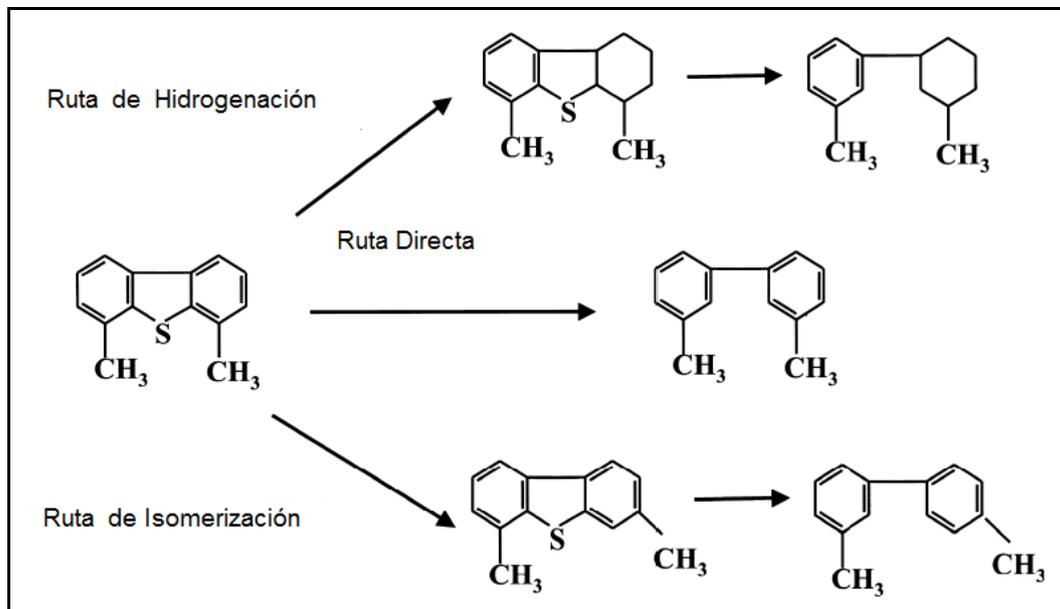


Figura 1.6. Rutas para la Reacción HDS de 4,6-DMDBT

Se ha establecido que las rutas DDS y HYD están determinadas básicamente por la adsorción de los reactivos. Se piensa que la ruta DDS se lleva a cabo mediante una adsorción sigma y en cambio la ruta HYD se basa en una adsorción pi. Algunos investigadores han establecido que para la reacción de HDS, los promotores Ni y Co mejoran notablemente la actividad del catalizador, además de mejorar la ruta de DDS[8].

2.6. Moléculas Orgánicas Solubles en Agua

Los sulfuros de cobalto o níquel y molibdeno son ampliamente utilizados en la industria de refinación como catalizadores para remover azufre y nitrógeno de fracciones del petróleo. El sulfuro de molibdeno es considerado actualmente como el catalizador más empleado, y como promotor el sulfuro de níquel o cobalto.



El remover azufre y nitrógeno como ya se mencionó anteriormente es muy importante, por lo que es necesario mejorar el catalizador de hidrotratamiento. Los catalizadores empleados en el proceso de hidrodesulfuración usualmente son preparados por impregnación de soportes de Alúmina (Al_2O_3) o Sílice, con una solución acuosa de cobalto o níquel y sales de molibdeno.

La introducción de aditivos como etilenglicoles, que forman parte de moléculas orgánicas solubles en agua a catalizadores para hidrotratamiento, es un procedimiento eficiente para el mejoramiento de la actividad catalítica, los etilenglicoles provienen de la reacción entre óxido de etileno y agua, son sustancias poco volátiles con múltiples aplicaciones en la industria de los polímeros y existen cuatro tipos de etilenglicoles.

2.6.1 Tipos de Etilenglicoles

*Monoetilenglicol (MEG)

*Dietilenglicol (DEG)

*Trietilenglicol (TEG)

2.6.2 Fórmula y Propiedades del trietilenglicol

Donde la molécula de trietilenglicol representa el caso de estudio como aditivo para catalizadores de HDS en esta investigación. TEG es un líquido claro higroscópico, prácticamente inodoro e incoloro, se utiliza también para el secado de gas natural, solvente para industria de papel, textil y tintas, posee las propiedades registradas en la Tabla 1 y tiene una fórmula tal como se representa en la Figura 1.7



Figura 1.7. Fórmula de la molécula Orgánica Trietilenglicol

Tabla 1.1 Propiedades de la molécula Trietilenglicol

Propiedad	Unidades	Cantidad
Peso Molecular	g/mol	150.17
Punto de Ebullición	°C	285
Punto de Congelación	°C	-7
Densidad de Vapor	a 15°	5.17
Calor Específico	a 0°C (cal/g°C)	0.477
Viscosidad	a 20°C (cP)	51

En base a lo anterior actualmente la adición de sustancias en forma de moléculas orgánicas solubles en agua a catalizadores que son sintetizados para la reacción de HDS a tomado un gran interés. Esto debido a que se ha encontrado una mejora de actividad para reacciones de hidrotratamiento en especial para HDS en distintas moléculas azufradas.

Los mejoramientos de actividad catalítica han sido establecidos en la literatura, y estos especifican un aumento de actividad que está en un rango de 20-30% en hidrogenación de tetralina utilizando un catalizador CoMoP con una post-impregnación de dietilenglicol butil éter (DEGbe), donde se buscaba optimizar el promotor cuando este se integra a la fase MoS₂ para una reacción de hidrogenación de dibenzotiofeno [11]. Otra investigación reporta un aumento del 5-15% en la reacción de HDS para Tiofeno empleando un catalizador CoMoP y utilizando el método coimpregnación y donde el aditivo agregado es trietilenglicol[12]. Por medio de otros estudios realizados [13] se registró un aumento en la sulfuración del catalizador CoMo/Al₂O₃ impregnados en presencia de aditivo.



En las plantas de hidrodesulfuración comercial se usa comúnmente MoO_3 como base para hidrotratamiento, por el excelente funcionamiento, así como las ventajas económicas que tiene[14]. Recientemente se ha reportado la adición de polietilenglicol [15] ya que moderadamente registra un mejoramiento en HDS para tiofeno. Iwamoto [15] ha determinado beneficios en la actividad cuando se realiza una impregnación simultánea de polietilenglicol (PEG), Mo y Co soportado sobre alúmina. Los materiales preparados tuvieron una alta actividad en tiofeno, dibenzotiofeno y gasóleo ligero en la reacción de HDS respecto a los catalizadores convencionales de referencia sin la presencia de algún aditivo. Después del análisis de caracterización por medio de varias técnicas fisicoquímicas, los autores han concluido que la adición de PEG promueve una mejor fase sulfurada dispersa impidiendo una aglomeración.

Además reafirmando el efecto de los aditivos, Prins[13] ha realizado distintas investigaciones para el estudio de diversos glicoles para el caso de catalizadores CoMo soportados en alúmina y dopados con fósforo en presencia de trietilenglicol, etilenglicol y trietilenglicol butil éter evaluados en la reacción de HDS de tiofeno. Los catalizadores que contienen etilenglicol o trietilenglicol y fósforo que son impregnados simultáneamente con Mo y Co muestran un aumento en actividad del 70% comparado con catalizadores que no contienen algún aditivo. Otro aspecto a resaltar en esta investigación es el efecto de adicionar simultáneamente los glicoles y fósforo, ya que estos manifiestan ser dos excelentes promotores que mejoran la actividad en HDS.

Esta teoría que proponen los autores establece que los compuestos orgánicos interactúan con los grupos OH's básicos y con los sitios coordinativamente insaturados de Al^{3+} en la superficie de la alúmina previniendo la descomposición de complejos de difosfopentamolibdato presentes en la solución de impregnación durante su deposición.



Por lo tanto una aproximación muy cercana de Co y Mo donde estos complejos adsorbidos en la superficie de la alúmina podrían resultar ser un impedimento para la formación de la fase “CoMoS” durante la sulfuración. [23]

Sin embargo los orígenes del aumento en cuanto a la actividad resultan ser controversiales, por una parte, diversos autores han concluido que el tipo de glicol actúa como un inhibidor de sulfuración a baja temperatura ($T < 473\text{K}$) [11]. Mientras que otros estudios han reportado un incremento a baja temperatura de sulfuración para catalizadores que contienen aditivos [13]. Una de las posibles explicaciones del origen de estas discrepancias podría estar en la naturaleza del precursor utilizado [18, 19]. Esta situación podría estar muy ligada con la función que desarrollan los agentes quelantes, debido a su fuerte interacción con el promotor (Ni y Co) para depositarse [20].

Se ha determinado [20,21] que los compuestos orgánicos retardan la temperatura de sulfuración del promotor, permitiendo una eficiente integración del promotor (Ni o Co) cuando las fases MoS_2 o WS_2 están formadas. Si bien ya se ha establecido el efecto que tiene la presencia de agentes quelantes en catalizadores para la reacción de HDS, el efecto de las moléculas orgánicas solubles en agua podría tener una gran similitud en cuanto al funcionamiento que realizan los agentes quelantes [17,22]. Otras teorías establecen que el efecto de aditivos puede ser diferente para cada precursor, ya que diversas especies están presentes en la superficie. Especialmente en catalizadores CoMo secos es decir sin el paso de calcinación, la ventaja de utilizar heteropolianiones de cobalto y molibdeno con respecto a heptamolibdato de amonio (HMA) y nitrato de cobalto $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ como precursores es que la sulfuración no es retardada por la presencia de amonios y nitratos [12].



Otra de las principales posibles explicaciones del mejoramiento en cuanto a la actividad podría estar relacionada con el momento cuando el aditivo es introducido sobre el catalizador, ya que uno de los principales roles observados que tienen los aditivos durante la impregnación en el soporte es que los glicoles dificultan la interacción entre el precursor de la fase activa con el soporte (alúmina)[11], favoreciendo la formación de agrupaciones de óxidos con alta relación atómica Co/Mo, como consecuencia, más átomos de cobalto están disponibles como promotores para decorar los cristales de MoS_2 después de llevar a cabo la sulfuración[13]. Otra investigación utilizando catalizadores NiMoP sostiene que sin la adición de polietilenglicol el precursor del catalizador forma aparentemente una fase cristalina, sin embargo con el aditivo, el precursor llega a obtener una buena dispersión y una fase no cristalina.[15].

Las propiedades físicas de los aditivos también influyen directamente en la dispersión, debido a que como el punto de ebullición de los aditivos es más alto que el del agua, cuando se realiza el proceso de secado en la síntesis del catalizador, la molécula orgánica continua en el catalizador, por lo tanto la presencia del etilenglicol podría evitar la aglomeración de precursores NiMoP en la superficie del catalizador, investigadores que han realizado estudios con aditivos [13] establecen que los sólidos impregnados a catalizadores para hidrotratamiento y que son calcinados excluye cualquier efecto del aditivo orgánico ya que la molécula se descompone.

De lo antes mencionado resulta evidente que al adicionar alguna molécula orgánica a catalizadores para hidrotratamiento se mejora gradualmente la actividad catalítica de HDS mediante el aumento de la dispersión de la fase activa.



Este desempeño catalítico está relacionado con el método de impregnación, tipo de precursor y aditivo utilizado durante la preparación. Sin embargo, hasta el momento no hay ningún trabajo publicado en la literatura acerca de pruebas de HDS de moléculas refractarias tales como 4,6-DMDBT utilizando glicoles como aditivo.

2.7. Catalizador

El catalizador es una sustancia que está presente en una reacción química en contacto físico con los reactivos que se difunden a través de los poros del catalizador, y acelera, induce o propicia dicha reacción sin actuar en la misma, esta reacción se puede llevar a cabo en distintos tipos de reactores tales como, reactor de lecho empacado, fluidizado y en suspensión, este proceso se puede apreciar en la Figura 1.8.

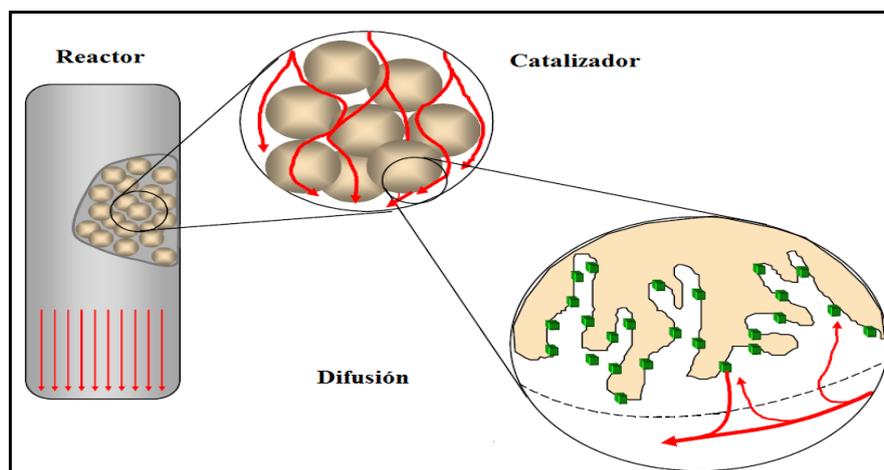


Figura 1.8 Descripción del proceso de Reacción.



2.7.1. Soporte

Uno de los soportes más utilizados y comunes en catálisis es la γ -alúmina, hoy en día existe una aceptación general la cual especifica que la adsorción y las propiedades reactivas en la superficie de alúmina se rigen por grupos hidroxilos, es decir las especies OH. La espectroscopia vibratoria se ha utilizado en la región de infrarrojo medio por más de 40 años con el fin de identificar a estos grupos OH. Muchos intentos han sido realizados con el propósito específico de clasificar las principales bandas vibracionales de los grupos OH para γ -alúmina. Históricamente, el modelo más importante es el de Knözinger y Ratnasamy, además de otros modelos como el de Tsyganenko–Mardilovich (T–M) y Busca–Lorenzelli (B–L)[25].

Todas estas teorías están basadas en la suposición de estructuras en planos de espinelas arregladas en forma de rejillas y conformadas por enlaces saturados de grupos OH. Estos grupos hidroxilos se diferencian dependiendo de cada modelo y están ligados dependiendo del número de configuraciones de grupos OH por separado, y de las características que tienen las configuraciones que a su vez designan un valor de frecuencia de estiramiento de la molécula.

En la Figura 1.9 se ilustra las configuraciones que se consideran en el modelo de K-R y T-M, al igual que la frecuencia de estiramiento. En ambos modelos la superficie de OH's está distinguida de acuerdo con el número de coordinación de la alúmina que es Al^{3+} . Esto quiere decir que el rango de visión de espectro (IR de OHs) se extiende hasta los primeros grupos hidroxilos (OH-Al) vecinos. Cabe mencionar que aunque los modelos de K-R y T-M están basados en las mismas suposiciones, estos modelos proponen diferentes frecuencias de estiramiento.

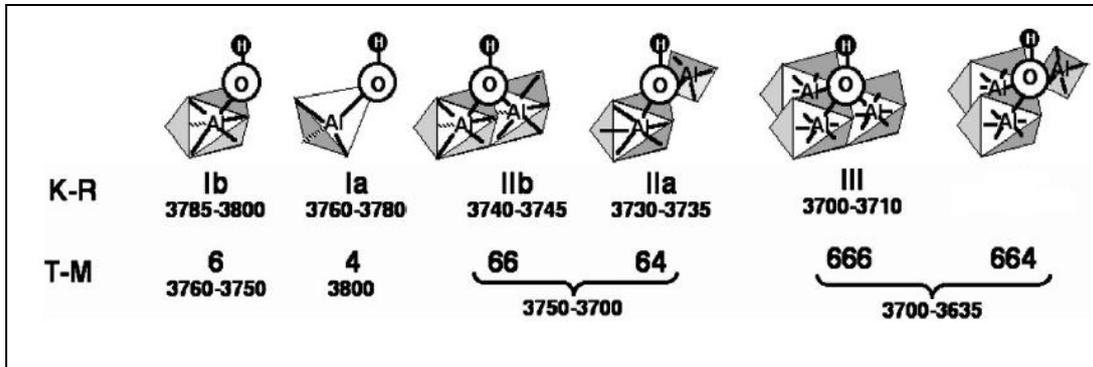


Figura 1.9. Modelos de las distintas configuraciones de enlaces del soporte alúmina, así como el valor de frecuencia de estiramiento registrado.

En la Figura 1.10 se representa lo relevante de las configuraciones superficiales para el modelo de B-L. En esta representación los grupos de vecinos terciarios son incluidos, porque para algunas configuraciones esto es considerado importante para determinar si los iones Al^{3+} se encuentran adyacentes o no a las vacantes, estas vacantes deben estar por lo menos presentes en el bulto dependiendo de la estequiometría de Al_2O_3 , en otras palabras OH-Al-X-Al es distinto de $\text{OH-Al-X-}\square$. Esta distinción no es realizada por el número de coordinación de los grupos OH como en los modelos (K-R), tal vez porque exista una gran diversidad de estructuras, y esto podría explicar la variación tan amplia de las bandas de frecuencia.

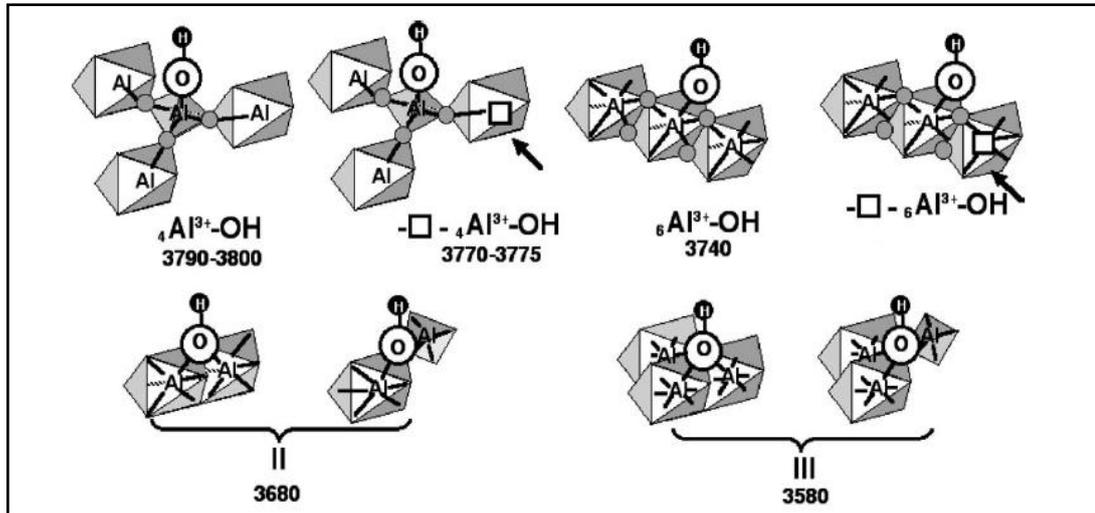


Figura 1.10 Configuraciones relevantes de los grupos hidroxilo en la superficie de γ -Alúmina de acuerdo con el modelo Busca-Lorenzelli (B-L).

2.7.2 Promotor

El promotor es una sustancia que generalmente da un efecto significativo al catalizador proporcionando mayor actividad y selectividad. Los catalizadores de hidrotratamiento normalmente utilizan óxidos de cobalto (Co) o níquel (Ni). En ambos casos hay aumento de actividad catalítica. Sin embargo en el caso del catalizador con cobalto se promueve la ruta de desulfuración directa (DDS) en un sistema $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, mientras que en caso del catalizador con níquel (Ni) se promueve la ruta de hidrogenación (HYD) en un sistema $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [32].

Por otra parte se ha observado mejor conversión en la hidrogenación de aromáticos, al utilizar níquel (Ni) al formar la fase activa NiMoS(II) con respecto al catalizador con cobalto (Co) ya que el níquel (Ni) promueve mejor la ruta de hidrogenación de uno de los anillos bencénicos. Es por ello que los catalizadores promovidos con níquel son los elegidos cuando se requiere aumentar la ruta de hidrogenación.



2.7.3 Fase activa

En los catalizadores de hidrotratamiento la fase activa puede estar constituida por un óxido metálico, que por lo regular son molibdeno (Mo) o tungsteno (W). Esta fase oxidada pasa a una fase sulfurada (proceso de activación), generándose de esta manera los sitios activos. Es ampliamente aceptado que hay dos tipos de estructuras “Co(Ni)-Mo-S(I)” que tienen una interacción electrónica fuerte con el soporte (usualmente $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) y “Co(Ni)-Mo-S(II), que tiene una interacción débil con el soporte. Se ha reportado que esta última estructura es la responsable del aumento de actividad en la HDS de moléculas refractarias del tipo de alquildibenzotiofenos sustituidos como el 4,6 DMBDT.

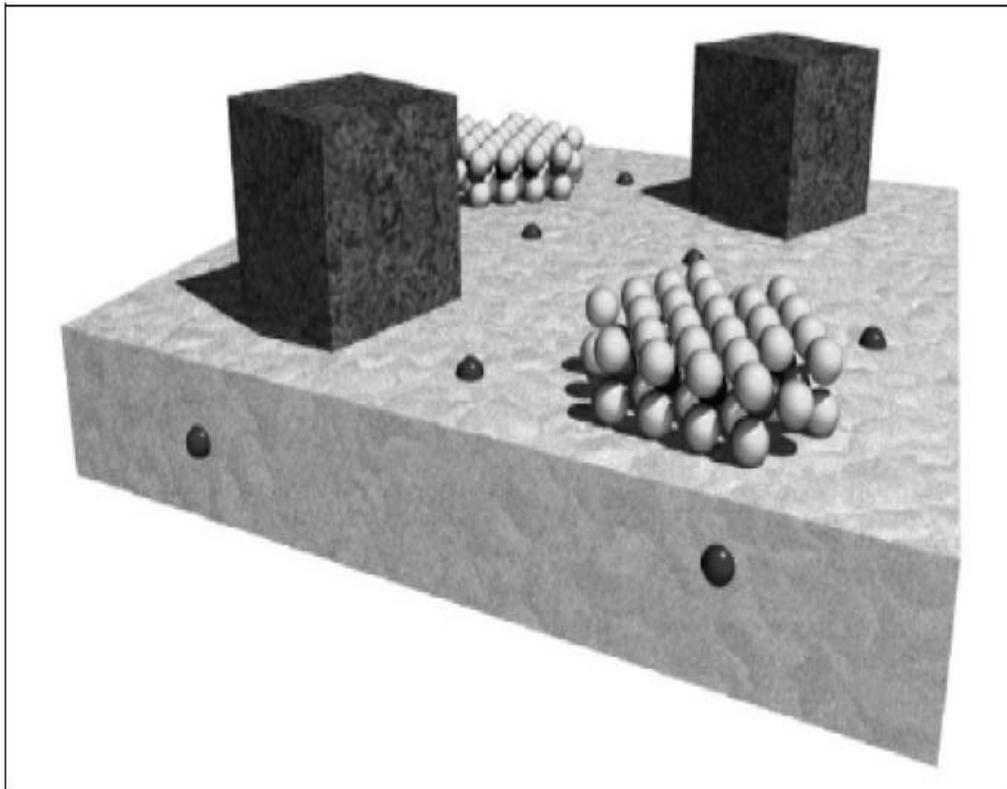


Figura 1.11. Fase activa Ni-Mo-S y otras estructuras sulfuradas de Ni sobre alúmina



Capítulo III

Desarrollo

Experimental



3. Desarrollo Experimental

En esta parte se describe el proceso experimental que se desarrolló a lo largo de la investigación, con el propósito de explicar la síntesis del catalizador para HDS de 4,6-DMDBT, así como la caracterización y evaluación del mismo.

3.1 Síntesis del catalizador.

3.1.1 Preparación del soporte.

El soporte utilizado es γ -Alúmina comercial, marca SASOL, la cual se encuentra en forma de pellet, por lo cual se tritura en un mortero hasta obtener el tamaño de partícula de 125 micras (malla 60).

3.1.2 Determinación del volumen de impregnación del soporte.

Con el propósito de estimar el volumen de solución necesario para la coimpregnación incipiente, se determinó el volumen de impregnación del soporte (V_p), tal como se describe a continuación;

Sobre dos gramos de γ -Alúmina (Al_2O_3) contenidas en un mortero, se adiciona agua por medio de una micro-jeringa, gota a gota el agua se adsorbe sobre la superficie de la alúmina. Este procedimiento continua hasta llegar a la formación de un espejo sobre la superficie.

3.1.3 Preparación de la solución de impregnación.

La impregnación se realiza sobre el soporte, utilizando soluciones acuosas que contienen las sales precursoras del catalizador y el aditivo. Heptamolibdato de Amonio y Nitrato de Níquel hexahidratado son las sales precursoras utilizadas, y trietilenglicol el aditivo.



La carga de molibdeno es del 12%pp, mientras que la carga de níquel consiste en un 4.3%pp. Tomando como referencia experimentaciones previas, se designó que la concentración de Trietilenglicol debía estar contenida en un rango cercano al 0.5-1 por ciento peso por lo cual este trabajo de investigación utiliza una concentración de TEG de 0.8%pp.

Para la síntesis de los catalizadores se utilizaron dos métodos de impregnación:

Impregnación sucesiva: Este método consiste en una impregnación por pasos. En este caso, primero se impregna el aditivo (TEG), posteriormente el precursor de la fase activa (Mo) y por último el promotor (Ni).

Coimpregnación: Este método consiste en impregnar simultáneamente aditivo (TEG), precursor (Mo) y promotor (Ni) sobre el soporte.

Se prepararon 5 catalizadores, de los cinco dos se impregnaron por el método de coimpregnación y los tres restantes a través de una impregnación sucesiva. En la Tabla 3.1 se muestran los catalizadores preparados.

Tabla 3.1. Catalizadores NiMo y TEGNiMo preparados y el tipo de impregnación.

Catalizador	Tipo de impregnación
TEG-Mo-Ni	Sucesiva
TEG-Ni-Mo	Sucesiva
TEGNiMo	Co-impregnación
NiMo	Co-impregnación
Mo-Ni	Sucesiva



3.1.4 Secado y Calcinación del Catalizador.

Secado

El proceso de secado se realiza en dos etapas, la primera en un desecador de sílice al vacío durante 12h, y la segunda etapa en estufa a temperatura constante de 20°C. Dicho calentamiento comenzó partiendo de una temperatura de 0°C a una velocidad de calentamiento 5° por minuto durante un periodo de 6 horas continuas.

Calcinación

Cabe mencionar que los catalizadores de referencia son los únicos calcinados, ya que si se calcinan los catalizadores que contienen Trietilenglicol, éste se destruye y por ende no cumple con la función que se tiene planteada en la hipótesis. La calcinación se hace en una mufla a 400°C durante 4 horas.

3.1.5 Preparación Esquemática del catalizador

De forma esquemática en la Figura 3.1 se muestran todos los pasos que se llevan a cabo para la elaboración de los dos catalizadores de referencia.

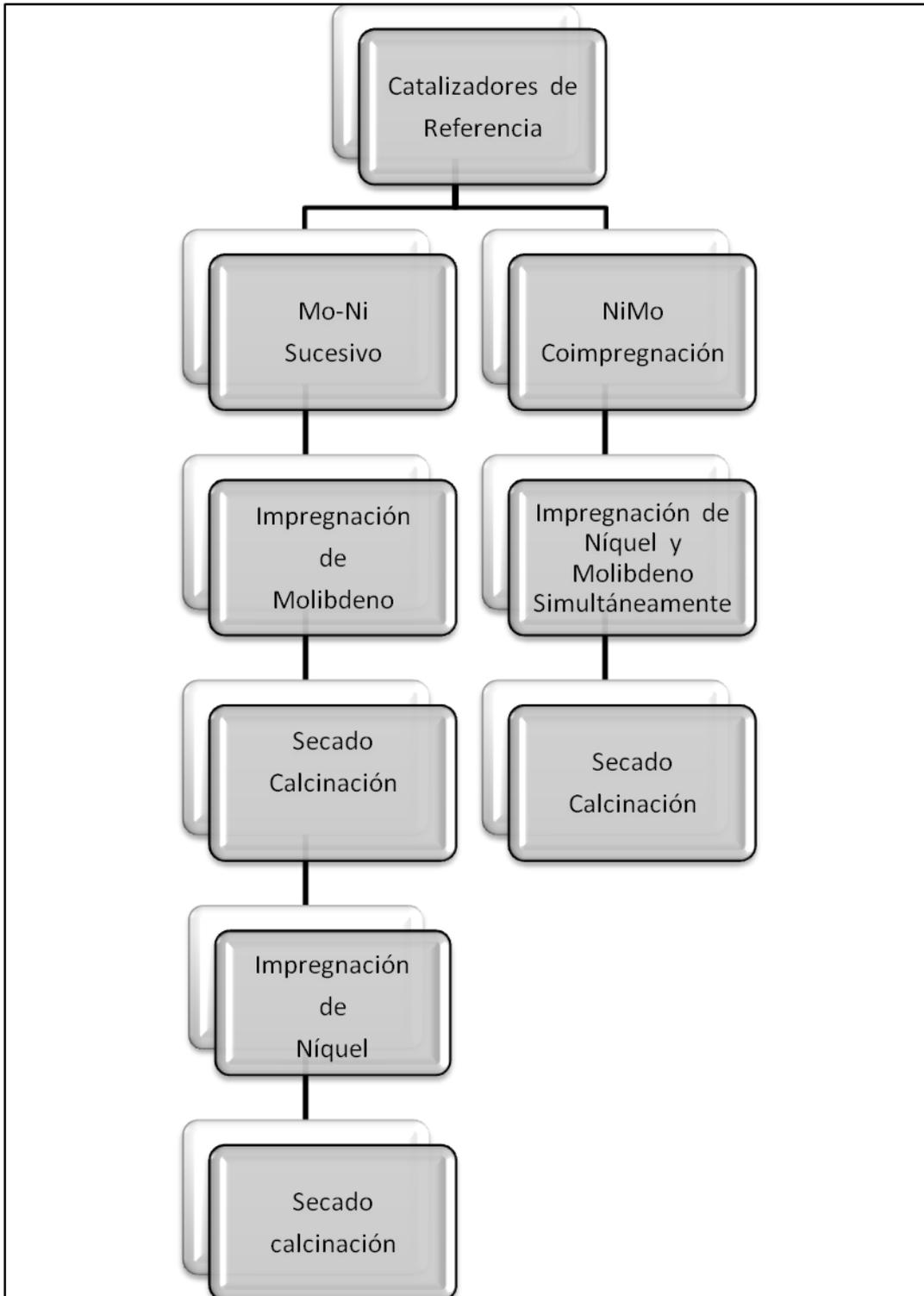


Figura 3.1. Método empleado para la síntesis de catalizadores NiMo de referencia.



Al igual que los catalizadores de referencia, los catalizadores con aditivos se representan de forma esquemática en la Figura 3.2.

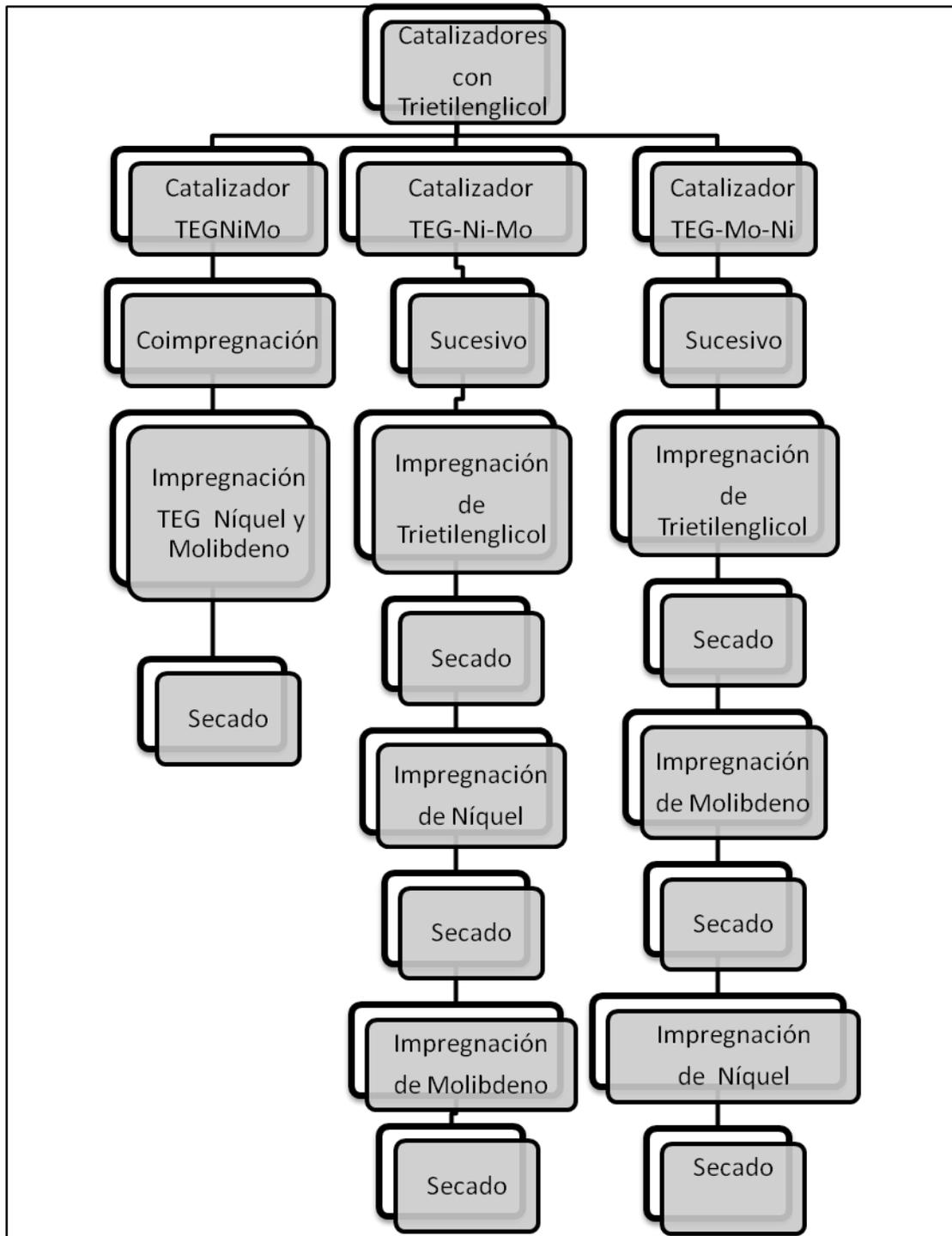


Figura 3.2. Esquema de preparación de catalizadores NiMoTEG.



3.2. Activación del Catalizador

La activación del catalizador consiste en la sulfuración del catalizador oxidado. Se pesan 200 mg de catalizador, tamizado (malla 60), se coloca en el plato poroso del reactor de vidrio en forma de "U", se instalan los controles de temperatura, y se calienta el reactor hasta 100°C al mismo tiempo que se hace pasar una corriente de nitrógeno que registra un flujo de 25ml/min funcionando como un gas inerte que ayudará a eliminar el aire presente, una vez que la temperatura del reactor registra los 300°C el flujo de nitrógeno es sustituido por un flujo de una mezcla de ácido sulfídrico al 15% (H_2S -15% H_2) y se aumenta el flujo a 40ml/min, cuando la temperatura registrada del reactor es de 400°C comienza la activación del catalizador y de esta forma el reactor se mantiene bajo estas condiciones durante 4 h a presión atmosférica.

3.3. Evaluación Catalítica en un reactor por lotes.

Como parte previa a la evaluación catalítica, se prepara una solución de 0.2 gramos de 4,6-DMDBT disuelta en 0.040 litros decano, esta solución es depositada en un reactor por lotes, simultáneamente se introducen 0.2g de catalizador previamente activado al reactor. Posteriormente el reactor por lotes es cargado con hidrógeno hasta 600 psi y finalmente el reactor comienza a operar al alcanzar una temperatura de 320°C, el proceso de reacción se desarrolla durante un periodo de 6 horas, con un total de 11 muestras en distintos intervalos de tiempo. Estas muestras son analizadas en un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 6890 con detector de ionización de flama. Básicamente es un quemador de hidrógeno/oxígeno, donde se mezcla el efluente de la columna (gas portador y analito) con hidrógeno. Inmediatamente, este gas mezclado se enciende mediante una chispa eléctrica, produciéndose una llama de alta temperatura.



La mayoría de los compuestos orgánicos al someterse a altas temperaturas pirolizan y se producen iones y electrones, que son conductores eléctricos. Este hecho se aprovecha estableciendo una diferencia de potencial de unos centenares de voltios entre la parte inferior del quemador y un electrodo colector situado por encima de la llama.

El proceso de ionización que se da en la llama es complejo, pero se puede aproximar el número de iones producidos al número de átomos de carbono transformados en la llama. Existen algunos grupos funcionales que no dan respuesta en este detector, como el carbonilo, alcohol, halógeno o amina, y tampoco responden gases no inflamables como el CO_2 , SO_2 , agua y óxidos de nitrógeno. Este hecho, más que limitar el ámbito de aplicación de este detector, permite el análisis de muestras contaminadas con alguno de los compuestos mencionados.

La concentración en por ciento peso de los productos obtenidos se reportan en el apéndice D.

La representación del proceso se describe en la Figura. 3.3

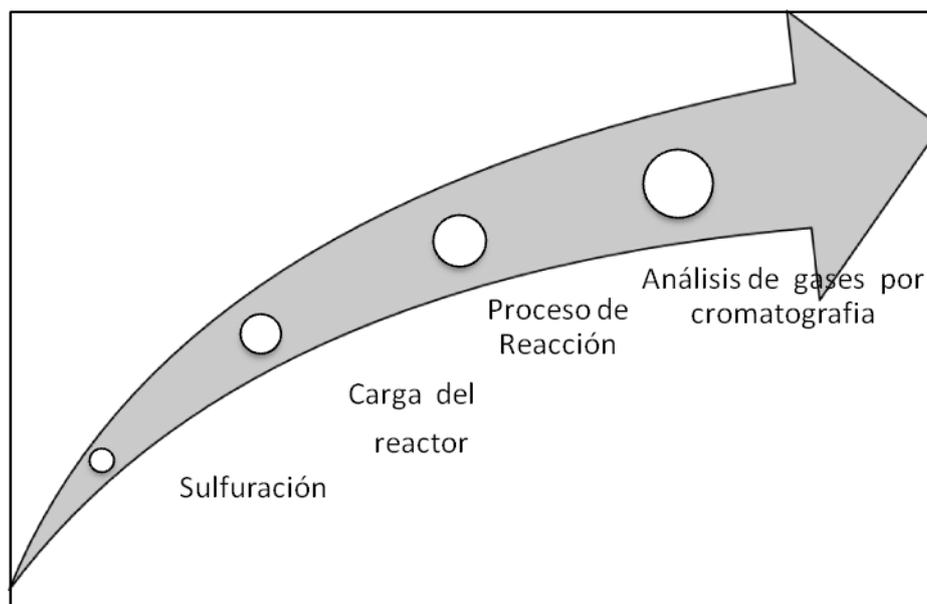


Figura 3.3. Representación del proceso de evaluación catalítica.



3.4. Caracterización

Como parte fundamental de este trabajo de investigación, se busca establecer una relación entre las propiedades del catalizador y los cambios que originan una mejor actividad catalítica, utilizando algunas técnicas de caracterización fisicoquímica como son fisisorción de nitrógeno (método BET) para evaluar propiedades texturales de los materiales preparados, espectroscopia de FTIR para analizar cambios en grupos hidroxilo al adicionar el trietilenglicol y microscopia electrónica de transmisión de alta resolución para evaluar fase sulfurada.

3.4.1. Área específica método BET

La teoría BET está basada en la desarrollada por Langmuir extendida a la formación de multicapas y presupone que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas, pero todas las siguientes capas presentan el mismo calor de adsorción.

Las consideraciones generales de la teoría BET son:

- No existen sitios preferenciales de adsorción (es decir, todo los sitios tienen la misma energía superficial).
- No existen interacciones laterales entre moléculas adsorbidas.
- Las fuerzas de condensación son activas en la adsorción.

Este método de cálculo se basa en la representación de la isoterma BET en su forma linealizada habitual, según la ecuación 3.1:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{(V_{mC})} + \left[\frac{(c-1)}{V_{mC}} \right] \frac{P}{P_0} \quad (\text{Ecuación 3.1})$$



donde V es el volumen de gas adsorbido (en condiciones normales: 760 mmHg y 273.15 K) a una presión parcial P de adsorbato, P_o es la presión de saturación del N_2 a 77 K, V_m es el volumen de gas requerido para formar una monocapa y C es una constante relacionada con la energía de adsorción.

El área de la superficie (S) de la muestra (área BET), una vez conocido el volumen de gas adsorbido en la monocapa (V_m), se obtiene a partir de la ecuación (3.2).

$$S = \frac{V_m A N}{M} \text{ (Ecuación 3.2)}$$

Donde A es el número de Avogadro, M es el volumen molar del gas y N es el área ocupada por cada molécula de N_2 adsorbida. Para la determinación del volumen de gas adsorbido de la monocapa V_m se utiliza los volúmenes adsorbidos correspondientes al intervalo de presiones parciales. Representando P/P_o frente a $P/V(P-P_o)$, y a partir de un ajuste lineal y teniendo en cuenta la ecuación (3.1) se obtienen la pendiente, $(C-1)/V_m C$, y la ordenada en el origen, $1/V_m C$. De esta manera quedan determinados los valores de C y V_m .

El área superficial S (m^2/g) se obtiene a partir de la ecuación (3.2) con el valor calculado de V_m y tomando 0.162 nm^2 como sección de la molécula de N_2 .

Se puede obtener también el tamaño de partícula a partir de valores de área suponiendo que el cristal es cúbico. La ecuación 3.3 que da la superficie de la partícula según Benan y Boudart es:

$$S = 5/(\rho d) \text{ (Ecuación 3.3)}$$



En esta parte experimental, la caracterización de la superficie del catalizador fue realizada con un previo tratamiento de desgasificación durante un periodo de tiempo de 4 horas a 270C°, cabe mencionar que este pre tratamiento se realizó con el equipo micromeritics VacPrep 061 sample Degas System. Finalmente la caracterización fue hecha a través de una adsorción- desorción de nitrógeno a una temperatura de 77 K, empleando un analizador Micromeritics Tristar surface area and Porosity analyzer.

3.4.2. Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución.

La potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. El microscopio electrónico utiliza electrones para iluminar un objeto. Dado que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la luz pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas.

La microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) es un modo de imagen del microscopio electrónico de transmisión (TEM), que permite la proyección de imagen de la estructura cristalográfica de una muestra en una escala atómica.

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) consiste fundamentalmente en un cañón de electrones (su fuente de iluminación), lentes condensadores, lente objetiva, lentes intermedias y lente proyectora. La amplificación de la imagen es llevada a cabo de la siguiente manera: la imagen producida por la lente objetiva sirve como objeto para la lente intermedia, la cual producirá una segunda imagen, que a su vez es amplificada por la lente proyectora para producir la imagen, que a su vez es amplificada por la lente proyectora para producir la imagen final en la pantalla o en una placa fotográfica.



La caracterización HRTEM de los catalizadores sintetizados en esta investigación se realizó empleando el equipo JEOL-JEM-2010 operado a 200 KeV con una resolución de (1.9 Å).

3.4.2.1. Preparación de la Muestra para el Análisis (HRTEM)

Con el fin de identificar las características de la fase activa en los catalizadores sintetizados tales como la longitud, dispersión y grado de apilamiento, por tal motivo se colocó una muestra de catalizador sulfurada y disuelta en heptano. Finalmente se toma una muestra de la solución, la cual es colocada en una rejilla de cobre y se deja secar, una vez que la muestra se ha secado se coloca en el microscopio electrónico para su análisis.

3.4.3. Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)

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

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces, tal como se muestra en la Figura 3.4.

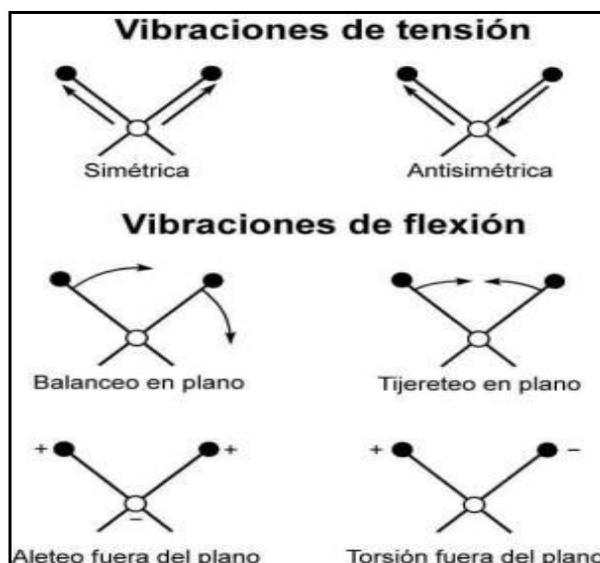


Figura 3.4. Representación de los diferentes tipos de vibraciones moleculares.

La espectroscopia infrarroja tiene su aplicación más inmediata en el análisis cualitativo: detección de las moléculas presentes en el material. En este trabajo se utilizará esta técnica de caracterización para el análisis de los grupos hidroxilo con el fin de estudiar el efecto que tiene el adicionar la molécula orgánica (TEG) en estos grupos OH's.

Como parte del procedimiento experimental IR, se elaboró una pastilla de aproximadamente 8 mg/cm^2 . A esta pastilla se le da un tratamiento en vacío a $T=150 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 horas. Posteriormente la muestra se enfría hasta temperatura ambiente y se le toma un espectro IR. Para el análisis se utilizó un espectrofotómetro FTIR marca NICOLET, modelo Magna 760. La resolución utilizada es fue de 4 cm^{-1} y 100 barridos por espectro.



Capítulo IV

Resultados

y

Discusión



4. Resultados y Discusión

4.1. Evaluación Catalítica para la reacción de HDS en 4,6-DMDBT

Todos los catalizadores previamente sintetizados, fueron evaluados en un reactor por lotes bajo las condiciones establecidas ($P=1200$ psi, $T=320^{\circ}\text{C}$, $t=6$ h). En la Figura 4.1 se muestran los resultados de conversión obtenidos.

Conversión

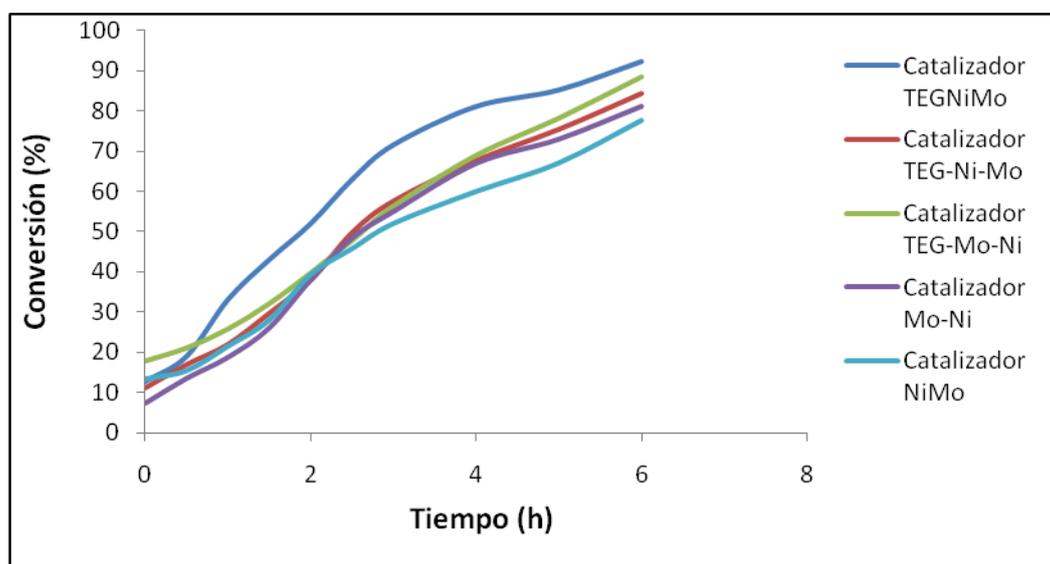


Figura 4.1. Conversión vs tiempo en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

En la Figura 4.1 se aprecia claramente el efecto favorecedor que tiene el trietilenglicol como aditivo en catalizadores para la reacción de HDS de 4,6-DMDBT, que están sintetizados utilizando níquel como promotor, molibdeno como precursor y alúmina como soporte. A diferencia de lo antes reportado, estos catalizadores están evaluados con una molécula refractaria a la HDS (4,6-DMDBT).



Tabla 4.1 Conversión de 4,6-DMDBT, método de impregnación y constante de rapidez de reacción de pseudo primer orden de catalizadores. P=1200 psi, T=320°C, t=6 h

Catalizador	X (%)	Método de Impregnación	k(h ⁻¹ /gcat)
TEGNiMo	92.3	Co-impregnación	0.42
TEG-Ni-Mo	84.5	Sucesivo	0.31
TEG-Mo-Ni	88.4	Sucesivo	0.34
Mo-Ni	81.2	Sucesivo	0.29
NiMo	77.7	Co-impregnación	0.24

Debido a que uno de los objetivos planteados es determinar el efecto que realiza el aditivo cuando este se impregna de manera sucesiva o por coimpregnación con los metales en el soporte, en la Tabla 4.1 se presentan los métodos de impregnación y la relación existente con los valores de conversión obtenidos después de 6 horas de reacción a T=320 °C. En esta tabla claramente se observa un aumento del 15% sumamente significativo en la conversión entre el catalizador de referencia NiMo, y el catalizador con aditivo TEGNiMo, ambos preparados por coimpregnación.

Sin embargo el efecto de incorporar el aditivo se refleja en los resultados con mayor claridad cuando la comparación se realiza en base a la rapidez de reacción expresada por gramo de catalizador, donde los cálculos de las constantes se registran en el apéndice B.

En la Tabla 4.1 notablemente se observa que por medio de la cinética de la reacción y siendo las constantes de rapidez de reacción el factor más importante que refleja el aumento de actividad, se puede realizar la comparación entre los catalizadores NiMo y TEGNiMo, donde existe un aumento significativo del (42 %) de actividad siguiendo ambos el mismo método de impregnación.



Por otra parte, si bien existe un aumento de conversión para catalizadores con aditivo TEG-Ni-Mo y TEG-Mo-Ni donde el método de impregnación es sucesivo, no es muy notorio el aumento de conversión respecto al catalizador de referencia Mo-Ni que fue sintetizado siguiendo el mismo método de impregnación. Aquí sólo se obtiene un incremento en la actividad de ~7%.

Cabe hacer mención que la comparación se hizo por gramo de catalizador debido a que el aditivo al ser una molécula orgánica viscosa, en el proceso de sulfuración se destruye variando con esto el peso de catalizador que posteriormente se evalúa.

Análisis de los productos formados en la reacción de HDS para 4,6-DMDBT.

Los productos formados en la reacción de HDS para 4,6-DMDBT, se producen a partir de tres rutas principales que son ;

1-.Ruta de Hidrodesulfuración Directa (DDS).

2-.Ruta de Hidrogenación (HYD).

3-.Ruta de Isomerización (ISOM).

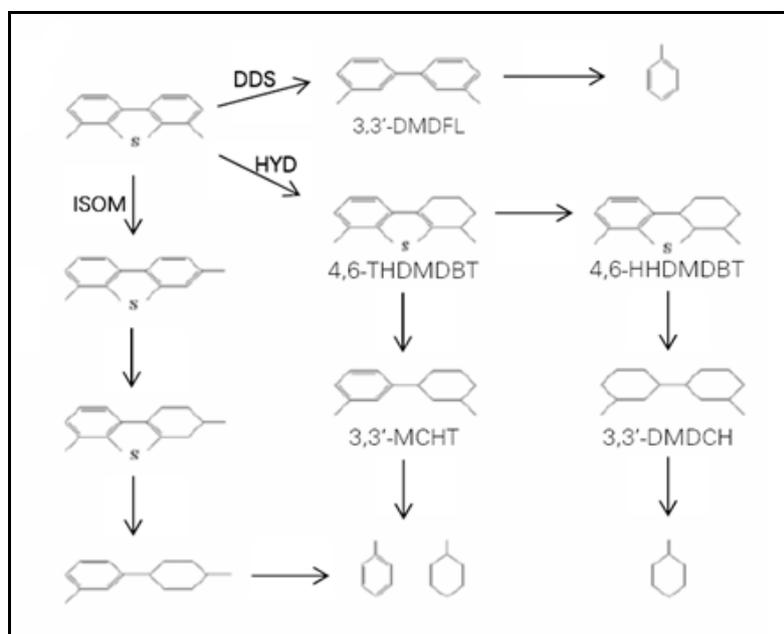


Figura 4.1 Esquema de reacción para HDS de 4,6-DMDBT

Después de realizar el estudio de los productos obtenidos en la reacción por medio de un análisis cromatográfico, se determina que la reacción de investigación sólo sigue dos de las tres posibles rutas, es decir únicamente se encontraron productos que corresponden al seguimiento de las rutas DDS y HYD, ya que ningún producto analizado proviene de la ruta de ISOM.

Análisis de la ruta HYD.

A través de la Figura 4.2 en la cual se muestra el esquema de reacción para la ruta HYD en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT, se pueden identificar todos los productos que involucran esta ruta, que son básicamente;

MCHT (Metilciclohexiltolueno), THDMDBT (Tetrahidrodimetildibenzotiofeno), HHDMDBT (Hexahidrodimetildibenzotiofeno) y DMDCH (dimetildiciclohexil), cabe mencionar que la cantidad formada de producto THDMDBT es extremadamente baja en comparación con el resto de los productos generados.

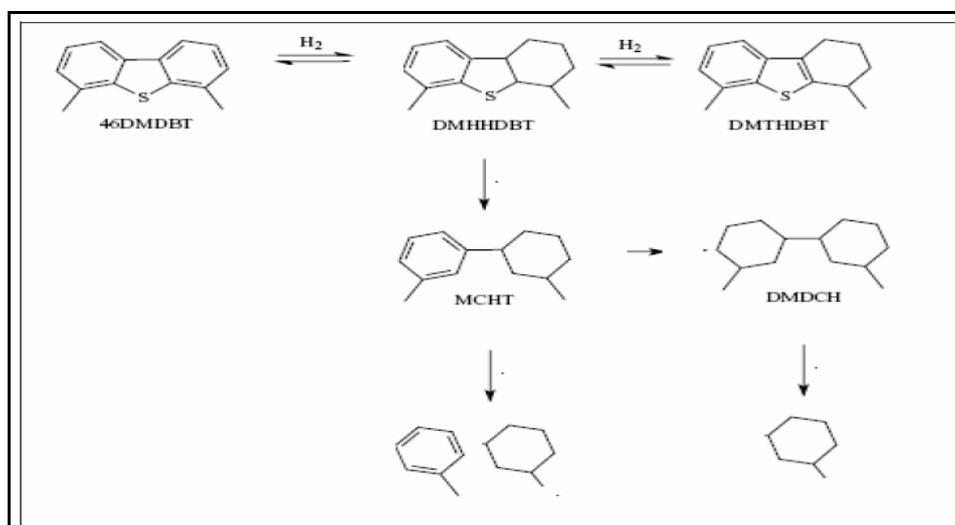


Figura 4.2. Esquema de reacción para la molécula 4,6-DMDBT por medio de la ruta HYD.

Análisis de la ruta DDS.

Por medio de la desulfuración directa se obtiene como producto el dimetildifenilo como se aprecia en la Figura 4.3, donde se representa el esquema de reacción para la ruta DDS [25]

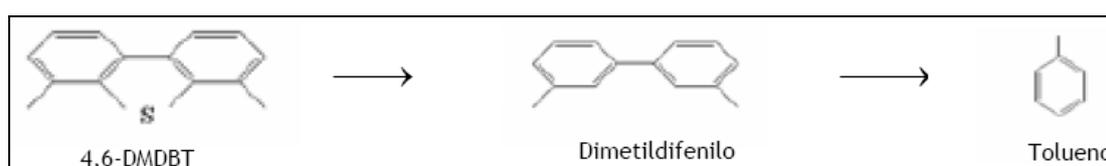


Figura 4.3 Esquema de reacción para la molécula 4,6-DMDBT por medio de la ruta DDS.

La selectividad juega un papel sumamente importante en la reacción de HDS, ya que indica cuál es la ruta preferente en el transcurso de la reacción. De los resultados obtenidos en la Tabla 4.2 se observa que en todos los casos, la reacción de HDS de 4,6-DMDBT se efectúa preferencialmente por la ruta de hidrogenación. Este comportamiento es característico de moléculas refractarias en donde se requiere un paso previo de hidrogenación para llevar a cabo la eliminación del heteroátomo de azufre.



La mayor relación HYD/DDS se encuentra en el catalizador con aditivo preparado por el método de coimpregnación. Los catalizadores con aditivo e impregnados sucesivamente, muestran tener una mayor cantidad de productos provenientes de la ruta de desulfuración directa (DDS).

Tabla 4.2. Selectividad en los catalizadores sintetizados, al 30% de conversión de 4,6-DMDBT.

Catalizadores para HDS de 4,6 DMDBT			
Catalizador	Ruta		Selectividad
	HYD(%)	DDS(%)	HYD/DDS
TEGNiMo	85.6	14.4	5.9
TEG-Ni-Mo	83.7	16.2	5.2
TEG-Mo-Ni	83.1	16.8	4.1
Mo-Ni	85.9	14.1	5.1
NiMo	85.1	14.9	5.4

De lo antes expuesto se concluye que el uso de trietilenglicol como aditivo en la preparación de catalizadores NiMo/Al₂O₃ aumenta el desempeño catalítico de los mismos. Por otro lado el método de preparación también tiene un efecto en la actividad de los catalizadores, encontrándose que aquellos preparados por coimpregnación muestran una mejor actividad catalítica que sus contrapartes preparados por impregnación sucesiva.

En los catalizadores evaluados la ruta preferente fue la de hidrogenación previa a la desulfuración de la molécula refractaria.



Estos cambios observados pueden atribuirse a:

- Cambio en la dispersión de la fase activa de MoS_2 (apilamiento y longitud de cristalitos) inducido por la incorporación de la molécula orgánica.
- A la interacción del TEG con los grupos hidroxilo más básicos del soporte de alúmina lo cual daría como resultado que durante la preparación del catalizador, el molibdeno interactuara solamente con los grupos menos básicos (molibdeno-OH's) y por ende durante la sulfuración sea más fácil pasar del óxido al sulfuro de molibdeno.

Para confirmar o descartar estas hipótesis se hizo la caracterización de los materiales sintetizados por HRTEM y FTIR (región de grupos OH's).

4.2. Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución. Dispersión.

La HRTEM es una herramienta de caracterización que ayuda a explicar los fenómenos de dispersión observados en el catalizador, en donde se busca realizar el análisis de la morfología y el grado de apilamiento de los cristalitos de sulfuro de molibdeno [26].

Por medio de las siguientes micrografías se pueden apreciar los sulfuros de molibdeno presentes en los distintos catalizadores sintetizados, así como las diferencias que tiene cada catalizador respecto a la dispersión, morfología y apilamiento.

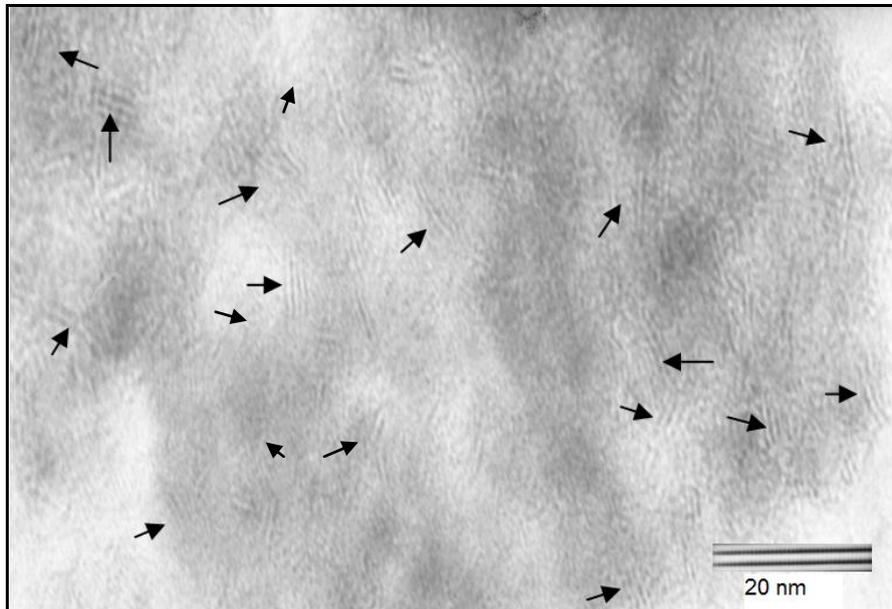


Figura 7.4a. Micrografía HRTEM de TEGNiMo. Las flechas señalan la fase de MoS₂

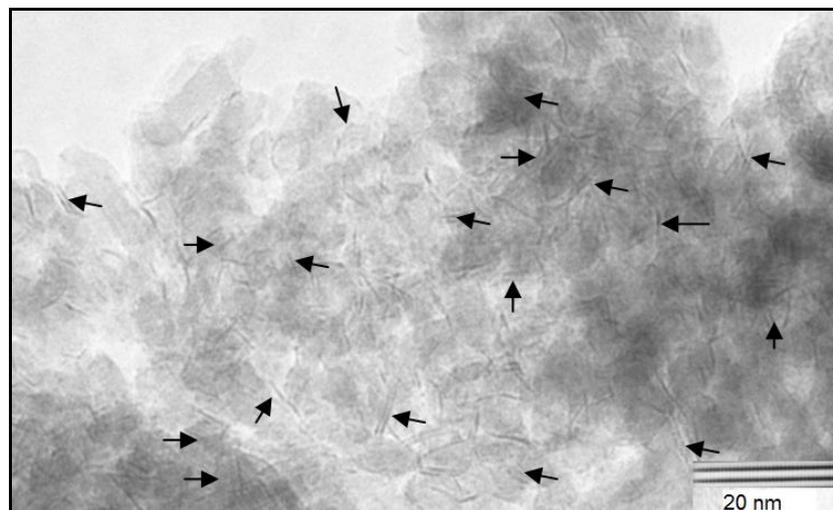


Figura 7.4b. Micrografía HRTEM de TEG-Ni-Mo. Las flechas señalan la fase de MoS₂

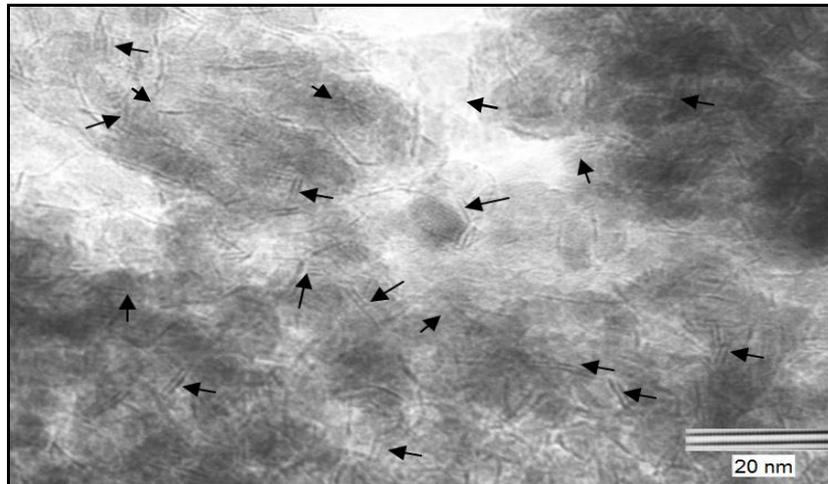


Figura 7.4c. Micrografía HRTEM de TEG-Mo-Ni. Las flechas señalan la fase de MoS_2



Figura 4.5 Micrografía HRTEM de NiMo. Las flechas señalan la fase de MoS_2

Con base en las micrografías de las Figuras 4.4(a, b, c) y 4.5 y considerando lo publicado por Hensen y col. [27] se puede establecer que existen dos tipos de estructuras presentes en los catalizadores sintetizados, éstas se clasifican como fase Ni-Mo-S tipo I (una sola capa) y fase Ni-Mo-S tipo II (más de una capa) [28].



Después de realizar un análisis de las micrográficas, a través de las Figuras 4.4(a,b,c) que corresponden a los cristalitas de MoS_2 que se encuentran en los catalizadores que contienen aditivo y compararlas con la micrografía de la Figura 4.5 que corresponde a uno de los catalizadores que no contiene trietilenglicol, se aprecian algunas diferencias en la dispersión. En los catalizadores que contienen trietilenglicol y en específico los catalizadores TEGNiMo y TEG-Mo-Ni Figuras 7.4 (a,c) respectivamente, éstas muestran que la mayor cantidad de cristalitas de sulfuro de molibdeno presente en el catalizador corresponde al tipo Ni-Mo-S(II) ya que está constituida por multicapas de MoS_2 . En contraste, las estructuras de los catalizadores que no contienen aditivo forman únicamente la fase tipo (I) Ni-Mo-S.

Con base en un estudio realizado por Nicosia y Prins [13] donde se muestra que un catalizador CoMoP preparado en presencia de TEG, Co y Mo estas especies están en estrecha interacción formando un contra-catión que da como resultado un mejoramiento en la decoración de la fase MoS_2 . Así como lo proponen estos mismos autores [23] durante la impregnación en presencia de TEG, las especies de fosfomolibdatos para un catalizador CoMoP podrían complejar cationes Co^{2+} , las cuales permanecerían en la superficie del soporte (alúmina), mejorando la formación de más estructuras cristalinas Co-Mo-S tipo II.

Estos resultados están de acuerdo a lo publicado por Mazoyer y col. [11] donde establece que al utilizar dietilenglicolbutiléter como aditivo en catalizadores de hidrotratamiento, se forman multicapas y además expone que la longitud de los cristalitas de sulfuro de molibdeno se reduce respecto a los que se forman en catalizadores de referencia que no contienen aditivo.



En otro trabajo de Escobar y col [17] utilizando etilenglicol (EG) como aditivo, observan que la reducción de longitud es un fenómeno que se aprecia en los sulfuros de molibdeno formados en catalizadores que contienen algún aditivo, además agregan que conforme aumenta la concentración de aditivo (0-2.5 % peso de EG), la longitud de los cristalitas de MoS_2 disminuye.

Es ampliamente aceptado que la estructura Tipo Ni-Mo-S(I) como la que se forma en los catalizadores sin aditivo tiene una interacción electrónica fuerte con el soporte (alúmina) [27], por el contrario en los catalizadores que contienen trietilenglicol se forma la fase cristalina tipo Ni-Mo-S(II), la cual se cree tiene una interacción débil con el soporte, tal como se muestra en la Figura 4.6.

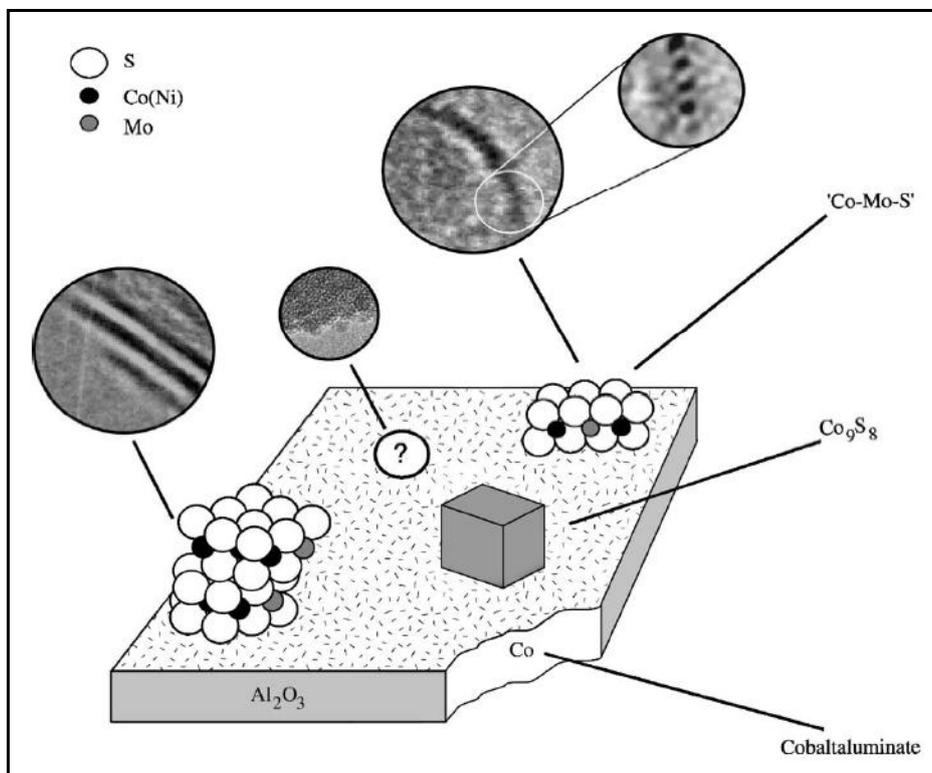


Figura 4.6. Esquema de las fases cristalinas NiMoS Tipo (I) y (II).



Con base en lo anterior se puede establecer que el efecto del aditivo es sumamente importante, ya que en los catalizadores preparados utilizando TEG se observa un aumento en el número de capas de cristalitas de MoS_2 , principalmente en el catalizador TEGNiMo, en donde el número promedio de capas es de 2.6 favoreciendo la formación de la fase activa tipo II. Este resultado probablemente se deba a que con la presencia del trietilenglicol durante la impregnación, se origina una interacción débil entre el soporte y el precursor de la fase activa dando como resultado un aumento en el grado de sulfuración y por consiguiente en el apilamiento de los cristalitas de MoS_2 . Este es un factor trascendental en la formación de sitios coordinativamente insaturados (vacantes de azufre) en el catalizador lo que origina mayor actividad catalítica en la reacción de HDS para la molécula altamente refractaria 4,6-DMDBT.

Se reporta un trabajo del investigador Iwamoto [15] donde se asegura que el grado de apilamiento (monocapas) y la longitud de los sulfuros de molibdenos no se ven afectados en gran forma por la adición de algún aditivo, ya que en su investigación el mayor apilamiento se registró en el catalizador de referencia el cual no contiene ninguna molécula orgánica, además especifica que principalmente partículas de una monocapa son identificadas en los catalizadores donde se utiliza polietilenglicol (PEG) como aditivo durante la síntesis.

Esta diferencia puede deberse a que todos los catalizadores que contienen PEG como aditivo fueron calcinados a una alta temperatura de 550.8°C , hecho que provoca la combustión de especies orgánicas, por tal motivo presumiblemente el efecto de la adición de glicol sobre la fase activa MoS_2 no es tan apreciable respecto al grado de apilamiento, como sí lo es en los catalizadores que se sintetizan en esta investigación, los cuales no se calcinan.



En otra publicación de Prins y col. [23] se expone que el glicol tiene una fuerte interacción con γ - Al_2O_3 previniendo la descomposición de especies como Co-difosfomolibdatos en el soporte, en donde tanto el cobalto como el molibdeno se encuentran muy próximos entre sí, esto facilita la formación de más fase activa Co–Mo–S dejando como consecuencia un aumento en la actividad catalítica.

Al igual como lo reporta Cattaneo y col. en una publicación [29] la cual explica que el promotor en este caso níquel, interactúa fuertemente con el soporte (γ - Al_2O_3) retrasando de este modo su sulfuración.

Como lo ha establecido G. Perot y col. [25] la ruta de hidrogenación se ve favorecida entre otros factores, cuando se tienen estructuras MoS_2 apiladas (mayores a dos capas) en las cuales la capa superior presenta sitios con carácter metálico llamados sitios “brim” involucrados en las reacciones de hidrogenación como ha sido demostrado por Topsoe [26].

En la Tabla 7.4 se observa que la mayor selectividad hacia la ruta HYD se presenta en el catalizador TEGNiMo, cabe mencionar que en este mismo catalizador se obtiene la mayor conversión, por lo cual, el glicol al ser coimpregnado en el catalizador muestra un efecto favorecedor respecto a la formación en mayor proporción de apilamientos de tres capas, lo cual origina que se obtenga una mayor conversión.

El catalizador TEG-Mo-Ni que es impregnado sucesivamente, tiene alta selectividad hacia la ruta de DDS respecto al resto de catalizadores sintetizados, esto coincide con lo planteado por [30] en donde se establece que efectivamente los productos que corresponden a la ruta de DDS aumentan cuando se utiliza aditivo [23].



En la Figura 4.7 se representa la longitud de los sulfuros molibdeno formados, se observa que la adición de aditivo influye en el tamaño de los cristalitos, debido a que los catalizadores que fueron sintetizados utilizando trietilenglicol como aditivo disminuyeron la longitud de los sulfuros.

Con el fin de ejemplificar lo antes mencionado en base a la Figura 4.7 se muestra la distribución de longitud que se sitúa principalmente en los rangos de 20-30 y 30-40 Å, claramente en el catalizador TEGNiMo la frecuencia es extremadamente superior en el rango de 20-30 Å (~40%) en este mismo rango el catalizador NiMo que no contiene aditivo tan solo registra el (~20%), por lo cual es notorio que al adicionar aditivo la longitud de los cristalitos de sulfuro de molibdeno disminuye, desafortunadamente la comparación no se pudo realizar para catalizadores con impregnación sucesiva debido a que la prueba de HRTEM para el catalizador Mo-Ni no muestra claramente los cristalitos formados, sin embargo cabe mencionar que la longitud disminuye en todos los catalizadores con aditivo, respecto al catalizador NiMo(referencia). En resumen los cristalitos de sulfuro de molibdeno disminuyen de longitud no importando el método de impregnación tal como se establece en [17].

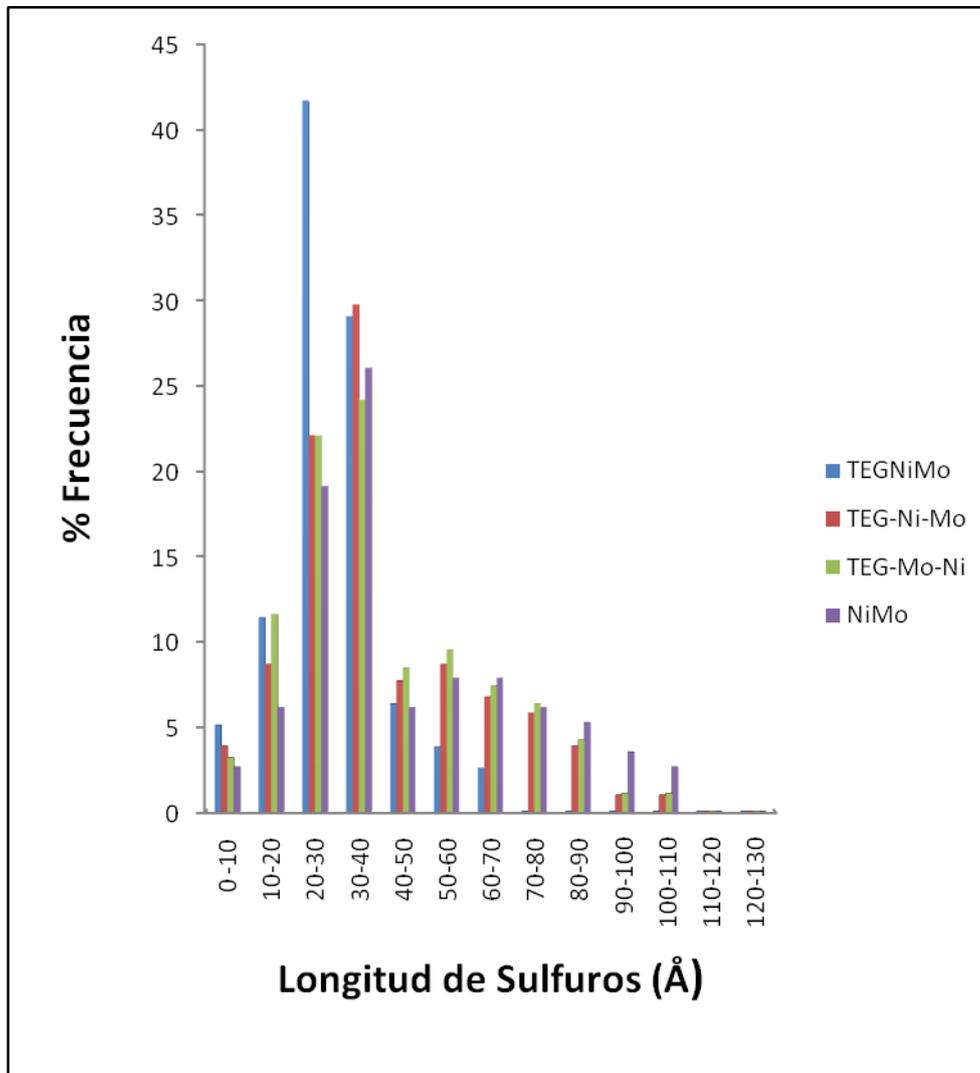


Figura 4.7. % de frecuencia vs longitud de cristallitos de MoS₂.

4.3 Propiedades Texturales

Utilizando el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) se determinaron las propiedades texturales de todos los catalizadores sintetizados, los resultados obtenidos se registran en la Tabla 4.5.



Se observa una disminución de área de 6 y 5 % en los catalizadores que son impregnados sucesivamente TEG-Ni-Mo y TEG-Mo-Ni respectivamente, cuando se compara con el catalizador Mo-Ni que no contiene aditivo y sigue el mismo método de impregnación.

Caso contrario sucede cuando el aditivo es coimpregnado en el catalizador TEGNiMo, ya que la disminución del área es apenas cercana al 3% en comparación con el catalizador NiMo que también es coimpregnado.

Esta pequeña disminución de área se atribuye a la obstrucción de poros del catalizador, producto de la adición del precursor, promotor y sobre todo del aditivo. Respecto al volumen de poro las tendencias son iguales, existe una disminución de volumen de poro de mayor porcentaje en catalizadores con impregnación sucesiva (TEG-Mo-Ni y TEG-Ni-Mo) que en catalizadores que fueron sintetizados de forma coimpregnada. Cabe mencionar que el tamaño de poro resulta ser mayor en el catalizador TEG-Mo-Ni que en el resto de catalizadores que contienen aditivo.

Tabla 4.5. Propiedades Texturales de catalizadores

Distribución Promedio de Poro			
Catalizador	Área Específica	Volumen promedio	Tamaño de Poro promedio
Tipo	[m ² /g]	[cm ³ /g]	Å
BJH Desorción			
TEGNiMo	274	0.58	63
TEG-Ni-Mo	265	0.54	62
TEG-Mo-Ni	268	0.52	67
Mo-Ni	283	0.58	58
NiMo	282	0.59	61



Por medio de la Figura 4.8 y empleando el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) se aprecia la distribución del tamaño de poros. Después de realizar un análisis se distingue que no existe una variación significativa de diámetro de poro, además el diámetro queda comprendido entre valores de 40 a 80 Å.

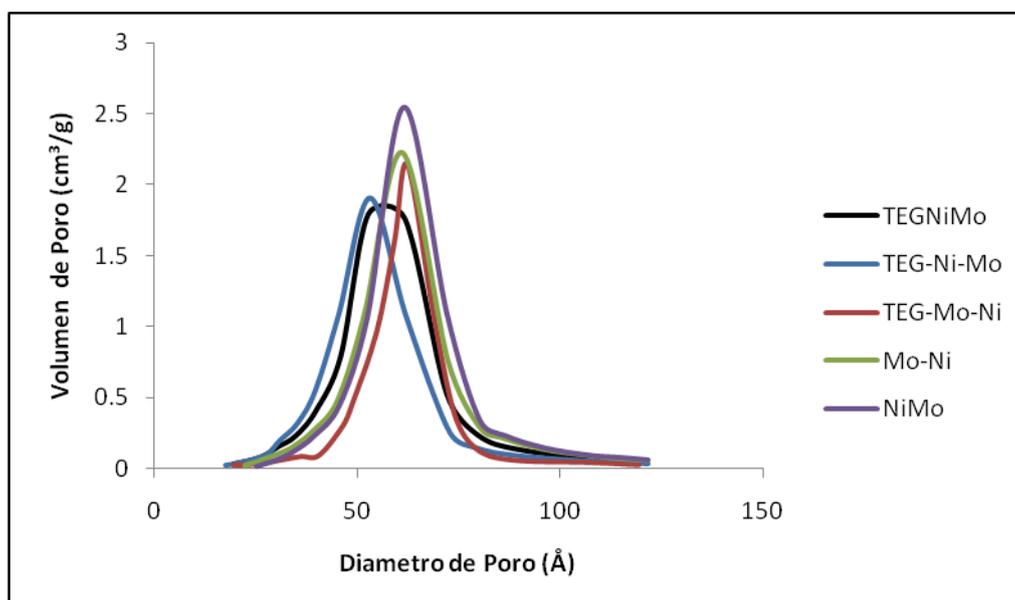


Figura 7.11. Distribución Tamaño de Poro.

Un indicador útil del mecanismo del cubrimiento y llenado de la superficie del catalizador se puede obtener por medio de una inspección visual de la isoterma, cabe mencionar que las distintas formas de isotermas están en función de la naturaleza del sistema gas-sólido, la estructura del poro y la temperatura de operación.



La linealidad de la isoterma es generalmente observada sólo cuando una pequeña cantidad de superficie ha sido cubierta y por lo tanto las temperaturas no pueden ser fácilmente detectadas con las técnicas que normalmente son utilizadas para el rango completo de estudio P/P° (adsorción de Nitrógeno a 77K). La desviación de la linealidad puede ser hacia o fuera del eje de presión, dependiendo del grado de heterogeneidad de la superficie y la magnitud de las interacciones adsorbente-adsorbente.

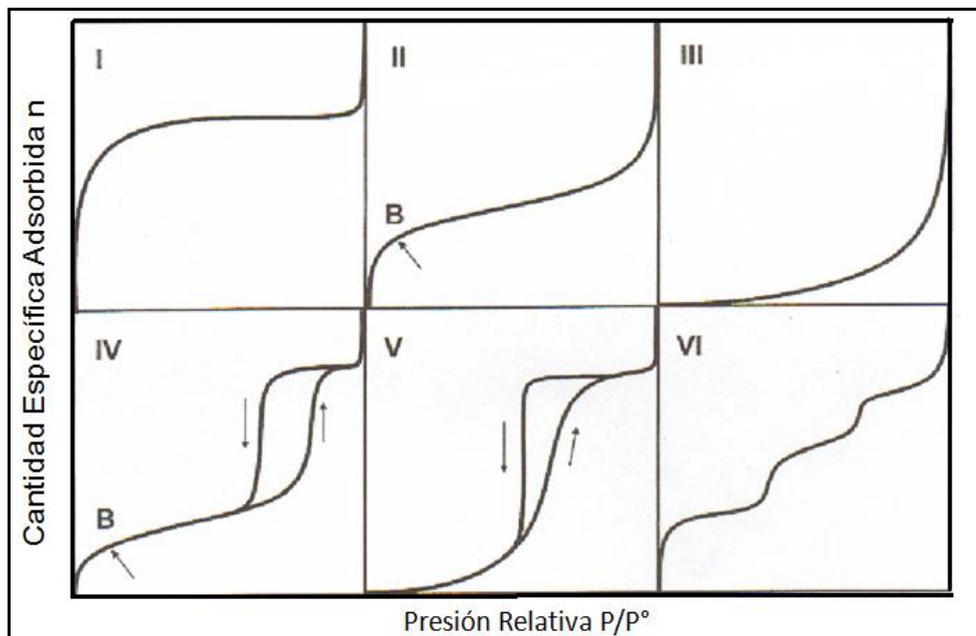


Figura 4.9. Los seis tipos de isothermas de acuerdo con la clasificación de la IUPAC.

Los seis mejores tipos de isothermas de acuerdo a la clasificación de la IUPAC [31](Figura 4.9) aun proporciona bases de discusión de los distintos mecanismos de fisisorción, sin embargo como un avance en la investigación es posible extender y refinar la subdivisión de los tipos I, II y IV tal como se ilustra en la Figura 4.10.[33]

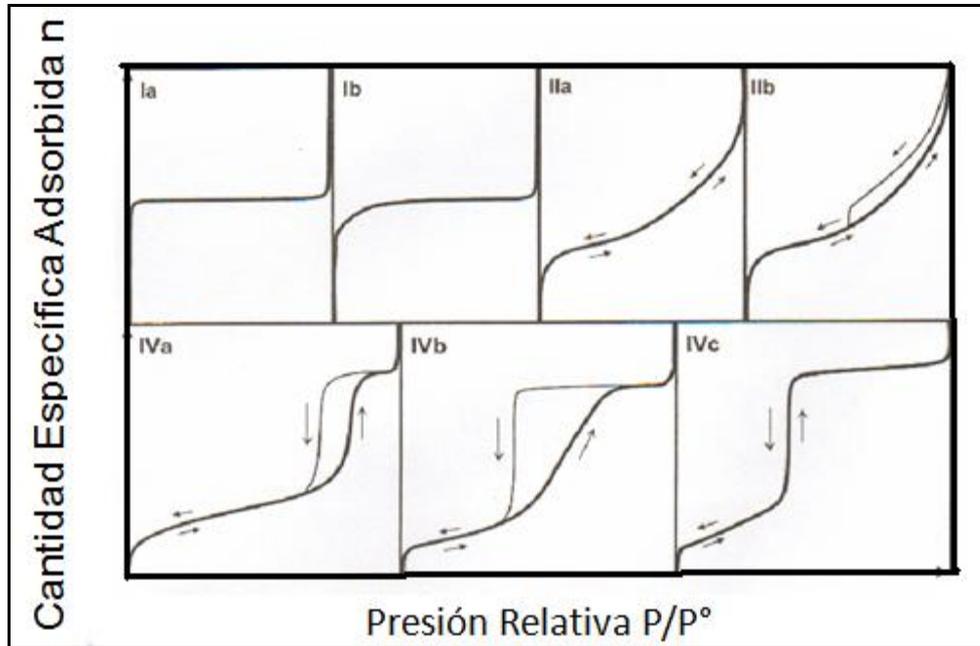


Figura 4.10. Subdivisión de Isotermas del tipo I, II y IV.

Las histéresis observadas en todos los catalizadores son del tipo de isoterma IV, característico de un sólido mesoporoso (poros de 2 a 50 nm). La histéresis presentada se asocia con poros de cuello angosto y cuerpo amplio, llamados cuellos de botella de tinta.

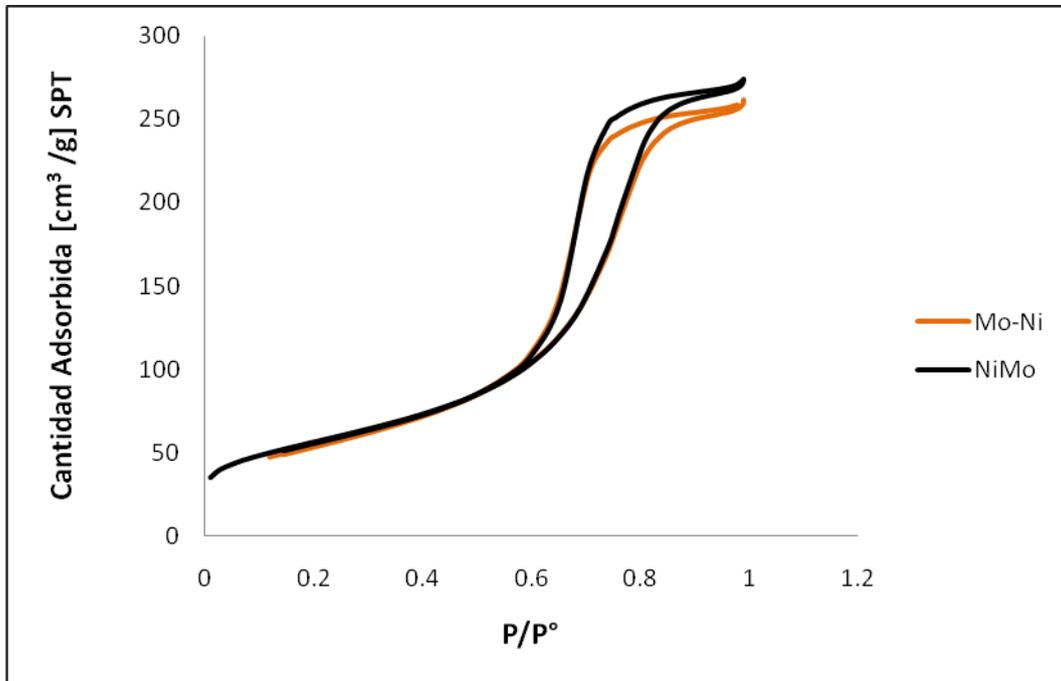


Figura 4.11. Isotermas de Adsorción-Desorción para catalizadores de referencia.

Dentro de los catalizadores elaborados, se pueden distinguir dos tipos característicos de histéresis, en el primer caso (Ciclo tipo H1) la curva es relativamente estrecha, las líneas de adsorción y desorción comienzan casi verticalmente y muy paralelas, este tipo de histéresis se manifiesta en los catalizadores sin aditivo, tal como se aprecia en la Figura 4.11. De forma contraria el segundo caso (Ciclo tipo H2) se verifica en catalizadores con aditivo (Figura 4.12) donde la curva es amplia y la línea de desorción comienza más inclinada que la línea de adsorción.

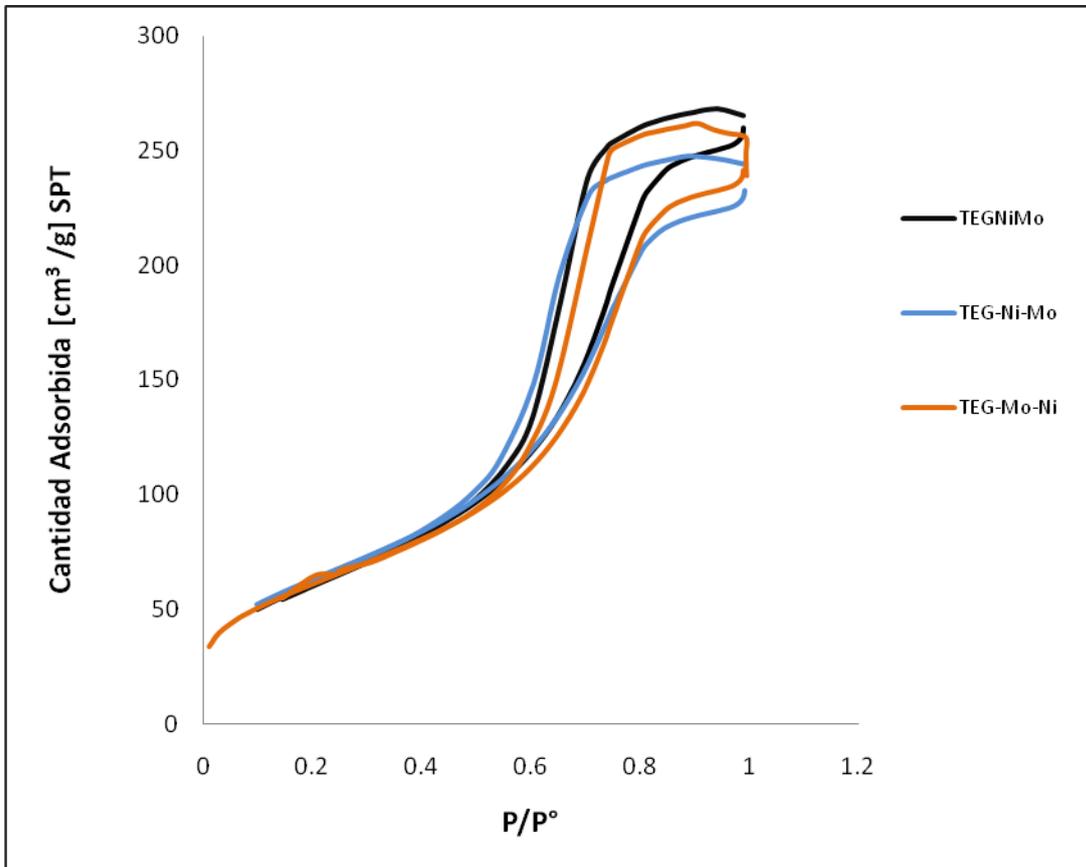


Figura 4.13. Isothermas de Adsorción-Desorción para catalizadores sin aditivo.

4.4. Espectroscopia de Infrarrojo. Grupos hidroxilo

Una vez evaluado el efecto que tiene el agregar trietilenglicol como aditivo en catalizadores de HDS de 4,6-DMDBT y notar el incremento de actividad, el siguiente punto es tratar de explicar por qué se genera el incremento de actividad. Por ello la espectroscopia de infrarrojo es una forma de caracterización que ayuda a explicar el problema.

En investigaciones recientes [13,17], se reporta que la interacción de los grupos OH de la alúmina con las moléculas orgánicas solubles en agua, debilita la unión que existe entre el soporte y el molibdeno cuando se desarrolla el proceso de activación, tal como asegura Nicosia y col. [23] durante la impregnación en alúmina con ausencia de aditivo se forman complejos fosfomolibdatos que se descomponen formando $[\text{MoO}_4]^{2-}$.



Este hecho genera problemas debido a que este tipo de molibdatos reacciona con los grupos hidroxilo básicos. Esta fuerte interacción disminuye cuando se tiene presencia de TEG puesto que también puede reaccionar preferentemente con los grupos OH básicos. Por tal motivo se pretende identificar la importancia que tiene la interacción del aditivo en el soporte.

Como parte de los objetivos planteados, la espectroscopia de infrarrojo tiene como propósito en esta investigación identificar los grupos hidroxilo de la alúmina, así como la interacción que tienen con el trietilenglicol.

Los espectros IR obtenidos corresponden al soporte alúmina con TEG (0.8% pp) y sin TEG, tal como se muestra en la Figura 7.16.

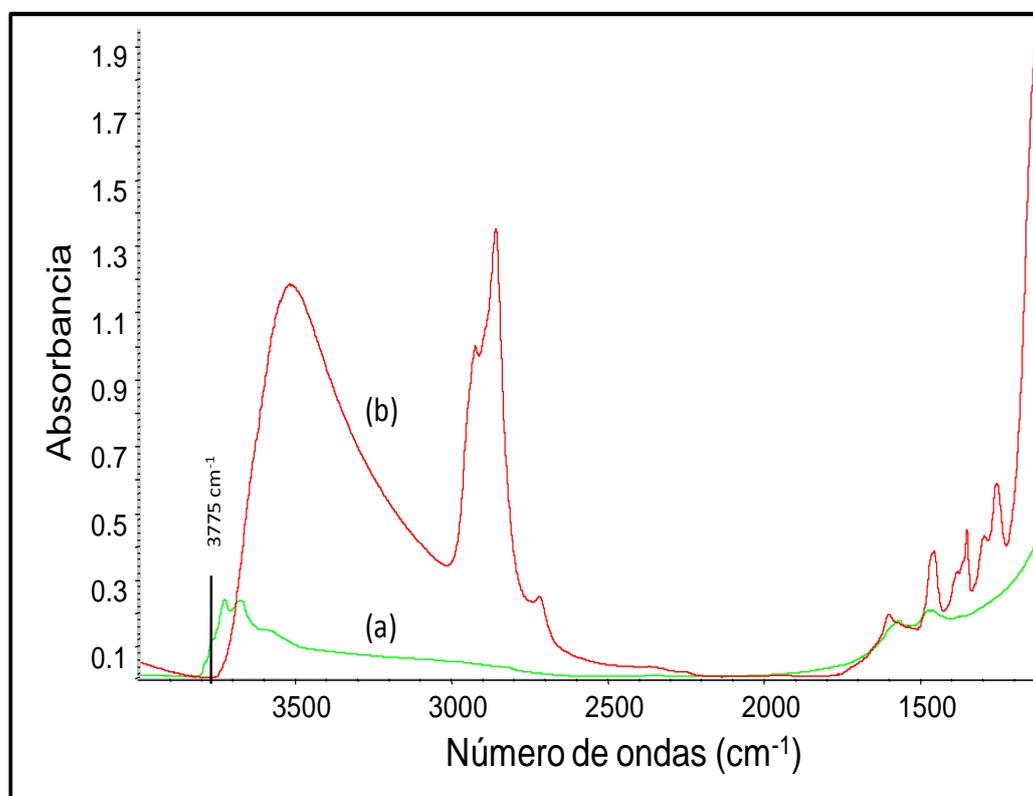


Figura 4.14. Espectro FTIR de (a) Al_2O_3 y (b) Al_2O_3 -TEG(0.8%pp).



En la Figura 4.14 se observa que después de la impregnación de 0.8% en peso de TEG los grupos hidroxilos más reactivos localizados en 3775 cm^{-1} desaparecen completamente. Sin embargo, con el % en peso de aditivo utilizado, también se tiene la desaparición de bandas correspondientes a grupos hidroxilo ácidos (3729 cm^{-1}). Con esta prueba se comprobó que efectivamente el TEG reacciona preferentemente con los grupos hidroxilos más básicos de la alúmina. En estudios a futuro se optimizará la carga de TEG que interaccione únicamente con los OH's más básicos.

En resumen, el uso de trietilenglicol como aditivo tiene como efecto una mejora en la dispersión de los cristalitos de sulfuro de molibdeno. Además se observó que hay un aumento del apilamiento de los cristalitos esto debido a una menor interacción del soporte con la fase soportada de molibdeno.



Capítulo V

Conclusiones



5.1. Conclusiones

Las propiedades texturales de los catalizadores con aditivo no se ven afectadas por la incorporación del aditivo, la disminución de área (~6 %) en los catalizadores con impregnación sucesiva respecto al catalizador de referencia es el efecto de mayor importancia. Esta pequeña disminución de área se atribuye a la obstrucción de poros del catalizador, producto de la adición del precursor, promotor y sobre todo del aditivo.

Con un 0.8 % en peso de trietilenglicol los grupos hidroxilos más reactivos (básicos) localizados a una frecuencia de 3775 cm^{-1} desaparecen completamente, esto debido a la selectiva interacción que se da entre el trietilenglicol y estos grupos OH.

Los catalizadores sintetizados con aditivo registraron una mejor actividad catalítica que los catalizadores convencionales, en donde se aprecia notablemente el efecto favorecedor que tiene el incorporar trietilenglicol como aditivo en catalizadores para reacción de HDS de la molécula altamente refractaria 4,6-DMDBT a 325°C y 1200 psi, durante seis horas de reacción.

El método de impregnación influye en el desempeño catalítico. El catalizador preparado por coimpregnación (aditivo y metales), presenta un aumento de la conversión del ~15% respecto al catalizador de referencia al igual que la rapidez de reacción por gramo de catalizador incrementa un ~49%.



La mayor selectividad hacia la ruta HYD se presenta en el catalizador TEGNiMo, en este catalizador se obtiene la mayor conversión y además de acuerdo con el estudio de caracterización HRTEM, también se da la formación en mayor proporción de apilamientos de tres capas de cristalitas de MoS₂.

En base al estudio HRTEM se concluye que los catalizadores que contienen aditivo, están constituidos por multicapas de cristalitas de MoS₂ que forman la fase mixta tipo Ni-Mo-S(II), en tanto que los catalizadores de referencia que no contienen aditivo forman únicamente la fase tipo Ni-Mo-S (I).

La dispersión de los sulfuros de molibdeno igualmente se ve afectada por la adición de TEG, puesto que en los catalizadores que contienen aditivo la dispersión es mayor en comparación con la obtenida con los catalizadores de referencia (sin aditivo).



Referencias



6.1. Referencias

[1] NOM-086-ECOL-1994. Contaminación atmosférica Especificaciones sobre protección ambiental que deben reunir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que usan en fuentes fijas y móviles.

[2] Secretaría de Energía de los Estados Unidos Mexicanos (SENER).

[3] B.C. Gates, H. Topsoe, "Reactivities in deep catalytic hydrodesulfurization: challenges, opportunities, and the importance of 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyl-dibenzothiophene", Polyhedron 16 (1997) 3213.

[4] Chunshan Song, "An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel", Catalysis Today, 86, (2003), 211–263.

[5] Marina Egorova and Roel Prins, "Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMo/ γ -Al₂O₃". Journal of Catalysis, 225, (2004), 417–427.

[6] Takashi Fujikama, "Development of New CoMo HDS Catalyst for Ultra-low Sulfur Diesel Fuel Production", Research and Development center, Cosmo Oil Co., Ltd, 1134-2 Gongendo, Satte, Saitama 340-0193, Japan (2007).

[7] K.G. Knudsen, B.H. Cooper, B.H.H. Topsoe, "Catalyst and process technologies for ultra-low sulfur diesel", Applied. Catalysis 189 (1999) 2005.



- [8] D.D. Whitehurst, T. Isoda, I. Mochida, "Present state of the art and future challenges in the hydrodesulfurization of polyaromatic sulfur compounds", *Adv. Catalysis*, 42, (1998) 345.
- [9] C. Song, C.S. Hsu, I. Mochida, 2000. *Chemistry of Diesel Fuels*, Ed New York, (2000).
- [10] Houlla M, Broderick, D, de Beer, V.H.J., Gates, B.C., Kwart, H., "Chemical interactions" *American Chemical Society*, 941 (2007) 28.
- [11] P. Mazoyer-Galliou, C. Geantet, F. Diehl, C. Pichon, T.S. Nguyen, M. Lacroix, "In Situ EXAFS Study of the Sulfidation of an Hydrotreating Catalyst Doped with a Non Chelating Organic Additive", *Oil & Gas Sci. Technol. - Rev. IFP* 60 (2005) 79.
- [12] Victor Costa, Karin Marchand, Mathieu Digne, Christophe Geantet, "New insights into the role of glycol-based additives in the improvement of hydrotreatment catalyst performances", *Catalysis Today*, 130, (2008), 69–74.
- [13] Nicosia, D. and Prins, R. "The Effect of Glycol on Phosphate-Doped CoMo/Al₂O₃ Hydrotreating Catalysts", *Journal of Catalysis*, 229, (2005) 424-438.
- [14] Topsoe H, Clausen B.S., Topsoe N. Pedersen K.J., Niemann W., Muller A., Bogge H., Lengeler B. "Inorganic cluster compounds as models for the structure of active sites in promoted hydrodesulphurization catalysts" *Journal of Chemical Society Faraday Transactions*, 83,(1987), 2157



[15] R. Iwamoto, N. Kagami, A. Iino, "Effect of Polyethylenen Glycol Addition on Hydrodesulfurization Activity over CoO-MoO₃/Al₂O₃ Catalyst", Japan Petroleum Institute. 48 (2005) 237–242.

[16] Whitehurst, D.D., Isoda, T., Mochida, I., *Advanced Catalysis*, 42, (1998) 345.

[17] José Escobar, María C. Barrera, José A. Toledo, María A. Cortés Jácome, Carlos Angeles-Chávez, Sara Núñez, Víctor Santes, Elizabeth Gómez, Leonardo Díaz, Eduardo Romero, José G. Pacheco, "Effect of ethyleneglycol addition on the properties of P-doped NiMo/Al₂O₃ HDS Catalysts" *Applied Catalysis Environmental*, 88, (2009) ,564–575

[18] C. Martin, C. Lamonier, M. Fournier, O. Mentré, V. Harlé, D. Guillaume, E. Payen, *Chem. Mater.* 17 (2005) 4438.

[19] C. Lamonier, C. Martin, J. Mazurelle, V. Harlé, D. Guillaume, E. Payen, "Molybdocobaltate cobalt salts: New starting materials for hydrotreating catalysts" *Applied Catalysis*, 70, (2007), 548.

[20] A.J. van Dillen, R.J.A.M. Terörde, D.J. Lensveld, J.W. Geus, K.P. de Jong, "Synthesis of supported catalysts by impregnation and drying using aqueous chelated metal complexes" *Journal of Catalysis*, 216, (2003), 257–264.

[21] G. Kishan, L. Coulier, V.H.J. de Beer, J.A.R. van Veen, J.W. Niemantsverdriet, "Promoting Synergy in CoW Sulfide Hydrotreating Catalysis by Chelating Agents". *Journal of catalysis* 200,(2001), 194-196



[22] Mingyong Sun, Daniele Nicosia, Roel Prins, “The effects of fluorine, phosphate and chelating agents on hydrotreating catalysts and catalysis”, *Catalysis Today*, 86, (2003), 173–189.

[23] Daniele Nicosia, Roel Prins, “The effect of phosphate and glycol on the sulfidation mechanism of CoMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts an in situ QEXAFS study” *Journal of Catalysis*, 231, (2005), 259–268.

[24] J. F. Lambert, M. Che., “The molecular approach to supported catalysts synthesis, state of the art and future challenges” *Journal of Molecular Catalysis*, (2005).

[25] G. Perot., “Hydrotreating catalysts containing and related materials-mechanistic aspects related to deep desulfurization”, *Catalysis Today*, 86, (2003), 111-128.

[26] Henrik Topsøe. “The role of Co-Mo-S type structures in hydrotreating catalysts”, *Applied Catalysis* . 322 (2007) 3-8.

[27] Hensen, E.J.M. Kooyman, P.J. Van der Meer, Y Van der Kraan, A. M. de Beer, V.H.J, Van der Veen, J.A.R. y van Santen, R.A. “The relation between morphology and hydrotreating activity for supported MoS₂ particles”, *Journal of Catalysis*, 199, (2001). 224-235

[28] Takaaki Isoda, Shinichi Nagao, Xiaoliang Ma, Yozo Korai “Catalytic activities of NiMo and CoMo/Al₂O₃ of variable Ni and Co contents for the hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT in the presence of naphthalene”. *Applied Catalysis*, 150, (1997), 1-11



[29] R. Cattaneo, F. Rota, R. Prins, "An EXAFS Study of the Different Influence of Chelating Ligands on the HDN and HDS of γ -Al₂O₃-Supported NiMo Catalysts" *Journal Catalysis*, 199, (2001), 318.

[30] S.P.A. Louwers, R. Prins, "Ni EXAFS studies of the Ni---Mo---S structure in carbon-supported and alumina-supported Ni---Mo catalysts" *Journal of Catalysis*, 133, (1992), 94.

[31] IUPAC 1985 reporting physisorption data for gas/ solid systems with special reference to determination of surface area and porosity.

[32] B. Pawelec, R.M. Navarro, J.M. Campos Matin, A. López Agudo, P.T. Vasudevan, J.L.G. Fierro. "Silica-Alumina-supported transition metal sulphide catalysts for deep hydrodesulfurization". *Catalysis Today*, 86, (2003) 73-85

[33] F. Rouquerol., J. Rouquerol., K. Sing, 1999. *Adsorption by powder and pores solids principles*. Ed. Press 1999.



Apéndices



Apéndices.

Apéndice A. Cálculos estequiométricos .

Cálculos para la síntesis de los catalizadores empleados en esta investigación.

Tabla A-1 Porcentajes de Níquel y Molibdeno en forma de Óxidos

Compuesto	Porcentaje
NiO	4.3
MoO ₃	12.35

En base a los porcentajes de la tabla A-1 se realizaron los cálculos para obtener las cantidades de níquel y molibdeno que se adicionan a los catalizadores sintetizados.

Gramos de Nitrato de Níquel Hexahidratado(NiNiH).

$$\left(\frac{4.3 \text{ g NiO}}{100-4.3}\right) \left(\frac{1 \text{ mol NiO}}{74.7 \text{ g NiO}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol Ni}}{1 \text{ mol NiO}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol NiNiH}}{1 \text{ mol Ni}}\right) \left(\frac{290.8 \text{ g NiNiH}}{1 \text{ mol NiNiH}}\right) = \frac{0.1749 \text{ g NiNiH}}{\text{g soporte}} \text{ Ecuación A-1}$$

Gramos de Heptamolibdato de Amonio (HMA).

$$\left(\frac{12.35 \text{ g MoO}_3}{100-12.35}\right) \left(\frac{1 \text{ mol MoO}_3}{143.9 \text{ g MoO}_3}\right) \left(\frac{1 \text{ mol Mo}}{1 \text{ mol MoO}_3}\right) \left(\frac{1 \text{ mol HMA}}{7 \text{ mol Mo}}\right) \left(\frac{1235.8 \text{ g HMA}}{1 \text{ mol HMA}}\right) = \frac{0.172 \text{ g HMA}}{\text{g soporte}} \text{ Ecuación A-2}$$



Mililitros de trietilenglicol adicionados.

Tabla A-2. Sumatoria de moles de HMA y NiNiH

mol HMA	0.00013
mol NiNi	0.00060
Σ mol	
Total	0.00074

En la tabla A-2 se representan los moles totales de Heptamolibdato de Amonio y Nitrato de níquel Hexahidratado y se obtienen los moles totales por gramo de soporte. A partir de esta relación molar, la densidad y peso molecular del aditivo y utilizando una concentración de 0.8 mol de trietilenglicol por mol total, se obtienen los mililitros de TEG que se adicionan al soporte, tal como se muestra en la ecuación A-3.

$$\left(\frac{0.8\text{molTEG}}{1\text{mol total}}\right) \left(\frac{\Sigma \text{mol Total}}{1\text{g soporte}}\right) \left(\frac{150.17 \text{ g TEG}}{1\text{molTEG}}\right) \left(\frac{1 \text{ ml TEG}}{1.125\text{ml TEG}}\right) = \frac{0.079\text{mlTEG}}{\text{g soporte}} \text{ Ecuación A-3}$$

Apéndice B. Estudio Cinético.

Una ecuación cinética caracteriza la velocidad de reacción y su forma puede deducirse a partir de consideraciones teóricas, por lo cual a través del modelo de velocidad de reacción propuesto para la HDS del 4,6-DMDBT, se obtiene el valor de la constante de reacción.

En la ecuación B-1 se expresa la rapidez de reacción, considerando una reacción irreversible.



$$r_{4,6-DMDBT} = k C_{4,6-DMDBT}^{\varphi} C_{H_2}^{\omega} \text{ (Ecuación B-1)}$$

Estableciendo que la cantidad de hidrógeno está en exceso por lo que se considera constante, se puede agrupar tal como se expresa en la ecuación B-2.

$$k_{4,6-DMDBT} = k C_{H_2}^{\omega} \text{ (Ecuación B-2)}$$

Sustituyendo B-2 en B-1 se obtiene la ecuación B-3.

$$r_{4,6-DMDBT} = k_{4,6-DMDBT} C_{4,6-DMDBT}^{\varphi} \text{ (Ecuación B-3)}$$

Considerando una reacción de primer orden.

$$\varphi = 1$$

Se llega a la ecuación B-4 que expresa la rapidez de reacción.

$$r_{4,6-DMDBT} = k_{4,6-DMDBT} C_{4,6-DMDBT} \text{ (Ecuación B-5)}$$



Resolviendo la ecuación de diseño para un reactor por lotes.

$$-\frac{dC_{4,6-DMDBT}}{dt} = k_{4,6-DMDBT} C_{4,6-DMDBT}$$

$$\int_{C^0}^C \frac{dC_{4,6-DMDBT}}{C_{4,6-DMDBT}} = k_{4,6-DMDBT} \int_{t^0}^t dt$$

$$-(\ln C_{4,6-DMDBT} - \ln C_{4,6-DMDBT}^0) = k_{4,6-DMDBT} t$$

$$\ln C_{4,6-DMDBT}^0 - \ln C_{4,6-DMDBT} = k_{4,6-DMDBT} t$$

$$\ln \left(\frac{C_{4,6-DMDBT}^0}{C_{4,6-DMDBT}} \right) = k_{4,6-DMDBT} t$$

De esta forma finalmente se obtiene la ecuación B-6, por la cual se obtiene el valor de la constante de la rapidez de reacción para la HDS del 4,6-DMDBT.

$$k_{4,6-DMDBT} = \frac{\ln \left(\frac{C_{4,6-DMDBT}^0}{C_{4,6-DMDBT}} \right)}{t} \quad (\text{Ecuación B-6})$$

Todos los valores de las constantes se reportan en la tabla B-1



Tabla B-1 Constantes de rapidez de reacción					
Catalizador k [h ⁻¹ /gcat]					
tiempo[h]	TEG-Ni-		TEG-Mo-		NiMo
	TEGNiMo	Mo	Ni	Mo-Ni	
0.5	0.42	0.37	0.47	0.28	0.33
1	0.37	0.25	0.29	0.20	0.24
1.5	0.37	0.23	0.25	0.20	0.22
2	0.36	0.24	0.25	0.23	0.22
1.5	0.41	0.27	0.26	0.26	0.24
3	0.41	0.28	0.27	0.26	0.24
4	0.41	0.27	0.29	0.27	0.23
5	0.38	0.28	0.30	0.26	0.22
6	0.42	0.31	0.30	0.27	0.24

Apéndice C. Obtención del orden de reacción.

Siguiendo el método integral de análisis de datos, se ensaya la ecuación cinética (C-1) integrándola y comparando la curva de los datos calculados de Concentración contra tiempo con respecto a los datos experimentales de concentración y tiempo.

$$r_{4,6-DMDBT} = kC_{4,6-DMDBT}^{\varphi} \text{ (Ecuación C-1)}$$

Se considera un orden de reacción de 1.

$$\varphi = 1$$

$$r_{4,6-DMDBT} = k_{4,6-DMDBT} C_{4,6-DMDBT}$$



Resolviendo la ecuación diferencial, con límites de concentración y tiempo que engloban todo el periodo de reacción.

$$-\frac{dC_{4,6-DMDBT}}{dt} = k_{4,6-DMDBT} C_{4,6-DMDBT}$$

$$\int_{C^{\circ}}^{C^f} \frac{dC_{4,6-DMDBT}}{C_{4,6-DMDBT}} = k_{4,6-DMDBT} \int_{t^{\circ}}^{t^f} dt$$

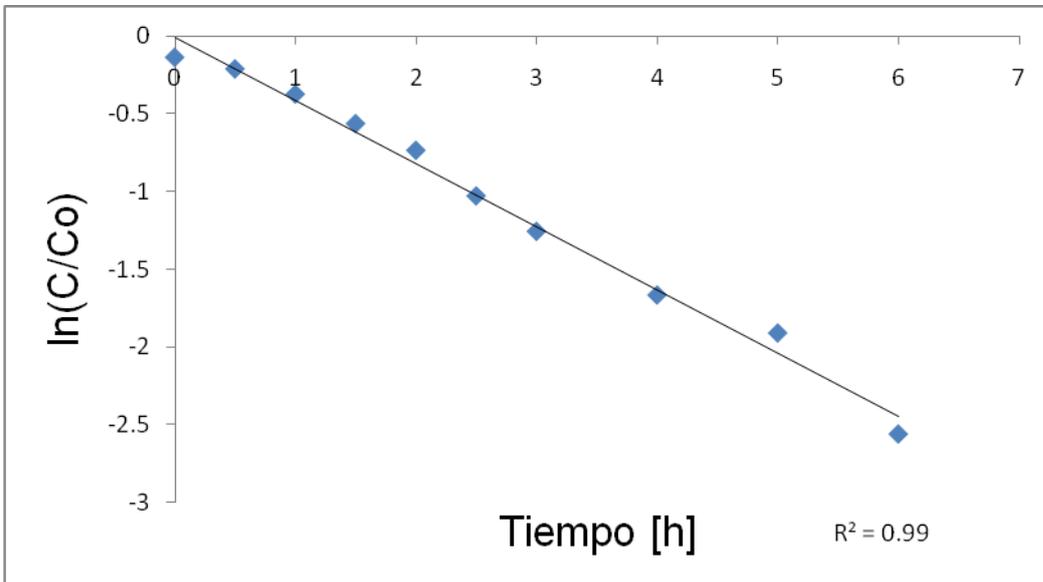
$$-(\ln C_{4,6-DMDBT}^f - \ln C_{4,6-DMDBT}^{\circ}) = k_{4,6-DMDBT} (t^f - t^{\circ})$$

$$\ln C_{4,6-DMDBT}^{\circ} - \ln C_{4,6-DMDBT}^f = k_{4,6-DMDBT} (t^f - t^{\circ})$$

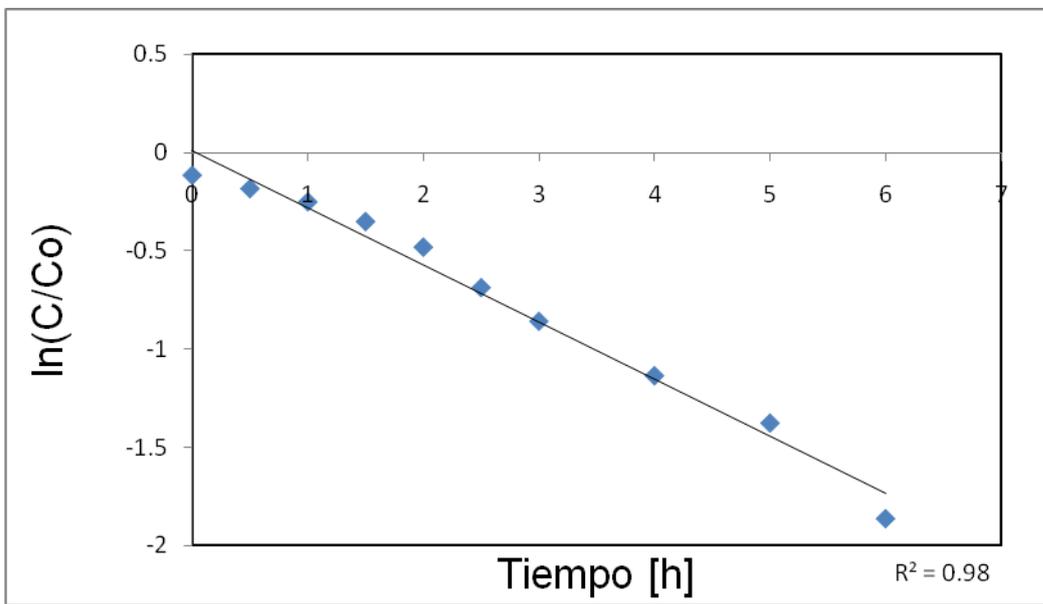
$$\ln \left(\frac{C_{4,6-DMDBT}^{\circ}}{C_{4,6-DMDBT}^f} \right) = k_{4,6-DMDBT} (t^f - t^{\circ}) \text{ (Ecuación C-2)}$$

Por medio de la ecuación C2 y los datos experimentales de concentración y tiempo se puede evaluar el orden de la reacción.

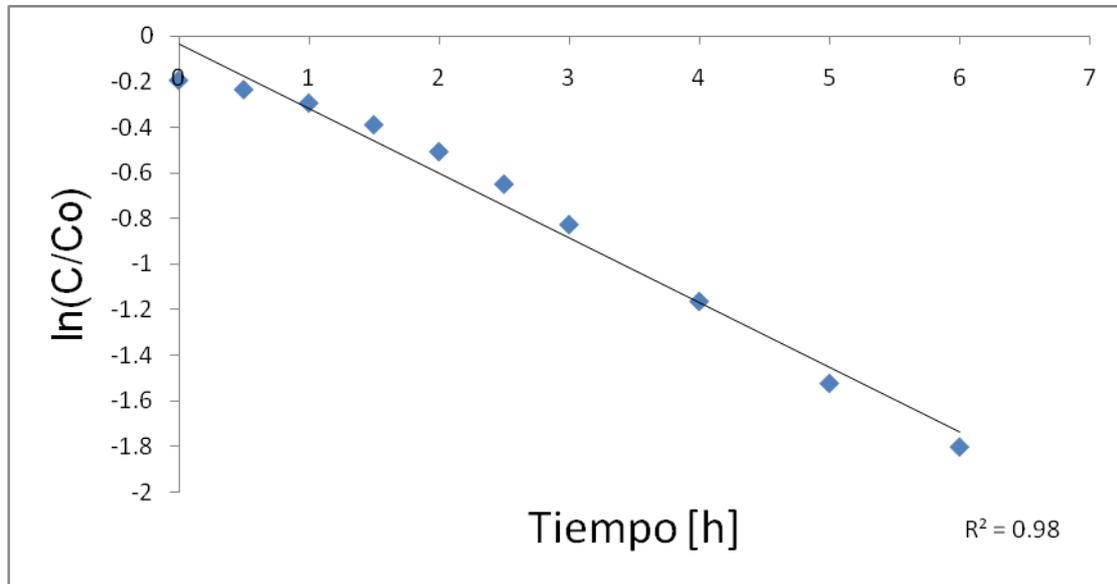
Tal como se puede apreciar en las gráficas (c-1-c-5) la reacción sigue un comportamiento que ajusta a una reacción de pseudo primer orden.



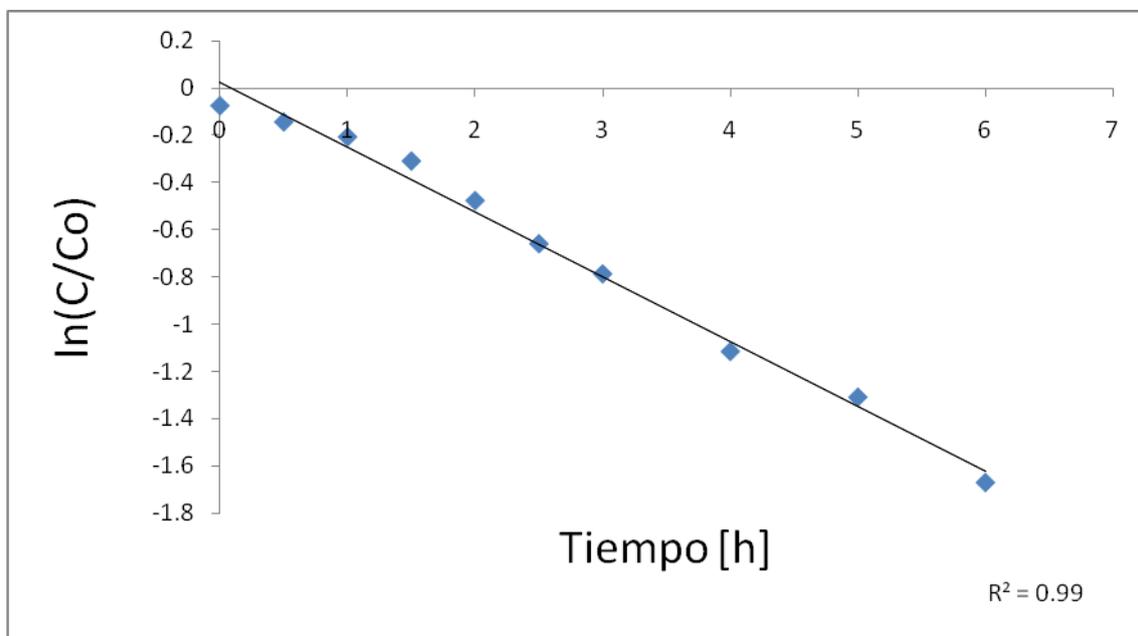
Grafica C-1. Análisis del orden de reacción de HDS para la molécula de 4,6-DMDBT donde se evalúa el catalizador TEGNiMo.



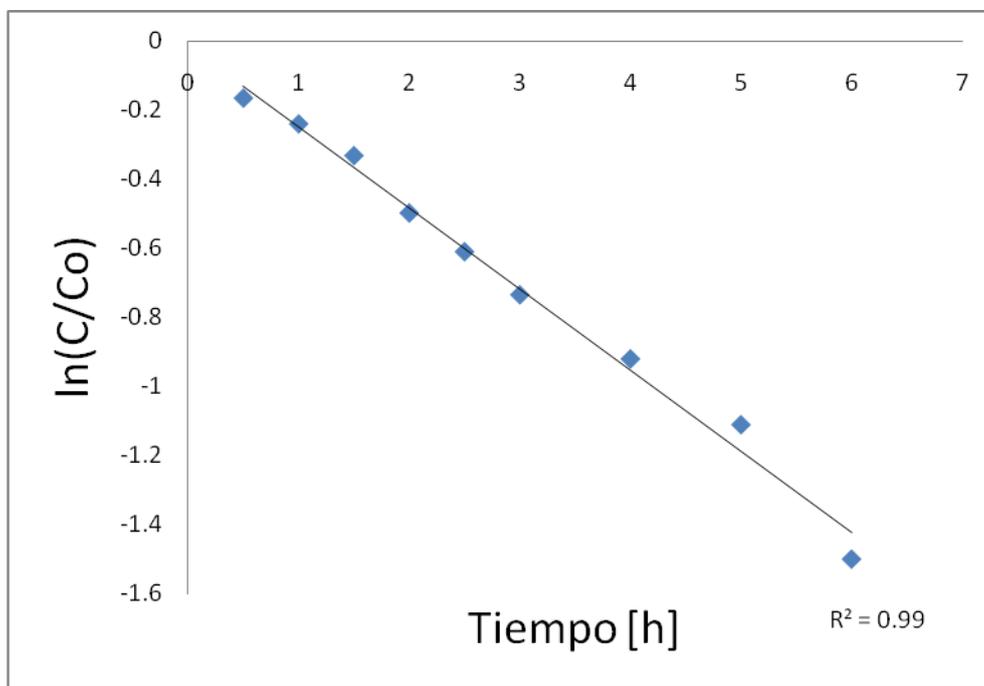
Grafica C-2. Análisis del orden de reacción de HDS para la molécula de 4,6-DMDBT donde se evalúa el catalizador TEG-Ni-Mo.



Grafica C-3. Análisis del orden de reacción de HDS para la molécula de 4,6-DMDBT donde se evalúa el catalizador TEG-Mo-Ni.



Grafica C-4. Análisis del orden de reacción de HDS para la molécula de 4,6-DMDBT donde se evalúa el catalizador Mo-Ni.



Grafica C-5. Análisis del orden de reacción de HDS para la molécula de 4,6-DMDBT donde se evalúa el catalizador NiMo.



Apéndice D. Análisis Cromatográfico.

Tabla D-1. Análisis cromatográfico del compuesto 3,3'MCHT (Metilciclohexiltolueno) producido en los cinco catalizadores sintetizados.

Análisis cromatográfico						
Producto 3,3'MCHT (Metilciclohexiltolueno) proveniente de la ruta HYD						
Tiempo(h)	Catalizador					
	TEGNiMo	TEG-Ni-MO	TEG-Mo-Ni	Mo-Ni	NiMo	
Alimentación	0	0	0	0	0	0
0	45.9	200.3	203.7	80.2	107.3	
0.5	177.2	138.5	144.1	98.3	292.2	
1	693.3	427.3	544.6	305.3	348.7	
1.5	1292.3	982.9	1026.3	410.4	613.2	
2	2989.2	1316.8	1400.2	1017.2	717.4	
2.5	3612.1	1685.6	2059.9	1786.4	1206.5	
3	3083.8	2536.1	2652.5	1928.3	1654.4	
4	3681.5	2341.8	2997.1	2371.2	1963.9	
5	5467.5	3227.1	3568.1	2313.2	2776.9	
6	4278.8	4623.1	3654.2	2551.8	2918.7	

Tabla D-2. Análisis cromatográfico del compuesto 3,Y'MCHT (Metilciclohexiltolueno) producido en los cinco catalizadores sintetizados.

Análisis cromatográfico						
Producto 3,Y'MCHT (Metilciclohexiltolueno) proveniente de la ruta HYD						
Tiempo(h)	Catalizador					
	TEGNiMo	TEG-Ni-MO	TEG-Mo-Ni	Mo-Ni	NiMo	
Alimentación	0	0	0	0	0	0
0	50.3	148.1	152.7	131.3	24.3	
0.5	187.6	143.4	124.4	166.2	170.1	
1	730.3	451.2	529.8	221.6	365.2	
1.5	1330.8	1026.3	1020.1	411.4	648.5	
2	2929.6	1360.6	1357.7	1026.9	744.0	
2.5	3382.8	1705.1	1950.2	1759.0	1222.8	
3	2781.9	2490.1	2424.5	1876.6	1603.7	
4	3151.4	2197.9	2534.1	2112.7	1845.2	
5	4249.8	2776.4	2821.3	2061.8	2253.9	
6	2941.5	3649.3	3018.9	2092.2	2326.2	



Tabla D-3. Análisis cromatográfico del compuesto 3,3'DMDFL (Dimetildifenilo) producido en los cinco catalizadores sintetizados.

Análisis cromatográfico					
Producto 3,3'DMDFL (Dimetildifenilo) proveniente de la ruta DDS					
Tiempo(h)	Catalizador				
	TEGNiMo	TEG-Ni-MO	TEG-Mo-Ni	Mo-Ni	NiMo
Alimentación	0	0	0	0	0
0	33.1	76.2	77.6	48.6	25.8
0.5	110.1	99.1	88.2	91.0	115.5
1	296.2	236.7	308.8	143.7	190.3
1.5	482.2	453.7	592.8	199.7	296.4
2	730.3	552.0	712.9	457.3	297.4
2.5	771.9	742.6	802.0	640.4	482.8
3	792.8	856.6	928.4	671.9	605.3
4	873.8	698.4	969.3	752.6	717.0
5	1100.9	821.6	1103.5	629.6	851.9
6	1151.1	1048.1	1225.2	567.5	833.5

Tabla D-2. Análisis cromatográfico del compuesto HHDMDBT(Hexahidrodimetildibenzotiofeno) producido en los cinco catalizadores sintetizados.

Análisis cromatográfico					
Producto HHDMDBT(Hexahidrodimetildibenzotiofeno) proveniente de la ruta HYD					
Tiempo(h)	Catalizador				
	TEGNiMo	TEG-Ni-MO	TEG-Mo-Ni	Mo-Ni	NiMo
Alimentación	0	0	0	0	0
0	77.1	138.1	138.9	23	58.1
0.5	245.4	157.7	107.0	106.3	211.5
1	341.2	262.6	333.9	182.4	283.1
1.5	363.4	335.4	391.3	230.6	315.9
2	408.9	317.2	347.0	206.9	243.3
2.5	290.6	271.1	335.5	245.3	280.2
3	187.5	255.1	300.6	255.1	231.6
4	165.1	136.5	209.2	146.3	181.5
5	162.5	111.4	165.0	143.4	184.7
6	80.5	113.4	154.4	83.3	120.9

