



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**TRIEILENGLICOL COMO ADITIVO EN CATALIZADORES
NiMoP SOPORTADOS EN γ -Al₂O₃: EFECTO DEL MÉTODO DE
IMPREGNACIÓN Y DE LA CONCENTRACIÓN.**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA**

PRESENTA

MARCELA LILIANA ESPINOZA ALMERAYA

MÉXICO, D.F., AGOSTO 2011





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: Luis Cedeño Caero

VOCAL: Profesor: Rogelio Cuevas García

SECRETARIO: Profesor: Aida Gutiérrez Alejandre

1er. SUPLENTE: Profesor: Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva

2° SUPLENTE: Profesor: Rodolfo Zanella Specia

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

UNICAT. LABORATORIO 225. CONJUNTO E. FACULTAD DE QUÍMICA

CIUDAD UNIVERSITARIA

ASESOR DEL TEMA: DRA. AIDA GUTIÉRREZ ALEJANDRE

SUSTENTABLE: MARCELA LILIANA ESPINOZA ALMERAYA



*ALGUNAS COSAS DEL PASADO DESAPARECIERON PERO
OTRAS ABREN UNA BRECHA AL FUTURO Y SON LAS QUE
QUIERO RESCATAR*

(MARIO BENEDETTI)



AGRADECIMIENTOS

A mi familia, en especial a mi madre que es mi inspiración por todo el camino que tuvo que recorrer para concebir este presente, a mi padre por ser un apoyo incondicional, a Leo que es la alegría de todo y a Juan por lo que ha hecho por todos.

A la UNAM y a la Facultad de Química porque no le puedo devolver todo lo que me ha dado y por brindarme la oportunidad de estar hoy aquí.

A la Dra. Aida Gutiérrez Alejandre por brindarme la oportunidad de formar parte de este trabajo, por su comprensión, por su amistad, por su enorme apoyo y por compartir sus admirables conocimientos conmigo.

Al apoyo económico brindado por las tres becas que tuve a lo largo de mis estudios: Becas Alimenticias Facultad de Química, Becas PFUMU, Beca DGDC.

A Iván Puente Lee y Pablo León Torres Mancera por su apoyo en la caracterización de mis catalizadores.

A Mariel por ayudarme en la lectura incansable de los artículos.

A Francisco por el apoyo en esta etapa y por todo.

Y por último pero no menos importante a toda la pandilla que me ha acompañado y apoyado en el transcurso de mi vida, a los de la secu 149, a la banca CCH, a la PPG, a los compañeros y amigos de la facu, a los chicos universum, a Fes, a todos.



ÍNDICE

Índice	5
Abreviaturas y Símbolos	7
1. Introducción	10
1.1 Planteamiento del Problema	11
1.2 Justificación	12
1.3 Objetivo	12
1.4 Hipótesis	13
2. Marco Teórico	14
2.1 Catálisis	15
2.1.1 Catálisis	15
2.1.2 Catalizadores	17
2.1.3 Métodos de Caracterización	18
2.1.3.1 Área Superficial y Tamaño de Poro	20
2.1.3.2 Microscopía Electrónica	23
2.1.3.3 Espectroscopia de Infrarrojo	27
2.2 Hidrodesulfuración	29
2.2.1 Crudos	29
2.2.2 Normatividad	35
2.2.3 Hidrodesulfuración	37
2.2.4 Catalizadores HDS	41
2.2.4.1 Fósforo	46
2.2.4.2 Trietilenglicol	46
3. Diseño Experimental	51
3.1 Elección y preparación del soporte	52
3.2 Determinación del Volumen de Impregnación	52
3.3 Preparación de Catalizadores	53
3.4 Evaluación Catalítica. HDS de 4.6-DMDBT	57
3.5 Caracterización de Soportes y Catalizadores	57



3.5.1	Área Superficial y Tamaño de Poro, BET	58
3.5.2	Microscopía electrónica de Transmisión	58
3.5.3	Adsorción de CO	59
4.	Resultados y Discusión	61
4.1	Resultados Cinéticos	62
4.1.1	Elección de la concentración	62
4.1.2	Comparación por método	63
4.1.3	Comparación Catalizador de referencia	65
4.2	Selectividad y Rendimiento	66
4.3	Métodos de Caracterización	69
4.3.1	Área Superficial y Tamaño de Poro	69
4.3.2	Microscopía Electrónica de Transmisión	73
4.3.3	Adsorción de CO	78
	Conclusiones	83
	Referencias	85
	Anexo A. Preparación del catalizador	90
	Anexo B. Determinación de la conversión, rapidez de reacción y constante de rapidez	94
	Anexo C. Rendimiento y Selectividad de Productos de Reacción	106
	Anexo D. Espectros FTIR con CO adsorbido	117



ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

3,3-DMDF	3,3'-dimetildifenilo
3,3-DMCHB	3,3'-dimetilciclohexilbenceno
3,3-DMDCH	3,3'-dimetilbiciclohexilo
4,6-DMDBT	4, 6-dimetildibenzotiofeno
4-MDBT	4-metildibenzotiofeno
α	Orden de reacción del 4,6-DMDBT
A_{feed}	Área bajo la curva obtenida en el cromatograma de la corriente de alimentación
API	Instituto Americano del Petróleo
ASTM	American Society for Testing Materials
A_t	Área bajo la curva obtenida en el cromatograma a tiempo t
β	Orden de reacción del hidrógeno
BET	Brunauer, Emmett y Teller
$C_{4,6}$	Concentración de 4,6-dimetildibenzotiofeno
$C_{4,6 t}$	Concentración de 4,6-dimetildibenzotiofeno a tiempo t
C_a	Concentración de un compuesto a
C_{ao}	Concentración inicial de un compuesto a
C_o	Concentración inicial
COV	Compuestos Orgánicos Volátiles
CUS	Sitios Coordinativamente Insaturados
DBT	Dibenzotiofeno
DDS	Desulfuración directa
E_2	Mecanismo de eliminación 2
EG	Etilenglicol
EPR	Espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica
FCC	Fluid Cracking Catalytic, cracking catalítico fluido
g	Gramo



g_{cat}	Gramo de catalizador
g_{sop}	Gramo de soporte
h	hora
HDS	Hidrodesulfuración
HHDMDBT	Hexahidrodimetildibenzotiofeno
HMA	Heptamolibdato de Amonio
HREM	Microscopía Electrónica de Alta Resolución
HYD	Hidrogenación
IMP	Instituto Mexicano del Petróleo
IR	Infrarrojo
k	Coefficiente cinético
L	Litros
M	Átomo de algún metal
$m_{4,6}$	Masa del 4,6-dimetildibenzotiofeno
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión
MPa	Mega Pascales
n	Orden de reacción, número entero.
NO_x	Óxidos de nitrógeno
NOM	Norma Oficial Mexicana
P^*	Presión de equilibrio de adsorción
P°	Presión de equilibrio del vapor con su líquido a la temperatura de adsorción
PEG	Polietilenglicol
PM	Partículas Suspendidas
$PM_{4,6}$	Masa molar del 4,6-dimetildibenzotiofeno
PM_i	Masa Molar del compuesto i
ppm	partes por millón
R^2	Coefficiente de correlación de la recta
$r_{4,6}$	Rapidez de desaparición del 4,6-dimetildibenzotiofeno
RMN	Resonancia Magnética Nuclear



SCFI	Secretaría de Comercio y Fomento Industrial
SEMARNAT	Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales
SENER	Secretaría de Energía
SO _x	Óxidos de azufre
STP	Temperatura y presión Estándar
t	Tiempo
T _{amb}	Temperatura ambiente
TEG	Trietilenglicol
TEGDE	Dimetiléter Trietilenglicol
THDMDBT	Tetrahidrodimetildibenzotiofeno
ν_{OH}	Frecuencia vibracional de grupos OH
V	Volumen
V _{ad}	Volumen de gas adsorbido en la superficie cuando se alcanza la P*
V _m	Volumen de la monocapa
wt%	Por ciento en peso
X _{4,6}	Conversión del 4, 6-dimetildibenzotiofeno
ZMG	Zona Metropolitana de Guadalajara
ZMM	Zona Metropolitana de Monterrey
ZMVM	Zona Metropolitana del Valle de México
Σ	Suma



1. *INTRODUCCIÓN*



1. INTRODUCCIÓN

1.1 Planteamiento del Problema

La industria y parque vehicular emiten contaminantes que causan deterioro al ambiente por ello es necesario mejorar la calidad de los combustibles en el transporte, los procesos de combustión, etc. Actualmente la introducción de estrictas normas de control de emisiones en combustibles tiene una mayor importancia.

Los convertidores catalíticos combinados con un diesel de bajo contenido de azufre (<30 ppm) maximizan la reducción de emisiones de: óxidos de azufre, partículas suspendidas y óxidos de nitrógeno, promoviendo la durabilidad tanto del sistema como de los catalizadores. Además los vehículos con diesel limpio, los cuales producen menos dióxido de carbono que los vehículos que funcionan con gasolina, son importantes para combatir el calentamiento global. Así que el diesel de ultra bajo azufre contribuye también a reducir la emisión de dióxido de carbono.

Gobiernos en diversos países han introducido normas para disminuir la concentración de estos contaminantes. Para atender los problemas de contaminación en México se propone, a través de la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, mejorar la calidad de los combustibles incluyendo su contenido de azufre.

En la actualidad la remoción de compuestos azufrados en las refinerías requiere de procesos especiales, sin embargo nunca se logra una remoción completa por las limitaciones técnicas y económicas. El problema de la eliminación de azufre se agrava debido a que las normas exigen cada vez una menor cantidad de emisiones a la atmósfera de los óxidos que se producen en la combustión de la gasolina que lo contiene. La dificultad para la remoción de compuestos azufrados



se debe al contenido, en el petróleo, de moléculas refractarias con sustituyentes que impiden la remoción del átomo de azufre, por ejemplo 4-MDBT y 4,6-DMDBT.

1.2 Justificación

Para mejorar la remoción de azufre en el petróleo, se plantea el uso de nuevos catalizadores para HDS lo que resulta más viable que cambiar configuraciones completas en las plantas de hidrotratamiento del país, lo que conlleva a una reinversión por parte de PEMEX.

Este trabajo propone contribuir a los estudios de hidrodesulfuración para responder de esta manera con las restricciones actuales del contenido de azufre en combustibles. Esta contribución se hace con el estudio de catalizadores NiMoP/ γ -Al₂O₃ al variar la incorporación de un aditivo orgánico (trietilenglicol) durante la etapa de impregnación, así como el efecto del cambio en la concentración del mismo en la actividad catalítica de HDS de una molécula refractaria.

1.3 Objetivo

Analizar el efecto de la incorporación de trietilenglicol de forma sucesiva o coimpregnada durante la preparación de catalizadores NiMoP soportados en alúmina en la actividad catalítica de HDS de 4,6-DMDBT.



1.3.1 *Objetivos Específicos*

Evaluar el desempeño catalítico de catalizadores NiMoPTEG(X) cuando se varía la concentración de aditivo en el catalizador.

Determinar los cambios en las propiedades texturales mediante fisisorción de nitrógeno por la incorporación del aditivo.

Establecer la dispersión de la fase activa en catalizadores sulfurados mediante microscopia electrónica de alta resolución.

Identificar la presencia de las diferentes fases presentes después de la activación del catalizador mediante adsorción de CO y su análisis por espectroscopia de infrarrojo.

1.4 Hipótesis

El uso de catalizadores NiMoP/ γ -Al₂O₃ modificados con trietilenglicol impedirá una fuerte interacción del metal base (molibdeno) con el soporte de alúmina dando como resultado un apilamiento superior a una capa y posiblemente la formación de un mayor número de estructuras de molibdeno promovido (NiMoS). Esto permitirá un aumento en la remoción de azufre en la HDS de 4,6-DMDBT.



2. MARCO TEÓRICO



2.1 CATÁLISIS

2.1.1 Catálisis

El término catálisis fue introducido por Berzelius en 1836 al tratar de describir una fuerza que dirigía una reacción química en presencia de ciertas sustancias que aparentemente no tomaban parte en ella (Aguilar R., 1988: 5). La catálisis estudia el fenómeno que se presenta en un sistema reaccionante al introducir una sustancia llamada catalizador (Miquel J., 1983:13). En la actualidad los estudios de catálisis son parte principal de los procesos químicos aplicados a gran escala.

La catálisis involucra una serie de interacciones químicas intermediarias entre los reactivos y el catalizador; de esta manera se proporciona un camino nuevo a la reacción compuesta por una serie de reacciones elementales (figura 2.1). Esta nueva trayectoria de reacción es a menudo más compleja; sin embargo, la suma de energías de activación de los pasos elementales de la reacción catalítica es inferior a la energía de reacción que se requiere para efectuar la reacción no catalizada. (Aguilar R., 1988: 33)

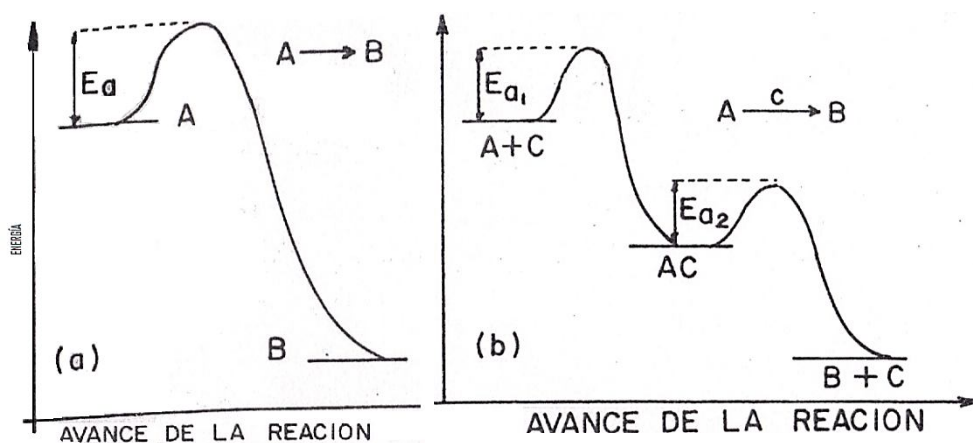


Fig. 2.1. Esquema de Energía de Reacción vs Avance de Reacción. (Aguilar R., 1988: 33)



Catálisis homogénea, hablando del número de fases que intervienen en el acto, es cuando el catalizador y la mezcla reaccionante se encuentran en la misma fase. En la catálisis heterogénea el catalizador se encuentra en una fase distinta a la de la mezcla reaccionante. Este tipo de catálisis es de uso más frecuente a nivel industrial y los ejemplos más comunes de las fases son: sólido-gas, sólido-líquido, líquido-gas. (Miquel J., 1983:13)

En catálisis heterogénea se involucran una serie de pasos como son el transporte de reactivos a la superficie catalítica, el contacto-reacción química y el paso de productos a la fase gaseosa. La etapa más lenta impone su rapidez al conjunto reaccionante.

La actividad de un catalizador es fácil de medir por medio de una reacción dada y puede definirse como la rapidez de reacción observada bajo condiciones determinadas (presión y temperatura) referida a algún parámetro característico del catalizador (masa, área, sitio activo). Se trata de una medida empírica que permite comparar dos catalizadores similares.

La selectividad de un catalizador interviene cuando un sistema a transformar puede evolucionar bajo condiciones de operación, en muchas combinaciones termodinámicamente posibles. El catalizador favorece fuertemente una de estas reacciones, la selección del mismo permite orientar a voluntad la transformación (Aguilar R., 1988: 5).

En cuanto a la cinética de reacciones catalíticas heterogéneas es relativamente fácil determinar la ecuación de rapidez de reacción en comparación con la complejidad para explicar el mecanismo. Dado el conflicto en conocer la estructura del complejo formado en la superficie del sólido, se plantean las ecuaciones de velocidad de reacción de la misma forma que para reacciones homogéneas, es decir, como un valor proporcional a la concentración de las especies químicas involucradas (Miquel J., 1983:13).



2.1.2 Catalizadores

De acuerdo con Miquel, J. *et al* (1983).

-Un catalizador da lugar a un camino alternativo al proceso de transformación química, tal alternativa lleva consigo una modificación en la velocidad de reacción. El cambio, puede ser positivo o negativo, y en el caso de un sistema complejo de reacciones, la acción catalítica puede ser selectiva hacia alguna de las reacciones, aumentándose con esto la pureza del producto deseado.

El sistema que cataliza una reacción heterogénea está formado por diversas entidades que cumplen una función específica. Y aunque algunos catalizadores se usen en estado puro (catalizadores másicos), la gran mayoría están formados por:

◆Agente Activo: es la sustancia catalítica que produce la aceleración de la reacción química.

◆Soporte: es una sustancia de superficie específica y porosidad alta en la cual, principalmente, se extiende el agente activo en su área. Otras cualidades del soporte son mejorar la estabilidad del catalizador evitando la unión o sinterización de los gránulos activos por efecto de la alta temperatura, facilitar la transferencia de calor en reacciones fuertemente exotérmicas, evitando así la acumulación de calor y la elevación de temperatura en el interior de pastillas porosas que ponen en peligro la estabilidad del catalizador, mejorar las características mecánicas.

◆Promotores: son sustancias que se agregan al catalizador con el objeto de mejorar sus cualidades, en general se agregan en una proporción muy inferior a la del material activo. Pueden tener una intervención del tipo físico o del tipo químico.

Los procesos de elaboración en catalizadores suelen ser muy competitivos y los fabricantes cuidan de no entregar el procedimiento de elaboración. Es verdad que se conocen numerosos métodos de preparación de aditivos y muchos de ellos están patentados, aunque existe información general de la preparación.



Los catalizadores másicos son sustancias muy definidas como metales u óxidos que se obtienen por métodos ya muy conocidos en la industria química o metalúrgica, los cuales se basan en la cristalización, precipitación o reducción. Aunque existen métodos más complejos para obtenerlos.

La preparación de los catalizadores soportados comúnmente es la siguiente:

◊Impregnación: consiste en impregnar el soporte con la disolución de algún compuesto de la especie catalítica. Para ello se prepara una mezcla del agente activo, y en su caso del promotor, con la concentración deseada; enseguida se agrega el soporte formando una suspensión (“slurry”) la cual se agita y se evapora lentamente (60°C-80°C) hasta lograr la disposición de los solutos en el soporte, el resto del líquido se separa por filtración. Posteriormente se seca y se calcina.

◊Coprecipitación: se precipitan simultáneamente el agente activo, el promotor y el soporte. Aquí se prepara una disolución con los componentes y se modifica alguna de las propiedades, por ejemplo el pH, para precipitar en conjunto los distintos componentes de interés. El precipitado se lava, seca y calcina.

◊Depósito o precipitación: se deposita o precipita el agente sobre el agente activo a partir de una disolución. Se prepara la disolución con el agente activo y el promotor y se le agrega el soporte sólido para formar una suspensión, posteriormente se agrega una sustancia que provoque la precipitación del agente activo sobre el soporte. (Droguett S. E., 1983:37).

2.1.3 Métodos de Caracterización

La discusión de las propiedades catalíticas del sólido en cuestión se considera en la actualidad un análisis inconcluso pues es preciso analizar las características fisicoquímicas para poder determinar las causas del comportamiento a las condiciones de trabajo. Es necesario conocer las características del sólido y establecer correlaciones entre ellas y las propiedades catalíticas para poder



interpretar los resultados obtenidos o para elaborar mecanismos de reacción.
(Miquel J., 1983:167)

En la siguiente imagen se resumen las características principales y los métodos empleados para su determinación.

Tabla 2.1. Propiedades Físicoquímicas de Catalizadores (Miquel J., 1963:168)

Propiedad	Método de medición
1. Composición química elemental	Métodos químicos clásicos Fluorescencia Espectrometría de emisión Absorción atómica Espectrometría de flama
2. Naturaleza y estructura de los compuestos químicos	Difracción de rayos X Difracción de electrones Espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica Resonancia Magnética Nuclear Espectrofotometría infrarroja y Raman Espectrofotometría Ultravioleta-Visible Métodos magnéticos Análisis termogravimétrico Análisis térmico diferencial Espectrometría Mossbauer
3. Textura del catalizador, del soporte (porosidad, superficie específica, distribución de radio de poros)	Método BET Porosímetro
4. Dispersión de agentes activos	Quimisorción Difracción de rayos X Microscopía electrónica Microscopía electrónica de barrido Métodos químicos
5. Calidad de la superficie activa	Cinética de quimisorción Desorción flash Calorímetro (calor de adsorción) Espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica
6. Propiedades electrónicas	Espectroscopia de Resonancia Paramagnética Electrónica Conductividad, semiconductividad



2.1.3.1 Área Superficial y Tamaño de Poro

Las reacciones gaseosas catalizadas por sólidos ocurren tanto en interior como exterior de la superficie de los poros del catalizador. La velocidad de formación de productos es función del área superficial disponible así que entre más grande sea la cantidad de superficie accesible a los reactivos, más grande es el rendimiento. El principio anterior es una excepción cuando la conversión de los reactivos es limitada por el transporte de masa.

Es común dispersar el catalizador metálico en la superficie interna de materiales porosos adecuados, tal como sílice o γ -alúmina, para crear una gran área específica superficial que sea enteramente accesible. Por otro lado, dependiendo del modo de preparación, los catalizadores de óxidos metálicos a veces poseen un área y una estructura de poro abierto superficial suficientemente grande para ser empleados directamente, aunque a veces son modificados químicamente para proporcionarle una actividad adicional.

Si los poros de los catalizadores o de los soportes son lo suficientemente anchos para no impedir el paso de los reactivos hacia productos y la superficie interna es también energéticamente homogénea, la conversión es directamente proporcional al área superficial. Bajo esas circunstancias la rapidez de reacción es proporcional a la raíz cuadrada del área o independiente de ella, dependiendo del modo de difusión dentro de la estructura porosa. Además la actividad del catalizador depende del modo en que los sitios activos se distribuyen sobre la superficie disponible. (Thomas J., 1997:257)

Como lo menciona Thomas J. (1997) las reacciones catalíticas heterogéneas tienen lugar en la superficie del sólido; por lo que es importante saber la cantidad de moléculas que se pueden adsorber en ella, la concentración éstas en la superficie depende de la presión de la fase gaseosa, de la temperatura, de la extensión de la superficie y de la naturaleza del sistema. Para determinar su concentración lo más común es mantener la temperatura constante y medir la



cantidad adsorbida a distintas presiones donde se obtiene una isoterma de adsorción. (Droguett S., 1983:8)

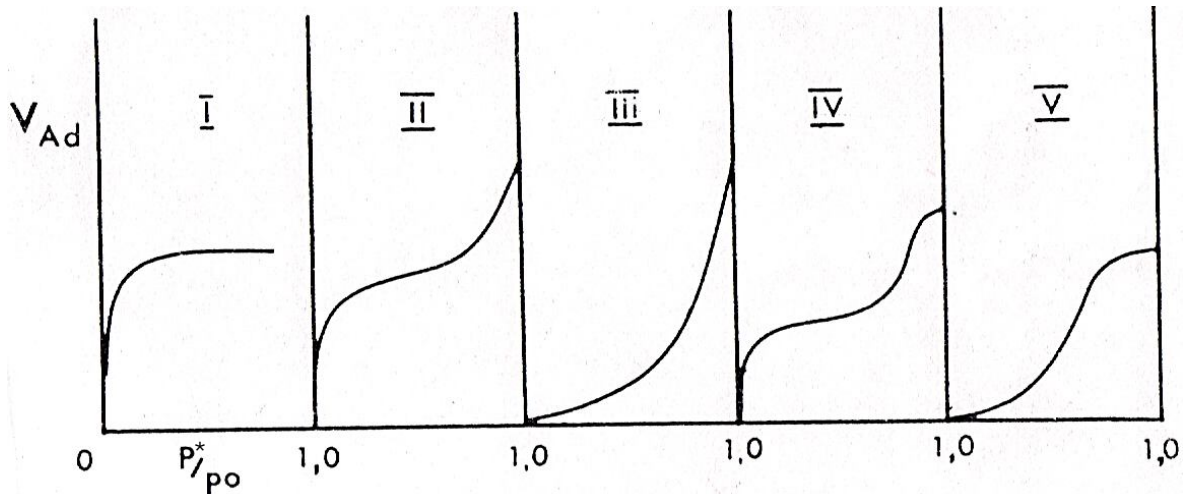


Figura 2.2. Isotermas experimentales más comunes. (Droguett s., 1983:12)

La figura 2.2 representa los cinco tipos característicos de las isotermas experimentales observadas por Brunauer. V_{ad} es el volumen adsorbido en la superficie cuando se alcanza la presión P^* de equilibrio. P° es la presión de equilibrio del vapor con su líquido a la temperatura de adsorción. La isoterma I corresponde a una adsorción tipo química, las demás a adsorciones físicas o intermedias. Con el fin de expresar analíticamente la variación del V_{ad} en función de la presión e interpretar la isoterma se han propuestos varios modelos.

El método de BET deriva de las iniciales de los apellidos de los autores Brunauer, Emmett y Teller y corresponde a un modelo extendido en una adsorción multicapas, ellos sugieren la existencia simultánea de grupos o aglomerados de partículas formados por varias capas a cualquier presión de equilibrio.

El modelo BET tiene, en resumen, los siguientes postulados:

- La adsorción del gas en la superficie del sólido se efectúa en multicapas (Figura. 2.3).

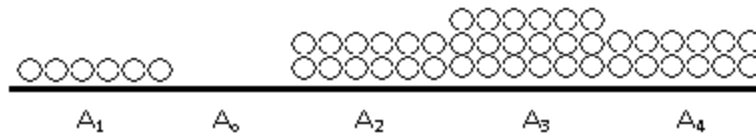


Fig. 2.3 Superficie en multicapas. (Droguett S., 1983:11)

- La superficie con una, dos, tres, etc. capas es constante. Las áreas A_0 , A_1 , A_2 , etc. de los distintos aglomerados son variables.
- La velocidad de condensación en el aglomerado de i capas es igual a la velocidad de evaporación desde el aglomerado de $i+1$ capas en el equilibrio.
- El calor desprendido al adsorberse la primera capa de moléculas corresponde al calor de adsorción y los calores producidos al adsorberse son iguales entre sí y al calor de condensación del vapor.
- La superficie del sólido es energéticamente homogénea y las interacciones laterales son despreciables.

La isoterma BET representa de forma aceptable las cuatro últimas isotermas de la figura 2.3 que describen de forma adecuada la fisisorción. De dicha isoterma se puede saber el volumen de gas con un número de partículas suficientes para cubrir toda la superficie del sólido con una monocapa, V_m volumen de la monocapa superficial. También las áreas específicas deducidas de la isoterma en especial las tipos II y IV de la fig. 2.2, coinciden con las áreas reales. Tradicionalmente la isoterma se obtiene de manera volumétrica o gravimétrica. El método volumétrico puede aplicarse por vía estática o dinámica. Este último método consiste en adsorber el gas en estudio desde una corriente en la que está mezclado con un gas inerte, este método es el más comercial para medir superficies específicas con nitrógeno e instrumentos denominados sorpómetros. (Droguett S., 1983:12).

De ninguna manera el área superficial no es la única propiedad física que determina el grado de adsorción y la reacción catalítica. Es igualmente importante la estructura porosa del material catalítico o del soporte, el cual contribuye al área



superficial total y puede verse como un factor separado. Esto se debe a que la distribución del tamaño de poro en un catalizador puede ser completamente inaccesible al área superficial interna para los reactivos de tamaño más grande, además puede restringir la conversión a productos impidiendo la difusión de reactivos y productos a través de los poros medianos. Saber el tamaño de poro correcto para logra una actividad y selectividad dada requiere de un modelo de poro del catalizador. (Thomas J., 1997:258)

El diámetro de los poros puede estar definido o variar en un intervalo diverso, en las alúminas el diámetro de los poros puede situarse en rangos de 2 nm a 30 nm según el tipo de alúmina y la forma de preparación. Los poros se clasifican en tres rangos (Droguett S., 1983:18):

1. Macroporos- diámetro (d) superior a 50 nm (500 Å).
2. Microporos- d inferior 2 nm (20 Å).
3. Mesoporos- d intermedio de 2 nm – 50 nm.

La determinación de la porosidad tiene como objetivo conocer la distribución del tamaño o volumen de poros en función del radio y esto se puede lograr mediante la isoterma de adsorción o el porosímetro de mercurio.

En los sólidos porosos, respecto a la adsorción física, es la falta de coincidencia entre las curvas de adsorción y desorción. La falta de coincidencia entre ellas recibe el nombre de histéresis y es atribuida a la condensación-desorción del gas en los poros del sólido. (Droguett S., 1983:25)

2.1.3.2 Microscopía Electrónica

En el campo de la microscopía existen básicamente dos tipos de microscopios electrónicos según González M. (2006) –“El Microscopio Electrónico de Barrido y El Microscopio Electrónico de Transmisión”. Dichos instrumentos surgen de la necesidad de observar los detalles pequeños de partículas sólidas que no tienen



una resolución con la longitud de onda de la luz visible (380 nm a 750 nm). En 1931 el físico alemán Erns Ruska construyó el primer microscopio electrónico de transmisión.

La figura 2.4 muestra las partes del microscopio, la parte superior tiene una fuente de electrones seguida de un lente condensador y un lente objetivo hechos de campos magnéticos de forma convergente llamadas lentes electromagnéticas. La lente condensador colima el haz de iluminación que pasa a través de una muestra delgada, la lente objetivo forma la imagen del espécimen sobre la pantalla fluorescente del equipo. Además el lente objetivo se encarga de enfocar este haz condensado (punta) sobre la superficie de la muestra. (González M., 2006:13)

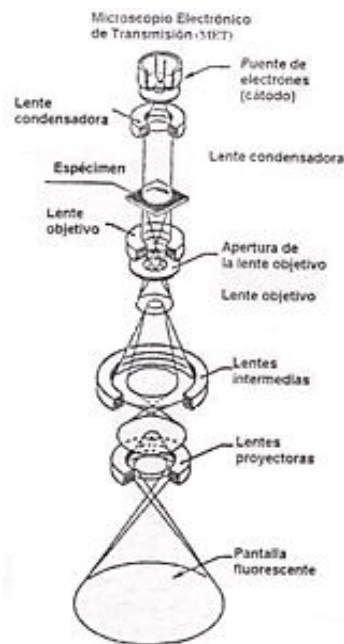


Figura 2.4. Partes del Microscopio Electrónico de Transmisión (González M., 2006)

Los límites de resolución en TEM son de 0.15 nm - 0.4 nm y el rango de aumento que tiene es de 50X a 4000000X, esto se puede observar en la siguiente figura. (González M., 2006:22)

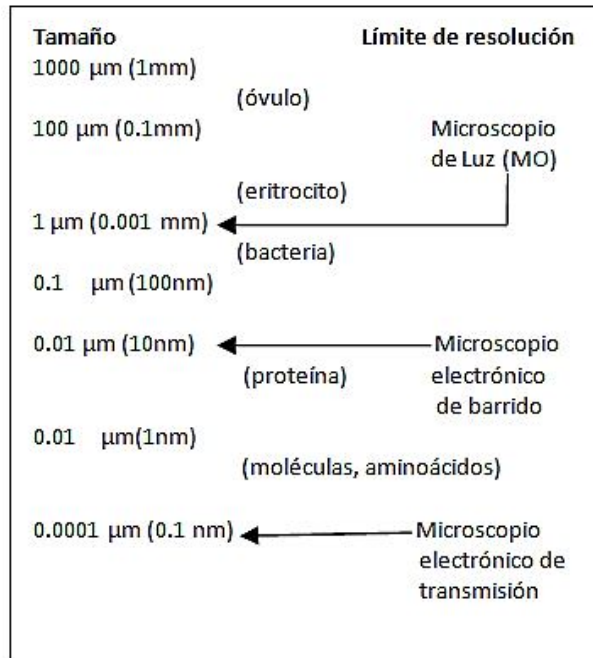


Fig. 2.5. Límites de resolución en microscopía. (González M., 2006:22)

Entre los logros de usar microscopía electrónica son:

- Las fases cristalinas pueden ser identificadas utilizando patrones de difracción, y al mismo tiempo, decirnos del material si es de forma policristalina o cristalina simple.
- La microscopía de alta resolución (HREM) puede identificar fases conocidas y revelar un antecedente de la estructura en fases desconocidas, así como la expansión en o entre fases conocidas. (Thomas J., 1997:213)

En catálisis la microscopía electrónica ofrece la ventaja única de permitir la observación directa de la morfología de catalizadores con un aumento en el rango de 10^{-4} m – 10^{-10} m. De las imágenes es posible obtener datos de la forma y tamaño de las partículas presentes en el soporte, de la fase activa y aclara como están distribuidas con respecto a la otra. Por difracción electrónica y técnicas de imagen de red puede ser obtenida información estructural como simetría y



parámetros de celdas unitarias de cristales, orientación en cristales, defectos de red, etc.

La preparación del espécimen es un paso crítico en microscopía electrónica porque la calidad de la imagen depende de que tan dispersas estén las fases en la rejilla del microscopio o del grosor de las partículas. El ancho de las fases sólidas deben ser de al menos de 50 nm – 100 nm para permitir la suficiente transmitancia. Otro factor importante es la estabilidad de la muestra durante la preparación.

Los especímenes se depositan en una gradilla de cobre de 2 mm o 3 mm de diámetro y se cubren con una capa delgada de carbón amorfo. De acuerdo a la naturaleza y al tamaño del espécimen, varias técnicas de preparación se usan para obtener una observación adecuada para la TEM. Si el catalizador está en forma de pellets o extrudidos deben ser primero molidos en forma de polvo. Cuando un catalizador está disponible en forma de polvo (tanto soporte y fase activa) y sean las partículas menores a 100nm se puede hacer una observación directa por TEM después de su respectiva dispersión en la rejilla de cobre.

Como adición a la simple medición cualitativa-descriptiva de las imágenes, es posible medir el tamaño de partícula y la distribución. Dicha medición se hace comúnmente de forma manual y para ello se identifica sobre una micrografía impresa o sobre el negativo de la pantalla. (Ertl G., 1997:456).

Con los datos obtenidos se puede hacer un modelo geométrico de la fase activa para el catalizador de estudio. En este sentido las fases activas han sido descritas como especies dispersas de MoS_2 las cuales se obtienen de una monocapa de óxido formada sobre la superficie de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ o por filas de cadenas unidimensionales de molibdeno. Se considera que el efecto del promotor juega un rol en la interfase entre dos diferentes sulfuros Co_9S_8 y MoS_2 (para el sistema CoMo) o se intercalan iones del promotor entre o fuera de la capa Mo-S o W-S. La presencia de fases mixtas de sulfuros “Co-Mo-S” en las cuales los átomos de



cobalto decoran los cristales de MoS_2 también es un modelo geométrico propuesto. Es conocido que en el bulto de MoS_2 se cristaliza una estructura en capas unida a través de enlaces de fuerza débil (Van der Waals) cada capa se describe como una capa escalonada atómica de S-Mo-S en la cual los iones de molibdeno están hexacoordinados por iones sulfuro en una celda unidad " MoS_6 ". La distancia Mo-S es de 2.41 Å y la distancia S-S 3.5 Å. Una capa sencilla de MoS_2 está constituida por celdas unitarias que comparten su borde perpendicular al S y al plano base y en una mitad de los huecos prismáticos trigonales en la red de azufre el espacio es ocupado por un ion de Mo. (Kasztelan S., 1984:128)

2.1.3.3 Espectroscopia de Infrarrojo

En los 50's Eischens y Sheppard demostraron con mediciones de absorción de luz infrarrojo (IR) la naturaleza de los enlaces que mantienen moléculas sencillas en la interfase de metales de transición. Los metales se dispersan y dividen finamente en algún soporte de gran área como sílice o alúmina. (Thomas J., 1997:213)

En procesos de hidrot ratamiento se utilizan catalizadores sulfurados base molibdeno para reducir el contenido de heteroátomos de las corrientes del petróleo. La fase activa de catalizadores de hidrot ratamiento consiste en una mezcla de nano partículas sulfuradas soportadas en alúminas con gran superficie específica. Es aceptado que estas partículas están hechas básicamente de MoS_2 , los átomos del promotor están localizados en sus bordes. La actividad catalítica de estos catalizadores en reacciones HDS son relacionados usualmente a vacantes aniónicas (sitios coordinativamente insaturados, CUS) localizados en estos bordes. Una manera convencional para caracterizar estas vacantes es el uso de moléculas sonda, cuyo modo de adsorción se caracteriza con por espectroscopia vibracional IR. El monóxido de nitrógeno y monóxido de carbono son empleados como moléculas sonda de CUS para catalizadores base sulfuro. Además de la adsorción específica de CO, se observan señales características IR, proveyendo



información del modo de absorción e indirectamente de la naturaleza de los sitios. (Travert A., 2006:1261)

El monóxido de carbono es menos empleado para caracterizar catalizadores sulfurados a pesar de que no ocurren reacciones indeseables entre la fase sulfurada y el CO. Si la adsorción se lleva a cabo en catalizadores sulfurados Mo, una banda fuerte a los 2100 cm^{-1} se observa a través de un pico, además de observar otro componente generado a los 2070 cm^{-1} . Ambas bandas son características en la adsorción sobre los bordes de sitios en cristalitas MoS_2 , estos sitios se consideran como sitios activos desde que las correlaciones lineales han sido establecidas entre la intensidad de las bandas y la actividad de catalizadores HDS. El espectro infrarrojo de CO adsorbido en catalizadores sulfurados promovidos es mucho más complejo y no resulta de una combinación simple con respecto al catalizador mono metálico. En dicho espectro ocurren nuevas bandas y cambios en la intensidad, en donde se demuestra la formación de sitios promovidos específicos pues existe un decremento de sitios Mo (no promovidos). En la figura 2.6 se muestra el espectro obtenido después de la introducción del CO a catalizadores sulfurados NiMo reportados en el trabajo de Travert A. *et al.* (2006). En adición a las bandas debido a la adsorción del CO en el soporte ($2200\text{-}2190$ y 2156 cm^{-1}) se detectan cuatro bandas a 2120 cm^{-1} , 2110 cm^{-1} , 2085 cm^{-1} y 2060 cm^{-1} debido a la adsorción de CO en la fase sulfurada.

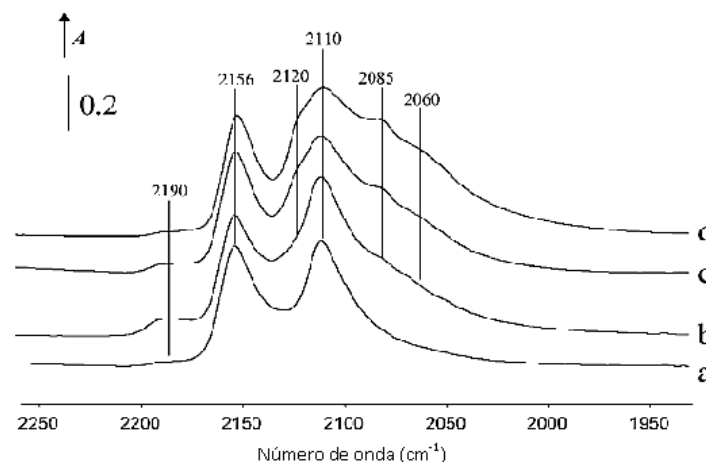


Figura 2.6 Espectro IR de CO adsorbido en (a) $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y (b-d) $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ conteniendo 0.5, 1.5 y 3.4% Ni respectivamente (Travert A., 2006:1261)



2.2 HIDRODESULFURACIÓN

2.2.1 Crudos

Los crudos se caracterizan por su alto contenido de carbono e hidrógeno, a pesar de tener presentes heteroátomos de oxígeno, nitrógeno y azufre. En la mayoría de los crudos también se han encontrado trazas de metales como níquel, vanadio o arsénico. Los crudos están compuestos de miles de compuestos individuales: parafinas, naftalenos y aromáticos con pesos moleculares de unos cuantos g/mol hasta compuestos con pesos moleculares de miles como los asfaltenos. (István T., 2003:1802)

Los componentes del petróleo se pueden clasificar de la siguiente manera:

➤ PARAFINAS O ALCANOS

Son cadenas lineales de carbono asociadas al hidrógeno. Esta serie comprende la fracción más grande de los crudos. La mayor parte de las gasolinas que se destilan directamente de los crudos son n-parafinas. (George T., 1992:506)

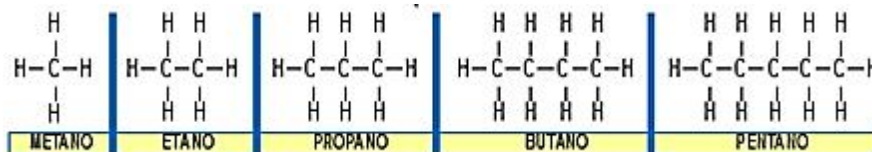


Figura 2.7 Estructura de Parafinas (Instituto Mexicano del Petróleo [IMP], 2010)

➤ ISOPARAFINAS

Cadenas de carbonos ramificadas. Estos materiales dan mejor resultado en motores de combustión interna que las parafinas y por ello se consideran más deseables. Se pueden formar mediante reformación catalítica, alquilación,



polimerización o isomerización. En los crudos sólo hay cantidades muy pequeñas. (George T., 1992:506)

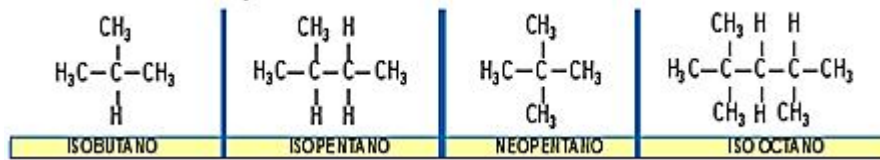


Figura 2.8. Estructura de Isoparafinas (IMP, 2010)

➤ OLEFINAS

Son hidrocarburos con enlaces dobles entre los átomos de carbono. Estos compuestos son generalmente escasos en el crudo, pero se pueden producir en procesos de refinería tales como: desintegración. (George T., 1992:506)

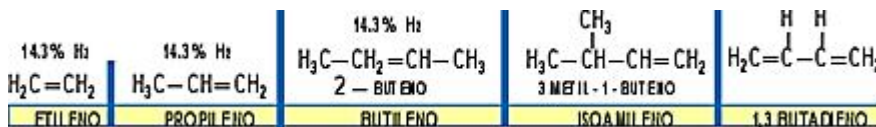


Figura 2.9 Estructura de Olefinas (IMP, 2010)

➤ NAFTENOS Y AROMÁTICOS

Son compuestos en los que se forman ciclos de carbono con enlaces sencillos se les conoce como naftalenos y cuando estos ciclos tienen dobles enlaces se les conoce como compuestos aromáticos. Los ciclo alcanos (serie nafténica), son los de segunda importancia en la mayor parte de los crudos. Mientras que los aromáticos se encuentran en pequeñas cantidades en los crudos más comunes. (George T., 1992:506)

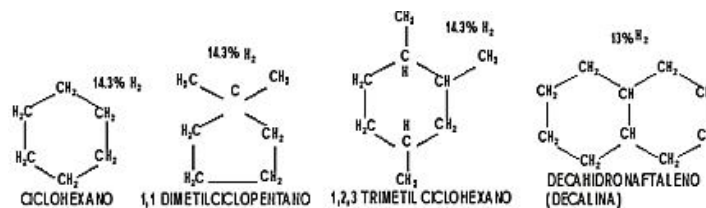


Figura 2.10 Naftenos (IMP, 2010)

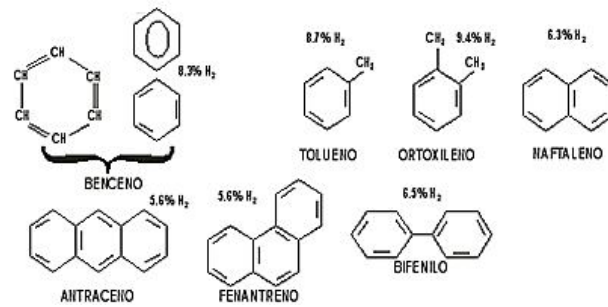


Figura 2.11 Estructura de Aromáticos (IMP, 2010)

➤ COMPUESTOS DE AZUFRE, NITRÓGENO Y OXÍGENO

Son hidrocarburos con presencia de S, N y O formando familias bien caracterizadas y un contenido menor de otros elementos. El azufre siempre ha sido un componente indeseable del petróleo.

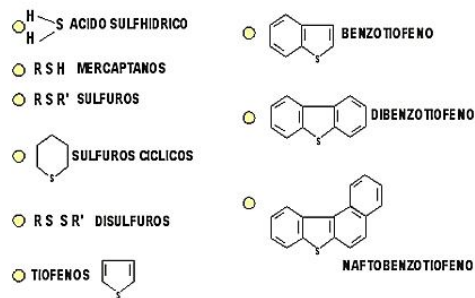


Figura 2.12 Compuestos de Azufre (IMP, 2010)

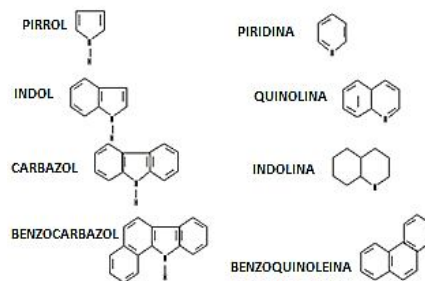


Figura 2.13 Compuestos de Nitrógeno (IMP, 2010)

Las refinérian usan crudos de varios orígenes, y tienen que satisfacer una demanda que es diferente de una parte del mundo a otra. Por ello las instalaciones de cada refinérian pueden variar, diversos procesos deben ser



implementados y en general se usan hasta 10 familias de catalizadores. La calidad de crudos es diferente de un lugar a otro. En la tabla se muestra la diferencia de algunos crudos. (Anderson J., 1995:1802)

Tabla 2.3. Propiedades Crudos según origen. (István T., 2003:1802)

Crudo	Brent (Inglaterra)	Sahara (Argelia)	Ligero Árabe (Arabia S.)	Safaniyah (Arabia S.)	Boscan (Venezuela)
Densidad (g/cm³)	0.834	0.806	0.855	0.893	0.99
Contenido de azufre (wt%)	0.38	0.2	1.7	2.8	5.27
Gas (wt%)	2	4	2	3	-
Gasolina (wt%)	29	35	27	17	-
Destilado medio (wt%)	33	35	21	28	22
Productos pesados (wt%)	36	26	40	52	78

La industria mundial de hidrocarburos líquidos clasifica al petróleo de acuerdo con su densidad API (parámetro internacional del Instituto Americano del Petróleo, que diferencia las calidades del crudo).

Tabla 2.4 Clasificación del Petróleo según su densidad (IMP, 2010)

Aceite crudo	Densidad (g/ cm³)	Densidad grados API
Extrapesado	>1.0	10.0
Pesado	1.0 - 0.92	10.0 - 22.3
Mediano	0.92 - 0.87	22.3 - 31.1
Ligero	0.87 - 0.83	31.1 - 39
Superligero	< 0.83	> 39

Para exportación, en México se preparan tres variedades de petróleo crudo:

Tabla 2.5 Clasificación de Petróleo Mexicano para Exportar, (IMP, 2010)

Istmo	Ligero con densidad de 33.6 grados API y 1.3% de azufre en peso.
Maya	Pesado con densidad de 22 grados API y 3.3% de azufre en peso.
Olmeca	Superligero con densidad de 39.3 grados API y 0.8% de azufre en peso



En la figura 2.14 se muestra un ejemplo de una refinería que trata 25000 ton/día de un crudo que contiene 1.4 wt% de azufre y necesita en promedio 6.1 ton/día de catalizador nuevo y 15000 ton/día de agua. Las salidas del proceso son los productos requeridos de hidrocarburos, CO₂, azufre elemental, y componentes gaseosos como SO_x, NO_x y COV, polvo, agua amarga, y catalizador sólido usado (Anderson J., 1995:1806).

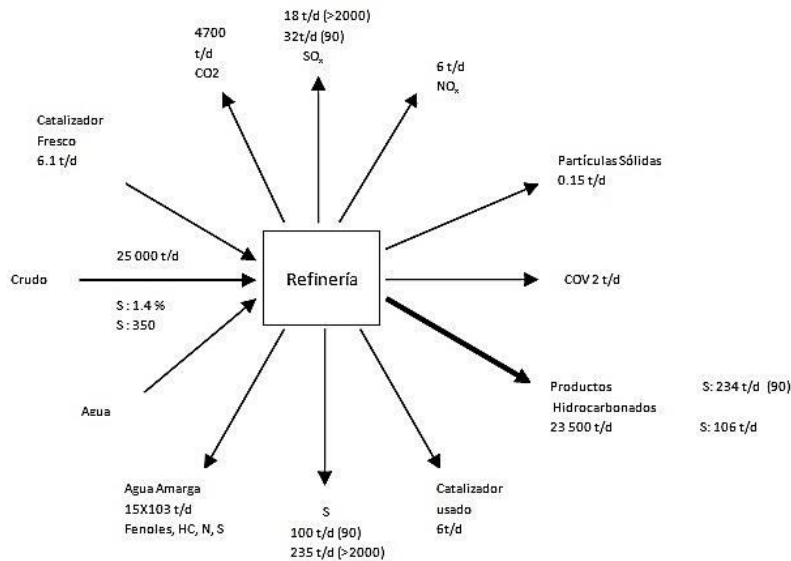


Fig. 2.14 Representación de los insumos y productos de una refinería (Springer V., 1995:1806)

El refinamiento de combustible es una industria primaria, su desarrollo ha sido ligado al uso de procesos catalíticos.

En la figura 4.15 se observa una imagen del proceso un poco más desglosado de refinación del crudo. En una refinería se pueden clasificar a los procesos por orden de utilización y de forma general en: destilación, conversión y tratamiento (Anderson J., 1995:1804).

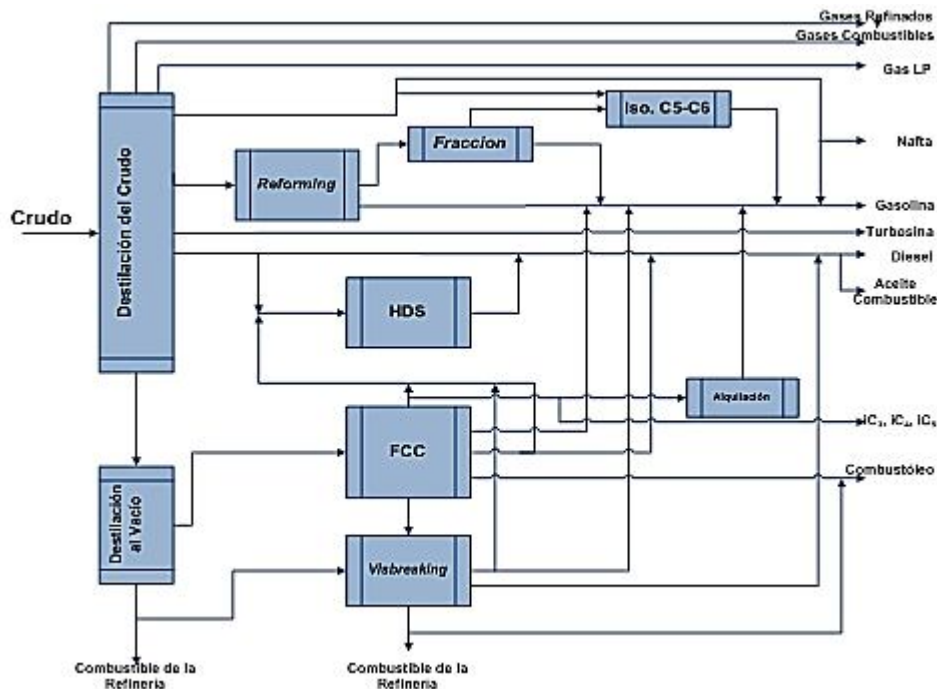


Fig. 2.15 Proceso general de refinación de petróleo (Anderson J., 1995:1804)

El mundo del refinamiento enfrenta la necesidad de modificaciones considerables causadas por cambios en el suministro de crudo aunado a cambios en la calidad y cantidad de la demanda del producto. La principal demanda del mercado es la gasolina, el keroseno, gasóleo y combustóleo, los cuales deben cumplir con especificaciones fijadas por el gobierno local (Anderson J., 1995:1806).

El diesel es utilizado ampliamente como combustible tanto en vehículos terrestres (por ejemplo, vehículos, autobuses y camiones) y los sistemas de transporte no terrestres (por ejemplo, locomotoras, embarcaciones, equipos agrícolas, etc.) Los motores diesel son 25-40% más eficientes que los motores de gasolina; sin embargo, se les asocia a la emisión de partículas suspendidas, NO_x y SO_x , elementos perjudiciales para la salud humana. El azufre, es un constiuyente natural del petróleo crudo del que se deriva el diesel, la presencia de azufre en el petróleo es una de las principales causas de las partículas suspendidas u hollín. El hollín es el principal culpable de los gases nocivos provenientes del escape de motores diesel, y está entre los primeros contribuyentes a la contaminación



atmosférica. Ya en el transporte las trazas de azufre presente en los combustibles diesel también envenenan catalizadores de oxidación del sistema de control de emisiones y reducen su efectividad para la oxidación del monóxido de carbono, hidrocarburos y materia orgánica volátil. Las regulaciones medioambientales se han introducido en muchos países alrededor del mundo para reducir el contenido de azufre del combustible diesel de ultra bajo nivel (10 ppm - 15 ppm), con la finalidad de reducir las emisiones nocivas de escape de motores diesel y la mejora de la calidad del aire (Antony S., 2010:2).

2.2.2 Normatividad

En México las industrias y vehículos que usan combustibles generan contaminantes cuya emisión produce deterioro a la calidad del aire y para mejorar la calidad, los procesos de combustión, los sistemas de control, etc., se emitió la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005-“Especificaciones de los Combustibles Fósiles Para La Protección Ambiental” con el objetivo de definir la relación sobre protección ambiental en combustibles y con ello disminuir significativamente las emisiones a la atmósfera, en particular de su contenido de azufre.

La norma citada se expidió debido a cambios en los esquemas de producción de Petróleos Mexicanos que incorporan avances para mejorar la calidad de sus productos desde el punto de vista ambiental. Este documento establece las especificaciones sobre protección ambiental que deben cumplir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se comercializan en el país.

Las siguientes tablas muestran los valores permitidos para la emisión de azufre en gasolinas y en diesel.



Tabla 2.6 Especificaciones de Emisión de Azufre para Gasolinas. (NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005).

Especificaciones			Nombre del Producto	
Propiedad	Unidad	Método de Prueba	Pemex Premium	Pemex Magna
Azufre	ppm en peso	Determinación de S en productos de petróleo por espectroscopia de rayos X de fluorescencia por dispersión de energía. (ASTM D 4294-03) Determinación de azufre total en hidrocarburos ligeros (ASTM D 5453-05)	250 promedio 300 máximo Octubre 2006: 30 prom. / 80 máx.	300 promedio 500 máximo ZMVM, ZMG, ZMM. Octubre 2008: 30 prom. / 80 máx. Resto del País Enero 2009: 30 prom./ 80 máx.

Tabla 2.7 Especificaciones de Emisión de Azufre del Diesel. (NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005).

Especificaciones			Nombre del Producto	
Propiedad	Unidad	Método de Prueba	PEMEX DIESEL	DIESEL
Azufre total	ppm en peso	Determinación de azufre en productos de petróleo por espectroscopia de rayos X de fluorescencia por dispersión de energía. (ASTM D 4294-03). Determinación de azufre total en hidrocarburos ligeros. (ASTM D 5453-05)	500 máximo Zona Fronteriza Norte Enero 2007: 15 máximo ZMVM, ZMG, ZMM Enero 2009: 15 máximo Resto del País Septiembre 2009: 15 máximo	5000 máx.

Aunque las nuevas normas medioambientales que limitan los niveles de azufre del diesel y otros combustibles de transporte a niveles muy bajos son beneficiosas desde el punto de vista medioambiental, cumpliendo con las estrictas especificaciones requeridas representan un gran desafío operacional y económico para la industria de refinación del petróleo. El rigor de las especificaciones de azufre a niveles muy bajos en combustibles requiere desulfuración ultra profunda. El cambio de la HDS normal a la ultra profunda es un problema técnico muy complicado. Muchos factores, tales como los catalizadores, los parámetros de proceso, fuente de materia prima y la calidad, la reactividad de los compuestos de azufre, los efectos de inhibición de H₂S, compuestos de nitrógeno y los compuestos aromáticos presentes en la alimentación, pueden tener influencias



significativas sobre el grado de desulfuración. Algunos compuestos de azufre que contienen las cadenas de alquilo secundarios en las posiciones 4 - y 6- de la molécula de dibenzotiofeno cerca al átomo de azufre (por ejemplo, 4,6-dimetildibenzotiofeno, 4-metil dibenzotiofeno, 6-etildibenzotiofeno) son difíciles de desulfurar en condiciones convencionales. La eliminación de dichas especies refractarias de azufre en HDS es un duro desafío. El hidrot ratamiento convencional tiene que ser modificado y renovado (Antony S., 2010:2).

2.2.3 Hidrodesulfuración

La hidrodesulfuración es la reacción en la cual el azufre es removido de las corrientes del petróleo por medio de una reacción con hidrógeno sobre un catalizador sólido, se representa de acuerdo a la siguiente ecuación.



La HDS es obligatoria como un pretratamiento a alimentaciones subsecuentes de los pasos de refinación con el fin de reducir las cantidades de compuestos azufrados en los combustibles; considerando los volúmenes actuales de petróleo procesados en el mundo esta es la aplicación industrial más grande de cualquier reacción catalizada por un metal de transición. (István T., 2003:636).

El interés por renovar la tecnología en la HDS se debe, como ya se ha dicho, a los problemas ambientales y las nuevas legislaciones, pues la tecnología con la que se opera desde hace ya varios años no satisface las nuevas propuestas; es por ello que se ha enfocado recientemente el estudio de la hidrodesulfuración profunda.

En las diferentes corrientes de refinación del petróleo se encuentran compuestos azufrados que bajo operaciones estándar el hidrot ratamiento funciona eficientemente removiendo tioles, sulfuros y disulfuros, pero no así con los



benzotiofenos, alquil benzotiofenos. Remover estos compuestos estables, en especial el 4,6-dimetildibenzotiofeno, se conoce como hidrodesulfuración profunda y un gran desafío actual para nuevos procesos y nuevos catalizadores (István T., 2003:636). El DBT y el 4,6-DMDBT son a menudo usados como modelo de los compuestos sulfurados presentes en las corrientes del crudo (Prins R., 2004:417).

Desarrollos recientes en las técnicas de separación y analíticas facilitaron un análisis cuantitativo de los compuestos individuales de azufre presentes en el diesel. La figura 2.16 muestra los compuestos típicos presentes en una corriente de gasóleo de Kuwait (Antony S., 2010:6).

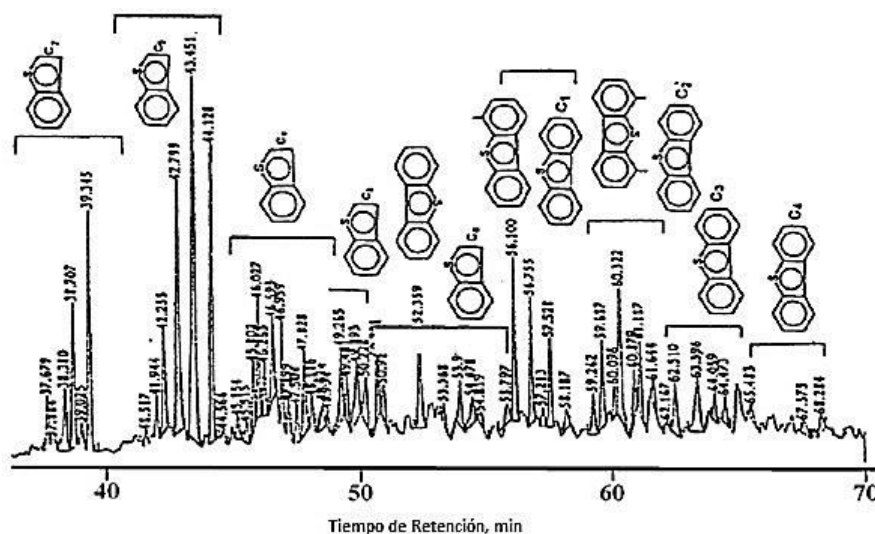


Figura 2.16 Compuestos detectados por cromatografía de gases en una corriente de diesel (Antony S., 2010:7).

Los estudios de Andari M. *et al* (1996) y Knudsen K. *et al* (1999) citados en Antony S. (2010) muestran que las reactividades relativas de los diferentes compuestos tiofénicos sulfurados son significativamente diferentes. La fig. 2.17 muestra los compuestos y su velocidad de reacción relativa como función del punto de ebullición.

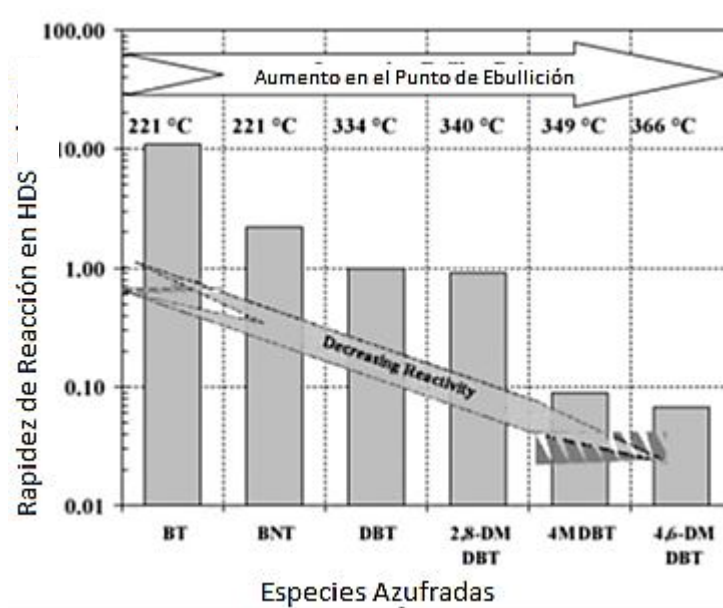


Figura 2.17 Reactividad de los compuestos azufrados (Antony S., 2010:7).

De la fig. 2.17 es evidente que los benzotiofenos y sus derivados pueden desulfurizarse más rápido que los alquil dibenzotiofenos. El 4,6-DMDBT es de 4 a 10 veces menos reactivo que el DBT sobre catalizadores convencionales CoMo o NiMo soportados en alúmina (Antony S., 2010:7).

Para mejorar los procesos de HDS es necesario tener un mejor entendimiento de los mecanismos de conversión (Prins R., 2004:417). Se ha establecido que la HDS de DBT y de moléculas de DET con grupos alquilo proceden principalmente a través de dos rutas paralelas, como se muestra en la figura. 2.18. La primera consiste en una desulfuración directa (DDS) que conduce a la formación de difenilo, mientras que la segunda consiste en la hidrogenación (HYD) donde en el primer paso uno de los anillos de benceno del DBT produce tetrahidrodibenzotiofeno donde más adelante es desulfurado a ciclohexilbenceno. Ensayos han demostrado que la reacción de HDS de DBT sin sustituyentes progresa preferentemente a través de la extracción directa de azufre (DDS). Los sustituyentes alquilo afectan a la HDS de DBT de dos maneras: (i) reducen su capacidad de reacción de HDS y (ii) modifican la relación entre selectividad de las



dos rutas, fig. 2.18. La ruta HYD se convierte en dominante con la introducción de sustituyentes alquilo en las posiciones 4 y/o 6 del DBT. La saturación parcial cambia la configuración espacial de la molécula, haciendo al azufre, antes estéricamente impedido, más accesible para una eficaz adsorción en el sitio activo y la subsecuente reacción (Antony S., 2010:9).

La ruta DDS está muy inhibida, mientras que la ruta HYD apenas se ve afectada por la presencia de grupos alquilo del DBT en las posiciones 4 - y 6 -. Se ha sugerido que los grupos alquilo en el 4,6-DMDBT no juegan un papel importante en la reactividad de 4,6-DMDBT a lo largo de la vía HYD, y la diferencia en la reactividad entre DBT y 4,6-DMDBT se origina básicamente en el efecto selectivo de promoción en la vía DDS (Antony S., 2010:7).

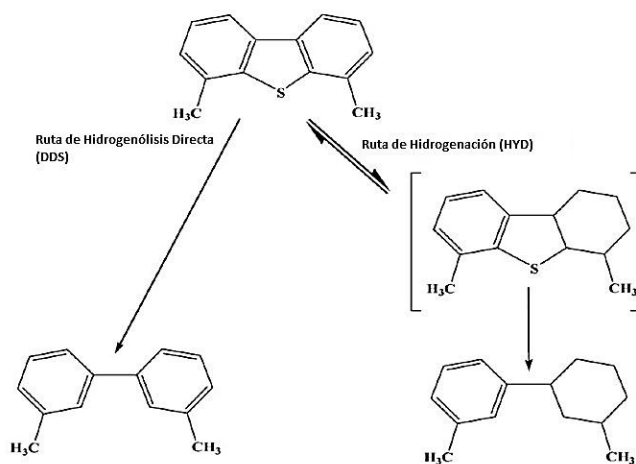


Figura 2.18 Mecanismos de reacción, DDS y HYD del 4,6-DMDBT (Antony S., 2010:7).

La isomerización del grupo alquilo presente en las posiciones 4 y 6 de las moléculas DBT a otras posiciones del átomo de azufre puede reducir el impedimento estérico y mejorar la reactividad de las especies refractarias de azufre a través de la ruta DDS, fig. 2.19. Se ha encontrado que catalizadores con función ácida (por ejemplo zeolita) promueven la HDS del 4,6-DMDBT, el cual es un compuesto estéricamente impedido, a través de la ruta de isomerización. Sin



embargo, es importante tener un cuidadoso equilibrio entre acidez y las funciones de hidrogenación / hidrogenólisis para obtener la conversión óptima de compuestos de azufre y la estabilidad del catalizador (Antony S., 2010:8).

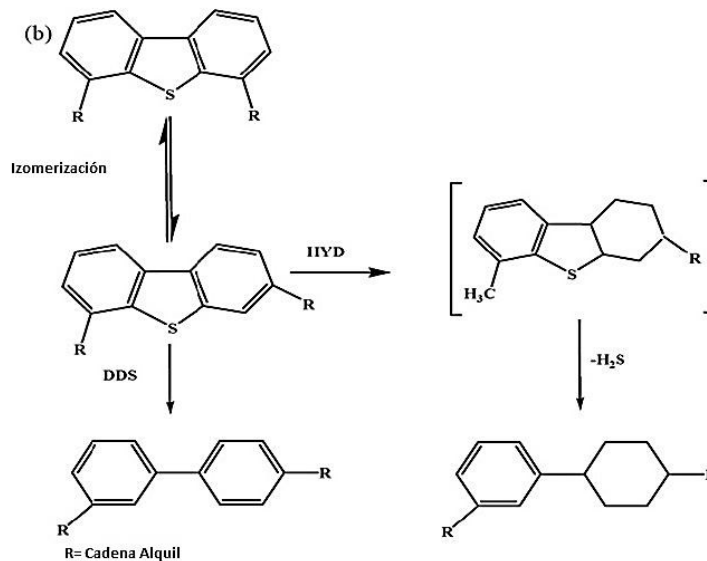


Figura 2.19 Isomerización del 4,6-DMDBT (Antony S., 2010:8).

2.2.4 Catalizadores para HDS

Los catalizadores juegan un papel importante en la purificación de varias corrientes del petróleo incluyendo las corrientes de diesel para hidrotratamiento, las cuales producen combustibles limpios (Antony S., 2010:17). Los materiales típicos en HDS consisten de Mo o W promovidos ya sea con Co o Ni y soportados en óxido de aluminio. Los componentes de azufre para ser tratados en la HDS profunda son los dibenzotiofenos con sustituyentes en las posiciones 4 y 6. Los catalizadores soportados en alúmina y promovidos con níquel son más atractivos que los promovidos con cobalto, ya que tienen una actividad de hidrogenación más alta. Dicha actividad decrece en el siguiente orden: NiW>NiMo>CoMo>CoW.



Más aún los catalizadores promovidos con Ni son baratos y resistentes (István T., 2003:671).

El contenido de cobalto (níquel) en el catalizador es de 1-5 wt% mientras que para molibdeno se encuentra entre el 8-15 wt%. Las condiciones de operación para reacciones industriales de HDS se encuentran entre un rango de 300°C a 450°C y de 10 atm a 250 atm de H₂. (István T., 2003:636).

Los sulfuros de Mo en alúmina muestran una actividad significativa en las reacciones de HDS atribuida a la presencia de capas de cristalitas de MoS₂. Se distinguen dos tipos de cristalitas, el tipo I y el tipo II. El tipo I tiene una estructura en monocapa altamente dispersa y no está completamente sulfurada, algunos enlaces Mo-O-Al están presentes así que la interacción con el soporte es relativamente fuerte. La segunda consiste de una menor dispersión, estructuras comprimidas y está completamente sulfurada. En la tipo II la interacción con el soporte es débil (István T., 2003:671).

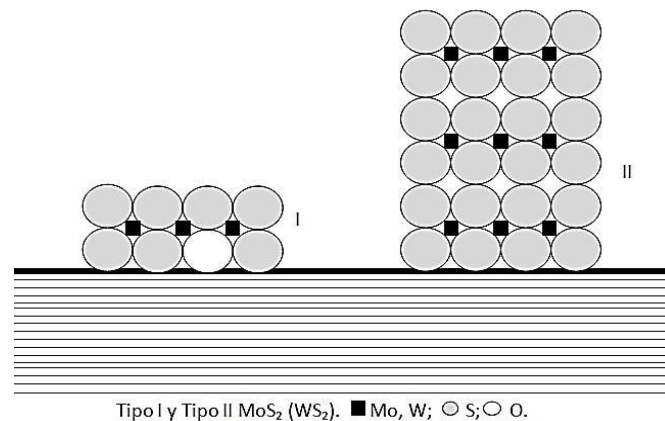


Figura 2.20 Tipo de interacción de los sulfuros con el soporte (I y II).

La actividad del MoS₂ en la reacción HDS se mejora de una manera significativa con la adición de Co o Ni. El modelo Co(Ni)MoS explica esto debido a una sinergia observada del Co(Ni) sobre el Mo atribuida a la presencia de una fase Co(Ni)MoS altamente activa. Técnicas de infrarrojo y espectroscopia muestran que dicha fase



consiste en dominios de MoS_2 con átomos de Co localizados en el borde de las estructuras de MoS_2 . Estos átomos de Co en el borde están localizados en el mismo plano que los átomos de Mo. Las estructuras de MoS_2 consisten de capas simples. Otras fases como $\text{Co}(\text{Ni})_9\text{S}_8$ y aluminato de níquel también están presentes, sin embargo la actividad del catalizador se atribuye a las estructuras $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}$ (István T., 2003:679).

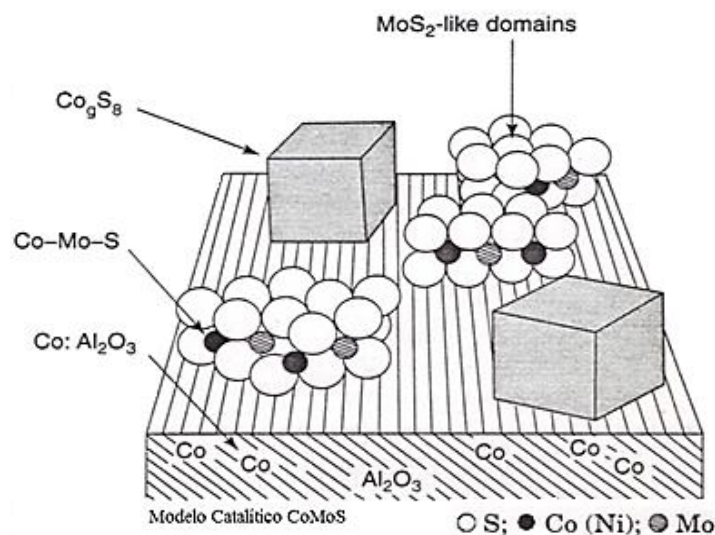


Figura 2.21 Modelo $\text{Co}(\text{Ni})\text{MoS}$ (István T., 2003:679).

Es ampliamente aceptado que las estructuras del tipo II son más activas que la tipo I para la HDS. Por lo tanto se han hecho grandes esfuerzos para incrementar la actividad en catalizadores de HDS CoMo y NiMo soportados en alúmina mediante la maximización de la concentración de sitios tipo II con una variedad de métodos. Esto incluye: (i) el uso de soportes modificados, (ii) el desarrollo de nuevos soportes, (iii) la mejora de técnicas de impregnación y preparación y (iv) el uso de algunos aditivos o modificadores en la formulación del catalizador (Antony S., 2010:19).

2.2.4.1 Soporte



De manera resumida se puede decir que en los catalizadores de hidrotratamiento los componentes activos (mezclas de fases activas de Mo con Co o Ni como el CoMoS o el NiMoS) son soportados en un sólido de alta área específica. Dicho material provee por lo general un área superficial alta que maximiza la dispersión de la fase activa. Los soportes también proveen resistencia mecánica al catalizador, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es el material más ampliamente usado como soporte en catalizadores de hidrotratamiento. Esto es porque combina la mayoría de características como: altamente estable, contiene sitios ácidos y básicos, tiene un área superficial razonablemente alta, puede obtenerse fácilmente en formas deseadas y es relativamente barata. (Antony S., 2010:19).

La diferencia en la actividad catalítica debido a los cambios en el soporte da como consecuencia una variación en la interacción metal-soporte, que es resultado pueden influenciar la dispersión y la morfología de los componentes activos. La formación de las fases activas y de su dispersión en la superficie del soporte está fuertemente influenciada por la interacción entre el soporte y los metales o sales de metales impregnados. La fuerte interacción del molibdeno depositado y de los iones de cobalto o níquel con el soporte retarda su reducibilidad y sulfurabilidad llevando a la formación de especies con una actividad baja. Estudios muestran que las fuertes interacciones entre el Mo y el soporte llevan a la formación de estructuras tipo I los cuales están parcialmente sulfuradas y tienen algunos remanentes de uniones M-O-Al. La interacción en el soporte también juega un papel en el grado de apilamiento de estructuras Co(Ni)-Mo-S la HRTEM provee información valiosa con respecto al grado de apilamiento. La interacción débil del soporte resulta en la formación de fases multi-apiladas del tipo II. Estudios recientes muestran que el grado de apilamiento puede ser controlado cuidadosamente si se manipula cuidadosamente las propiedades del soporte. (Anthony S., 2010: 19)



Hay un consenso general que las propiedades de adsorción y reactividad en la superficie de la alúmina están gobernadas por las especies hidroxilo por ejemplo OH. La espectroscopia vibracional en la región media de IR ha sido usada para identificar y evidenciar al menos cinco y hasta nueve vibraciones de estiramiento OH (Lambert J., 2000:6).

Se han hecho varios intentos para clasificar las bandas de estiramiento del OH de la γ -alúmina. Históricamente, el modelo que más ha influenciado se debe a Knözinger y Ratnasamy (1978, citado en Lambert J., 2000) el que posteriormente se conocería con el nombre de modelo K-R. Este o los modelos de Tsyganenko-Mardilvich o Busca-Lorenzelli, se basan en la suposición de estructuras en planos de espinelas arregladas en formas de rejillas y conformadas por enlaces saturados de grupos OH. Estos grupos OH se diferencian 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. La figura 2.22 muestra las configuraciones para los modelos K-R y T-M, junto con la correspondiente frecuencia asignada de estiramiento (ν_{OH}) de la Al_2O_3 . En ambos modelos la superficie de OH se distingue acorde a su número de coordinación de aluminio que es Al^{3+} . Por lo tanto se podría decir que el rango de visión del espectro (IR de OH's) se extiende hasta los primeros grupos hidroxilos (OH-Al) vecinos. A pesar de que los modelos K-R T-M se basan en las mismas suposiciones, proponen algo diferentes frecuencias de estiramiento.

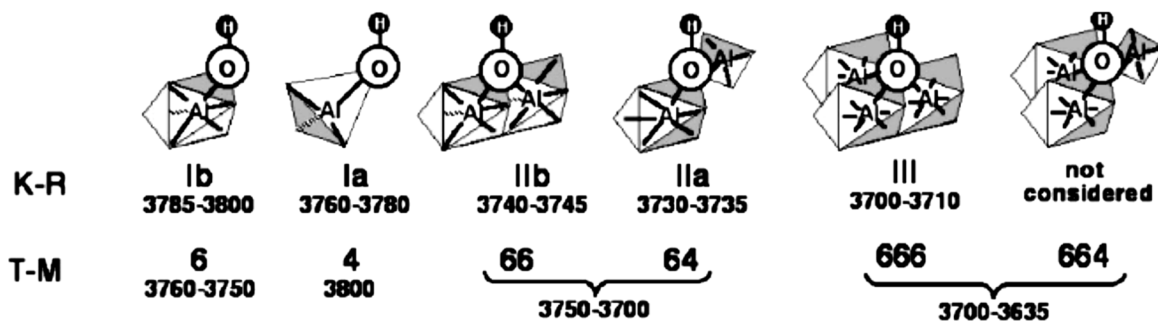


Figura 2.22 Modelos K-R y T-M, Frecuencias de Estiramiento (Lambert J., 2000:6).



2.2.4.2 Fósforo

El fósforo se clasifica como un promotor secundario en catalizadores (Co)NiMo/Al₂O₃ los cuales han sido usados ampliamente para producir combustibles limpios. La influencia del P en la actividad HDS ha sido ampliamente investigada. Generalmente se acepta que el P presenta efectos benéfico en la HDS pero el papel que juega en el mecanismo catalítico aún sigue en debate. Se identificó que el P es efectivo en el aumento de la actividad de los catalizadores en HDS y HDN debido a los cambios en la acidez por la modificación de la superficie del soporte, al reducir la interacción entre los metales activos y el soporte, optimizando así, la fase activa. La mejor relación para una buena dispersión de molibdeno y número de fases presentes en el catalizador incrementa con el aumento del contenido del P hasta P/MoO₃= 0.09; antes de que se genere un retroceso o pérdida de actividad. (Zhou T., 2010: 69).

2.2.4.2 Trietilenglicol

El Trietilenglicol es un líquido claro higroscópico, prácticamente inodoro e incoloro. Se utiliza en el secado de aire y gas natural, en la industria del papel, textil y de tintas, en sistemas de poliuretano, fibra poliéster, fluidos térmicos, hidráulicos y de frenos, desinfectantes, pesticidas, tintas de imprenta y tintes, recubrimientos y adhesivos, resina alquidial, entre otros. (PETROQUÍMICA IDESA, 2011).

Las propiedades físicas según el proveedor (ALDRICH-SIGMA) se muestran en la tabla 2.8. (Sigma-Aldrich, 2011).



Figura 2.23 Fórmula estructural del TEG (SIGMA-ALDRICH, 2011).



Tabla 2.8 Propiedades del trietilenglicol*

Sinónimo:	Triglicol
Número CAS:	112-27-6
Fórmula Linear:	HO(CH ₂ CH ₂ O) ₂ CH ₂ CH ₂ OH
Peso Molecular:	150.17 g/mol
Densidad de vapor	5.2 (vs aire)
Presión de vapor	<0.01 mmHg (20°C)
Pureza	99wt%
Temperatura de autoignición	699 F
Límite de explosividad	9.2
Punto de ebullición	125-127 C/0.1 mmHg
Punto de Fusión	-7 C
Densidad	1.124 g/mL at 20°C
Flash Point(F)	330.8 F
Flash Point(C)	166 C

**Tomado de (SIGMA-ALDRICH, 2011).*

La introducción de aditivos tipo glicol en catalizadores de hidrot ratamiento es un procedimiento eficiente para mejorar la actividad catalítica. Sin embargo, las controversiales explicaciones acerca de la actividad catalítica y los mecanismos siguen en debate. Esto se debe a los diferentes métodos de preparación, al paso de impregnación del aditivo o simplemente a los diferentes fenómenos que implica mejorar este tipo de catalizadores (Digne M. 2008:669).

Prins (2005) probó catalizadores CoMoP/ γ -Al₂O₃ en presencia de TEG, EG y TEGDE para la HDS de tiofeno. Los catalizadores que contenían EG y TG mostraron un incremento en la actividad del 70% comparado con el material sin aditivos. Además observaron un efecto sinérgico en la adición simultanea del glicol y el fósforo, el adicionarlos juntos promovió que la actividad de HDS fuera más alta. Se propuso que el compuesto orgánico interactúa con los sitios coordinativamente insaturados y con los grupos básicos OH de la superficie de la alúmina previniendo la descomposición de los complejos de cobalto presentes en la disolución de impregnación durante su incorporación en el soporte. Por lo que la cercana proximidad del cobalto y del níquel en los complejos depositados resulta



en el aumento del número de sitios CoMoS durante la sulfuración. (Prins R. *et al*, 2005:435)

En otro trabajo publicado por Costa V. (2008) se reporta que para la hidrogenación de tolueno fueron mejores las formulaciones CoMo/ γ -Al₂O₃ (con o sin P) con aditivo, cuando en la preparación del catalizador se omite el paso de calcinación.

Iwamoto (2005) determinó los efectos benéficos de la impregnación simultánea del PEG, Mo y Co en alúmina. Los materiales preparados tuvieron una mayor actividad (HDS de tiofeno, dibenzotiofeno y gasóleo) que los catalizadores sin agente orgánico. Se concluyó que la adición de PEG promueve mejor la dispersión de fases sulfuradas obstaculizando su sinterización. También se observó que las muestras calcinadas a 550°C no presentaron el efecto anterior debido a la descomposición del agente orgánico por combustión. (Iwamoto R., 2005:355).

Posteriormente en otro trabajo reportado por Escobar *et. al.* se evaluaron catalizadores NiMoP/Al₂O₃ con diferentes cargas de EG/Ni (1, 2.5 y 7) en la HDS de dibenzotiofeno y gasóleo. Encontrando que la cantidad de glicol adicionada en los catalizadores ejerce una determinada en las propiedades estructurales de los sulfuros. A mayor adición de EG se produce menor interacción entre las fases depositadas y el soporte. Además se observó una tendencia inversa entre dispersión y sulfuración de Ni y Mo es decir, mientras que la cantidad de Mo sulfurado decreció progresivamente al aumentar la concentración de EG en la solución de impregnación más sulfuro de níquel disperso se encontró en los materiales sintetizados a altas concentraciones de EG/Ni. También el promedio de las capas de MoS₂ decreció con una alta concentración de EG con respecto al catalizador sin aditivo. (Escobar *et al*, 2008:568).

En el trabajo realizado por Lurrabaquio U. (2010), se sintetizaron catalizadores NiMo/ γ -Al₂O₃ con la misma concentración que los sintetizados en este trabajo (12.35 % en peso como MoO₃, 4.35% en peso como NiO) y se varió el método de impregnación de TEG. Los aditivos preparados con TEG presentaron una mejora



catalítica en la HDS de 4,6-DMDBT con respecto a los catalizadores sin aditivo. El mejor método de preparación fue el preparado por coimpregnación mostrando una mejora en la conversión del 4,6-DMDBT del 15% y en la rapidez del 49%. La Tabla 2.9 muestra los resultados de: conversión, método de impregnación y constante de rapidez de los catalizadores evaluados a 320°C y 1200psi.

Tabla 2.9 Resultados de conversión y constante de rapidez en la HDS de 4,6-DMDBT *

Catalizador	X (%)	Método de Impregnación	k (h⁻¹)
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

**Tomado de la tesis de Laurrabaquio U., (2010).*

Los trabajos realizados del tema indican que es mejor si los glicoles son añadidos como componente en el catalizador que sin estos. Se ha demostrado que un aditivo de esta naturaleza actúa mejor cuando el catalizador sólo es secado que cuando es calcinado y presumiblemente el mejor método de preparación es cuando se co-impregna, aunque hasta el momento sólo se han probado dos métodos de impregnación.

Prins R. *et al* (2005) probó diferentes tipos de glicoles, el de mejor conversión con respecto a la concentración de molibdeno fue el catalizador NiMoPTEG soportado en alúmina. En otro trabajo publicado por Escobar *et al*, 2008 provee información sobre la cantidad de etilenglicol, pero no se especifica la mejor carga a la cual se obtuvo una mayor conversión.

A la par del estudio que se reporta en esta tesis, Laurrabaquio U. (2010) evaluó catalizadores NiMo(TEG)/ γ -Al₂O₃ en la HDS de 4,6-DMDBT donde se obtuvieron conversiones de hasta 80% a las 6 horas de reacción. En este estudio se varió el método de impregnación, sin establecer la carga adecuada de trietilenglicol y sin



evaluar un catalizador de referencia con fósforo (catalizador más activo en reacciones de HDS).

Debido a lo antes expuesto la investigación se enfoca en encontrar la carga óptima de trietilenglicol para catalizadores NiMoP/ γ -Al₂O₃. A partir de ello se estudia el método de impregnación sabiendo que los mejores resultados se obtendrán al prescindir de la etapa de calcinación del catalizador. Al encontrar el mejor método de preparación con el que se obtenga el catalizador más activo en la HDS de 4,6-DMDBT, éste se compara con un catalizador de referencia con el fin de corroborar los datos y contribuir con la secuencia de estudios de adición de compuestos orgánicos solubles en agua.



3. *DI SEÑO EXPERIMENTAL*



3. DISEÑO EXPERIMENTAL

3.1 Elección y preparación del soporte

Se trabajó con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial por sus propiedades texturales. En la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ el área externa es despreciable en relación al área interna de contacto.

El soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (*Alumina sphers, SASOL*) es molido y cribado, se usa el retenido en la criba con diámetro de partícula 250 μm (No. 60). En la fig. 3.1 se muestra el procedimiento.

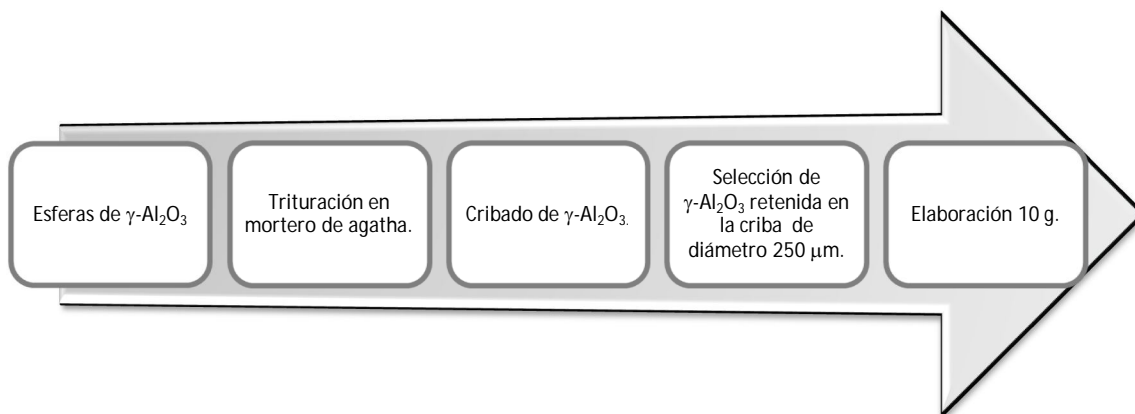


Figura 3.1 Preparación del Soporte

3.2 Determinación del Volumen de Impregnación (V_p)



Figura 3.2 Determinación del Volumen de Impregnación.



Se determinó el volumen de impregnación (V_p) con el cual estimó el volumen de disolución necesario para la impregnación incipiente como se muestra en la figura. 3.2.

3.3 Preparación de Catalizadores

La preparación de los catalizadores se realizó con disoluciones acuosas de los diferentes componentes del catalizador. Para impregnar molibdeno (Mo) se utilizó heptamolibdato de amonio tetrahidratado (sigma-aldrich, A. C. S. reagent), para el níquel (Ni) nitrato de níquel hexahidratado (sigma-aldrich). Para el fósforo (P), H_3PO_4 (analytical reagent 85%) y trietilenglicol –TEG- (sigma-aldrich, reagent plus 99%)

Se prepararon 9 catalizadores con las cargas especificadas en el anexo A. La variable que se cambió fue la carga de TEG desde 0.4 hasta 2.7 molTEG/ Σ mol(Ni,Mo,P).

La nomenclatura de los catalizadores preparados tiene letras mayúsculas que indican su composición Ni (níquel), Mo (molibdeno), P (fósforo), TEG (trietilenglicol). Tienen también entre paréntesis una cantidad que indica la concentración de TEG adicionada por ejemplo NiMoP (1.0). Por último se escriben entre componente y componente un signo de suma “+” el cual indica los pasos de impregnación por ejemplo MoP+Ni+TEG(1.0)/ γ - Al_2O_3 .

En los siguientes esquemas se exhibe el método de preparación dividido en tres grupos.

1. NiMoPTEG(1.0), NiMoP, NiMoPTEG(1.0)calc.
2. NiMoP+TEG(1.0), NiMoP+TEG(0.4), NiMoP+TEG(0.5), NiMoP+TEG(2.7).
3. MoP+Ni+TEG(1.0), Mo+Ni+P.



1) Co-impregnación Incipiente

Se pesó 2 g de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y se colocó en un crisol de porcelana.

Se mezcló en un matraz de 5 mL a T_{amb} 0.6214 g HMA, 0.09 mL de H_3PO_4 , 0.6312 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y según sea el caso la cantidad TEG requerido, después se llevó a aforo.

Se adicionó el Vp de la disolución en 2g de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Se dejó madurar 24 horas a T_{amb} en desecador.

Secado a 100°C por 20 horas.

Los catalizadores NiMoP y NiMoPTEG(1.0)calc. Se calcinaron a 500°C por 4 h en una mufla.

Figura 3.4 Método de Impregnación 2



2) Impregnación Sucesiva (2 pasos)

Se pesó 2 g de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y se colocó en un crisol de porcelana.

Se mezcló en un matraz de 5 mL a T_{amb} 0.6214 g HMA, 0.09 mL de H_3PO_4 , 0.6312 g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, después se llevó a aforo.

Se adicionó el Vp de la disolución en 2 g de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Se dejó madurar 24 horas a T_{amb} en desecador. Enseguida se secó a 100°C por 20 horas.

Se mezcló en un matraz aforado de 5mL la cantidad requerida de trietilenglicol.

Se adicionó el Vp de la disolución de TEG en el catalizador.

Se dejó madurar 24 horas a T_{amb} en desecador. Enseguida se secó a 100°C por 20 horas.

Figura 3.4 Método de Impregnación 2.



3) Impregnación Sucesiva (3 o más pasos)

Se pesó 2 g de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y se colocó en un crisol.

Se mezcló en un matraz de 5 mL a T_{amb} 0.6214 g HMA y se llevó a aforo.

Con el catalizador Ni+MoP+TEG(1.0) también se adicionó en este paso 0.09 mL de H_3PO_4 .

Se adicionó el Vp de la disolución en 2 g de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Se dejó madurar 24 h a T_{amb} en desecador. Enseguida se secó a 100°C por 20 horas.

Se mezcló en un matraz de 5 mL a T_{amb} 0.6312g de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y se llevó a aforo.

Se adicionó el Vp de la disolución en 2 g de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Se dejó madurar 24 h a T_{amb} en desecador. Enseguida se secó a 100°C por 20 h.

Se mezcló en un matraz aforado de 5 mL la cantidad requerida de trietilenglicol. Se adicionó el Vp de la disolución de TEG en 2 g de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Se dejó madurar 24 h a T_{amb} en desecador. Enseguida se secó a 100°C por 20 h.

Figura 3.5 Método de Impregnación 3.



3.4 Evaluación Catalítica. HDS de 4.6-DMDBT

Un catalizador de este tipo debe activarse antes de la reacción, este procedimiento se hizo con el objetivo de formar la especie activa que propicie la hidrodesulfuración, en el caso del molibdeno la especie que favorece la HDS es el MoS_2 promovido con níquel formando una fase mixta llamada NiMoS. La reacción de HDS se llevó a cabo a 320°C a una presión de 1200psi durante 6 horas utilizando 1000 ppm de S en decano como disolvente. Las muestras se tomaron cada media hora durante las primeras 3 horas y cada hora las 3 últimas. Las muestras se analizaron en un cromatógrafo de gases HP 6890, con detector de ionización de flama. A continuación se muestra el procedimiento simplificado.

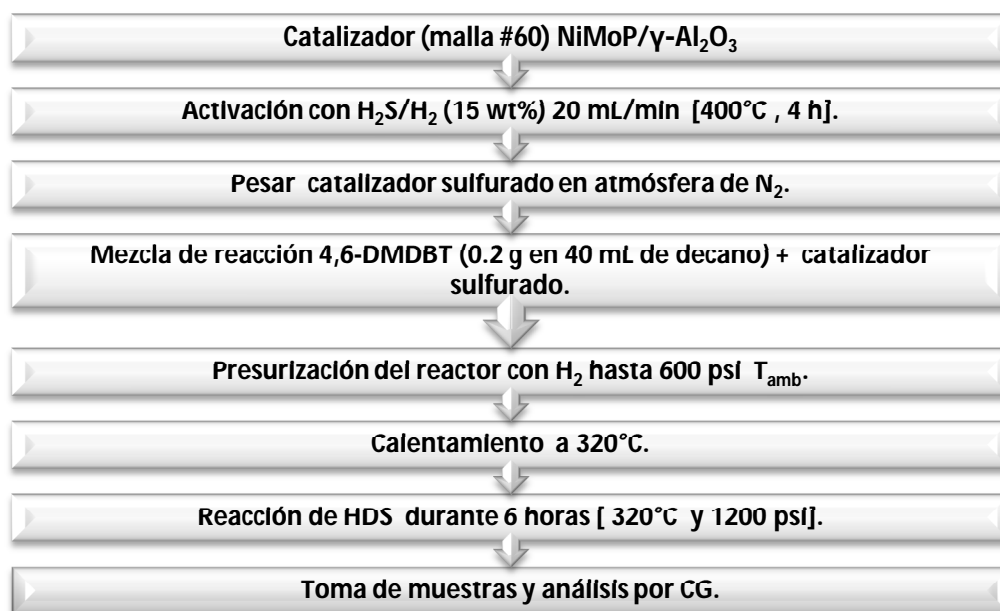


Figura 3.6 Procedimiento utilizado en la evaluación catalítica.

3.5 Caracterización de Soportes y Catalizadores

Una base firme de para respaldar los resultados obtenidos por la evaluación catalítica es a través de la caracterización de los catalizadores. Para ello se analizaron las propiedades texturales a través del método BET y también Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM).



3.5.1 Área superficial y Tamaño de Poro

La fisisorción de N_2 para medir el área específica de los catalizadores, el volumen de poro y diámetro de poro promedio se realizan en el equipo *Micrometrics Tristar Surface Area and Porosity Analyzer*. Se muestra el procedimiento para medir.

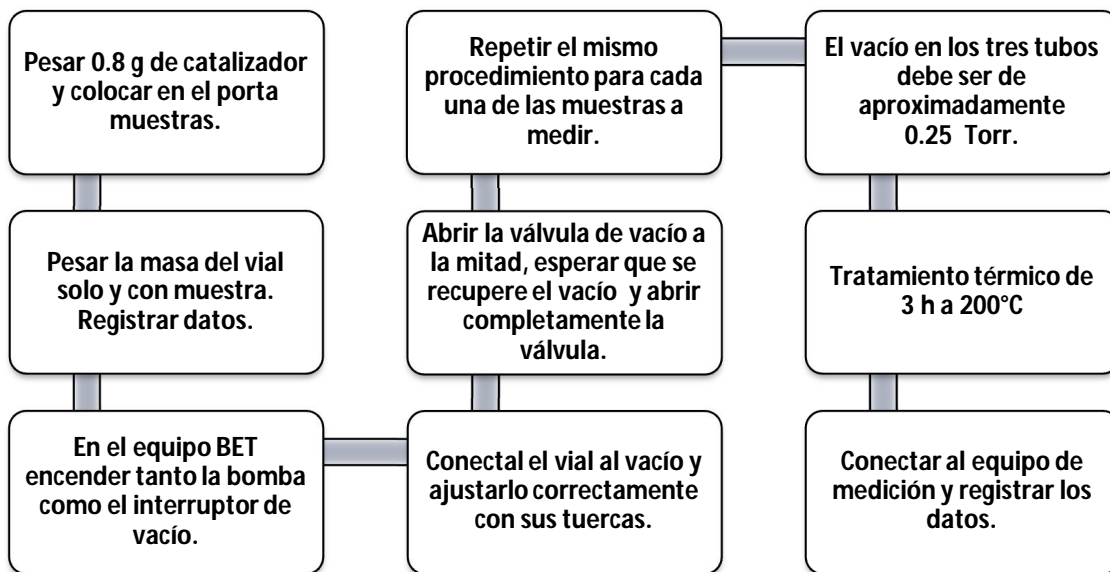


Figura 3.7.Método BET

3.5.1 Microscopía Electrónica de Transmisión

El análisis HRTEM se realizó en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI), con el equipo JEOL-JEM-2010 operado a 200 KeV con una resolución de 1.9 Å, los catalizadores que se requieren analizar primero se sulfuran para posteriormente analizarlos con el microscopio. La figura 3.8 muestra el procedimiento.

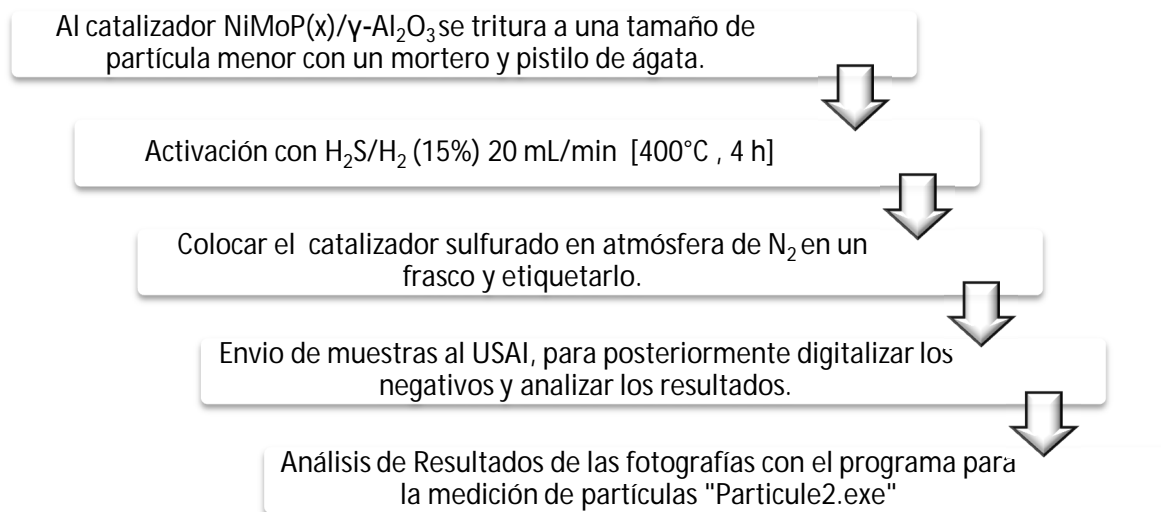
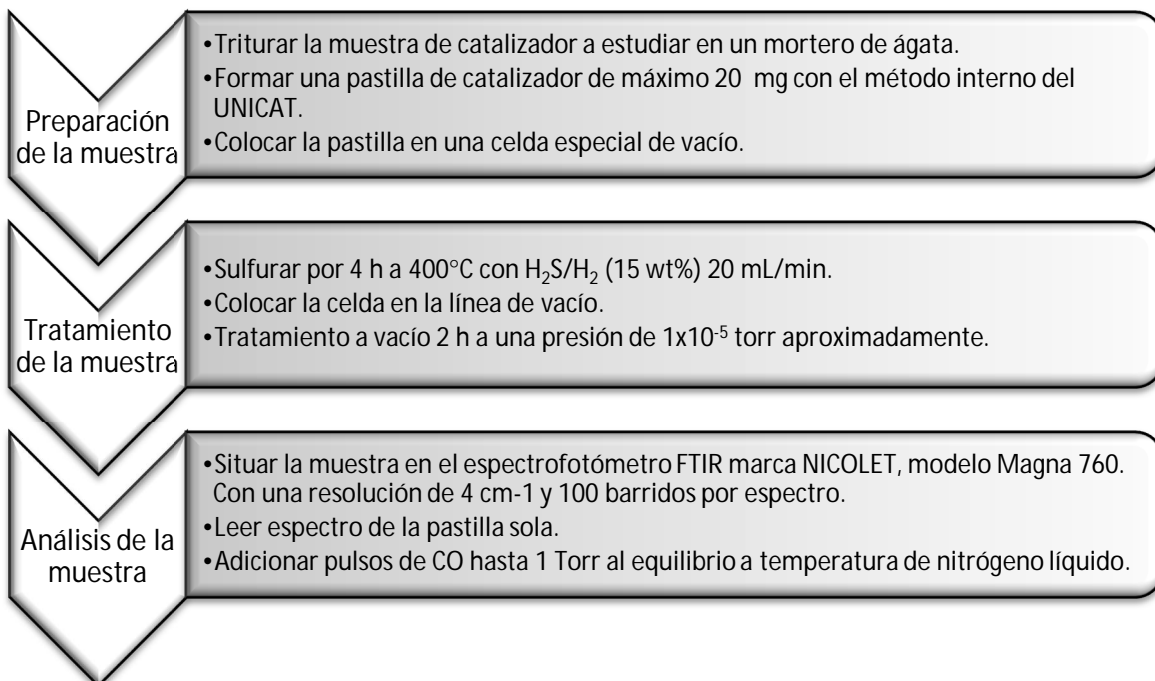


Figura 3. 8 Procedimiento de preparación en muestras para análisis HRTEM

3.5.3 Adsorción de CO

La figura 3.9 detalla el procedimiento de adsorción



Los datos obtenidos se procesan con el programa PeakFit™ Versión 4 y se presentan en el capítulo de resultados. Cabe destacar que aplicar esta técnica de caracterización a aquellos catalizadores que contienen trietilenglicol presentó



muchas dificultades como la elaboración de pastillas en catalizadores sin calcinar, además de que la adsorción de CO en la superficie no fue muy evidente en al menos 7 experimentos. La falla de los experimentos se atribuyó a que el trietilenglicol se descompone en la celda e impide la transmisión de luz IR o los compuestos orgánicos presentes después de sulfurar se adsorben primero en el catalizador antes de adsorber el CO. Por ello una recomendación esencial que no se presenta hasta el momento en ninguna referencia es: primero sulfurar el catalizador para perder cualquier compuesto orgánico, después hacer la pastilla con la muestra ya sulfurada, introducir a la celda y sulfurar de la manera usual el catalizador.



4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

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

4.1.1 Selección de la concentración de TEG

Los catalizadores se evaluaron en un reactor por lotes bajo las mismas condiciones establecidas en la sección 3.4 (Evaluación Catalítica).

La tabla 4.1 muestra los resultados en conversión de 4,6-DMDBT después de 3 horas de reacción y la constante cinética calculada según el Anexo B para los diferentes catalizadores preparados con concentraciones variables de TEG.

Tabla 4.1 Conversión de 4,6-DMDBT después de 3 h de reacción y constante de rapidez en $(L/h \cdot g_{cat})^{-1}$. T=320 °C, 1200 psi.

Catalizador NiMoP+TEG(X)	Conversión de 4,6-DMDBT	$k \times 10^2$ ($L/h \cdot g_{cat}$)
X=TEG(0.4)	0.39	4.65
X=TEG(0.5)	0.58	10.61
X=TEG(1.0)	0.69	11.58
X=TEG(1.3)	0.67	11.15
X=TEG(2.7)	0.61	9.08

Se observa que la conversión de 4,6-DMDBT se incrementa paralelamente con la concentración de trietilenglicol en los catalizadores NiMoP hasta alcanzar un máximo cuando ésta tiene un valor de 1.0 molTEG/molP+Ni+Mo. Por lo tanto la concentración de TEG que se utilizará para tratar de optimizar el método de preparación será la que presenta la mejor actividad catalítica (TEG [1.0]).



4.1.2 Selección del Método de Incorporación del Aditivo Orgánico

Con la carga de 1.0 molTEG/mol(Mo,Ni,P) se varió el método de preparación utilizando: coimpregnado, coimpregnado y calcinado, sucesivo en dos pasos, sucesivo en 3 pasos.

Los resultados de conversión de 4,6-DMDBT a 3 h de reacción y de la constante de rapidez se reportan en la tabla 4.2. Para poder decir sobre qué método de preparación es el más adecuado se debe tomar en cuenta los valores reportados de la constante de rapidez de reacción expresados en $L/h g_{cat}$.

Tabla 4.2 Conversión de 4,6-DMDBT después de 3 h de reacción y constante de rapidez en $(L/h * g_{cat})^{-1}$. T=320 °C, 1200 psi.

Catalizador	Conversión de 4,6-DMDBT	$k \times 10^2$ ($L/h * g_{cat}$)
MoP+Ni+TEG(1.0)	0.79	7.06
NiMoPTEG(1.0)	0.90	16.98
NiMoPTEG(1.0)calc	0.75	9.63
NiMoP+TEG(1.0)	0.69	11.58

En la tabla 4.2 es evidente que la variación del método de preparación tiene un efecto significativo tanto en la conversión del 4,6-DMDBT y en la constante cinética. Esta mejora corresponde a 2.4 veces más activo el catalizador coimpregnado NiMoPTEG(1.0) con respecto al preparado mediante impregnación sucesiva MoP+Ni+TEG(1.0).

El mejor método de preparación es cuando se adicionan de manera conjunta todos los componentes del catalizador, como lo estudió Laurrabaquio U., (2010) y Prins R et al. (2005).

El hecho de que se encuentren juntos en la disolución de impregnación todos los elementos a ser depositados promueve posiblemente la formación de mayor cantidad de fases activas NiMoS en el momento de la sulfuración. Comparando el catalizador NiMoP+TEG(1.0), donde también se encuentran juntos Ni y el Mo, con



NiMoPTEG(1.0) se presenta una mejoría en la constante de actividad de un 47%. Y aunque en ambas muestras el Ni y el Mo se adicionan juntos el TEG juega un papel importante en el aumento de la actividad catalítica. Se observa que tiene un efecto igual al de un agente quelante, pues mientras éste se adiciona junto con los otros precursores promueve una mayor conversión y una mayor rapidez, mientras que si es adicionado en un paso posterior la actividad disminuye.

La adición en tres etapas de impregnación disminuye en un 58% la constante de rapidez con respecto al valor obtenido para el catalizador más activo. Lo que indica que entre más etapas de impregnación se tengan, menor es la actividad catalítica en catalizadores NiMoPTEG(X)/ γ -Al₂O₃. Esto posiblemente se debe a que durante la secuencia de impregnación no se cuenta con el tiempo suficiente para que interactúe el agente orgánico con los elementos depositados en el soporte, ya que éste se adiciona hasta el final de la preparación ó existe una pérdida de promotor de níquel en la red del soporte.

Se puede decir que la mejor actividad para la HDS del 4,6-DBDBT tiene el siguiente orden: NiMoPTEG(1.0) > NiMoP+TEG(1.0) > MoP+Ni+TEG(1.0).

El paso de calcinación en un catalizador coimpregnado no es recomendable pues disminuye en un 44% su constante de actividad. Esto se puede explicar porque en este paso se destruye el trietilenglicol resultando un catalizador sin el efecto benéfico del agente orgánico.

Se puede decir entonces que el trietilenglicol juega un papel importante en la sulfuración del catalizador, pues al intervenir en esta etapa promueve una mayor conversión de 4,6-DMDBT con mayor rapidez.

Una vez establecida la concentración de trietilenglicol y el método de preparación adecuados se comparará este catalizador con uno de referencia sin trietilenglicol. Para tal efecto se sintetizó el catalizador NiMoP/ γ -Al₂O₃ utilizando las mismas concentraciones que los catalizadores antes sintetizados pero sin agregar TEG.



4.1.3 Comparación con Catalizador de Referencia

El catalizador de referencia se sintetizó con una carga del 11.65% en peso como MoO_3 , 3.64% en peso como NiO y 2.07% de P_2O_5 , se secó y se calcinó. Los resultados de conversión y constante cinética se muestran en la tabla 4.3.

Tabla 4.3 Conversión de 4,6-DMDBT después de 3 h de reacción y constante de rapidez en h^{-1} , $T=320\text{ }^\circ\text{C}$, 1200 psi.

Catalizador	Conversión de 4,6-DMDBT	$k \times 10^2$ (L/h*gcat)
NiMoPTEG(1.0)	0.90	16.98
NiMoP	0.84	12.93
NiMoTEG(1.0)*	0.70	8.4
NiMo*	0.50	4.8

* Lurrabaquio U., 2010

Con base en la comparación de k , se puede decir que incorporar aditivo orgánico a catalizadores NiMoP mejora en un 12% la actividad catalítica, y a las 3 horas de reacción promueve una mayor conversión. Para el caso de catalizadores NiMo el efecto es más notorio, pues la constante de rapidez de reacción aumenta en un 75%.

En la tabla 4.3 se observa que el usar catalizadores con fósforo resulta en una mejor actividad catalítica que cuando solamente se incorpora el aditivo orgánico.

Cuando se sulfuran catalizadores NiMoPTEG se produce una mayor pérdida de peso en la cantidad de catalizador fresco durante la sulfuración que cuando no contienen glicol. Por ello la comparación entre el catalizador de referencia (NiMoP) y al que se le adicionó TEG (NiMoPTEG) se hace con los datos de rapidez (fig. 4.2), pues éstos incluyen los gramos de catalizador.

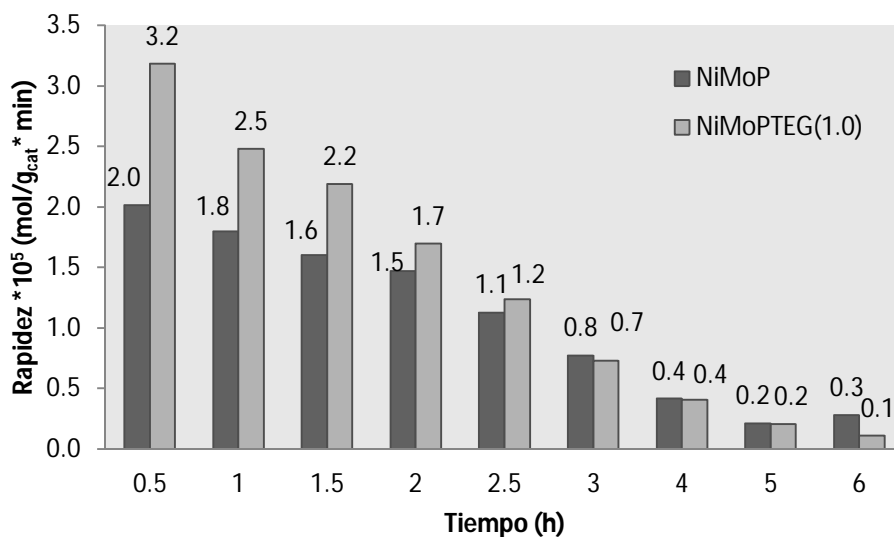


Figura 4.2 Comparación entre la rapidez de reacción del catalizador de referencia contra el adicionado con TEG.

Es apreciable, sobre todo al inicio de la reacción ($t=1.5$ h), que al adicionar trietilenglicol se favorece la rapidez de desaparición del 4,6-DMDBT y aunque a tiempos mayores se igualan las condiciones, a 6 horas de reacción se obtiene una mayor conversión con el catalizador NiMoPTEG.

Por lo tanto de los resultados obtenidos anteriormente se puede concluir que para lograr una mayor actividad catalítica en HDS de 4,6-DMDBT se requiere que se incorporen tanto fósforo como trietilenglicol durante la preparación del catalizador.

4.1.3 Selectividad de HDS

Para establecer el esquema de reacción y la ruta preferente que siguen los catalizadores evaluados a continuación se presenta un análisis de los productos de reacción. Los resultados de cromatografía se muestran en el anexo B y el cálculo de la selectividad y rendimiento de reacción se reportan en el anexo C.

Los compuestos encontrados en el análisis cromatográfico provienen de las rutas de hidrogenación (HYD) y desulfuración directa (DDS). La tabla 4.4 muestra la constante cinética para cada ruta y la selectividad hacia la ruta de hidrogenación.



Tabla 4.4 Constante cinética (k , $L/h \cdot g_{cat}$) de las rutas DDS-HYD y selectividad a $X=0.4$, 4,6-DMDBT.

Catalizador	$k_{HYD} \times 10^2$ ($L/h \cdot g_{cat}$)	$k_{DDS} \times 10^2$ ($L/h \cdot g_{cat}$)	$S_{HYD/DDS}$
NiMoP+TEG(0.4)	3.68	0.97	3.81
NiMoP+TEG(0.5)	9.23	1.37	6.73
NiMoP+TEG(1.0)	10.36	1.22	8.52
NiMoP+TEG(1.3)	9.59	1.56	6.16
NiMoP+TEG(2.7)	7.66	1.43	5.37
NiMoPTEG(1.0)	14.95	2.03	7.36

La constante de rapidez es una variable muy útil pues nos da la relación entre la rapidez a la que se efectúa una reacción y su conversión. Por ello es importante el análisis de las constantes de las rutas de hidrogenación y desulfuración directa.

El valor de la selectividad representa dos términos lo que se forma con respecto a la ruta de hidrogenación y lo que se forma con respecto a la ruta de desulfuración directa.

Los resultados indican que conforme se aumenta la concentración de trietilenglicol en el catalizador, la selectividad hacia la ruta de hidrogenación aumenta hasta obtener un máximo en NiMoP+TEG(1.0). Sin embargo, se observa que la contribución a esta ruta (HYD) es menor cuando se tiene una concentración de TEG de 0.5 a 1.0 lo que indica que el aumento en la relación HYD/DDS tiene una importante contribución de productos provenientes de la ruta de DDS la que como puede verse en la tabla 4.4 prácticamente es constante a partir de TEG(0.5).

La tendencia coincide con los datos de conversión y constante cinética, obteniendo que, con respecto al uso de trietilenglicol, con una concentración de TEG (1.0) se obtendrá un mejor comportamiento

La figura 4.2 muestra la distribución de productos del catalizador más activo contra la conversión de 4,6-DMDBT. Los esquemas de rendimiento de todos los catalizadores se presentan en el anexo C.



Los intermediarios HHDMDBT y THDMDBT a lo largo de la reacción se encuentran en una cantidad muy baja a comparación de los productos de hidrogenación principales (3,3'-MCHT y 3,3-DMDCH), los cuales representan un 80% de la producción total de los compuestos expuestos en la figura 4.2. Todos los catalizadores tienen preferencia por la ruta HYD, sin embargo aquellos que presentan una mayor conversión de 4,6-DMDBT tiene un valor de selectividad más alto al variar la cantidad de aditivo orgánico.

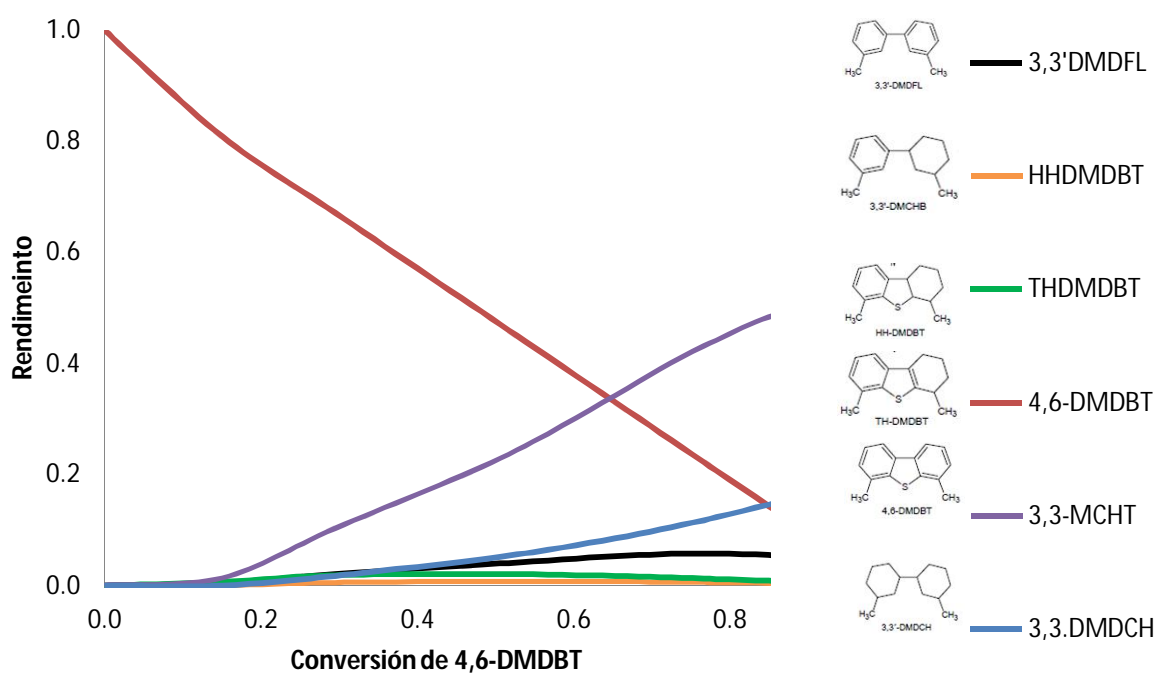


Figura 4.2 Distribución de productos del catalizador NiMoPTEG(1.0)

Más allá del mejor papel catalítico desempeñado, es importante notar que si se promueve la ruta de hidrogenación a través de la mejora en catalizadores, se promoverá entonces una mejor conversión de 4,6-dimetildibenzotiofeno.

En la figura 4.3 se tiene el esquema general de las rutas que preferentemente se tuvieron durante la HDS del 4,6-dimetildibenzotiofeno con los catalizadores sintetizados.

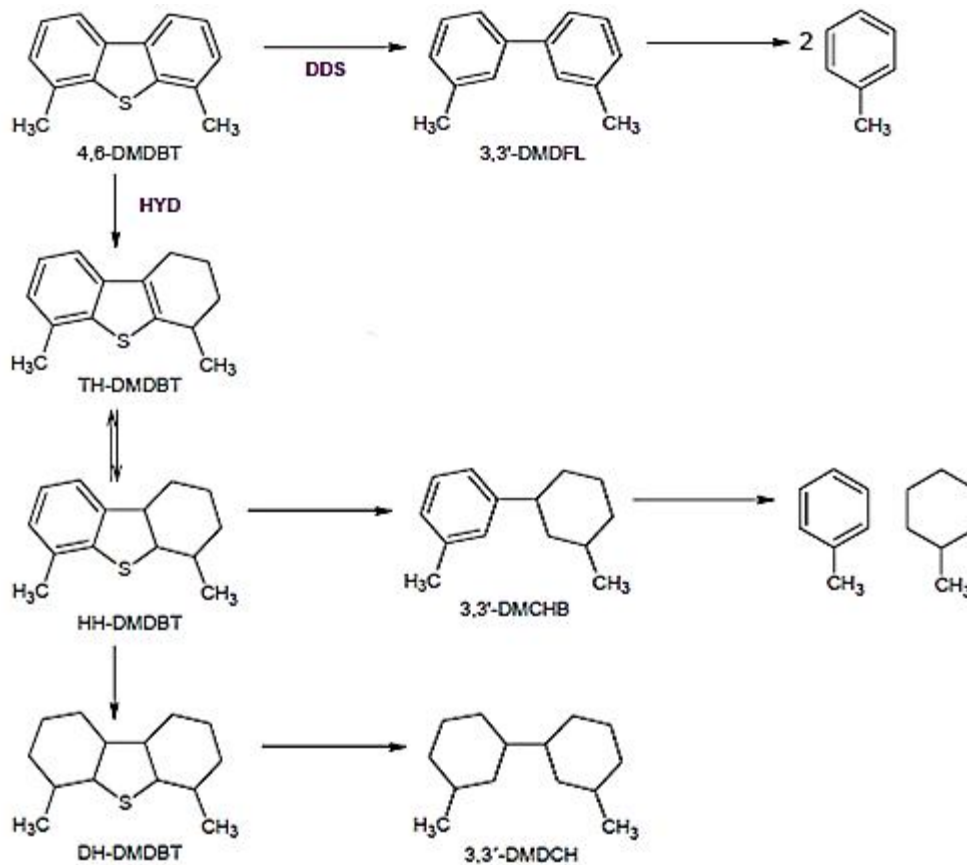


Figura 4.3 Rutas HYD-DDS de los catalizadores sintetizados.

Las afirmaciones contenidas en el texto hasta el momento requieren de una explicación más profunda, por lo anterior se han seleccionado 3 métodos de caracterización cuyos resultados se muestran a continuación.

4.2 Caracterización

4.2.1 Área superficial y Tamaño de Poro

Los resultados de la fisisorción de N_2 se reportan en la tabla 4.7.



Tabla 4.5 Resultados del Equipo BET, Comparación por concentración.

Concentración			
Catalizador	Área BET (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Tamaño de poro (Å)
γ -Al ₂ O ₃	210	0.75	83
NiMoP+TEG(0.4)	173	0.48	74
NiMoP+TEG(0.5)	85	0.28	68
NiMoP+TEG(1.0)	115	0.43	61
NiMoP+TEG(1.3)	105	0.32	62
NiMoP+TEG(2.7)	86	0.38	88

La disminución del área superficial en catalizadores NiMoP+TEG con respecto al área superficial del soporte es de un 22% a un 147%. Los valores del área superficial disminuyen con respecto a la cantidad de TEG adicionado, excepto para NiMoP+TEG(0.5). Las variaciones en los valores de volumen y tamaño de poro promedio con respecto a la alúmina son de un 56%-168% y de un 12%-36% respectivamente con excepción del que contiene 2.7 de TEG, pues el promedio de tamaño de poro aumenta en un 6%, lo cual no es un aumento grande con respecto a los anteriores. En la figura 4.4 se reporta la distribución de tamaño de poro.

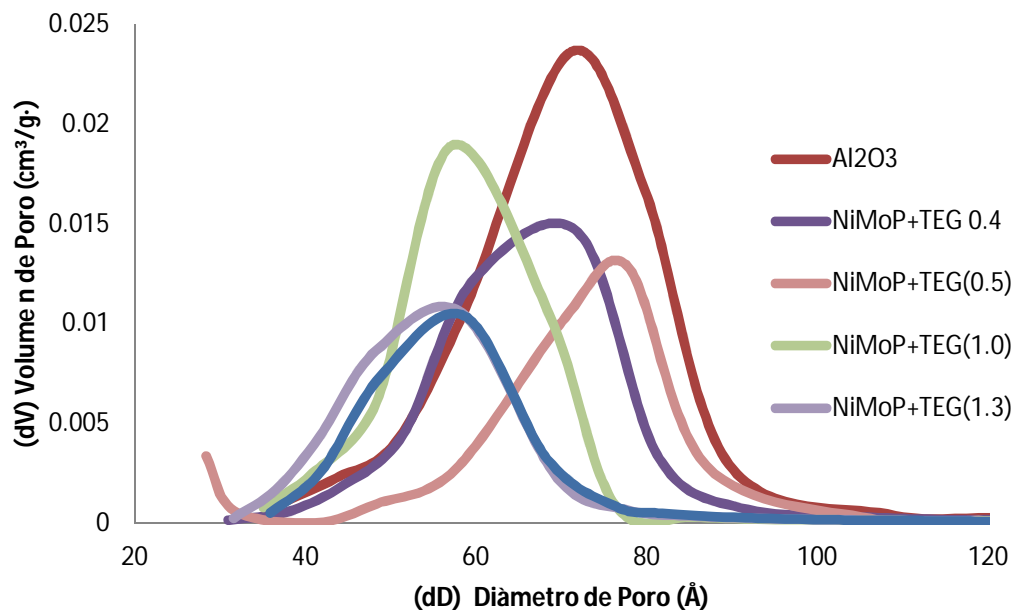


Fig. 4.4 Distribución de tamaño de poro (Desorción)



En la figura anterior se observa que la distribución de tamaño corresponde a la zona de mesoporos y existe una disminución en el máximo de diámetro de poro con respecto a la alúmina para todos los casos, excepto nuevamente para el catalizador NiMoP+TEG(0.5). Este comportamiento indica que al hacer la impregnación de los elementos se obtiene una distribución uniforme de los mismos ya que hay un decremento en el diámetro de poro con el aumento de la concentración de TEG. Para el caso del catalizador NiMoP+TEG(0.5), donde se obtuvo un aumento en el máximo del diámetro de poro, se puede concluir que durante la etapa de impregnación se taparon los poros de diámetro más pequeño aquellos correspondientes principalmente a la zona de 40-60 Å.

La figura 4.5 muestra la curva de histéresis de algunos catalizadores con concentración variable de TEG. Todos los catalizadores presentaron esta forma, la cual es atribuida a una histéresis tipo IV, característica de sistemas mesoporosos.

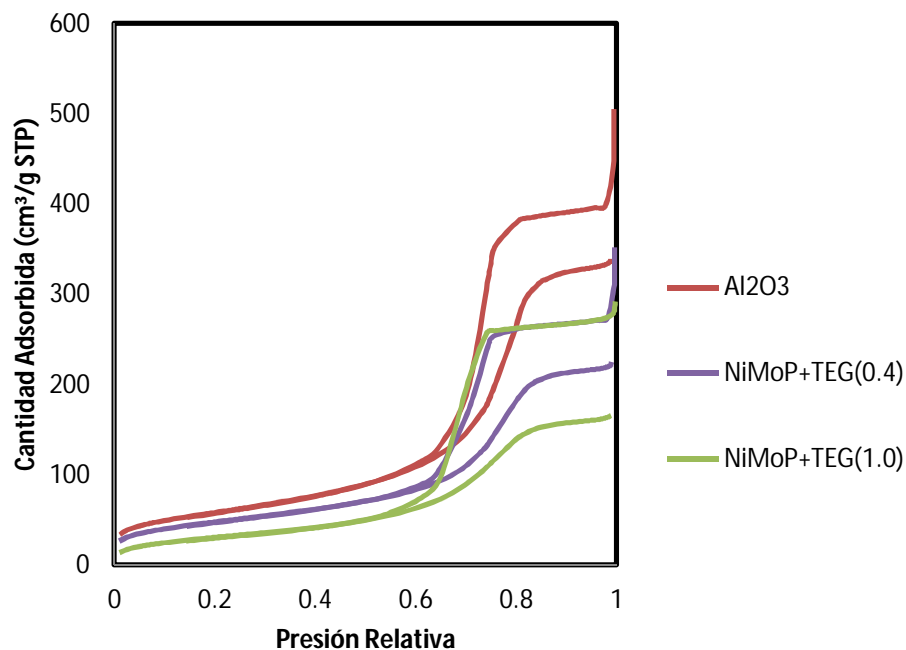


Figura 4.5 Curvas de histéresis, Isotermas de Adsorción-Desorción.

Los datos de área, volumen y tamaño de poro promedio se dan en la tabla siguiente:



Tabla 4.8 Resultados del equipo BET, Comparación por método de impregnación.

Método			
Catalizador	Área BET (cm ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Tamaño de Poro (Å)
γ -Al ₂ O ₃	210	0.75	83
NiMoPTEG(1.0)calc	169	0.57	74
NiMoPTEG(1.0)	169	0.51	79
Ni+MoP+TEG(1.0)	124	0.45	61
NiMoP+TEG(1.0)	115	0.43	60

En este caso también existe una disminución del área entre un 24%-82% con respecto al área del soporte. La menor disminución de área está dada para los catalizadores coimpregnados calcinado y sin calcinar. De estos resultados se puede concluir que la secuencia de pasos utilizada para depositar los diversos elementos (Ni, Mo y P) influye de manera importante en la dispersión de los mismos.

El método de coimpregnación resulta benéfico ya que no hay una disminución considerable en el área específica indicando de manera indirecta que en este caso se tiene una buena dispersión de las fases soportadas.

La figura 4.6 muestra la distribución y volumen de poros. Al adicionar trietilenglicol y omitiendo el paso de calcinación la distribución de tamaño de poro se recorre hacia la izquierda indicando un mayor recubrimiento en poros mayores a 58Å. Cuando se calcina el catalizador coimpregnado, prácticamente se obtiene la misma distribución porosa que en el soporte de alúmina.

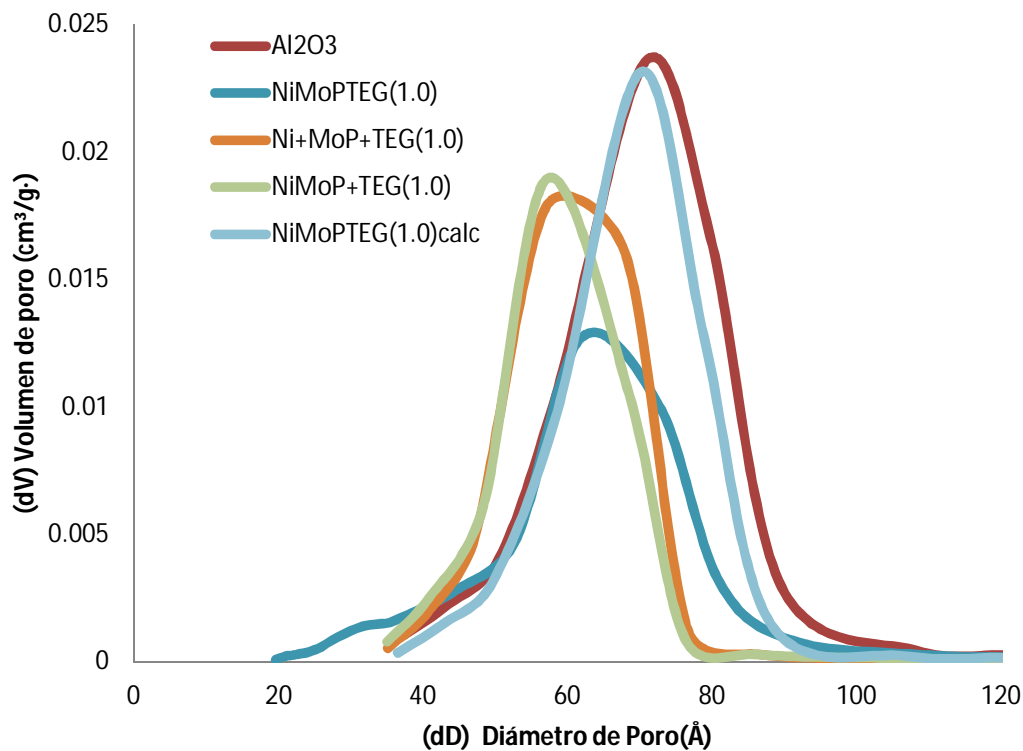


Figura 4.6 Distribución de volumen-tamaño de poro (Desorción)

La diferencia de tamaño de poro entre el catalizador más activo NiMoPTEG(1.0) y su homólogo calcinado es muy evidente. En coimpregnación se puede observar que el volumen de poro disminuye y que poros de diámetro mayor a 80 Å son ocupados, posiblemente por el aditivo. Esto permite decir que existe una evidente interacción entre el soporte y el trietilenglicol, además del beneficio que dicho compuesto orgánico se encuentre con todos los componentes al momento de la impregnación.

4.2.2 Microscopía Electrónica

Se presentan primero algunas micrografías obtenidas por el estudio HRTEM y después se muestran los datos estadísticos obtenidos a partir del programa Particule2, el cual permite hacer una medición del tamaño de partícula.

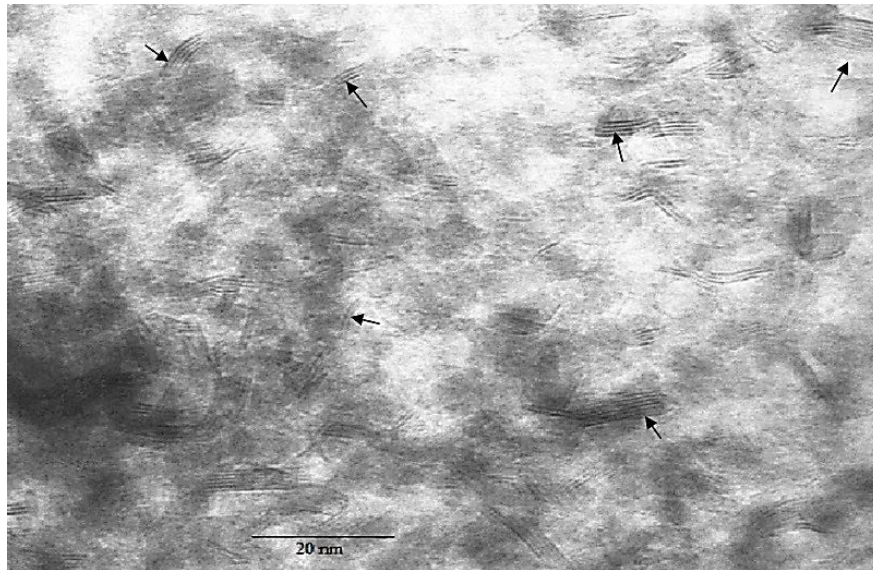


Figura 4.7. Micrografía de NiMoP+TEG(1.3) sulfurado. Las flechas señalan los cristalitas de MoS₂.

El catalizador NiMoP+TEG(1.3) presenta cristalitas alargados con respecto a los observados en las figuras 4.8 y 4.9, asimismo el apilamiento en multicapas es notorio en la figura 4.7. Para comparar el efecto de la carga se analiza esta micrografía y aquella obtenida del catalizador NiMoP+TEG(1.0). En la figura 4.8 la dispersión de cristalitas de MoS₂ es mayor que en la fig. 4.7, además de presentar menor apilamiento.

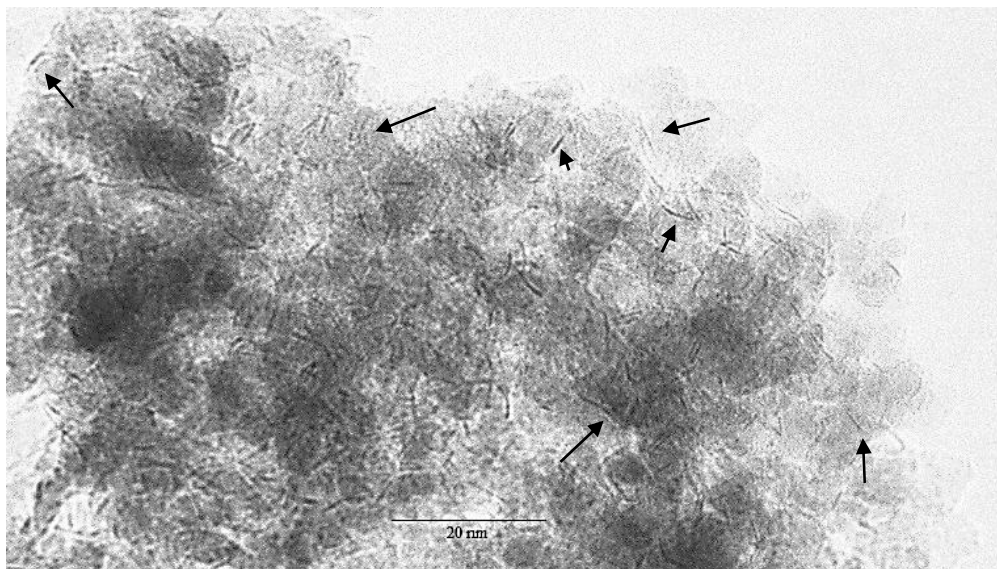


Figura 4.8 NiMoP+TEG(1.0)

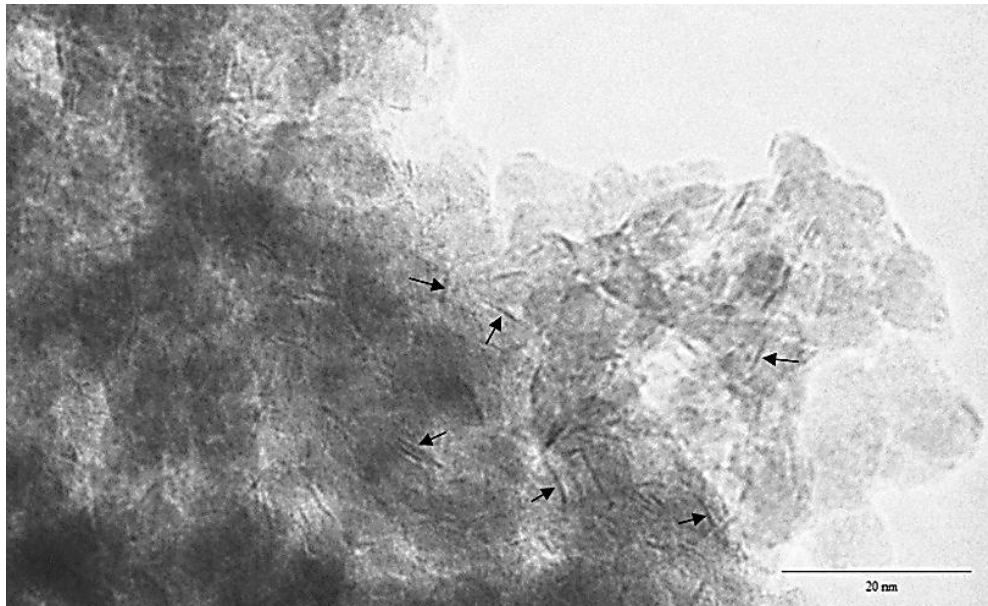


Figura 4.9 NiMoPTEG(1.0)

Para comparar el efecto del método de impregnación se estudió también por microscopía el catalizador coimpregnado con carga de TEG(1.0). En la figura 4.9 se observa que existe una dispersión similar a la del catalizador NiMoP+TEG(1.0) pero a diferencia de la figura 4.8, en esta micrografía se observan con mayor frecuencia cristalitas con apilamiento de 2 capas.

En la tabla 4.8 se reportan los valores promedio de la longitud de cristalitas MoS_2 identificados por HRTEM, cuyas características se especifican en el capítulo 3. La figura 4.10 se reporta el %Frecuencia con respecto a la longitud en todo el estudio estadístico.

Tabla 4.8 Longitud Promedio de Cristalitas MoS_2

Longitud cristales (Å)			
Método		Concentración	
NiMoPTEG(1.0)	39.7	NiMoP+TEG(1.0)	34.8
NiMoP+TEG(1.0)	34.8	NiMoP+TEG(1.3)	58.5

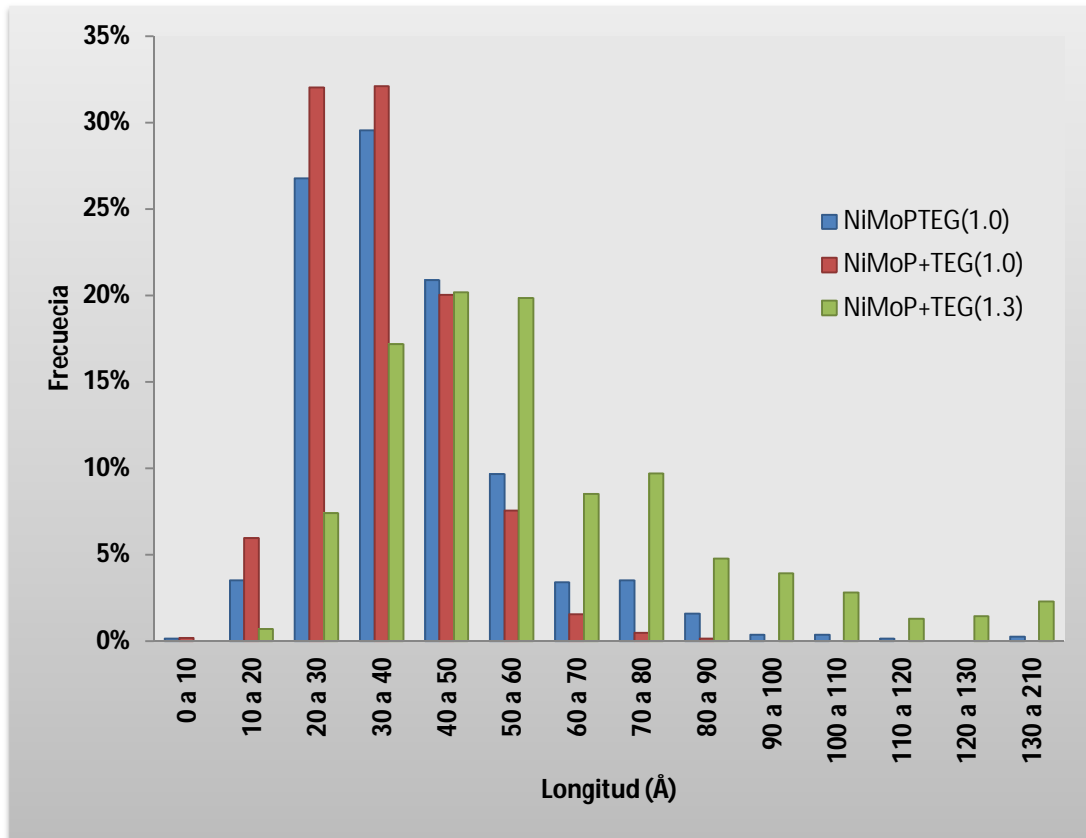


Figura 4.10 Longitud de cristalitos MoS₂

El promedio de longitud de cristalitos con la misma concentración de trietilenglicol es muy similar, aunque en la figura 4.10 se puede observar que el método donde se obtiene menor longitud de cristalitos es de impregnación sucesiva. La diferencia obtenida en la longitud de los cristalitos de MoS₂ al impregnar sucesivamente (NiMoP+TEG) o coimpregnar (NiMoPTEG), es del 14%.

El incremento de TEG en el catalizador, induce un crecimiento en la longitud de cristalitos MoS₂, indicando que la concentración de aditivo orgánico afecta la dispersión de la fase sulfurada.

El apilamiento de los tres catalizadores bajo estudio se reporta en la tabla 4.8 y figura 4.11.



Tabla 4.8 Comparación de número de capas promedio por método y concentración de TEG

#Capas Promedio			
Método		Concentración	
NiMoPTEG(1.0)	1.5	NiMoP+TEG(1.3)	3.0
NiMoP+TEG(1.0)	1.6	NiMoP+TEG(1.0)	1.6

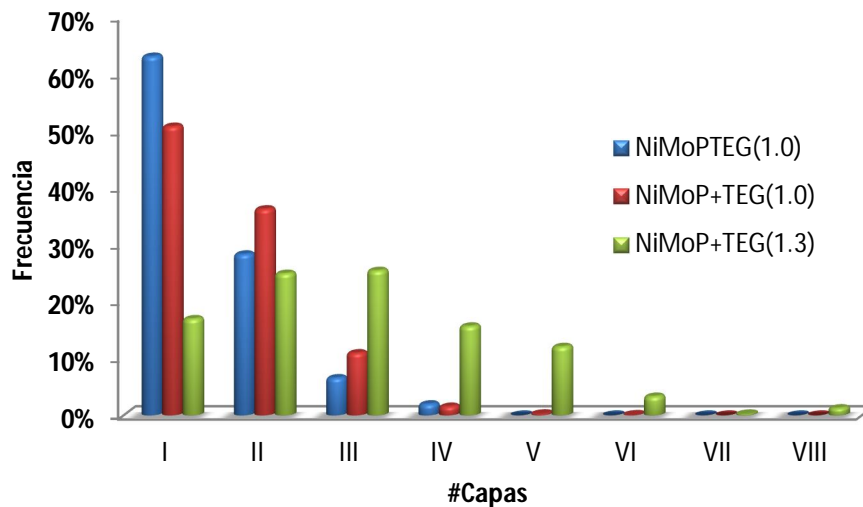


Figura 4.11 %Frecuencia en el número de capas de cristalitas de MoS₂.

Al variar el método de preparación, el apilamiento de los cristalitas de MoS₂ sólo se ve afectado en un 7%. Sin embargo al variar la concentración de TEG en el catalizador, el apilamiento crece en un 88%. Una vez más esto nos permite decir que la variación en la concentración de trietilenglicol es un factor importante a considerar y que modifica la longitud y apilamiento de la fase sulfurada en el catalizador.

La ruta de preferencia en el catalizador NiMoPTEG(1.0) es la hidrogenación, y se espera que la mayoría de cristales sean del tipo II. Sin embargo y con ayuda del estudio HRTEM se reporta un %apilamiento preferente en una capa evidenciando que el TEG desempeña un papel importante en durante la etapa de sulfuración posiblemente al permitir que los cristalitas de MoS₂ de una capa no tengan una



interacción fuerte con el soporte, lográndose sulfurar completamente y por lo tanto se tenga una mayor conversión de 4,-6DMDBT.

Para poder obtener información sobre la dispersión de las fases sulfuradas, especialmente aquellas responsables de la hidrosulfuración del 4,6-DMDBT como son NiMoS y MoS₂ se realizó el estudio de adsorción de CO analizado por espectroscopia de infrarrojo.

4.2.3 Adsorción de CO

A continuación se presenta la caracterización por esta técnica de tres muestras:

- a) NiMoPTEG(1.0)
- b) NiMoP+TEG(1.3) y
- c) NiMoPTEG(1.0)calc.

Para ejemplificar el análisis de resultados por adsorción de CO de las tres muestras primero se presenta en la figura 4.12 un espectro tomado al primer pulso (0.02 Torr), tercer pulso (0.08 Torr), quinto pulso (0.3 Torr), séptimo pulso (0.75 Torr) y décimo pulso (1 Torr al equilibrio), monitoreado por FT-IR en la muestra NiMoP+TEG(1.3) sulfurada. Los gráficos de CO adsorbido con todas las dosis se detallan en el anexo D.

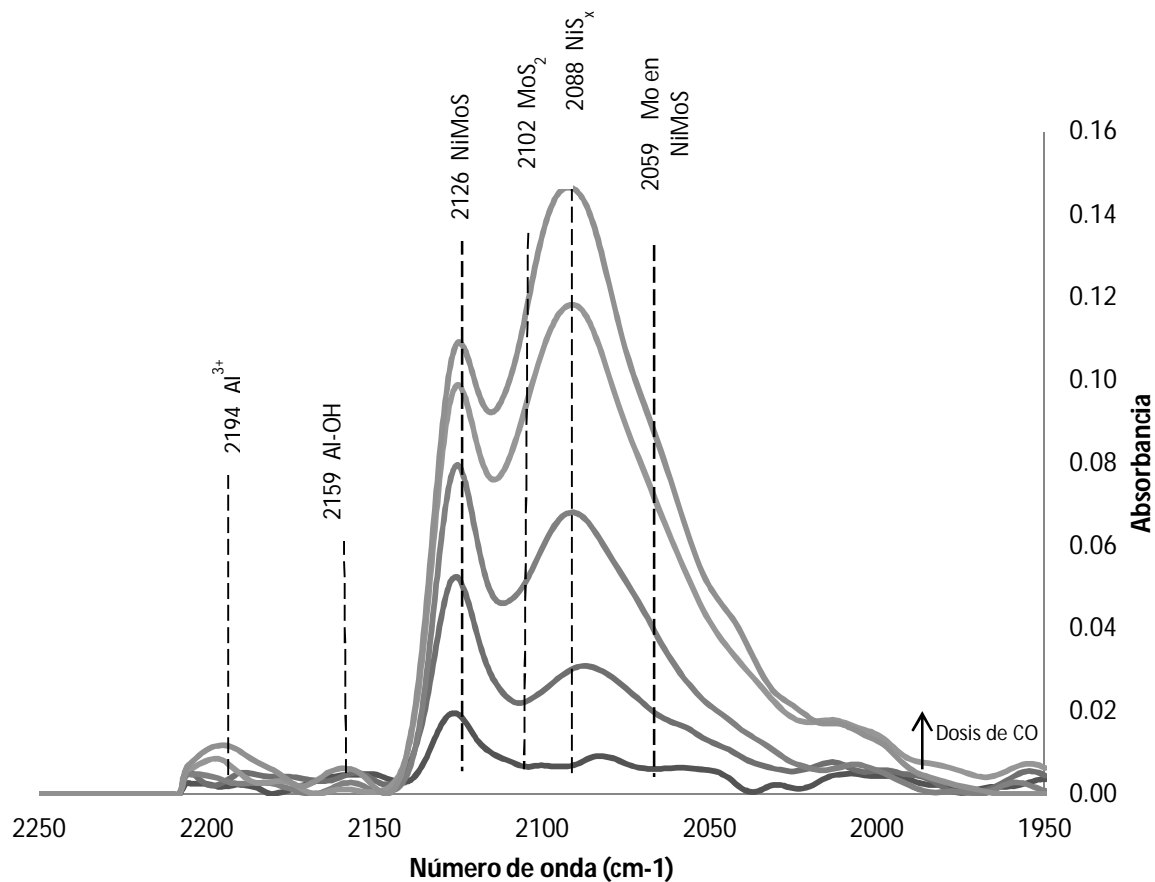


Figura 4.12 Espectros FT-IR de CO adsorbido en NiMoP+TEG(1.3)/ γ -Al₂O₃

Con la primera dosis de CO la adsorción se efectúa en la fase sulfurada obteniéndose máximos en 2125 cm⁻¹ y 2085 cm⁻¹. Otros máximos se van definiendo con el aumento en la dosis de CO, en el espectro IR correspondiente a un torr es posible distinguir bandas de absorción en 2196 cm⁻¹ y 2156 cm⁻¹ además de que dos hombros importantes también se perciben, uno a 2110 cm⁻¹. En lo sucesivo se utilizará únicamente el espectro de 1.0 Torr al equilibrio de los catalizadores evaluados en este apartado. Para identificar y comparar la proporción de las distintas especies se exhibe en la figura 4.13 los espectros de 1 Torr al equilibrio para las 3 muestras bajo estudio.

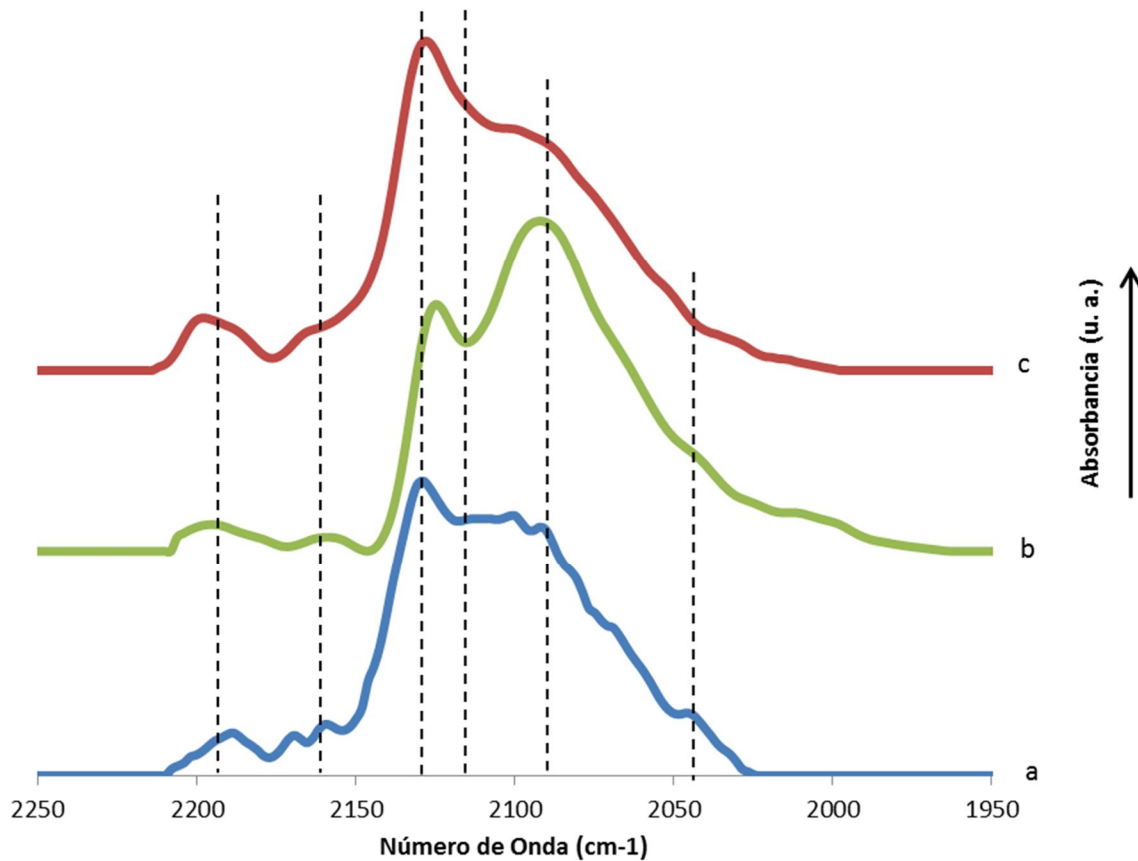


Figura 4.13 Espectro FT-IR de CO adsorbido a 1 Torr al equilibrio de a) NiMoPTEG(1.0), b) NiMoP+TEG(1.3) y c) NiMoPTEG(1.0) calc.

En los tres catalizadores se observan las 6 bandas que de acuerdo a Travert A *et al.* (2006) corresponden a: CO coordinado en sitios ácidos de Lewis de Al^{3+} $\sim 2193\text{ cm}^{-1}$, CO enlazado a grupos OH-Al $\sim 2162\text{ cm}^{-1}$, CO adsorbido en sitios NiMoS $\sim 2120\text{ cm}^{-1}$, CO en sitios de Mo sin promover $\sim 2110\text{ cm}^{-1}$, en $\sim 2088\text{ cm}^{-1}$ fase asociada a NiS_x y sitios CUS de Mo en fase NiMoS $\sim 2059\text{ cm}^{-1}$.

En la figura 4.13 se observa que para los catalizadores con la misma concentración de glicol (1.0) la tendencia es parecida, es decir, existe una mayor intensidad en la banda asociada a sitios NiMoS en comparación con la banda correspondiente a MoS_2 . Esto indica que hay una mayor cantidad de sitios de molibdeno promovido por níquel. En el caso de la muestra con mayor



concentración de glicol (1.3) se observa que se tiene menor intensidad de la banda asociada a sitios promovidos NiMoS.

Se realizó una deconvolución para analizar la distribución de cada fase. La figura 4.14 presenta los resultados ésta para los tres catalizadores.

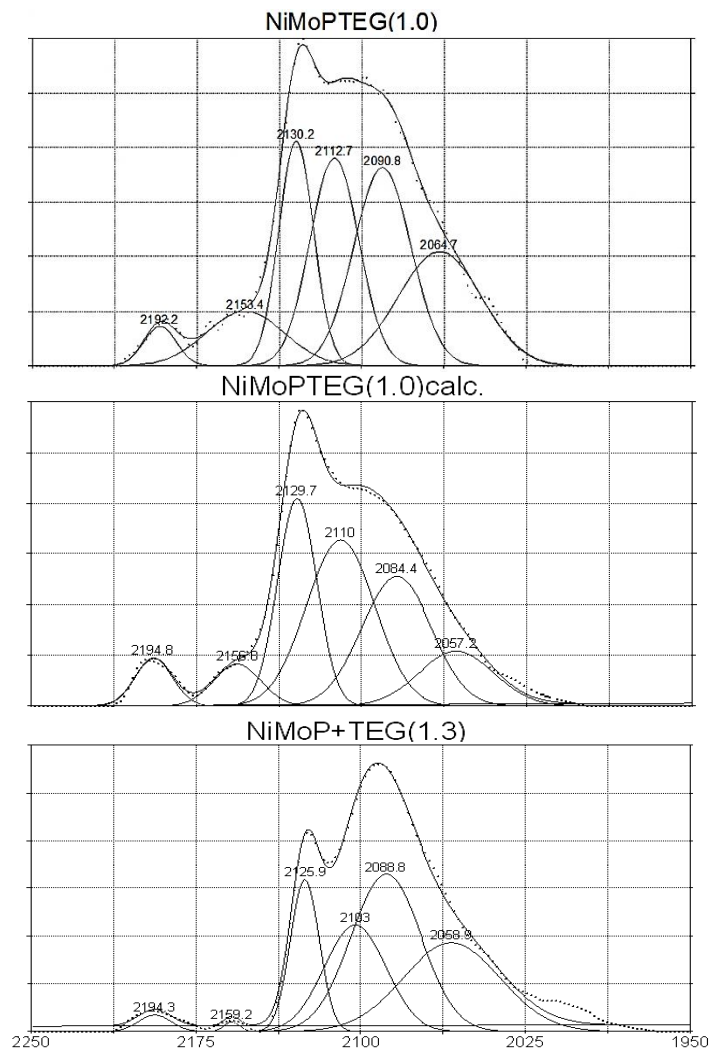


Figura 4.14. Resultados Deconvolución

Las bandas correspondientes a sitios ácidos de Lewis Al^{3+} y sitios ácidos de Brønsted tienen una mayor área integrada con el catalizador seco en comparación con el calcinado. Al comparar los catalizadores secos pero con diferente carga de



TEG, se observa que las bandas de CO adsorbido en sitios ácidos de Lewis Al^{3+} y sitios ácidos de Brønsted tienen una mayor área al disminuir la concentración de TEG. Esto indica que una mayor carga de aditivo orgánico deja menos expuesta la superficie del soporte de alúmina, lo que coincide con los resultados reportados con el método BET.

En cuanto al efecto de calcinación se observa diferencia entre la formación de molibdeno promovido en relación al total de fases sulfuradas en la superficie del catalizador con o sin este paso de preparación. Con respecto al método de preparación y concentración de TEG es menos notoria la diferencia en el porcentaje de fase NiMoS. Ver tabla 4.9.

Catalizador	$k \times 10^2$ ($L/h \cdot g_{cat}$)	%NiMoS*
NiMoPTEG(1.0)	17.0	44.8
NiMoPTEG(1.0)calc.	9.63	37.6
NiMoP+TEG(1.3)	11.5	42.5

Después del análisis de las caracterizaciones realizadas a los catalizadores, se puede concluir que el efecto de la incorporación de trietilenglicol durante la etapa de preparación está relacionado con: dispersión de la fase sulfurada (cristalitos MoS_2) y con el porcentaje de estructuras tipo NiMoS presentes en la superficie catalítica. Esto debido a que el catalizador más activo NiMoPTEG(1.0) es el catalizador que presenta el menor apilamiento en el número de capas promedio (1.5) y la mayor proporción de molibdeno promovido tal y como se corroboró por adsorción de CO.



CONCLUSI ONES



CONCLUSIONES

La adición de trietilenglicol a catalizadores NiMoP/ γ -Al₂O₃ da 1.31 veces mejor actividad en la HDS de 4,6-DMDBT que con un catalizador de referencia (sin trietilenglicol).

El método de preparación que permite obtener un catalizador con mejor desempeño en la HDS de 4,6-DMDBT es el de coimpregnación. Esto debido a que por este método se tiene un menor apilamiento de los cristalitas de sulfuro de molibdeno.

La relación 1.0 mol TEG/mol Mo+Ni+P en catalizadores NiMoP+TEG(X)/ γ -Al₂O₃ fue la que presentó un máximo en la actividad de HDS de 4,6-DMDBT. Los cambios en actividad catalítica con la concentración de TEG se atribuyen a variaciones en la dispersión (apilamiento y longitud de cristalitas de MoS₂) y en la proporción de sitios promovidos de Mo por Ni es decir, fases mixtas NiMoS.

Se concluye que el efecto de trietilenglicol, cuando la relación es TEG(1.0) y omitiendo el paso de calcinación, se debe a la interacción entre éste y el soporte lo que provoca que en el momento de la sulfuración se tenga un nivel de apilamiento adecuado y presencia de fases NiMoS logrando así la remoción casi completa de azufre en la HDS de 4,6-DMDBT.

Como trabajo a futuro se propone optimizar la concentración de trietilenglicol utilizando el método de coimpregnación y omitiendo el paso de calcinación durante la preparación de los catalizadores NiMoP soportados en alúmina.



REFERENCIAS



REFERENCIAS

- Aguilar R. G., (1988). *Fundamentos de Catálisis Heterogénea*. Editado por el Instituto Mexicano del Petróleo, México.
- Andari M., Abuseedo F., Stanislaus A., Qabazard H. Kinetics of individual sulfur compounds in deep desulfurization of Kuwait diesel oil. *Fuel*, vol. 75 pp. 1664–1670.
- Anderson J. R., Boudart M., (1995). *Catalysis: Science and Technology*, vol. 3. Springer-Verlag, Berlin.
- Antony S., Abdulazeem M., Mohan S. (2010). Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. *Catalysis Today*, vol. 153, pp. 1–68.
- Costa V., Marchand K., Digne M., Christophe G., (2008). New insights into the role of glycol-based additives in the improvement of hydrotreatment catalyst performances. *Catalysis Today*, vol. 130, pp. 69–74. cional autónoma de México. “Manuscrito no publicado”.
- Droguett, S. E., (1983). *Elementos de Catálisis Heterogénea*. Editado por la Universidad de Chile, Santiago Chile.
- Ertl G., Knözinger H., Weitkamp J., (1997). *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, vol. 3. Ed. Wiley-VCH, E. U. A.
- Escobar J., Barrera M. C., Toledo J. A., Cortés M., Chávez C. A., Núñez A., Santes V., Gómez E., Díaz L., Romero E., Pacheco J. G., (2009). Effect of ethylenglycol addition on the properties of P-doped NiMo/Al₂O₃ HDS catalysts: Part I. Materials preparation and characterization. *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 88, pp. 564–575.
- Fujikkawa T., (2007). Development of New Como HDS Catalyst for Ultra-low sulfur Diesel Fuel Production. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, vol. 50, núm. 5, pp.249-261.
- George T. A., (1992). Manual de procesos químicos en la industria. Mc Graw-Hill, 5ª edición, México.



- González M. G., (2006). Principios de Microscopía Electrónica y de Barrido por Rayos X Característicos. *Manual del Departamento de Ingeniería Química Metalúrgica, Universidad Nacional Autónoma de México.*
- Grupo IDESA, (2008). *Petroquímica IDESA, Trietilenglicol.* Extraído el 28 de enero, 2011 de <http://www.grupoidesa.com/home/>.
- Instituto Mexicano del Petróleo (2010). *Petróleo.* Extraído el 29 de agosto de 2010 en <http://www.imp.mx/petroleo>.
- István T. (2003). *Encyclopedia of Catalysis, Vol. 3.* Editorial Wiley-Interscience, E. U. A.
- Iwamoto R., Kagami N., Lino A., (2005). Effect of Polyethylene Glycol Addition on NiO-MoO₃/Al₂O₃ and NiO-MoO₃-P₂O₅/Al₂O₃. Hydrodesulfurization Catalyst, *Japan Petroleum Institute*, vol. 48, pp. 351-357.
- Kasztelan S., Toulhoat H., (1984). A Geometrical Model of the Active Phase of Hydrotreating Catalysis. *Applied Catalysis*, vol.13, pp. 127-159.
- Knudsen K.G., Cooper B.H., Topsoe H., (1999). Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel. *Applied Catalysis. A: General*, vol. 189, pp.205–215.
- Lambert J. F., Che M., (2000). The molecular approach to supported catalysts synthesis: state of the art and future challenges. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, vol. 162, pp. 5–18.
- Lurrabaquio R. G., (2010). Desempeño catalítico de NiMoTEG/Al₂O₃ en la reacción de HDS DEL 4,6-DMDBT [Tesis para obtener el título de ingeniero químico, Universidad Nacional Autónoma de México, México].
- Levenspiel O., (2004). *Ingeniería de las Reacciones Químicas.* Editorial Limusa-Wiley, 3ª ed., E. U. A.
- México. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. (2006). *NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005-“Especificaciones De Los Combustibles Fósiles Para La Protección Ambiental”.*



- Miquel, J., Hernández L. M., Herce V. J. L., (1983). *Bases para la preparación y empleo de catalizadores sólidos*. Editado por Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- Prins R., Egorova M., (2004). Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMo/ γ -Al₂O₃, CoMo/ γ -Al₂O₃, and Mo/ γ -Al₂O₃ catalysts. *Journal of Catalysis*, vol. 225, pp. 417–427.
- Prins R., Nicosia D., (2005). The effect of glycol on phosphate-doped CoMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts. *Journal of Catalysis*, vol.229, pp. 424–438.
- SIGMA-ALDRICH, (2001). *Trietilenglicol*. Extraído el 28 de enero de 2011 en www.sigmaaldrich.com.
- Thomas J. M., Thomas W. J., (1997). *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*. Editado por Wiley-VCH, E. U. A.
- Travert A., Dujardin C, Maugé F., Veilly E., Cristol S., Paul J.-F., Payen E., (2006). CO Adsorption on CoMo and NiMo Sulfide Catalysts: A Combined IR and DFT Study. *Journal Physics Chemistry: B*, vol. 110, pp. 1261-1270
- Xiang Li, Wang A., Egorova M., Prins R., Kinetics of the HDS of 4,6-dimethyldibenzothiophene and its hydrogenated intermediates over sulfided Mo and NiMo on γ -Al₂O₃. *Journal of Catalysis*, vol. 250, pp. 283–293.
- Yamaguchi E., Uragami Y., Yokozuka H., Uekusa K., Yamaguchi T., Abe S., Kamo T., Suzuk T.,(1998). Patente Europea, EP Application 0601722 B1.
- Zhou T., (2010). Effect of phosphorus content on the active phase structure of NiMoP/Al₂O₃ catalyst. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, vol. 38, núm. 1, pp. 69–74.



APÉNDICES



ANEXO A. Preparación del catalizador

A. 1 Cálculo de las Concentraciones en el catalizador

A.1.1 Concentración de Molibdeno

Se requiere preparar un catalizador con 2.8 átomos de Mo por cada nm², así que se calcula:

1) Los gramos de MoO₃ por gramos de γ-Al₂O₃.

$$2.8 \frac{\text{átomo Mo}}{\text{nm}^2} \left(\frac{1 \text{ mol Mo}}{6.023 \times 10^{23} \text{ átomo Mo}} \right) \times 1 \frac{\text{mol MoO}_3}{\text{mol Mo}} \times 143.9 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{MoO}_3 \\ \times 210 \frac{\text{m}^2}{\text{g}_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3}} \times 10^{18} \frac{\text{nm}^2}{\text{m}^2} = 0.141 \frac{\text{g MoO}_3}{\text{g}_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3}} \dots \dots \text{Ecuación A. 1}$$

2) El MoO₃ requerido.

$$\frac{0.141 \frac{\text{g MoO}_3}{\text{g}_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3}}}{1 \text{ g}_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3} + 0.141 \frac{\text{g MoO}_3}{\text{g}_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3}}} \times 100 = 12.35 \% \text{ MoO}_3 \dots \dots \text{Ecuación A. 2}$$

3) La cantidad de HMA requerido

$$\left(\frac{0.1235 \text{ g MoO}_3 / \text{g}_{cat}}{1 - 0.1235 \text{ g}_{cat}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol MoO}_3}{143.9 \text{ g MoO}_3} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Mo}}{1 \text{ mol MoO}_3} \right) \left(\frac{1 \text{ mol HMA}}{7 \text{ mol Mo}} \right) \left(\frac{1235.9 \text{ g HMA}}{1 \text{ mol HMA}} \right) \\ = \frac{0.173 \text{ g HMA}}{\text{g}_{sop}} \dots \dots \text{Ecuación A. 3}$$

A.1.2 Concentración de Níquel

Se requiere prepara un catalizador una relación Ni/Ni+Mo=0.387, así que se calcula:



1) La cantidad de NiNO_3 por gramo de soporte

$$\begin{aligned} & \left(\frac{0.043 \text{ g NiO} / \text{g}_{\text{cat}}}{1 - 0.043 \text{ g}_{\text{cat}}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol NiO}}{74.7 \text{ g NiO}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Ni}}{1 \text{ mol NiO}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Ni}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol Ni}} \right) \left(\frac{290.8 \text{ g Ni}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol Ni}(\text{NO}_3)_2} \right) \\ & = \frac{0.175 \text{ g Ni}(\text{NO}_3)_2}{\text{g}_{\text{sop}}} \dots \text{Ecuación A. 4} \end{aligned}$$

A.1.3 Concentración de Fósforo

Se requiere prepara un catalizador con 2.07 wt% de P_2O_5 así que se calcula:

1) La cantidad de H_3PO_4 con una pureza del 85.4%

$$\begin{aligned} & \left(\frac{0.025 \text{ g P}_2\text{O}_5}{\text{g}_{\text{cat}}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol P}_2\text{O}_5}{141.96 \text{ g P}_2\text{O}_5} \right) \left(\frac{2 \text{ mol P}}{1 \text{ mol P}_2\text{O}_5} \right) \left(\frac{1 \text{ mol H}_3\text{PO}_4}{1 \text{ mol P}} \right) \left(\frac{98 \text{ g H}_3\text{PO}_4}{1 \text{ mol H}_3\text{PO}_4} \right) \left(\frac{1}{1.685 \frac{\text{g}}{\text{mL}} \text{H}_3\text{PO}_4} \right) \left(\frac{100}{85.4} \right) \\ & = 0.025 \text{ mL} \frac{\text{H}_3\text{PO}_4}{\text{g}_{\text{sop}}} \dots \dots \text{Ecuación A. 5} \end{aligned}$$

A.1.4 Concentraciones para 2 g de alúmina.

El volumen de impregnación es 1.39 mL/ g_{sop} y se prepara una disolución de 5 mL, se puede calcular la cantidad de HMA, NiNO_3 y H_3PO_4 para 2 g de soporte preparado:

$$\frac{0.173 \text{ g HMA}}{\text{g}_{\text{sop}} \left(\frac{5 \text{ mL disolución}}{1.39 \text{ mL} / \text{g}_{\text{sop}}} \right)} = 0.6218 \text{ g HMA} \dots \dots \text{Ecuación A. 6}$$

$$\frac{0.175 \text{ g Ni}(\text{NO}_3)_2}{\text{g}_{\text{sop}} \left(\frac{5 \text{ mL disolución}}{1.39 \text{ mL} / \text{g}_{\text{sop}}} \right)} = 0.6291 \text{ g NiNO}_3 \dots \dots \text{Ecuación A. 7}$$



$$0.025 \text{ mL} \frac{H_3PO_4}{g_{sop} \left(\frac{5 \text{ mL disolución}}{1.39 \text{ mL}/g_{sop}} \right)} = 0.09 \text{ mL } H_3PO_4 \dots \dots \text{Ecuación A. 8}$$

A.1.5 Concentración de TEG

Se requiere preparar un catalizador con una concentración de X mol de TEG/ Σ mol(Ni, Mo y P)[E. Yamaguchi, 1998:35]. Se calcula la cantidad necesaria de cada elemento para impregnar 2 g de soporte con la concentración deseada:

1) Mol de Mo.

$$0.6218 \text{ gHMA} \left(\frac{1 \text{ mol HMA}}{1235.9 \text{ g HMA}} \right) \left(\frac{7 \text{ mol Mo}}{1 \text{ mol HMA}} \right) \\ = 3.52 \times 10^{-3} \text{ mol Mo} \dots \dots \text{Ecuación A. 9}$$

2) Mol de Ni.

$$0.6291 \text{ g NiNO}_3 \left(\frac{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2}{290.8 \text{ g Ni(NO}_3)_2} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Ni}}{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2} \right) \\ = 2.16 \times 10^{-3} \text{ mol Ni} \dots \dots \text{Ecuación A. 10}$$

3) Mol de P.

$$0.09 \text{ mL } H_3PO_4 \left(\frac{85}{100} \right) \left(1.685 \frac{\text{g}}{\text{mL}} H_3PO_4 \right) \left(\frac{1 \text{ mol } H_3PO_4}{98 \text{ g } H_3PO_4} \right) \left(\frac{1 \text{ mol P}}{1 \text{ mol } H_3PO_4} \right) \\ = 1.29 \times 10^{-3} \text{ mol P} \dots \dots \text{Ecuación A. 11}$$

4) Suma de la cantidad de Mo, Ni y P.



$$\sum mol Mo, mol Ni, mol P = 3.52 \times 10^{-3} mol Mo + 2.16 \times 10^{-3} mol Ni + 1.29 \times 10^{-3} mol P = 6.98 \times 10^{-3} mol tot. \dots \dots Ecuación A. 12$$

5) Cantidad requerida de TEG.

Se preparan catalizadores con diferente concentración de TEG, la relación está dada por:

$$Concentración\ de\ TEG = \frac{mol\ TEG}{\sum mol Mo, mol Ni, mol P} \dots \dots Ecuación\ A.\ 13$$

Si

$$\sum mol Mo, mol Ni, mol P = 6.98 \times 10^{-3} mol total. \dots \dots Ecuación\ A.\ 14$$

Para preparar un catalizador con una concentración X de TEG, entonces:

$$mol\ TEG = \sum mol Mo, mol Ni, mol P \times Concentración\ de\ TEG \dots \dots Ecuación\ A.\ 15$$

$$Volumen\ de\ TEG = molTEG \times PM_{TEG} \times \frac{100}{99} \times \frac{1}{\rho_{TEG}} \dots \dots Ecuación\ A.\ 16$$

Durante la experimentación se prepararon catalizadores con las siguientes características:

Tabla A.1 Catalizadores Preparados por volumen de Impregnación.

Volumen de TEG (mL) en 5 mL de disolución de impregnación	Concentración de TEG (molTEG/mol P+Mo+Ni)
0.0	0.0
0.43	0.46
0.55	0.58
0.99	1.05
1.25	1.33
2.6	2.76



ANEXO B. Determinación de la conversión, rapidez y constante cinética.

B.1 Análisis de componentes en la mezcla

La siguiente imagen es un ejemplo de un cromatograma obtenido en el estudio, se grafica el área bajo la curva contra el tiempo de retención.

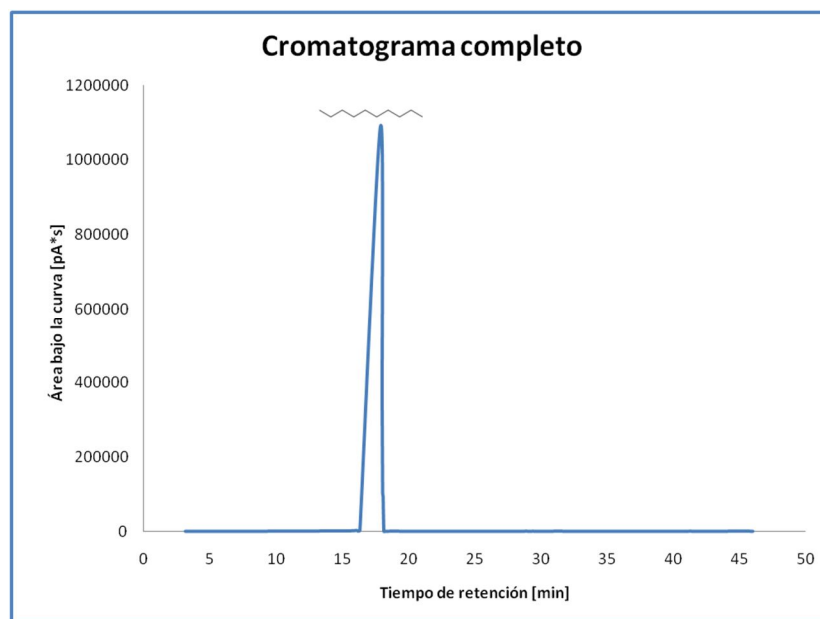


Figura B.1 Cromatograma Completo

En la imagen B.1 se distingue la presencia de decano en el que se disuelve la mezcla. Para reconocer los componentes que son objeto de estudio se amplía la imagen B.1 y se presenta la parte final del cromatograma. En la fig. B.2 se identifican los compuestos 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), tetrahidrodimetildibenzotiofeno (THDMDBT), hexahidrodimetildibenzotiofeno (HHDMDBT), 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT), 3,3'-dimetilciclohexilbenceno (3,3'-MCHB y 3,Y'-MCHB). Además de identificar en tiempos de retención más bajos



(27.9min y 28.1min) al 3,3-DMDCH y su isómero [Métodos internos UNICAT].

[Xiang L. *et al*; 2007: 286]

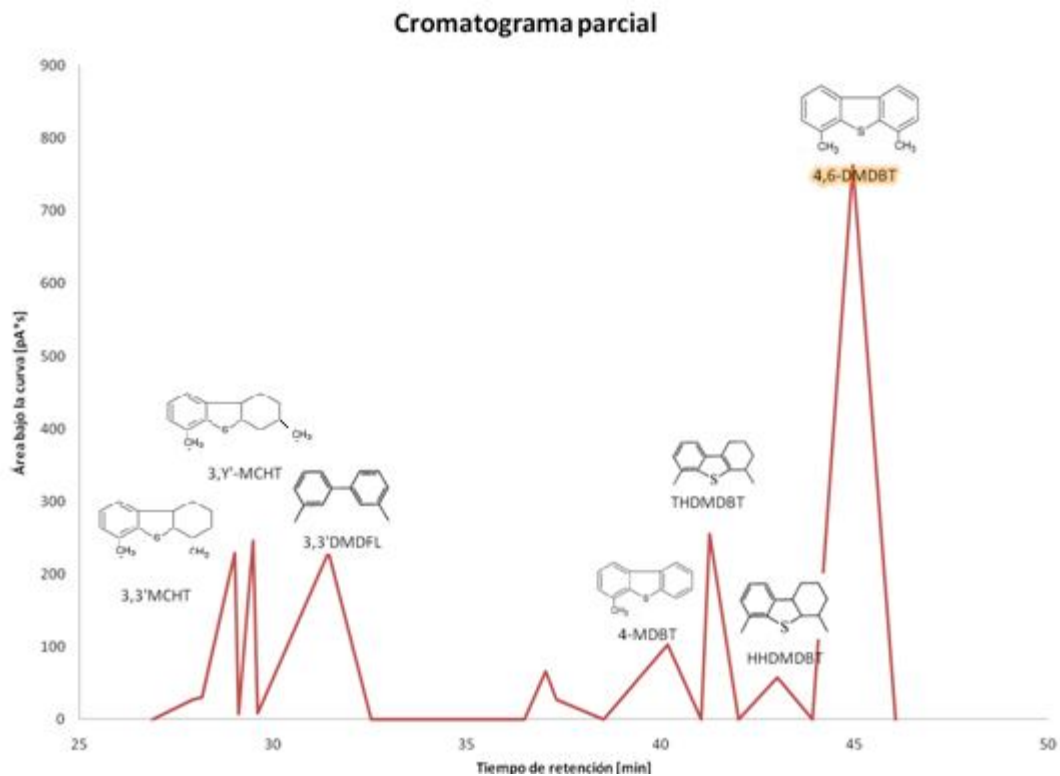


Figura B.2 Cromatograma Parcial, compuestos de interés.

Los cromatogramas de las muestras analizadas se muestran de la tabla B.1 a la B.10.

Tabla B.1 Cromatograma catalizador NiMoP+TEG(0.4)

Tiempo (h)	Área Bajo la curva del Compuesto:							Área total
	4,6-DMDBT	HHDMDBT	THDMDBT	3,3'DMDFL	3,Y'-MCHT	3,3'MCHT	4-MDBT	
Carga	10947	0	0	0	0	0	0	1720080
0	10621	0	0	0	11	19	0	1639450
0.5	8262	0	50	22	20	24	116	1638550
1	7462	27	159	109	100	98	104	1619210
1.5	7634	57	255	230	246	229	103	1627060
2	7302	77	291	311	370	346	95	1634930
2.5	6965	99	334	452	588	548	88	1593320
3	6443	109	336	542	748	698	80	1593790
4	5150	105	289	616	919	862	0	1723710
5	2850	67	160	494	811	775	0	1647700
6	2986	77	177	717	1212	1192	32	1617980



Tabla B.2 Cromatograma catalizador Ni+MoP+TEG(1.0)

Área Bajo la Curva del compuesto:								
Tiempo (h)	4,6-DMDBT	HHDMDBT	THDMDBT	3,3'DMDFL	3,Y'-MCHB	3,3'MCHB	4-MDBT	área total
Carga	15431	0	0	0	0	0	139	1945810
0	11430	0	0	24	105	152	104	1922160
0.5	9204	26	103	79	158	176	84	1862590
1	8658	111	365	259	583	541	75	1837610
1.5	6691	155	416	394	1118	1054	56	1849670
2	5454	167	403	493	1558	1497	44	1985670
2.5	3455	139	280	520	1869	1858	26	1893430
3	2398	111	207	564	2270	2395	0	1859290
4	1382	70	108	481	2308	2728	0	1844040
5	1074	60	80	525	2843	3686	0	2026020
6	0	0	0	342	2276	3360	0	1950020

Tabla B.3 Cromatograma catalizador NiMoP

Área Bajo la curva del Compuesto:								
Tiempo (h)	4,6-DMDBT	HHDMDBT	THDMDBT	3,3'DMDFL	3,Y'-MCHB	3,3'MCHB	4-MDBT	área total
Carga	9409	0	0	0	0	0	141	1580630
0	6245	0	126	67	219	245	88	1568560
0.5	7348	289	62	118	395	393	99	1530340
1	7594	107	333	268	907	956	97	1550270
2	3309	80	159	370	1470	1746	37	1642770
2.5	2271	67	116	436	2044	2655	22	1629740
3	1332	43	70	371	1990	2842	0	1619320
4	715	0	40	268	1781	2912	0	1590130
5	359	0	0	177	1537	3054	0	1564950
6	720	0	30	188	1401	3158	0	1579950

Tabla B.4 Cromatograma catalizador NiMoP+TEG(0.5)

Área Bajo la curva del Compuesto:								
Tiempo (h)	4,6-DMDBT	HHDMDBT	THDMDBT	3,3'DMDFL	3,Y'-MCHB	3,3'MCHB	4-MDBT	área total
Carga	10947	0	0	0	0	0	150	1720080
0	8708	0	82	87	196	246	117	1652360
0.5	9132	0	124	61	116	129	122	1641670
1	8102	44	209	167	356	364	101	1609580
1.5	6149	56	217	319	798	807	67	1619820
2	5664	65	239	503	1368	1392	51	1638120
2.5	4747	63	212	562	1588	1653	38	1613230
3	3851	59	181	639	1902	2056	27	1605200
4	3007	54	147	696	2178	2487	0	1673980
5	1883	41	98	685	2374	3004	0	1612210
6	1267	29	67	617	2360	3252	0	1602930



Tabla B.5 Cromatograma catalizador NiMoP+TEG(1.0)

Área Bajo la curva del Compuesto:								
Tiempo (h)	4,6-DMDBT	HHDMDBT	THDMDBT	3,3'DMDFL	3,Y'-MCHB	3,3'MCHB	4-MDBT	área total
Carga	10711	0	0	0	0	0	162	1695140
0	8182	0	90	48	151	280	122	1694520
0.5	8904	45	219	98	159	181	134	1666710
1	7093	94	333	202	423	411	107	1685870
1.5	5692	139	392	343	938	911	82	1680250
2	4572	146	372	442	1392	1384	64	1784740
2.5	3865	144	339	497	1709	1744	52	1736150
3	2811	115	249	491	1838	1967	37	1707890
4	1570	69	130	395	1793	2188	0	1658940
5	1018	49	85	322	1708	2371	0	1663580
6	714	36	58	243	1487	2327	0	1640880

Tabla B.6 Cromatograma catalizador NiMoP+TEG(1.3)

Área Bajo la curva del Compuesto:								
Tiempo (h)	4,6-DMDBT	HHDMDBT	THDMDBT	3,3'DMDFL	3,Y'-MCHB	3,3'MCHB	4-MDBT	área total
Carga	12971	0	0	0	0	0	198	2090750
0	12290	0	0	9	28	46	187	2086660
0.5	9199	0	79	46	71	74	140	2049660
1	8746	71	307	342	718	684	108	1973800
1.5	7912	83	316	454	1032	995	91	2016810
2	7471	95	323	610	1509	1491	80	2075380
2.5	6385	95	303	765	2024	2058	61	2111380
4	2624	62	143	1095	3500	4316	0	2075390
5	1393	36	77	956	3329	4725	0	2005280
6	629	0	29	708	2760	4612	0	2021600

Tabla B.7 Cromatograma catalizador NiMoPTEG(1.0)

Área Bajo la curva del Compuesto:								
Tiempo (h)	4,6-DMDBT	HHDMDBT	THDMDBT	3,3'DMDFL	3,Y'-MCHB	3,3'MCHB	4-MDBT	área total
Carga	11249	0	0	0	0	0	177	1814000
0	10708	0	0	0	0	7	166	1780940
0.5	9097	0	75	44	69	66	138	1735370
1	7549	53	213	199	515	494	107	1707750
1.5	5290	72	235	380	1125	1120	71	1701750
2	3717	69	195	504	1638	1718	47	1697760
2.5	2500	56	141	554	1989	2240	30	1749810
3	1176	33	73	480	2090	2720	0	1670240
4	715	0	0	223	1335	2217	0	1702430
5	363	0	0	125	1168	2382	0	1690260
6	200	0	0	89	979	2230	0	1700320



Tabla B.8 Cromatograma catalizador NiMoPTEG(1.0)calc

Área Bajo la curva del Compuesto:								
Tiempo (h)	4,6-DMDBT	HHDMDBT	THDMDBT	3,3'DMDFL	3,Y'-MCHB	3,3'MCHB	4-MDBT	área total
Carga	10952	0	0	0	0	0	0	1651920
0	10054	0	87	50	109	107	148	1651920
0.5	8817	40	219	82	241	243	129	1601720
1	6986	63	240	204	804	854	96	1601330
1.5	6396	81	254	379	1676	1909	84	1969020
2	4642	71	202	443	2164	2705	60	1935060
2.5	3434	53	137	418	2339	3198	42	1736150
3	2526	43	105	418	2594	3898	31	2055480
4	1820	34	77	355	2455	4133	20	2005910
5	1541	37	97	286	2157	4236	28	1968370
6	583	0	23	156	1656	3913	0	1937580

Tabla B.9 Cromatograma catalizador NiMoPTEG(2.7)

Área Bajo la curva del Compuesto:								
Tiempo (h)	4,6-DMDBT	HHDMDBT	THDMDBT	3,3'DMDFL	3,Y'-MCHB	3,3'MCHB	4-MDBT	área total
Carga	12665	0	0	0	0	0	250	1993080
0	16122	0	0	21	21	25	238	2045760
0.5	11502	0	66	41	38	38	177	1993080
1	10697	48	244	221	353	338	150	1957200
1.5	9920	85	340	459	854	829	121	1985870
2	8662	102	356	641	1321	1295	95	1970680
2.5	7078	108	337	828	1847	1862	70	1931140
3	6246	110	318	1001	2355	2452	58	2073150
4	4266	82	219	951	2394	2656	37	1985950
5	2950	69	163	1174	3163	3931	23	1938650
6	1709	47	99	1124	3211	4426	0	1966250

B.2 Cinética del 4,6-DMDBT

B.2.1 Conversión

Los datos de área bajo la curva correspondientes al 4,6-DMDBT en el cromatograma y la conversión del mismo se relacionan de la siguiente forma:



$$X_{4,6|t} = \frac{A_{feed} - A_t}{A_{feed}} \dots \dots \text{Ecuación B. 1}$$

$X_{4,6|t}$: Conversión de 4,6-DMDBT al tiempo t

A_{feed} : Área de la corriente de alimentación

A_t : Área a tiempo t

Las figuras B.3 y B.4 muestran las conversiones alcanzadas por los catalizadores preparados en este trabajo con respecto al tiempo.

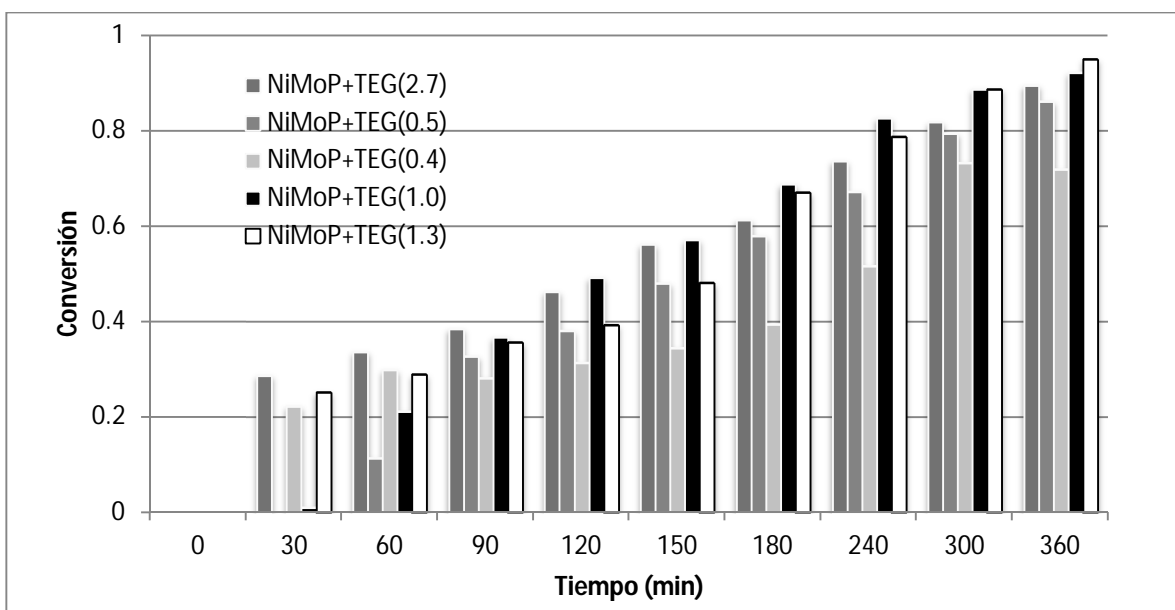


Figura B.3 Conversión de 4,6-DMDBT, Comparación por cantidad adicionada.

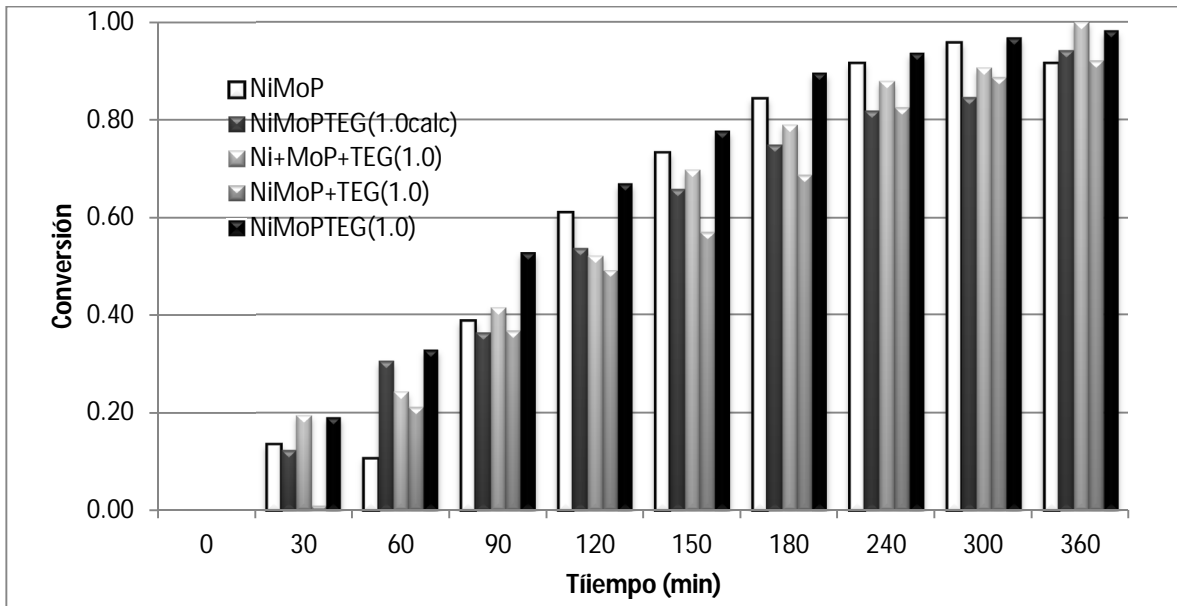


Figura B.4 Conversión de 4,6-DMDBT, Comparación por método de preparación.

La concentración de 4,6-DMDBT se calcula con

$$C_{4,6|t} = C_o(1 - X_{4,6|t}) \dots \dots \text{Ecuación B. 2}$$

$C_{4,6|t}$: Concentración de 4,6-DMDBT al tiempo t

C_o : Concentración inicial

Se conoce la concentración inicial a partir de la disolución inicial preparada, en la cual se mezclan 0.2 g de 4,6-DMDBT en 40 mL de decano:

$$C_o = \frac{m_{4,6}}{PM_{4,6} * V} \dots \dots \text{Ecuación B. 3}$$

$m_{4,6}$: Masa inicial de 4,6-DMDBT

$PM_{4,6}$: Masa molar de 4,6-DMDBT=212.32 g/mol

V :Volumen de la disolución



Se decide expresar la rapidez de desaparición del 4,6-DMDBT con forme a la referencia Levenspiel O., (2004).

$$r = \frac{1}{W} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{mol de } i \text{ formados}}{(\text{masa de sólido})(\text{tiempo})} \dots \text{Ecuación B. 4}$$

Dado que es una reacción irreversible, la rapidez se puede expresar como en la ecuación B.5.

$$(-r_{4,6}) = kC_{4,6}^{\alpha} C_{H_2}^{\beta} \dots \dots \text{Ecuación B. 5}$$

$-r_{4,6}$: rapidez de desaparición del 4,6 – DMDBT

$C_{4,6}$: Concentración de 4,6 – DMDBT

C_{H_2} : Concentración de hidrógeno

α : Orden de reacción del 4,6-DMDBT

β : Orden de reacción del hidrógeno

El hidrógeno tiene una concentración en exceso, por ello se el término no influye a la rapidez, así queda:

$$(-r_{4,6}) = kC_{4,6}^{\alpha} \dots \dots \text{Ecuación B. 6}$$

El valor numérico de la rapidez requiere del valor del coeficiente cinético k y así expresarla en la forma:

$$(-r_a) = kCa_o^{\alpha}(1 - X_a)^{\alpha} \dots \dots \text{Ecuación B. 7}$$

Para ello se utiliza un método gráfico el cual parte de la ecuación de un reactor intermitente de tanque agitado.

$$-r = -\frac{dCa}{dt} = kCa^{\alpha=n} \dots \dots \text{Ecuación B. 8}$$



$$-\int_{C_{a0}}^{C_a} \frac{dC_a}{C_a^n} = k \int_{t=0}^t dt \dots \dots \text{Ecuación B. 9}$$

Se suponen 3 valores de n, n=0, n=1 y n=2.

Si n=0

$$C_{a0} - C_a = kt \dots \dots \text{Ecuación B. 10}$$

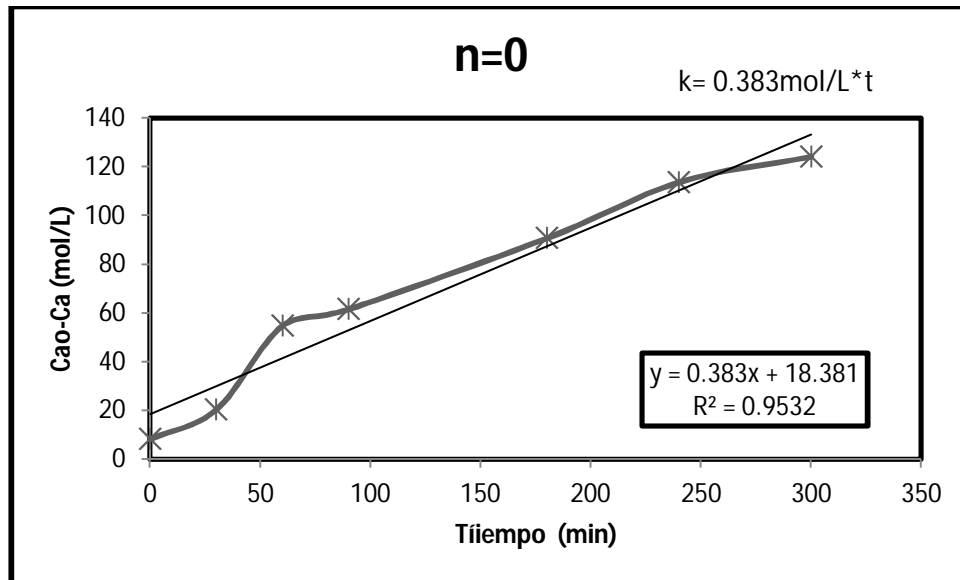


Figura B.3. Comportamiento del ajuste cinético en el caso de orden cero.

Si n=1

$$-\int_{C_{a0}}^{C_a} \frac{dC_a}{C_a^1} = k \int_{t=0}^t dt \dots \dots \text{Ecuación B. 11}$$

$$\ln \frac{C_{a0}}{C_a} = kt \dots \dots \text{Ecuación B. 12}$$

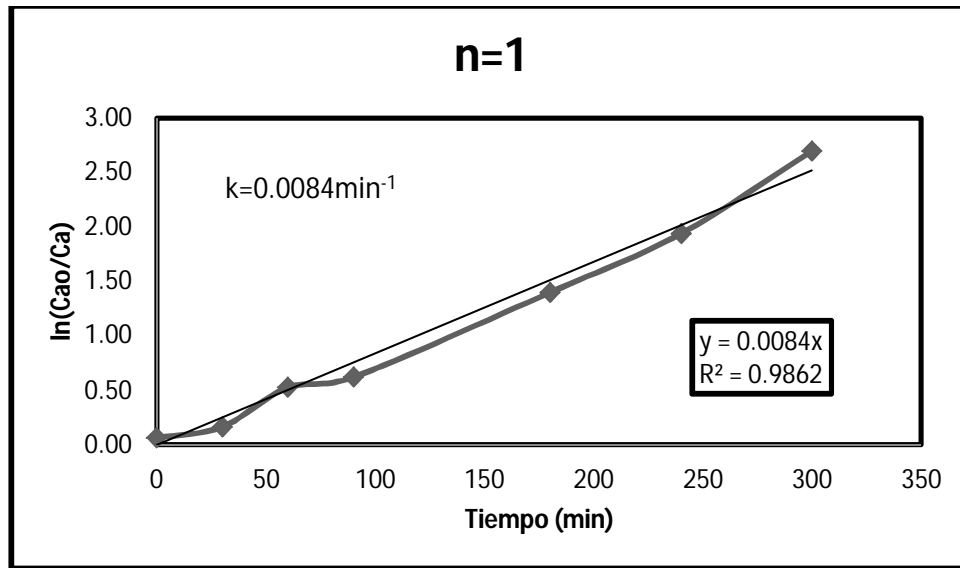


Figura B.4 Comportamiento del ajuste cinético en el caso de primer orden.

Si n=2

$$-\int_{C_{ao}}^{C_a} \frac{dC_a}{C_a^2} = k \int_{t=0}^t dt \dots \dots \text{Ecuación B. 13}$$

$$\frac{1}{C_a} - \frac{1}{C_{a_0}} = kt \dots \dots \text{Ecuación B. 14}$$

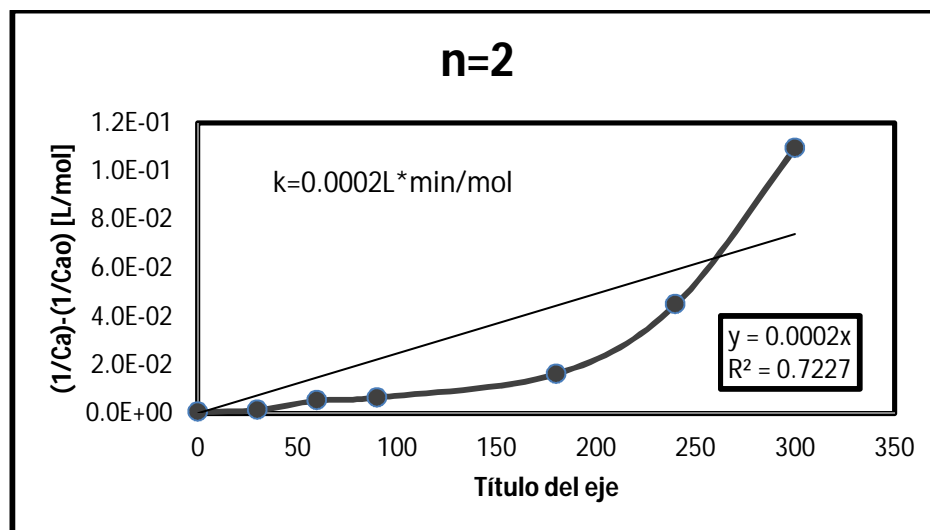


Figura B.5 Comportamiento del ajuste cinético en el caso de segundo orden.

Para todos los casos la mejor recta que se ajustó fue para n=1.



El valor de k se corrobora calculándola en cada punto con la ecuación B.12 y obteniendo la media de los valores.

$$\ln \frac{Ca_0}{Ca} * \frac{1}{t} = k \dots \dots \text{Ecuación B. 15 - a}$$

En la tabla B.11 se da el valor de k al ajustar la recta, las unidades originales están dadas en h-1, con el fin de tener una constante con unidades para comparar, se multiplica el valor de k obtenida del gráfico por 0.04L (volumen de disolución) y se divide entre la masa de catalizador.

$$\ln \frac{Ca_0}{Ca} * \frac{1}{t} * \left(\frac{0.04L}{\sim 0.2g_{cat}} \right) = k \dots \dots \text{Ecuación B. 15 - b}$$

Tabla B.11 Constante de rapidez por el método gráfico.

Catalizador	$k \times 10^2$ (L/h* g_{cat})	R ²
Ni+MoP+TEG(1.0)	7.06	R ² = 0,9955
NiMoPTEG(01.0)	16.98	R ² = 0,9964
NiMoP	12.93	R ² = 0,9919
NiMoPTEG(1.0)calc	9.63	R ² = 0,9941
NiMoP+TEG(1.0)	11.58	R ² = 0,9934
NiMoP+TEG(1.3)	11.15	R ² = 0,9910
NiMoP+TEG(0.5)	10.61	R ² = 0,9947
NiMoPTEG(2.7)	9.08	R ² = 0,9837
NiMoP+TEG(0.4)	4.65	R ² = 0,9753

Para reportar los valores de k obtenidos con los datos de concentración y tiempo se presenta la tabla B.12



Tabla B.12 Constante de rapidez según la ecuación B.15-b

Tiempo (h)	Constante de Rapidez, $k \cdot 10^2$ (L/h* <i>g</i> cat)								
	Ni+MoP+TEG(1.0)	NiMoPTEG(1.0)	NiMoP	NiMoPTEG(1.0) _{calc}	NiMoP+TEG(1.0)	NiMoP+TEG(1.3)	NiMoP+TEG(0.5)	NiMoPTEG(2.7)	NiMoP+TEG(0.4)
0.5	10.19	10.02	5.92	5.34	0.48	17.09	0.00	26.89	11.46
1.0	6.53	9.41	2.29	7.40	5.87	10.04	3.92	16.34	8.05
1.5	8.40	11.86	6.65	6.13	7.54	8.66	8.63	12.90	5.02
2.0	8.70	13.06	9.59	7.85	8.37	7.34	7.82	12.37	4.27
2.5	11.26	14.19	10.74	8.73	8.36	7.73	8.57	13.12	3.85
3.0	12.25	17.75	12.56	9.35	9.59	10.92	9.42	12.59	3.80
4.0	12.43	16.25	12.59	8.68	10.79	11.39	9.09	13.24	4.12
5.0	11.13	161.98	12.87	7.62	10.78	12.82	10.34	13.53	5.99
6.0	11.20	158.35	8.37	9.64	10.45	14.61	10.78	14.91	4.82

El cálculo de la rapidez se hace con el valor de $k_{\text{gráfico}}$. El orden de reacción para todas las muestras estudiadas es alrededor de 1, se toma el pseudo-orden como $n \cong 1$.



ANEXO C. Rendimiento y Selectividad de la Reacción

La reacción de hidrogenación del 4,6-dimetildibenzotiofeno es una reacción múltiple, la evaluación de la distribución de los productos para las dos rutas principales – hidrogenación y desulfuración directa – se calcula, según Levenspiel con:

a) El Rendimiento Fraccional Instantáneo

$$\varphi = \left(\frac{\text{mol de R formado}}{\text{mol de A reaccionado}} \right) = \frac{dC_R}{-dC_A} \dots \dots \dots \text{Ecuación C. 1}$$

b) Rendimiento Fraccional Global

$$\Phi = \left(\frac{\text{todo el R formado}}{\text{todo el A reaccionado}} \right) = \frac{C_{R_f}}{C_{A_0} - C_{A_f}} \dots \dots \dots \text{Ecuación C. 2}$$

También se puede definir la selectividad.

a) Selectividad Global , S

$$S_{B/C} = \frac{\text{moles totales de B formadas}}{\text{moles totales de C formadas}} \dots \dots \dots \text{Ecuación C. 3}$$

b) Selectividad Instantánea o puntual, s

$$s_{B/C} = \frac{\text{velocidad de formación de B}}{\text{velocidad de formación de C}} = \frac{dC_B/dt}{dC_C/dt} = \frac{dC_B}{dC_C} \dots \dots \dots \text{Ecuación C. 4}$$

O también según Levenspiel:

$$\text{selectividad} = \left(\frac{\text{mol formados de producto deseado}}{\text{mol formado de material no deseado}} \right) \dots \dots \dots \text{Ecuación C. 5}$$



Se expone en las siguientes líneas la forma de cálculo para el cálculo del rendimiento global y de la selectividad global:

- Primero se debe conocer la concentración de cada uno de las sustancias identificadas en el cromatograma del anexo B. Los datos obtenidos en el cromatograma son el área bajo la curva con respecto al tiempo de retención y el % área con respecto a la misma variable. Se supone:

$$\%Area \cong \%Peso \quad \dots \text{Ecuación C.6}$$

$$\%Area = \frac{\text{Área de } i}{\text{Área Total}} \times 100 \quad \dots \text{Ecuación C.7}$$

- Como las relaciones están en unidad mol, se desea convertir el %peso a concentración molar. Los datos que se tienen son la masa molar del compuesto, el %peso, el volumen de inyección.

$$[C_i] = \frac{\%wt_i \times \rho_{mezcla}}{100 \times PM_i} \quad \dots \text{Ecuación C.8}$$

$[C_i]$: Concentración del compuesto i [mol/L]

$\%wt_i$: %peso del compuesto i

ρ_{mezcla} : Densidad de la mezcla [g/L]

PM_i : Masa molar del compuesto i [g/mol]

- La densidad de la mezcla no es conocida y en el trabajo es necesaria para calcular la concentración de cada compuesto de interés y así poder mostrar en un gráfico la distribución de la concentración* con respecto al tiempo. Sin embargo al graficar el área con respecto al tiempo se obtiene la misma distribución y se puede basar en éste el análisis. Se ve en el gráfico C.1 y el C.2 dichas distribuciones.

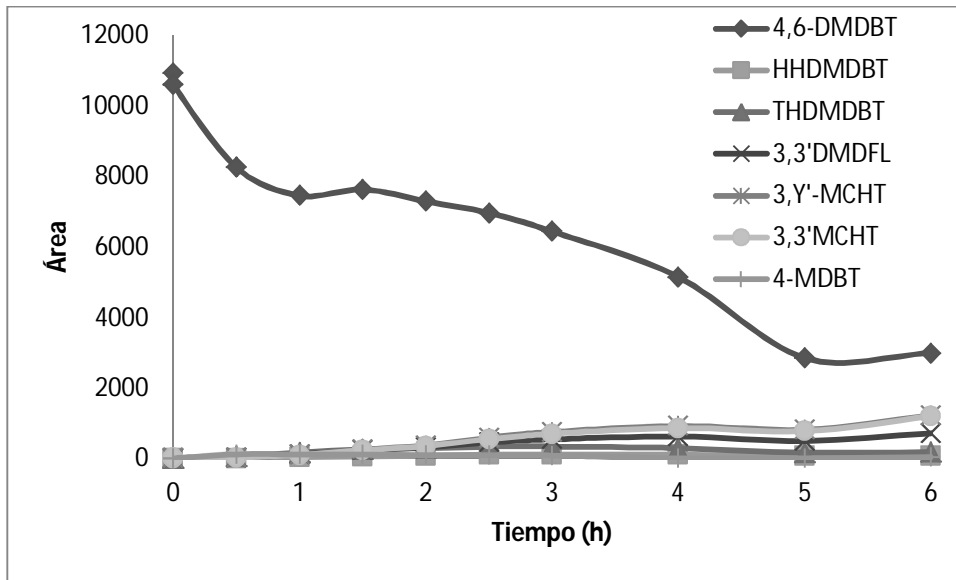


Ilustración C.1 Área bajo la curva con respecto al tiempo.

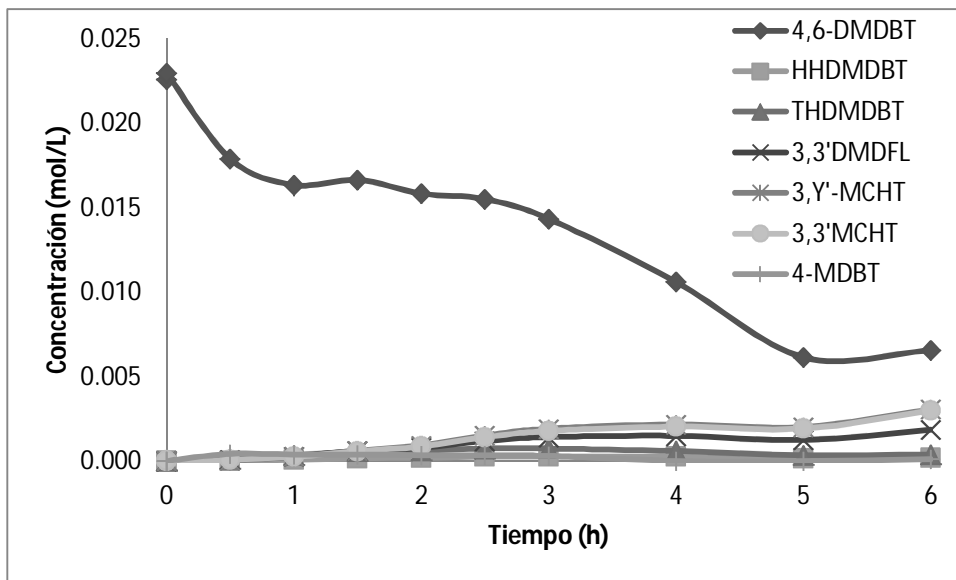


Ilustración C.2 Concentración en (mol/L) con respecto al tiempo.

Para comparar la distribución de los compuestos de interés se recomienda graficar el área con respecto al tiempo o estimar el promedio de la densidad al igualar la concentración con la ecuación B.2 y C.8.

$$C_{4,6} = C_o(1 - X_{4,6|t}) \text{ Ecuación B. 2}$$



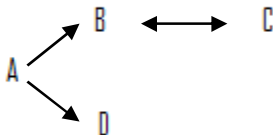
$$[C_{4,6}] = \frac{\%wt_{4,6} \times \rho_{mezcla}}{100 \times PM_i} \dots\dots \text{Ecuación C. 8}$$

$$\frac{\%wt_{4,6} \times \rho_{mezcla}}{100 \times PM_i} = C_o(1 - X_{4,6|t}) \dots\dots \text{Ecuación C. 11}$$

$$\rho_{mezcla} = \frac{C_o(1 - X_{4,6|t}) \times 100 \times PM_i}{\%wt_{4,6}} \dots\dots \text{Ecuación C. 10}$$

Para deducir el rendimiento o selectividad de la reacción no es necesario el dato de densidad de la mezcla.

- Se supone una reacción del siguiente tipo:



Donde D es el producto de DDS 3,3'-dimetildifenilo (3,3'DMDFL).

Lo correspondiente a B₁ y B₂ como los intermediarios de reacción de HYD tetrahidrodimetildibenzotiofeno (THDMDBT) y hexahidrodimetildibenzotiofeno (HHDMDBT). Lo propio a C₁ como los segundos productos de la HYD, 3,3'-dimetilciclohexilbenceno, 3,3'-MCHT, (y su isómero 3,Y-MCHT). En el caso de C₂ los productos de corresponden al 3,3-dimetildiciclohexilo y su isómero (3,3-DMDCH y X,Z-DMDCH)

- El dato del rendimiento fraccional de DDS y HYD se consigue de:

$$\phi_{B+C/A} = \frac{\text{mol de B + C formados en ese instante}}{\text{mol de A inicial}} \dots\dots \text{Ecuación C. 12}$$

$$\phi_{D/A} = \frac{\text{mol de D formado en ese instante}}{\text{mol de A inicial}} \dots\dots \text{Ecuación C. 13}$$



$$mol\ de\ A = [C_A] \times V = \frac{\%wt_A \times \rho_{mezcla} \times V}{100 \times PM_A} = \frac{(A_A/A_{Tot.}) \times \rho_{mezcla} \times V}{PM_A} \dots Ecuación\ C.\ 14$$

V: Volumen inyectado en el CG ($1\mu L$ ó $1 \times 10^{-6}L$)

A_A : Área de A en el cromatograma

$A_{Tot.}$: Área Total en el cromatograma

$$mol\ de\ A = \frac{(A_A/A_{Tot.}) \times \rho_{mezcla} \times 1 \times 10^{-6}L}{PM_A} \dots\dots Ecuación\ C.\ 15$$

$$mol\ de\ D = \frac{(A_D/A_{Tot.}) \times \rho_{mezcla} \times 1 \times 10^{-6}L}{PM_D} \dots\dots Ecuación\ C.\ 16$$

$$\phi_{DDS} = \frac{\frac{(A_D/A_{Tot.}) \times \rho_{mezcla} \times 1 \times 10^{-6}L}{PM_D}}{\frac{(A_A/A_{Tot.}) \times \rho_{mezcla} \times 1 \times 10^{-6}L}{PM_A}} = \frac{(A_D/A_{Tot.})/PM_D}{(A_A/A_{Tot.})/PM_A} \dots\dots Ecuación\ C.\ 17$$

$$\phi_{DDS} = \frac{(1/A_{Tot.})[A_D/PM_D]}{(1/A_{Tot.})(A_A/PM_A)} = \frac{A_D/PM_D}{A_A/PM_A} \dots\dots Ecuación\ C.\ 18$$

$$\phi_{HYD} = \frac{(A_{B1}/A_{Tot.})/PM_{B1} + (A_{B2}/A_{Tot.})/PM_{B2} + (A_{C1}/A_{Tot.})/PM_{C1} + (A_{C2}/A_{Tot.})/PM_{C2}}{(A_{Ai}/A_{Tot.})/PM_A} \dots\dots Ecuación\ C.\ 19$$

$$\phi_{HYD} = \frac{(1/A_{Tot.})[A_{B1}/PM_{B1} + A_{B2}/PM_{B2} + A_{C1}/PM_{C1} + A_{C2}/PM_{C2}]}{(1/A_{Tot.})(A_A/PM_A)} \dots\dots Ecuación\ C.\ 20$$

$$\phi_{HYD} = \frac{A_{B1}/PM_{B1} + A_{B2}/PM_{B2} + A_{C1}/PM_{C1} + A_{C2}/PM_{C2}}{A_{Ai}/PM_A} \dots\dots Ecuación\ C.\ 21$$



- El valor de selectividad se obtiene de la reacción definida como

$$S_{B/C} = \frac{\text{moles totales de B + C formados}}{\text{moles totales de D formados}} \dots \dots \text{Ecuación C. 22}$$

$$S_{B/D} = \frac{\left(\frac{1}{A_{Tot.}}\right) \left[\frac{A_{B1}}{PM_{B1}} + \frac{A_{B2}}{PM_{B2}} + \frac{A_{C1}}{PM_{C1}} + \frac{A_{C2}}{PM_{C2}} \right]}{\left(\frac{1}{A_{Tot.}}\right) \left(\frac{A_D}{PM_D} \right)} \text{Ecuación C. 23}$$

$$S_{B/D} = \frac{\frac{A_{B1}}{PM_{B1}} + \frac{A_{B2}}{PM_{B2}} + \frac{A_{C1}}{PM_{C1}} + \frac{A_{C2}}{PM_{C2}}}{\frac{A_D}{PM_D}} \dots \dots \text{Ecuación C. 24}$$

La selectividad de los productos es calculada al 40% de conversión del 4,6-dimetidibenzotiofeno.

El %mol de los productos de hidrogenación y desulfuración directa para todos los catalizadores son dados en la tabla C.1.

Tabla C.1 Selectividad HYD/DDS y distribución de productos con X=0.4 de 4,6-DMDBT

Catalizador	DDS (%mol)	HYD (%mol)	SELECTIVIDAD
NiMoP+TEG(0.4)	20.77	79.23	3.8
Ni+MoP+TEG(1.0)	13.28	86.72	6.5
NiMoP	8.71	91.29	10.5
NiMoP+TEG(0.5)	12.93	87.07	6.7
NiMoP+TEG(1.0)	10.50	89.50	8.5
NiMoP+TEG(1.3)	13.96	86.04	6.2
NiMoPTEG(1.0)	11.97	88.03	7.4
NiMoPTEG(1.0)calc	7.85	92.15	11.7
NiMoPTEG(2.7)	15.70	84.30	5.4

Los gráficos C.3 a C.11 muestran el rendimiento con respecto a la conversión de 4,6-DMDBT para cada una de las muestras analizadas.

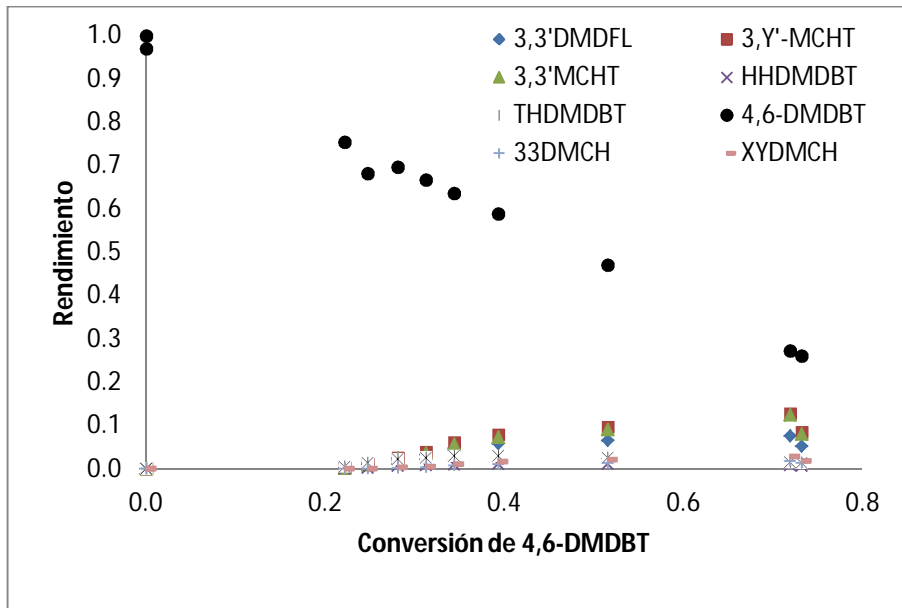


Figura C.3 Rendimiento vs Conversión de 4,6-DMDBT para NiMoP+TEG(0.4)

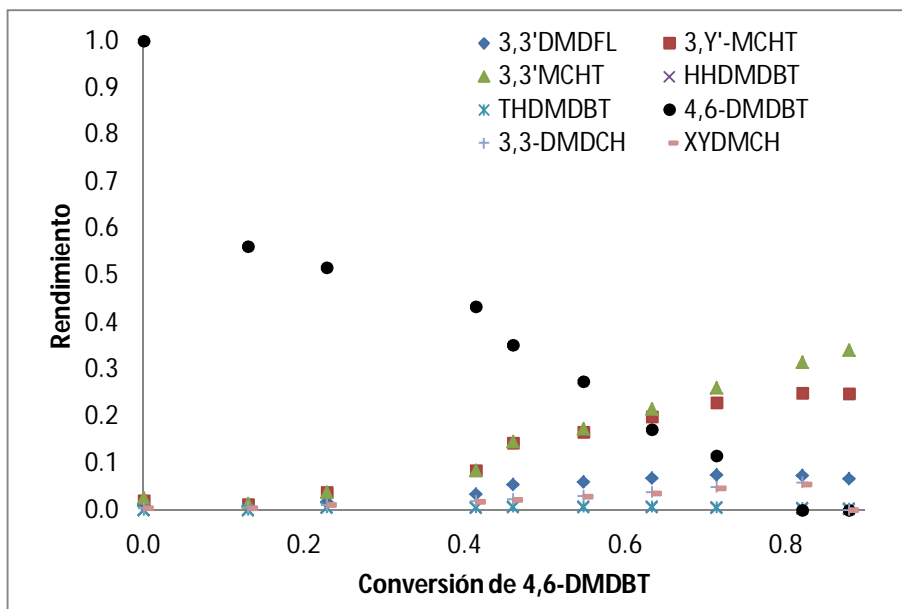


Figura C.4 Rendimiento vs Conversión de 4,6-DMDBT para NiMoP+TEG(0.5)

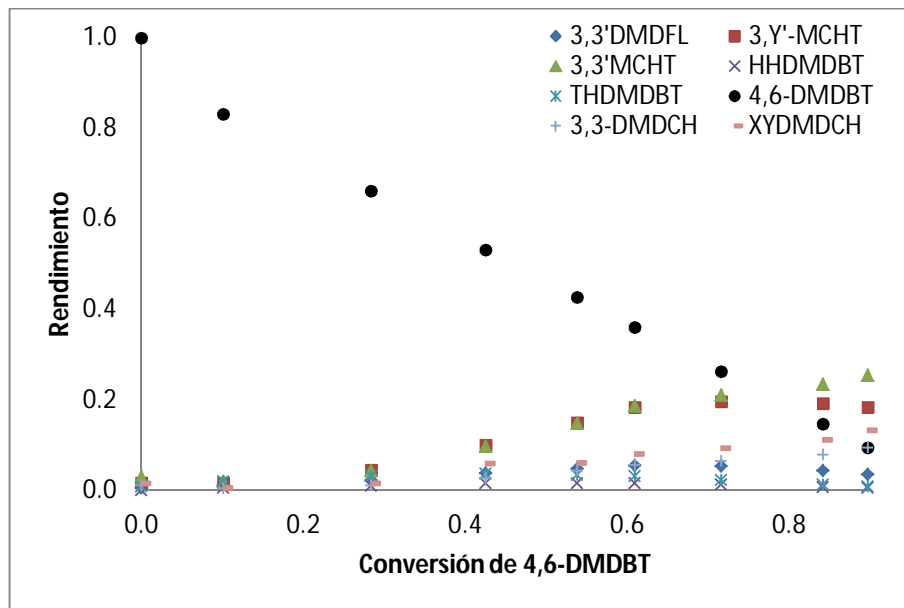


Figura C.5 Rendimiento vs Conversión de 4,6-DMDBT para NiMoP+TEG(1.0)

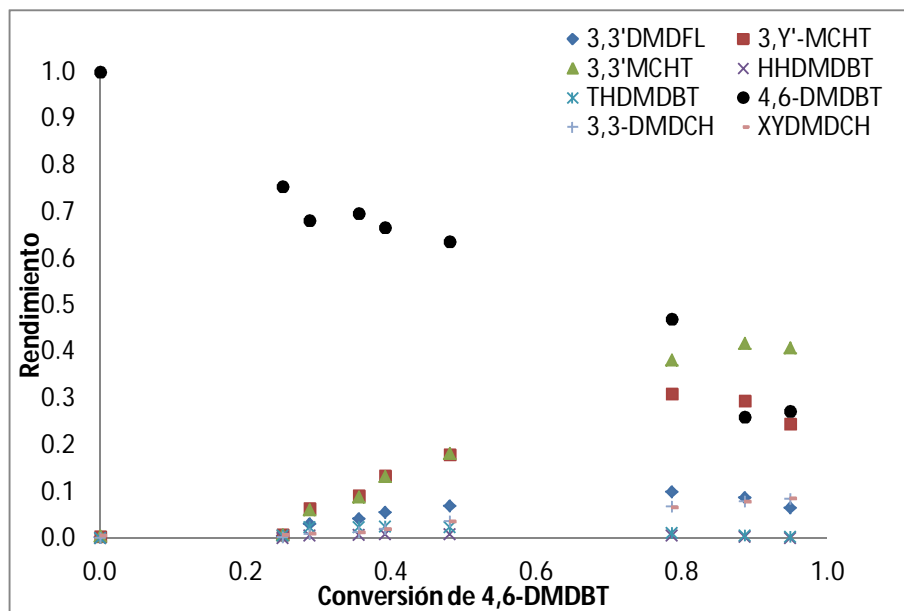


Figura C.6 Rendimiento vs Conversión de 4,6-DMDBT para NiMoP+TEG(1.3)

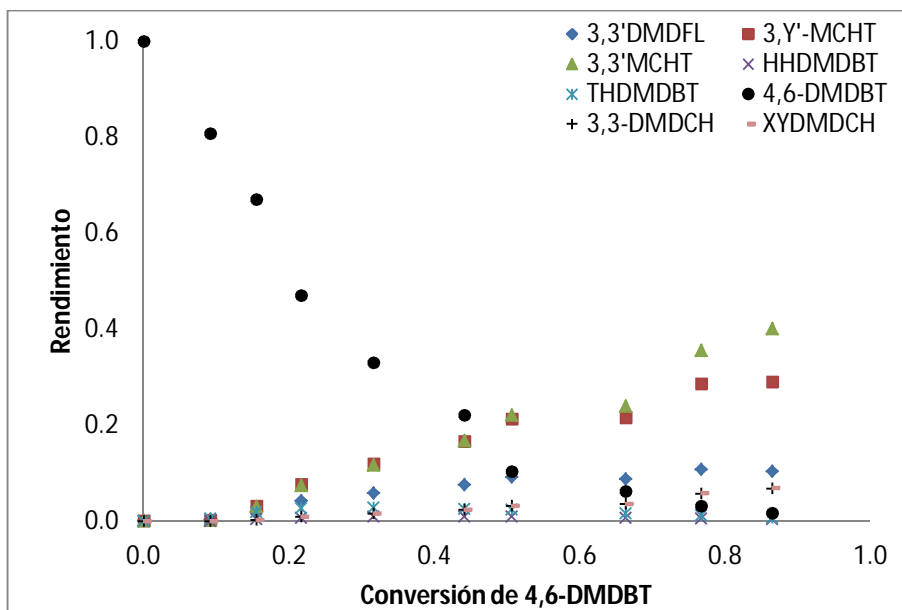


Figura C.7 Rendimiento vs Conversión de 4,6-DMDBT para NiMoP+TEG(2.7)

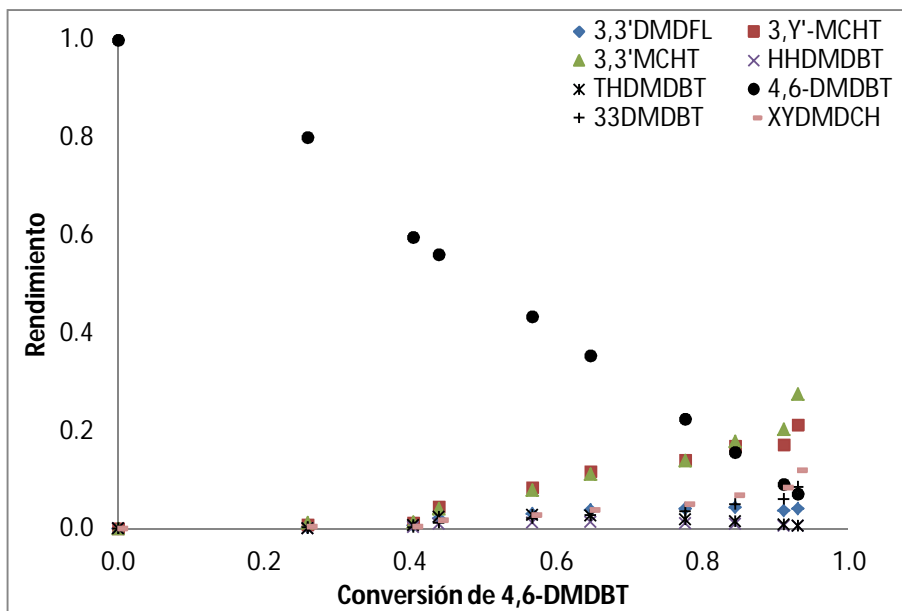


Figura C.8 Rendimiento vs Conversión de 4,6-DMDBT para MoP+Ni+TEG(1.0)

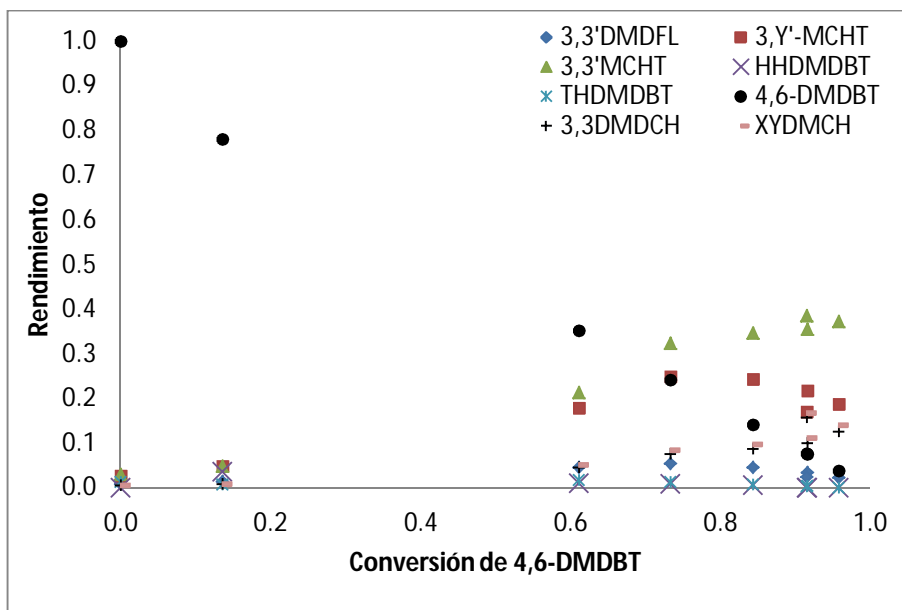


Figura C.9 Rendimiento vs Conversión de 4,6-DMDBT para NiMoP

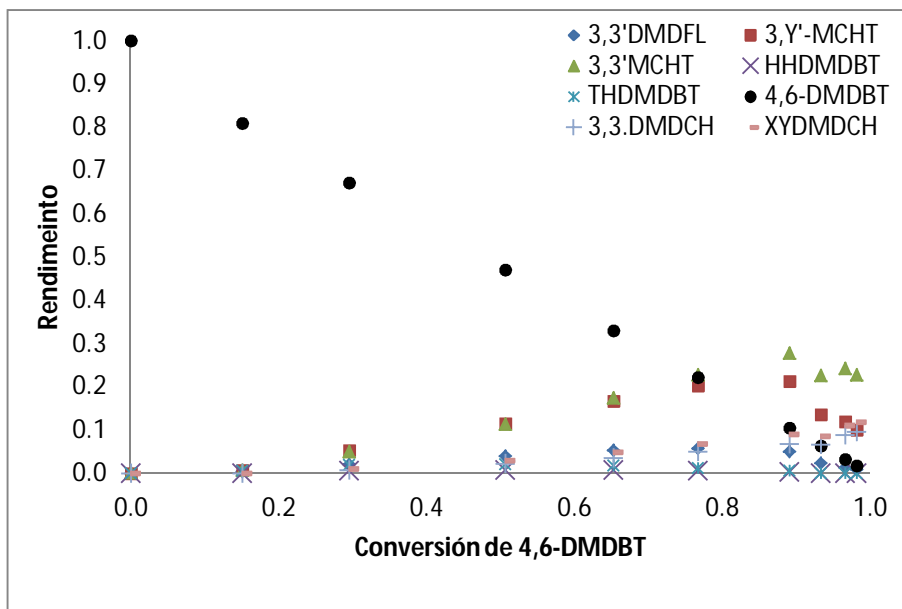


Figura C.10 Rendimiento vs Conversión de 4,6-DMDBT para NiMoPTEG(1.0)

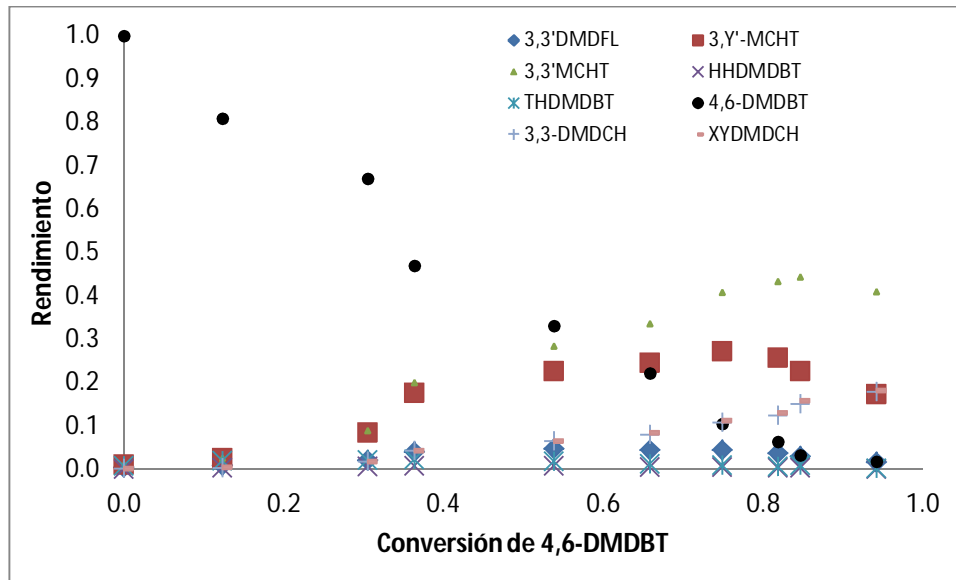


Figura C.11 Rendimiento vs Conversión de 4,6-DMDBT para NiMoPTEG(1.0)calc

Por último se reportan las constantes de hidrogenación y desulfuración directa. El cálculo se hace mediante las ecuaciones C.25 y C.26.

$$S_{HYD/DDS} = \frac{k_{HYD}}{k_{DDS}} \dots\dots Ec. C. 25$$

$$k_{HYD} + k_{DDS} = k_{4,6} \dots\dots\dots Ec. C. 26$$

Catalizador	$k_{HYD} \times 10^2$ (L/h* g_{cat})	$k_{DDS} \times 10^2$ (L/h* g_{cat})
Ni+MoP+TEG(1.0)	6.12	0.94
NiMoPTEG(01.0)	14.95	2.03
NiMoP	11.81	1.13
NiMoPTEG(1.0)calc	8.87	0.76
NiMoP+TEG(1.0)	10.36	1.22
NiMoP+TEG(1.3)	9.59	1.56
NiMoP+TEG(0.5)	9.23	1.37
NiMoPTEG(2.7)	8.46	1.58
NiMoP+TEG(0.4)	3.68	0.97



ANEXO D. Espectros FTIR con CO adsorbido

Se muestran los espectros tomados después de cada pulso, hasta un torr al equilibrio de los catalizadores analizados y en seguida de cada gráfico se presenta los resultados completos de la deconvolución.

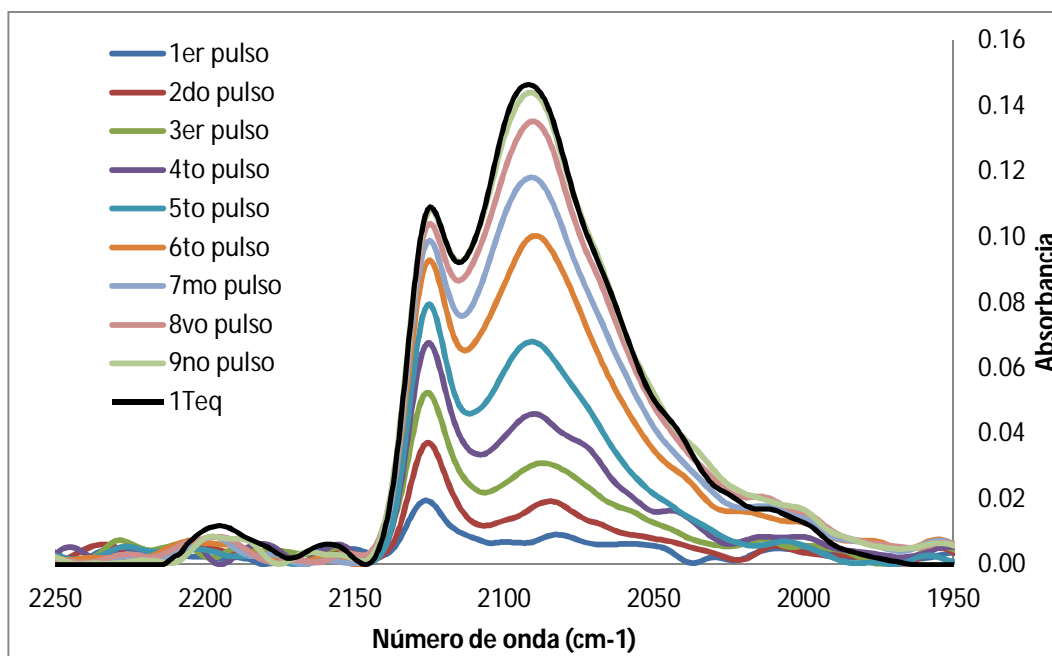


Figura D.1 Espectro FT-IR de CO adsorbido en NiMoP+TEG(1.3)

Tabla D.1 Resultados de la deconvolución para el catalizador NiMoP+TEG(1.3)

Peak	Center	Int Area	% Area	FWHM	Asignación*
1	2194	0.16	1.72	17.5	Al ³⁺
2	2159	0.04	0.48	8.4	Al-OH
3	2126	1.31	13.93	15.5	CUS NiMoS
4	2102	1.97	20.94	33.2	CUS MoS ₂
5	2088	3.32	35.28	37.8	CUS NiS _x
6	2059	2.6	27.65	52.6	CUS Mo en NiMoS
		9.4	100		

*Travet A. *et al.*, 2006.

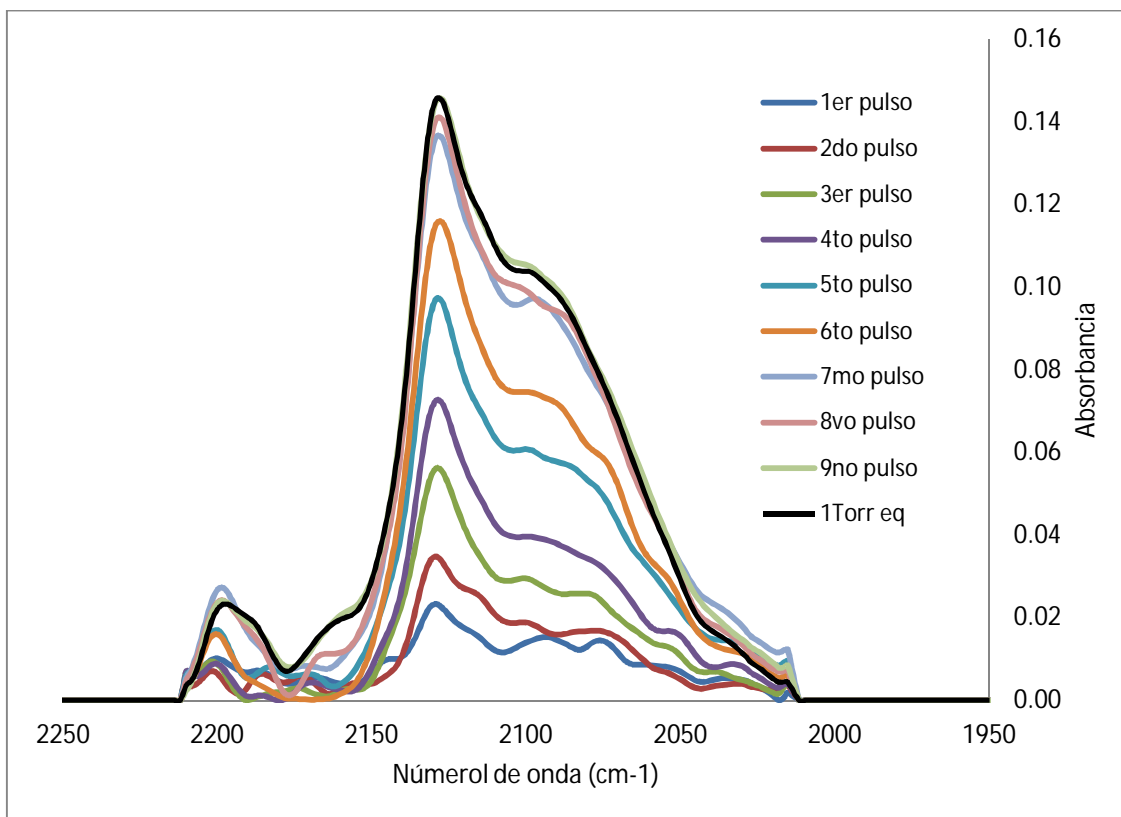


Figura D.2 Espectro FT-IR de CO adsorbido en NiMoPTEG(1.0)calc.

Tabla D.2 Resultados de la deconvolución para el catalizador NiMoPTEG(1.0)calc.

Pico	Centro	Área Int.	% Área	FWHM	Asignación*
1	2195	0.5	4.8	20	Al ³⁺
2	2157	0.6	5.5	25	Al-OH
3	2130	2.3	22.2	21	CUS NiMoS
4	2110	3.2	31.1	37	CUS MoS ₂
5	2084	2.6	25.0	38	CUS NiS _x
6	2057	1.2	11.4	41	CUS Mo en NiMoS
		10.4	100		

* Travert A. et al, 2006.

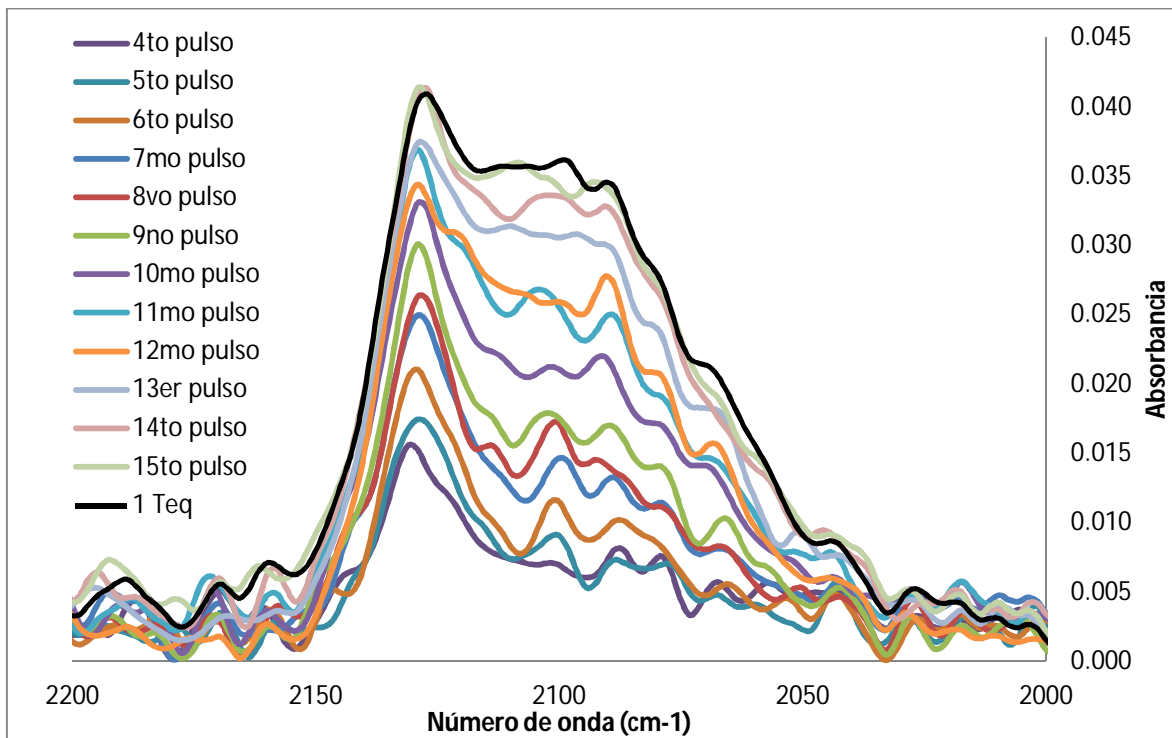


Figura D.3 Espectro FT-IR de CO adsorbido en NiMoPTEG(1.0).

Tabla D.3 Resultados de la deconvolución para el catalizador NiMoPTEG(1.0).

Pico	Centro	Int. Área	% Área	FWHM	Asignación*
1	2192	0.07	2.92	35.1	Al ³⁺
2	2153	0.22	9.63	83.7	Al-OH
3	2130	0.41	17.66	37.5	CUS NiMoS
4	2113	0.53	22.89	52.6	CUS MoS ₂
5	2091	0.59	25.48	61.3	CUS NiS _x
6	2065	0.50	21.42	89.3	CUS Mo en NiMoS
Total		2.32	100		

* Travert A. et al, 2006.