



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“EFECTO DE LA CANTIDAD DE POTASIO EN EL
CATALIZADOR $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ PARA
HIDRODESULFURACIÓN SELECTIVA DE LA GASOLINA
FCC”**

T E S I S

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

PRESENTA

CYNTHIA GRISELL TABLA VÁZQUEZ

MÉXICO, D.F

2013





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: MARTÍN GUILLERMO HERNANDEZ LUNA

VOCAL: Profesor: ROGELIO CUEVAS GARCIA

SECRETARIO: Profesor: AIDA GUTIERREZ ALEJANDRE

1^{er} SUPLENTE: Profesor: RAFAEL HERRERA NAJERA

2° SUPLENTE: Profesor: MARIO GONZALO VIZCARRA MENDOZA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

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

ASESOR DEL TEMA:

DR. ROGELIO CUEVAS GARCIA

SUSTENTANTE:

CYNTHIA GRISELL TABLA VÁZQUEZ

Índice

Resumen	6
CAPITULO I. Introducción	7
1.1 Objetivo general	12
1.2 Objetivos particulares	12
CAPITULO II. Antecedentes.....	13
2.1 Panorama de las gasolinas en México	13
2.2 Composición de la nafta para unidades de FCC	15
2.3 Hidrotratamiento (HDT)	19
2.3.1 Tratamientos convencionales y no convencionales en el proceso de FCC para reducción de azufre	20
2. 3.2 Descripción del proceso de hidrodesulfuración selectiva (HDS)	21
2.4 Principales reacciones involucradas en el proceso de HDS.....	23
2.5 Hidrogenación de olefinas	24
2.5.1 Importancia de las olefinas en las gasolinas (RON y MON)	25
2.6 Catalizadores convencionales de HDS	27
2.6.1 Catalizador de CoMo/Al ₂ O ₃ : Mo-S ₂	28
2.6.2 Efecto del promotor en el CoMo/Al ₂ O ₃	30
2.6.3 Efecto del soporte en HDS	31
2.6.4 Naturaleza de la γ -Al ₂ O ₃	32
2.6.5 Grupos OH en la alúmina Al ₂ O ₃ . Densidad de sitios activos	33
2.7 Investigaciones previas de catalizadores de CoMo/Al ₂ O ₃ modificando el soporte con potasio K.	35
CAPITULO III. Preparación y técnicas de caracterización del catalizador CoMo/Al ₂ O ₃ -K.....	40
3.1 Método de preparación por impregnación.....	41
3.1.1 Preparación del soporte γ -Al ₂ O ₃ -K.....	42
3.1.2 Preparación de CoMo/ γ -Al ₂ O ₃ -K: Co-impregnación de Co y Mo	44
3.2 Caracterización física de los catalizadores: determinación del área superficial por medio de la Isoterma de BET	45
3.2.1 Tamaño de poro por medio de la isoterma de adsorción de BET.....	47

3.2.2 Determinación experimental del área superficial: Adsorción de nitrógeno a 77K.	48
3.3 Caracterización de las propiedades químicas del catalizador: Espectroscopia de Infrarrojo por Transformadas de Fourier (FTIR).....	48
3.3.1 Determinación de grupos hidroxilo OH.....	51
3.4 Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS)	52
3.4.1 Identificación experimental de Co Y Mo	53
3.5 Evaluación catalítica.....	53
3.5.1 Composición de la gasolina sintética.....	53
3.5.2 Activación del catalizador	55
3.5.3 Procedimiento de la evaluación catalítica.....	55
3.5.4 Cromatografía de gases GC.....	55
CAPITULO IV. Resultados experimentales	58
4.1 Área superficial y tamaño de Poro.....	58
4.2 Grupos hidroxilo presentes en el soporte	60
4.3 Identificación experimental de Co Y Mo, DRS.....	64
4.4 Resultados de la evaluación catalítica.....	67
4.4.1 Tiofeno	71
4.4.2 Benzotiofeno (BT).....	73
4.4.3 Ciclohexeno.....	74
4.4.4 1-Octeno.....	76
4.4.5 Isomerización del 1-octeno.....	77
4.5 Determinación de la selectividad.....	83
CAPITULO V. Conclusiones generales	85
REFERENCIAS.....	87
APENDICE A.....	91
Tipos de Catalizadores.....	91
APENDICE B.....	92
Cálculos realizados en la preparación del soporte y la mezcla de gasolina sintética	92
APENDICE C	95

Adsorción de gases en sólidos.....	95
APENDICE D	99
Radiación electromagnética	99
Espectrofotometría	100
Fundamentos de la Espectroscopia de Infrarrojo	100
APENDICE E.....	102
Teoría de Bandas.....	102
Determinación de la Energía de Banda E_g a partir de $F(R)$	102
APENDICE F	104
Cromatografía de Gases	104
Detector de ionización de llama	104
APENDICE G	106
Obtención de la conversión por medio de los datos obtenidos por cromatografía	106
Constante de reacción de primer orden	106
Coefficientes cinéticos para el modelo de isomerización del 1-octeno.....	107
APENDICE H	108

Resumen

Debido a regulaciones cada vez más estrictas resultado de las emisiones de contaminantes a la atmósfera, específicamente provocadas por compuestos derivados de azufre, se ha buscado que dentro de la transformación del petróleo el proceso de hidrodesulfuración (HDS) sea más eficiente.

Particularmente dentro de las refinerías es conocido que la nafta de FCC (Fluid Catalytic Cracking) es responsable de la mayor cantidad de azufre en el pool de la gasolina, superior al 30%. Remover el azufre de esta corriente por medio de HDS resuelve una parte del problema; sin embargo, es necesario tomar en cuenta que se pierde cerca del 40% de las olefinas las cuales proporcionan los niveles de octanaje al producto final.

Por medio del presente escrito se realiza una propuesta para dar solución a la disyuntiva anteriormente mencionada, mediante la optimización de un catalizador convencional de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ para hidrodesulfuración. Considerando que los soportes ácidos promueven la hidrogenación de las especies de azufre al igual que en las olefinas, se trata de disminuir los sitios ácidos en la alúmina con la ayuda de potasio y determinar los efectos que se producen al realizar dichos cambios. Los estudios de determinación de la naturaleza del soporte, fase activa y promotor fueron análisis del área superficial por medio de isotermas BET, Espectroscopia de Infrarrojo (IR), Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS) respectivamente. En cuanto a la evaluación de la selectividad del catalizador con ayuda de una gasolina comercial se realizaron pruebas de reacción observando la transformación de cada uno de los compuestos presentes en el carburante y comparando los resultados con los obtenidos con un catalizador comercial.

Finalmente se exponen los aspectos de mejora encontrados y se da el rango hallado de disminución de los sitios activos del soporte en donde la selectividad es más alta.

CAPITULO I. Introducción

En la actualidad se han realizado esfuerzos por mantener un equilibrio entre todas las fuentes generadoras de energía; pero, debido a su costo frente a otras opciones los combustibles de origen fósil, carbón, el gas natural y crudo siguen siendo las de mayor uso. Particularmente el petróleo es el más explotado y de él se obtienen productos como la gasolina comercial, combustible para variados sistemas de transporte.

En los últimos años una gran cantidad de organizaciones a lo largo de todo el mundo han manifestado su preocupación por los problemas que este carburante puede provocar al medio ambiente sobre todo porque su composición contiene ciertas cantidades de azufre que al quemarse en presencia de aire forman dióxido de azufre, compuesto que origina una disminución en la eficiencia de los convertidores catalíticos de los automóviles. La desactivación se debe a que los compuestos de azufre son adsorbidos en los centros activos del catalizador interfiriendo en la disponibilidad de oxígeno en la superficie, cuya concentración es fundamental para minimizar las emisiones contaminantes con compuestos orgánicos remanentes, CO_x y NO_x.

Adicionalmente, el SO₂ es altamente tóxico y a la presión de 1 atm y temperatura ambiente se disuelve en agua formando una disolución de H₂SO₃ lo que produce un cambio en el pH de los mantos acuíferos alterando así la permanencia de su fauna y flora.

Para dar solución a la necesidad del uso de las gasolinas y generar la mínima contaminación posible es necesario considerar que la gasolina es resultado de la transformación del petróleo crudo en las refinerías, específicamente de la mezcla de corrientes de diferentes unidades de proceso “pool de la gasolina”, las cuales son Isomerización, Reformado Catalítico, y FCC (Craqueo Catalítico Fluidizado),

tal como se muestra en la figura 1.1. Las alimentaciones a los primeros dos procesos pueden o no tener compuestos de azufre en los productos finales debido a que utilizan alimentaciones con compuestos de altos puntos de ebullición, sin embargo para las plantas de FCC la situación es diferente. En el proceso del Craqueo Catalítico Fluidizado se recurre a la unidad de destilado al vacío que se conoce contiene cantidades significativas de azufre, generalmente 0.5-1.5% pp, lo cual provoca que la nafta de FCC posea alrededor del 30% de S y sea el responsable del 85-95% del azufre total en el pool de gasolina [1-6].

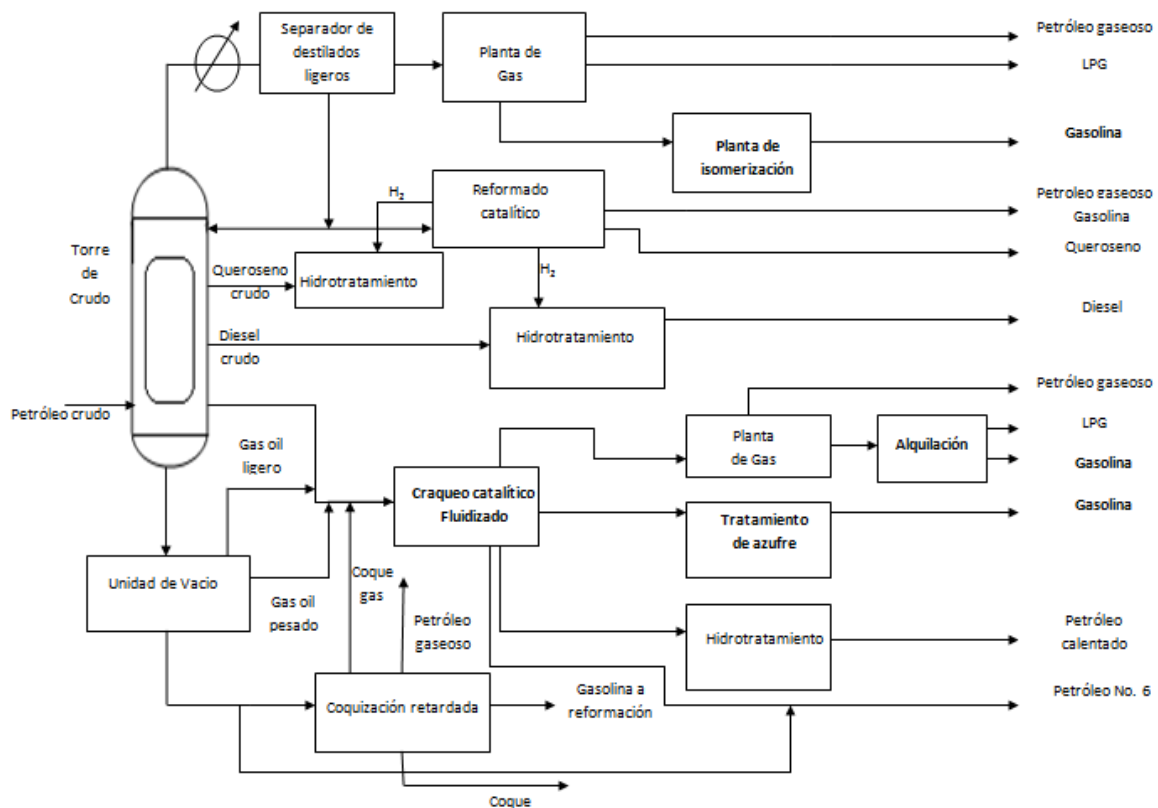


Figura 1.1 Esquema general de una refinería

La aportación general de azufre por parte de las corrientes de las diferentes unidades dentro de la refinería se encuentra plasmada en la figura 1.2.

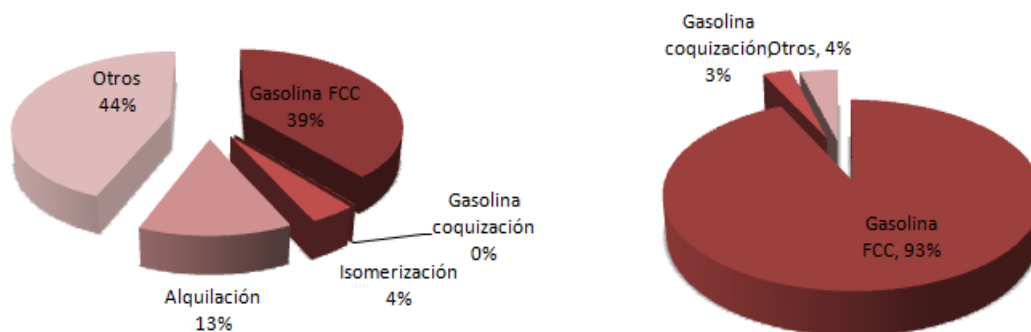


Figura 1.2: Distribución de la composición en el pool de la gasolina (IZQ) y porcentaje de contribución de compuestos de azufre en el pool (DER) [38].

La cantidad de azufre es un gran inconveniente; por tal motivo se procesa la gasolina por medio de unidades de hidrotreamiento donde ocurren entre otras reacciones la hidrodesulfuración (HDS). Desafortunadamente, dadas las condiciones de reacción se disminuye la cantidad de olefinas presentes. La cantidad de olefinas es una medida primordial en la calidad de las gasolinas debido a que contribuyen de manera directa en el número de octano, parámetro importante desde el punto de vista mecánico en los automotores.

Las olefinas constituyen un 20 a 40 % de la corriente proveniente del FCC [8], y al pasar al proceso de hidrodesulfuración se saturan y disminuyen el número de octano en el producto final. Se ha estimado que se lleva a cabo una pérdida de entre el 5 y 10 índices.

Es aquí donde se encuentra un dilema en la calidad de la gasolina, ya que en una composición ideal se manifestaría un alto número de olefinas y mínimo de compuestos de azufre.

En la figura 1.3 se muestra de manera general los factores principales que participan en el problema.

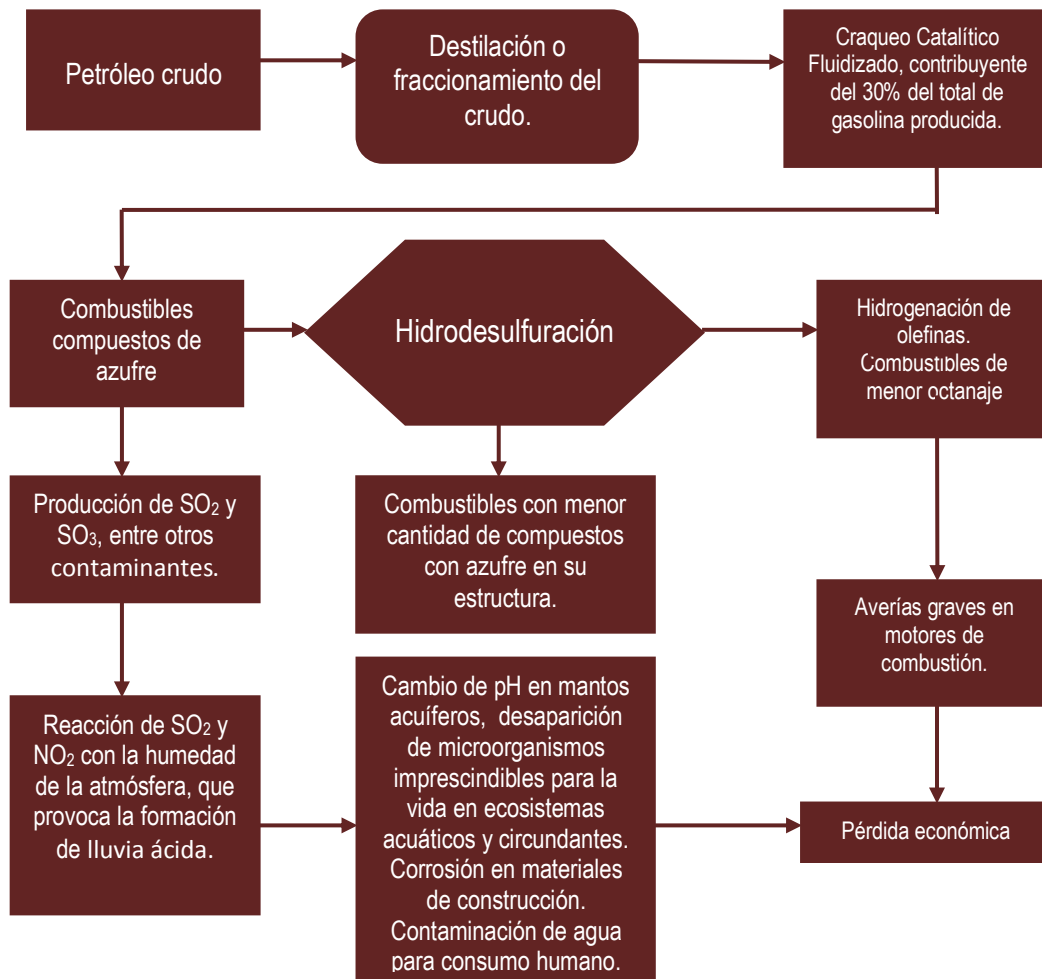


Figura 1.3: Diagrama de la relación en la problemática de las gasolinas con grandes cantidades de azufre.

Buscando que la relación de hidrodesulfuración (HDS) e hidrogenación de olefinas (HIDO) sea lo más óptima posible, se ha realizado una extensa búsqueda por medio de cambios en el proceso que hace más limpias las gasolinas, tal es el caso de la selectividad en los catalizadores; sin embargo, a pesar de los exhaustivos esfuerzos, los resultados aún dejan mucho que desear.

Es por tal motivo que en el presente escrito se propone un prototipo de catalizador capaz de realizar de mejor manera el trabajo de los utilizados convencionalmente.

Para llevar a cabo dicha tarea se establecen los principios de modificación del soporte usual para HDS; la alúmina; para sintetizar un catalizador CoMo/Al₂O₃, adicionando potasio al soporte, caracterizándolo y evaluando su actividad catalítica con ayuda de una mezcla de reacción cuyas propiedades sean similares a las de la corriente proveniente de la FCC, con concentraciones que permitan ser analizadas por cromatografía y proporcionen resultados en gran medida confiables.

1.1 Objetivo general

Estudiar el efecto de la adición de potasio al soporte del catalizador CoMo soportado en alúmina sobre las reacciones de HDS e hidrogenación de olefinas; buscando encontrar una relación satisfactoria en la selectividad HDS/HIDO. Se evaluará la posibilidad de cumplir con la normatividad establecida y mejorar los resultados obtenidos por el catalizador comercial actualmente utilizado para la HDS.

1.2 Objetivos particulares

- Determinar el intervalo en la cantidad de metal alcalino adicionado que pueda proveer la mejor relación de HDS/HIDO.
- Establecer las afectaciones que sufre el soporte de Al_2O_3 con la adición de potasio respecto a su funcionalidad, es decir los cambios que sufre en cuanto al número de grupos OH posterior a la adición de K.
- Presentar los cambios que sufren los compuestos que tienen en su estructura azufre en la gasolina sintética utilizada respecto al catalizador comercial.

La normatividad juega un papel muy importante, para México la NOM vigente en donde se establecen las especificaciones sobre protección ambiental que deben cumplir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se comercializan en el país es la NOM-086-SEMARNAT-SENER-2005. Y es de observancia obligatoria para los responsables de producir e importar combustibles referidos en dicho documento. Ahí se implantan las especificaciones generales y adicionales de las gasolinas por región, indicando así las cantidades de azufre admitidas en las diferentes zonas del país.

Los límites permisibles para la cantidad de azufre son 80 ppm en peso como máximo para las gasolinas PEMEX Premium y PEMEX Magna, 30 ppm en promedio. Un índice de octano de $(RON + MON)/2$ de 92 para la Premium y 87 para la Magna [7].

Para lograr el cumplimiento de la norma en el 2006 la presidencia de la República destinó dos mil millones de dólares, para la construcción de 22 nuevas plantas de tratamiento y la modernización de 18, apostando a una fabricación total de la gasolina Premium de Ultra Bajo Azufre (UBA) en el país.

Actualmente existen varios propósitos en ejecución por medio de PEMEX tal es el caso del proyecto “Gasolinas limpias”.

La razón principal de que se esté buscando una mejor producción de gasolinas en México es la cantidad importada respecto a la exportación de crudo y la demanda de la nación. Por ejemplo, en el año 2007 se tuvo una importación de 10 mil millones de dólares, es decir 308 mil barriles de gasolina por día aumentando en el primer trimestre del 2008 a 335 mil barriles por día. Las importaciones fueron adquiridas de países como E.U., España, Francia, Holanda, Bélgica, Suiza, Italia y Brasil. Debido a las condiciones de las refinerías en nuestro país y sus limitaciones, en el 2009 hubo una producción de 471.5 miles de barriles diarios respecto a los 793.1 consumidos. Es decir, el nivel de importación es casi de la

misma magnitud que la producción nacional (41.6 %), según el informe económico de PEMEX. El precio de las gasolinas es otro factor en el cual existe cierta desventaja para el consumidor. La tabla 2.1 muestra los cambios en el precio promedio al público, obtenidos del total de refinerías existentes en el país [59].

Tabla 2.1 Rango de precio promedio al público de gasolinas PEMEX Magna y Premium del año 2005-2012

Año / Gasolinas automotrices	2005	2006	2007	2008	2010	2012
PEMEX MAGNA	\$6.33	\$6.61	\$6.91	\$7.26	\$8.30	\$10.81
PEMEX PREMIUM	\$7.47	\$7.84	\$8.51	\$9.09	\$9.87	\$11.37

Todas estas cifras reflejan la situación que vive hoy en día Petróleos Mexicanos, es decir, debido a las deficiencias tecnológicas que padece no puede procesar de manera más eficiente el crudo con altas cantidades de azufre por lo que recurre a las exportaciones, dicho proceso tiene consecuencias económicas que pueden observarse en los precios de sus carburantes. Esto se traduce en una llamada de atención para una renovación tecnológica en todos los aspectos.

2.2 Composición de la nafta para unidades de FCC

Como ya se estableció en el capítulo anterior, la nafta FCC es una parte importante en la composición de la gasolina final; pero, contiene cuantiosos compuestos de azufre. Para ejemplificar de mejor manera lo anterior se presenta la Figura 2.2 con un análisis por métodos cromatográficos de diversos tipos de naftas de FCC. En la figura, las letras A, B, C, D, E, F, G, H, son utilizadas para nombrar cada una de las muestras. D2887, PIONA y D5623 refieren a los métodos cromatográficos que se utilizaron para la determinación de las características de la mezcla en cada muestra de nafta.

	Muestras de gasolina FCC							
	A	B	C	D	E	F	G	H
API grados	57	42.4	58	49.6	57.6	58.1	54.3	53.6
Punto de ebullición, D2887								
Punto de ebullición inicial, °F	38	127	35	120	28	50	41	55
50% °F	231	287	232	264	219	224	253	230
Punto de ebullición extremo, °F	447	476	465	402	475	471	477	484
PYONA, %pp								
n-Parafinas	3.1	2.2	4.9	3.2	7	4.5	3.5	5.5
iso-Parafinas	22.1	12.5	21	19.4	31.1	24.2	21.8	17.4
Naftenos	10.4	10.6	8	10.4	9.5	7.8	6.5	7.6
Olefinas	33.8	15.4	33	26.3	19.3	30.1	30.3	28.5
Aromáticos	26.8	56.7	32	39.7	31.2	32.1	34.4	38.9
C ₁₂ + no aromáticos	3.8	2.6	1.1	1	1.9	1.3	3.5	2.1
Compuestos con azufre, ppm, D5623								
Mercaptanos	0	1	57	17	29	84	30	257
Tiofenos	31	12	29	73	51	64	71	61
Tiofenos sustituidos	305	331	217	885	468	599	701	3498
Benzotiofenos	61	43	128	43	223	251	463	30
Benzotiofenos sustituidos	82	147	312	40	654	628	1559	244
Sulfuros, disulfuros	2	0	2	7	3	4	2	30
Otros compuestos	8	0	0	39	0	36	242	235
Total de azufre	489	534	745	1104	1428	1666	3068	4355

Figura 2.2: Propiedades de nafta FCC comercial. “*Handbook of petroleum refining processes*”

Douglas A. Nafis y Edward J. Houde en su aportación al “*Handbook of petroleum refining processes*” mencionan que el tipo de compuestos de azufre varía según su rango de ebullición (Boiling range)¹. Es decir, en la fracción ligera de la nafta predominan compuestos con azufre de tipo mercaptánico, en un rango intermedio azufre tiofénico, y en la fracción pesada benzotiofeno. Generalmente, estos últimos compuestos son los más pesados en este tipo de corte.

En cuanto a olefinas y aromáticos sucede algo parecido; los compuestos aromáticos se encuentran en la fracción pesada mientras que en la ligera se hallan las olefinas [38]. En la figura 2.3 se muestra la distribución de azufre según el rango de temperatura de ebullición.

¹ **Boiling range:** rango de temperatura de destilación a nivel laboratorio de una gasolina desde el inicio hasta que la evaporación es completa. McGraw-Hill Dictionary of Scientific & Technical Terms, 6ª Edición.

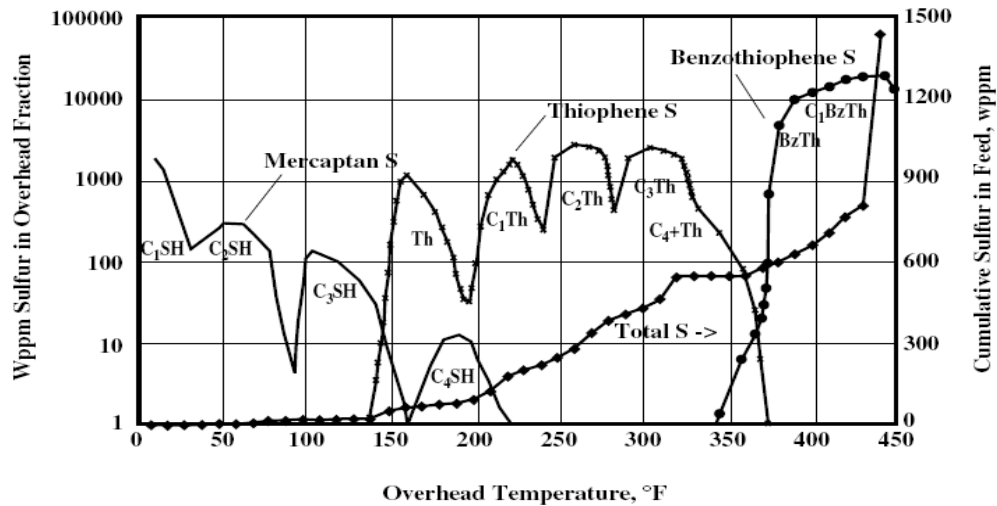


Figura 2.3: Azufre en la nafta FCC obtenida de “*Handbook of petroleum refining processes*”

Hatanaka y colaboradores de acuerdo a su trabajo de investigación “Inhibiting Effects of Olefins on HDS of Alkyl(benzo)thiophenes Contained in Catalytic Cracked Gasoline” muestran los resultados obtenidos del análisis de dos tipos de gasolina producidas de residuos de bajo sulfuro atmosférico CCG-A y desulfuración de la unidad de vacío CCG-B [60]. En la figura 2.4 se encuentran las propiedades reportadas de dichas gasolinas.

	CCG-A	CCG-B
Composición, % vol		
Saturados	41.9	44.6
aromáticos	27.7	33.6
Olefinas (ruptura de la estructura de olefina)	30.4	21.8
1-olefinas		
H2C-CR2	2.3	2.2
H2C-CHR	5	3
Olefinas internas		
HRC-CR2	9.8	8.6
HRC-CHR	13.3	8
Total de azufre, ppm	229	61
Densidad, g/cm ³ 15°C	0.778	0.78
Temperatura de destilación, °C		
Punto inicial de ebullición	48	68
10%	88	90
30%	110	111
50%	136	134
70%	165	146
90%	201	174
Punto extremo de ebullición	231	205
RON	87	86.7

Figura 2.4: Propiedades generales de la gasolina de Craqueo Catalítico de CCG-A y CCG-B.

Adicional a los fundamentos anteriores, datos reportados por Xia y colaboradores confirman que el sulfuro tiofénico representa cerca del 60% del contenido de azufre en la gasolina de FCC [46], además de la presencia de sus alquil derivados que originalmente no están en la alimentación sino que se generan en la reacción y salen en forma de productos. De hecho, como indica Cheng y colaboradores el 35-45% del azufre en la alimentación es convertido en H₂S. [49]

Aunque se han realizado investigaciones respecto a la transformación del tiofeno sobre catalizadores que se usan en la gasolina de FCC, es conocido que por sí mismo es poco reactivo a las condiciones de trabajo y su mecanismo de reacción sobre materiales ácidos no está muy bien entendido. [50]

Por otro lado, Wollaston et.al. reportaron en sus estudios que la especie principal en varias alimentaciones es el dibenzotiofeno y compuestos pesados [48]. De acuerdo con esto Hans Schulz y colaboradores señalan la rapidez de reacción para varios compuestos de dibenzotiofeno [61], lo cuales se reflejan en la tabla 2.2.

Tabla 2.2 Reactividades de benzotiofenos y dibenzotiofenos en forma de constantes de rapidez de reacción de primer orden.

Compuestos de azufre	Reactividad Relativa a 277°C
Dibenzotiofeno	1.00
1-Metil-dibenzotiofeno	0.52
2-+3- Metil-dibenzotiofeno	1.47
4-Metil-dibenzotiofeno	0.30
Dibenzotiofenos (Todos)	0.37
Benzotiofenos (Todos)	4.00

Las estructuras correspondientes a los compuestos de azufre de la tabla 2.2 se muestran en la figura 2.5.

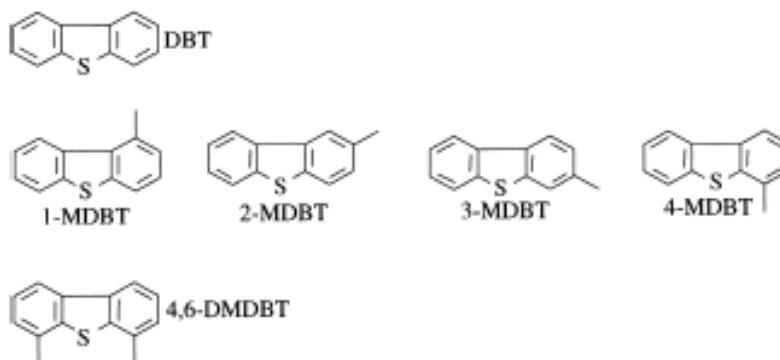


Figura 2.5: Estructuras de dibenzotiofeno y alquil-derivados.

Teniendo en cuenta la naturaleza de la gasolina es decir, mercaptanos, tiofenos, benzotiofenos y otros compuestos de azufre; lo que se hace en las refinerías es procesar dicha corriente en el llamado hidroprocesamiento o hidrotratamiento (HDT).

2.3 Hidrotratamiento (HDT)

El hidrotratamiento es una serie de procesos encargados de eliminar átomos diferentes de hidrógeno y carbono en los cortes de petróleo que son utilizados con diversas finalidades. En realidad, dentro del HDT se presentan variadas reacciones, estas son: hidrodesulfuración (HDS), hidrogenación (HID) e hidrodesoxigenación (HDO). Por otra parte, y dada su importancia, en la actualidad, la reacción predominante es la HDS; así que se utilizan de manera indistinta los términos de HDS e HDT. Debido a que el interés de este trabajo se basa en el S, aquí se hablará principalmente de la HDS.

2.3.1 Tratamientos convencionales y no convencionales en el proceso de FCC para reducción de azufre

Dos grandes alternativas pueden ser utilizadas en la reducción de azufre en el proceso de la FCC, un pre-tratamiento y post-tratamiento. En el pre-tratamiento se realiza un hidrotratamiento a la corriente de alimentación en donde se reduce el contenido de azufre, nitrógeno y otros metales. En particular cuenta con una pérdida de octano pequeña o despreciable, sin embargo la inversión de capital es alta en comparación a otros tratamientos similares debido a los costos asociados con la generación de hidrógeno. Esta opción puede requerir incluso cuatro veces la cantidad de capital respecto a soluciones alternativas. Debe destacarse se procesa la totalidad de la corriente de alimentación a la FCC. Para muchos casos el hidrógeno consumido en el proceso ha sido del orden de $150 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ de alimentación FCC [62].

El pre-tratamiento podría satisfacer el objetivo base de la producción de gasolina de 50 ppm; pero para obtener 10 ppm de azufre sería necesario un post-tratamiento.

Por otro lado, el post-tratamiento tiene una mínima inversión que es capaz de cumplir con la normatividad de ppm de azufre en la gasolina; sin embargo, una remoción posterior de la corriente de salida en un proceso convencional tiene el problema de la saturación de olefinas que lleva a una gran pérdida de octano, (cercana a 10 números) al igual que un gran consumo de hidrógeno. El costo promedio ha sido estimado a ser 5 centavos de dólar por galón con 30 ppm de azufre para gasolina terminada.

Los procesos no convencionales actualmente han llegado a ser comerciales y prometen costos incluso de la mitad de un convencional es decir, 2.5 centavos de dólar por galón de gasolina terminada. Dentro de esta clasificación se incluye el SCANfining® de Exxon Mobil y Prime® G+ de Axens-IFP, además de propuestas con nuevos catalizadores [63].

En la siguiente tabla se presentan algunos de los procesos comerciales más importantes para el post-tratamiento.

Tabla 2.3: Principales procesos no convencionales en el post- tratamiento en la nafta de FCC

	Procesos	Características
Hidrodesulfuración selectiva	IFP Prime G+ ExxonMobil SCAN finining CD Tech CD hydro /CDHDS	Poca saturación de olefinas por lo tanto una moderada pérdida de RON y MON. Que se logra mediante el fraccionamiento de la nafta e incorporación de tecnología TAME. Requiere de cantidades menores de hidrógeno. La presión del reactor es baja a moderada.
Completa desulfuración más recuperación de octano	UOP ISAL Exxon Mobil OCT gain.	Se puede recuperar el número de octano por reacciones secundarias tales como la isomerización. Se utilizan reactores a presiones medias, se pierde una pequeña cantidad en el RON pero hay una cierta ganancia en el MON. El consumo de hidrógeno es alto, generalmente tres veces más que los procesos selectivos.
Sorción	S-Zorb de Phillips Petroleum	Extrae el azufre mediante un sólido medio absorbente y logra poca saturación de olefinas. Tiene una mínima pérdida de RON y MON. El consumo de hidrógeno es moderado; sin embargo, hay una pequeña reducción en las olefinas. El reactor trabaja a presiones más bajas que las demás opciones.

Comercialmente el proceso líder en el mercado es el Prime G+ para la desulfuración de nafta de FCC, éste fue desarrollado por IFP/AXENS [64].

2. 3.2 Descripción del proceso de hidrodesulfuración selectiva (HDS)

El proceso de HDS se lleva a cabo para destilados intermedios, tratamientos de naftas de reformación, diesel y aceites lubricantes. El proceso convencional

consiste, a grandes rasgos, en un reactor único o varios reactores en serie, en donde la corriente entrante se mezcla con hidrógeno procedente de la red y reciclo de la unidad. La mezcla se precalienta intercambiando calor con el efluente del reactor antes de alcanzar la temperatura de reacción y se introduce en un reactor que dispone de varios lechos de catalizador, un primer lecho o guarda, de reducido volumen, retiene los contaminantes que puedan llegar al catalizador principal que se encuentra a continuación, separado en uno o varios lechos.

En el reactor se producen las reacciones de hidrogenación con un exceso de hidrógeno. Debido a que la reacción es exotérmica, es necesario enfriar el producto de reacción para evitar que se alcancen temperaturas que desactiven al catalizador, lo cual se logra con un 'quenches'² de gas hidrógeno entre las corrientes. El producto de reacción intercambia calor con la alimentación y pasa sucesivamente por un separador caliente de alta presión que separa el gas hidrógeno en compañía de H₂S. Las características del sulfhídrico dependen del nivel de azufre de la alimentación y el producto final deseado.

Para ejemplificar la hidrosulfuración de un compuesto característico en la corriente de FCC, se muestra a continuación la reacción que se lleva a cabo en este proceso para el tiofeno [45]:

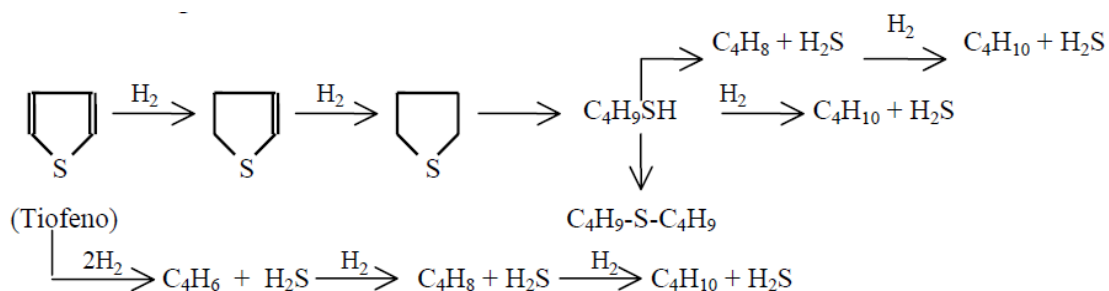


Figura 2.6: Reacción de hidrosulfuración de tiofeno.

² Quench: enfriamiento rápido

Es apreciable que no existe una sola ruta de reacción y el resultado obtenido será provocado por la selectividad del catalizador utilizado.

En la ruta superior se muestra una hidrogenación del tiofeno, para la inferior se elimina el azufre en un solo paso dando como productos butanos, butenos y H₂S.

Si recordamos que el punto importante de nuestro trabajo es reducir el contenido de azufre sin afectar en gran medida el número de octano y que el número de octano está asociado con el contenido de olefinas:

Se presentan dos problemas importantes

- 1) La fase activa del catalizador utilizado es capaz de hidrogenar al tiofeno. Y como se verá más adelante esta función hidrogenante es capaz de hacer lo mismo con las olefinas.
- 2) El H₂S junto con las olefinas es un reactivo para la formación de tioles.

Ambas situaciones reducen el contenido de olefinas y por tanto el número de octano. Es por tal motivo que en este trabajo se hablará de la selectividad de hidrodesulfuración respecto a la de la hidrogenación de olefinas (HDS/HYDO).

2.4 Principales reacciones involucradas en el proceso de HDS

De manera más específica las transformaciones químicas principales llevadas a cabo en el proceso de HDS se muestran en la figura 2.7.

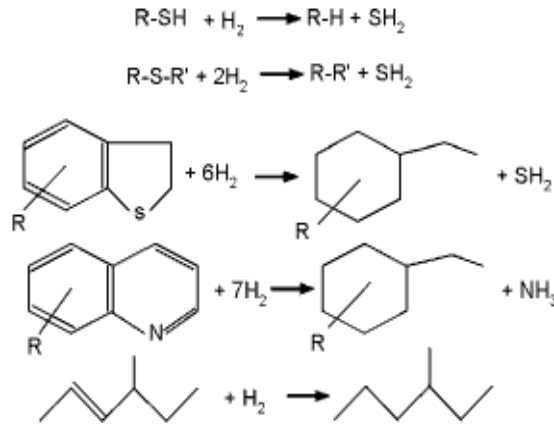


Figura 2.7 Principales reacciones en el proceso de hidrodesulfuración

En el esquema anterior las dos primeras reacciones son de hidrodesulfuración: en cambio, para las siguientes se presentan ambas, hidrodesulfuración e hidrogenación de aromáticos; mientras que la última la hidrogenación o saturación de olefinas. Además de estas reacciones también toman lugar reacciones de cracking de cadenas laterales en los hidrocarburos alquil- aromáticos y alquil-bencénicos [9]. De acuerdo con esto, tres de las 5 reacciones principales son de hidrogenación lo cual no proporciona en la totalidad las características deseadas de la gasolina y por lo tanto permiten la investigación de sistemas capaces de inhibir dichas reacciones.

2.5 Hidrogenación de olefinas

Para entender cómo se lleva a cabo la hidrogenación de olefinas presentes en la corriente de FCC primero es necesario establecer el significado de olefina. El nombre olefina proviene del latín 'oleum', aceite, y 'ficare', producir, surge a partir la apariencia oleaginosa de sus compuestos y presentan un doble enlace carbono-carbono lo que las hace más reactivas que las parafinas o alcanos.

En la reacción de hidrogenación desaparece un enlace π (63 kcal/mol) y aparecen dos enlaces C-H, dando lugar a un cambio de entalpía negativo variando según los sustituyentes vecinos al doble enlace, puesto que la conjugación de éstos estabiliza la molécula del alqueno [13].

2.5.1 Importancia de las olefinas en las gasolinas (RON y MON)

En un motor a gasolina se espera que este combustible se inflame como resultado de la chispa de la bujía, cuando se tiene una compresión máxima se obtiene así una mayor energía aprovechando la carrera completa del pistón.

Pero, puede existir la auto-inflamación, instantánea y en masa de una parte de la carga no quemada todavía al encontrarse a alta presión y temperatura por el movimiento del pistón y por la liberación de energía debida a la propagación del frente de llama³ [15]. Este fenómeno recibe el nombre de “picado” o “cascabeleo” y debe evitarse completamente; porque, su presencia de manera continua origina condiciones mecánicas y térmicas muy severas, generadoras a corto plazo de averías muy graves: rotura de la junta de la culata⁴, gripado o fusión parcial del pistón, deterioro de la culata⁵ y de las válvulas.

Para conseguir una alta resistencia al picado se han determinado de manera cualitativa las estructuras hidrocarbonadas más favorables, se trata de parafinas y olefinas muy ramificadas; así como de compuestos aromáticos como benceno, tolueno y xilenos. Por el contrario las cadenas lineales y largas (más de cuatro átomos de carbono) son muy propensas al picado. Para caracterizar el comportamiento de los carburantes o de sus componentes en relación a su resistencia al picado, el método universalmente usado consiste en establecer el número de octano.

³ **Frente de llama:** Zona que marca la separación entre el gas quemado y el gas sin quemar.

⁴ **Junta de la culata:** La junta de la culata es una pieza que se encarga de la estanqueidad de la compresión, de fluidos refrigerantes y lubricantes, etc., y está sometida a grandes presiones y temperaturas, por tanto, su deterioro es una avería relativamente frecuente.

⁵ **Culata:** Parte de un motor de explosión con la que se cierra la cámara de combustión, donde se inician las explosiones del combustible

Los números de octano Research Octane Number (RON) y Motor Octane Number (MON) son escalas que representan la tendencia de detonación de la gasolina y dependen por completo de la estructura química de los hidrocarburos. Estos números de octano aumentan siempre con la ramificación, es decir, con el número y la complejidad de las cadenas laterales [46].

Para ilustrar lo anterior en la figura 2.8 se muestran algunos RON y MON de una mezcla de hidrocarburos [65].

Hidrocarburos	Actual		Mezcla	
	RON	MON	RON	MON
PARAFINAS				
n-butano	93		113	114
n-pentano	62	62	62	67
2-metilbutano	92	90	99	104
2,2-dimetilpropano	85	80	100	90
n-hexano	25	26	19	22
2,2-dimetilbutano	92	93	89	97
n-heptano	0	0	0	0
2,2-dimetilpentano	93	96	89	93
2,2,3-trimetilbutano	>100	>100	113	113
2,2,3-trimetilpentano	100	100	105	112
2,2,4-trimetilpentano	100	100	100	100
OLEFINAS				
1-Pentano	91	77	152	135
2-Metil-2 butano	97	85	176	141
3-Metil-2 pentano	97	81	130	118
4-Metil-2 pentano	99	84	130	128
2,2,4-trimetil-1 pentano	>100	86	164	153
2,2,4-trimetil-2 pentano	>100	86	148	139
AROMATICOS				
Benceno	>100	>100	99	91
Tolueno	>100	>100	124	112
O-Xileno	>100	>100	120	103
M-Xileno	>100	>100	145	124
P-Xileno	>100	>100	146	127
Etilbenceno	>100	98	124	107
1,3,5-trimetilbenceno	>100	>100	171	137
Propilbenceno	>100	98	127	129
Isopropilbenceno	>100	99	132	124
NAFTENOS				
Ciclopentano	101	85	141	141
Metilciclopentano	91	80	107	99
Ciclohexano	83	77	110	97
Metilciclohexano	75	71	104	84
O-Dimetilciclohexano	81	79	85	83
M-Dimetilciclohexano	67	64	67	65
P-Dimetilciclohexano	68	65	66	63

Figura 2.8: Números de octano de una mezcla de hidrocarburos 20%vol y 80% de 60/40 iso-octano/n-heptano.

Los números de octano de las olefinas, depende al igual que las parafinas de la longitud y de la ramificación de las cadenas. El RON de las olefinas es superior al de las parafinas de idéntica cadena carbonada. El desplazamiento del doble enlace hacia el centro de la molécula tiende a mejorar el RON. El MON de las olefinas es siempre más bajo que el RON, de 10 a 15 puntos [15].

2.6 Catalizadores convencionales de HDS

Hasta aquí se ha resaltado la importancia de la existencia de compuestos de azufre y contribuyentes al número de octano. Lo siguiente es analizar la parte catalítica en la solución del problema.

Un catalizador es aquella sustancia capaz de alterar la velocidad de reacción que avanza al equilibrio sin ser consumido en el proceso y para HDS los más usados actualmente son sulfuros de Ni-Mo y Co-Mo.

El motivo de que sean sulfurados se puede explicar refiriendo los resultados aportados por Chianelli [40], en donde analiza sulfuros de varios metales de transición con la finalidad de observar el comportamiento de HDS y llega a la conclusión de que el enlace entre el metal y el azufre debe ser covalente (fuerza intermedia), característica con la que cuenta el Co-Mo, Ni-Mo y Ni-W [41].

Aunque el Co-Mo y el Ni-Mo son muy utilizados, solo es del interés de este trabajo el catalizador de Co-Mo, ya que según resultados reportados por Candia et al.[31], el efecto promotor de níquel (Ni) en la hidrogenación de olefinas es bastante mayor que el efecto del cobalto y, en contraste, la diferencia no es muy pronunciada en la HDS del tiofeno. Por lo tanto, sí se empleara el Ni se haría una aportación a productos que en realidad se tratan de inhibir.

Además de estar constituidos por metal y un promotor estos sulfuros son soportados generalmente en alúmina (Al_2O_3) [44], cuyas propiedades de interés en este escrito serán mencionadas más adelante.

Hoy en día el uso del catalizador de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ conduce a investigaciones cuya finalidad es obtener mejores resultados en la selectividad de las reacciones, esfuerzo al que se han dedicado una gran cantidad de estudiosos haciendo cambios como la modificación en la composición o propiedades superficiales [16-18], uso de componentes orgánicos como piridina [19-20], o promoción de soportes básicos [21-22].

Para poder determinar qué factores pueden ayudar a una mejor selectividad en dicho catalizador en los subtemas siguientes se hace una descripción de aspectos importantes de la llamada fase CoMoS.

2.6.1 Catalizador de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$: Mo-S₂

El entendimiento a nivel molecular del catalizador es de gran importancia para obtener los resultados deseados. El $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ cuenta con una fase activa (CoMoS) soportada en alúmina. Como explicación de dicha actividad, diferentes autores han mencionado a la estructura de las capas anisotrópicas⁶ y el grado de apilamiento de los cristales de MoS_2 en los catalizadores de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sulfurados [23-25].

Respecto a la estructura de las capas se ha destacado que en los planos basales del MoS_2 , los átomos de azufre están completamente coordinados siendo casi absolutamente inertes; mientras que los localizados en las orillas pueden generar

⁶ **Anisotropía:** Es la propiedad general de la materia según la cual determinadas propiedades físicas, tales como: elasticidad, temperatura, conductividad, velocidad de propagación de la luz, etc. varían según la dirección en que son examinadas. La anisotropía de los materiales es más acusada en los sólidos cristalinos, en los que se evidencia una relación directa con la estructura atómica y molecular del cuerpo en cuestión.

a los sitios activos. Teniendo en cuenta la forma hexagonal de los planos superior e inferior que encierran la fase metálica de manera similar a la expuesta en la figura siguiente:

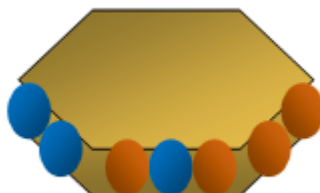


Figura 2.9: Representación esquemática de los cristales de MoS_2 (átomos en azul sitios no promocionados de Mo, naranja sitios promocionados por Co) [45]

Por otro lado, en cuanto al grado de apilamiento Daage y Chianelli et al. [26] desarrollaron un modelo de correlación del grado de apilamiento y las propiedades selectivas para un promocionado y no promocionado catalizador de MoS_2 . Distinguieron dos sitios sobre la capa: los sitios 'rim' en la parte superior e inferior capaz de hidrogenar y hacer enlaces C-S, y en los sitios en las orillas en la parte inferior son capaces solo de hacer enlaces C-S, figura 2.10.

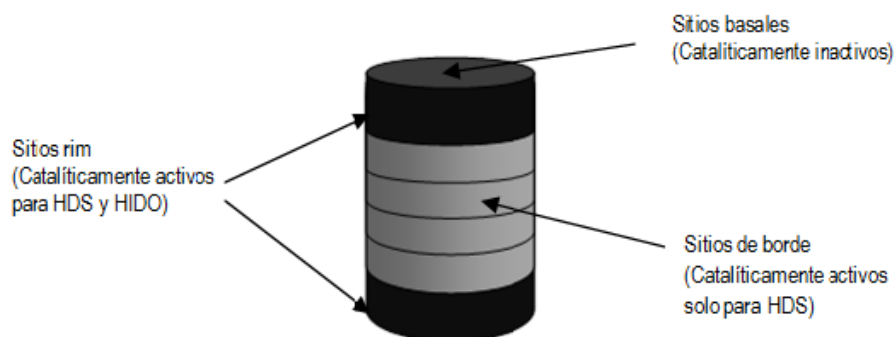


Figura 2.10: Sitios catalíticamente activos "rim" del MoS_2 [47]

Esto es referente a la fase MoS_2 , sin embargo el cobalto juega un papel muy importante en este tipo de catalizadores.

2.6.2 Efecto del promotor en el CoMo/Al₂O₃

Candia y colaboradores [27] observaron que los catalizadores de CoMoS mantenían una relación de la cantidad de átomos del molibdeno con el contenido de cobalto presente además de proponer que para catalizadores promocionados dos tipos de fases podrían existir:

1. Un tipo de fase I en fuerte interacción con el soporte y pobremente activo en HDS de tiofeno.
2. Un tipo de fase II muy activa, con una interacción débil o escasa con el soporte.

E. Diemann et al. [28] exponen que el tipo I se forma preferentemente en soportes de alúmina por vínculos de Mo-O-Al.

Partiendo de los estudios realizados por Candia, M. Vrinat et. al. encontraron que el máximo efecto sinérgico aparece en una relación $r = \text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ igual a 0.3. Además hicieron una comparación con la actividad del MoS₂, Mo/Al₂O₃, Co₉S₈ y Co/Al₂O₃ llegando a la conclusión de que los catalizadores con cobalto cuentan con una menor hidrogenación respecto a los de molibdeno (sin promover).

El efecto en la morfología del catalizador producto de la promoción del cobalto es otro aspecto que ha llamado la atención de algunos investigadores. Por ejemplo, Payen et al. [54] reportaron que un pequeño incremento en el apilamiento del MoS₂ es provocado por el promotor. Gilles y colaboradores [55] explican que el cobalto puede ocupar los sitios octaédricos en la periferia de las múltiples capas estabilizando el apilamiento enlazando dos vecinas. Siendo afectadas por el tipo de soporte, ya que consideran que la alúmina limita un crecimiento lateral, es decir, debido a los enlaces de Mo-O-Al se lleva a cabo un mayor apilamiento.

Hatanaka et al. [29] estudiaron el efecto de Co en las principales reacciones involucradas en la HDS de compuestos tiofénicos y la hidrogenación e isomerización de olefinas. Ellos encontraron que el Co tenía un efecto promotor en la HDS de tiofeno; pero, no así un efecto inhibitor en la hidrogenación de iso-olefinas y un pronunciado efecto en la hidrogenación de n-olefinas.

Millar et al. [30] examinaron el efecto del Co en catalizadores de MoS₂, encontrando que el único factor que disminuye la saturación de olefinas fue la promoción de Co. En las concentraciones de sulfuro en la gasolina cercanas a 300 ppm, la concentración de olefina disminuyó mucho menos que la concentración de sulfuro, situación diferente a la de los catalizadores no promocionados.

Entonces partimos de la idea que la fase CoMoS interactuando con el soporte tiene un rol determinante en la selectividad. Sin embargo, es fundamental definir cómo influye el modificar el soporte en las funciones catalíticas.

2.6.3 Efecto del soporte en HDS

Recientemente varios autores proponen una reducción en la acidez del soporte para cumplir con los requerimientos de una alta HDS selectiva, para ello utilizan soportes menos ácidos como TiO₂, SiO₂ o MgO, así mismo adicionan compuestos alcalinos a la alúmina como ya se ha mencionado en subtemas anteriores.

Los soportes ácidos son conocidos que promueven la hidrogenación de metales y compuestos de azufre [32-33]. Se espera que con un soporte básico se pueda inhibir la hidrogenación. Debido a que el soporte en los catalizadores convencionales es alúmina, la modificación de su estructura debe estar basada en el conocimiento de su propia naturaleza.

2.6.4 Naturaleza de la γ - Al_2O_3

El término alúmina es, generalmente, usado para designar 'el óxido de Al trivalente', en condiciones ordinarias se refiere a la fase termodinámicamente más estable corundum, conocida también como α - Al_2O_3 [37]. Principalmente tiene usos en la industria como adsorbente, catalizador o soporte de diferentes catalizadores.

Existe una evolución térmica en los hidróxidos de aluminio iniciando desde la gibbsita, bayerita y norstrandita hacia corundum, pasando a través de monohidratos (bohemita y pseudoboemita) y de varias fases de transición.

Las alúminas catalíticas pertenecen al grupo de las fases transicionales de Al_2O_3 , (meta-) estable en el rango de 750-1370K. Éstas son divididas en dos familias: las que son llamadas "fases de transición de baja temperatura" (γ - Al_2O_3 y η - Al_2O_3) y las fases de transición de alta temperatura (δ - θ - Al_2O_3).

Las diferencias estructurales entre las dos familias de alúminas son relativamente pequeñas como todas las alúminas de transición pertenecen a un sistema cúbico y tienen naturaleza de espinelas. Las cuales son mezclas de óxidos de Al^{3+} (y posiblemente, de orden de cationes trivalentes) con cationes divalentes y tienen la fórmula general $\text{M Al}_2\text{O}_4$. En general se puede decir que alúminas presentan una estructura tipo espinela.

En las espinelas normales los cationes metálicos (M^{2+}) ocupan solo un octavo de los sitios tetraédricos en el empaqueo cúbico formado de iones oxido, mientras que Al^{3+} ocupa un medio de los sitios octaédricos, así que la fórmula general es a veces escrita como $\text{M}^{\text{IV}}[\text{Al}_2^{\text{IV}}\text{O}_4]$. La estructura de las espinelas de la alúmina de transición proviene de la presencia de cationes trivalentes únicamente, así que algunas de las posiciones ocupadas por cationes en la espinela mezcla-óxido pueden permanecer vacías garantizando una neutralidad eléctrica. Se espera que

en las alúminas de transición la posición de las vacancias catiónicas derivadas de la estequiometría de Al_2O_3 se encuentre en la capa superficial de la alúmina de transición.

No solo la estructura y los factores de coordinación complejas y variables contribuyen a las características espectrales de la alúmina también los factores químicos lo hacen. De hecho, se sabe que una pequeña cantidad de contaminante puede alterar la extensión de la capa de la alúmina y consecuentemente el comportamiento espectral del sistema.

2.6.5 Grupos OH en la alúmina Al_2O_3 . Densidad de sitios activos

El proceso de deshidroxilación conduce a la formación de vacantes en la superficie de la alúmina; estos sitios son llamados sitios coordinativamente insaturados o (CUS) de aluminio. Debido a la vibración térmica dos grupos OH condensan cuando un O-H pierde su protón frente al otro OH y se genera agua. Esto crea un oxígeno que lleva una carga negativa pero donde salió el agua se genera una vacancia con carga positiva sobre el aluminio. En otras palabras, una débil base de Lewis y un sitio coordinativamente no saturado (CUS) sobre el aluminio con características de un ácido de Lewis.

Además de que se cuenta con la presencia de grupos hidroxilo, que son sitios ácidos de Brønsted con diferente densidad electrónica [44], como se muestra en la figura 2.11.

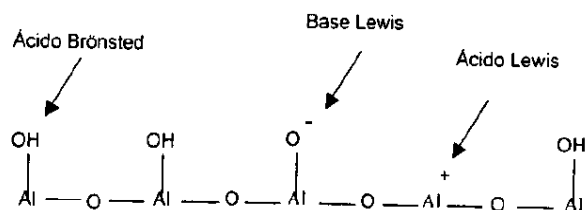


Figura 2.11: sitios de adsorción en la alúmina.

Knözinger y Ratnasamy et al. [36] propusieron en sus estudios de la caracterización de los sitios de la superficie de la alúmina una comparación con el número de sitios de la red y el número de actividad catalítica o sitios de quimisorción. También sugieren la existencia de diferentes tipos de configuraciones de OH a las cuales nombran tipo I_a, I_b, II_a, II_b, y III.

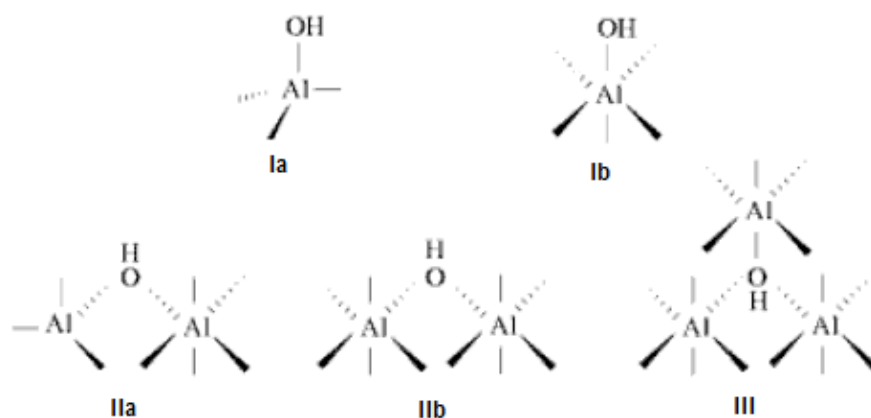


Figura 2.12: Grupos -OH existentes en la gamma alúmina según Knözinger y P.Ratnasamy

Los grupos OH pueden ser detectados por medio de espectroscopia infrarroja que es la interacción de la radiación electromagnética de la región infrarroja con la materia. Según Knözinger [43] se pueden encontrar 5 bandas aunque, en general, es común observar sólo tres banda anchas más representativas en 3700 cm^{-1} (grupo OH tipo III) y $3730\text{-}3735\text{ cm}^{-1}$ (grupo OH tipo II_a).

Así mismo L. Jones publicó resultados para los tipos principales de OH según su carga neta y su frecuencia (ν), de la siguiente manera:

Tabla 2.4: Frecuencias fundamentales de las especies OH.

Especies OH	Carga neta	(ν) cm^{-1}
OH ⁻	-1	3839 \pm 10
OH	0	3735.2
OH ⁺	1	2955

También se han publicado resultados sobre los grupos OH's encontrados a diferentes temperaturas de deshidroxilación, obteniendo los resultados en la tabla 2.5.

Figura 2.5: Densidad de grupos OH como función de la temperatura de deshidroxilación

Temperatura de deshidroxilación (K)	OH's *10 ¹⁴ cm ⁻²	Monocapa (111)	Vacancias *10 ¹⁴ cm ⁻²	Átomos de oxígeno *10 ¹⁴ cm ⁻²
373	12.6	86.9	0.95	0.95
473	8.9	59.3	2.8	2.8
573	7.2	48.0	3.65	3.65
673	5.5	37.9	4.5	4.5

2.7 Investigaciones previas de catalizadores de CoMo/Al₂O₃ modificando el soporte con potasio K.

Algunos autores han preparado catalizadores con la finalidad de obtener una relación HDS/HIDO cada vez mejor, sin embargo existen diferencias entre cada uno de los trabajos reportados lo que deja la interrogante del porqué de dichas variaciones y da una idea previa para ser retomada y analizada en el presente escrito.

En el año 2004 fue publicado por Journal of Catalysis un artículo de D. Mey y S. Brunet y colaboradores [42] cuyo objetivo fue la determinación de la actividad catalítica y selectividad para HDS e hidrogenación de olefinas en la nafta de FCC con ayuda de varios catalizadores de CoMo/Al₂O₃ comercial con y sin la presencia de K.

El catalizador fue modificado con un 2.7% de K, la elección de este porcentaje no se encuentra explicada, además de un 3% peso de CoO y 14% pp de MoO₃.

La medición de la actividad del catalizador fue realizada con ayuda de una mezcla de compuestos: 2- metil-tiofeno 3%pp, 2,3-dimetilbut-2-eno 20% pp, ortoxileno 30% pp y como disolvente heptano. Los resultados más relevantes se presentan en las gráficas siguientes:

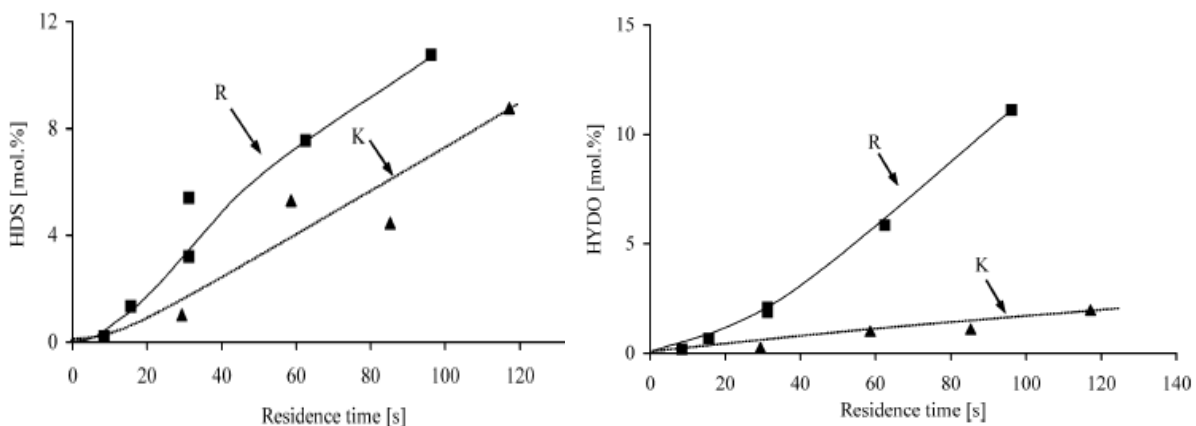


Figura 2.13: Resultados reportados por D.Mey y S.Brunet y colaboradores [42]. Siendo (K) el catalizador de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ modificado y el (R) el no modificado.

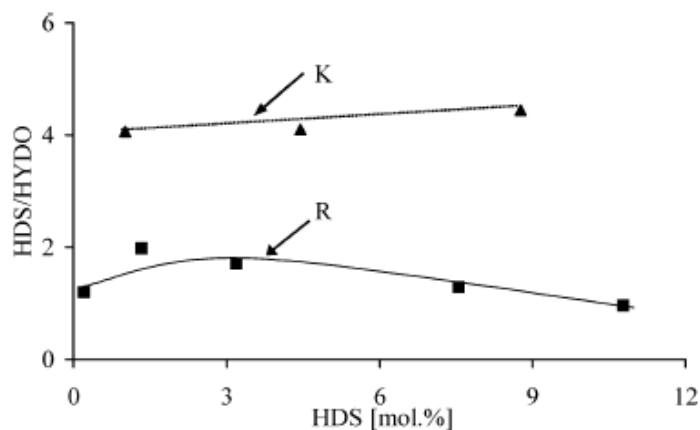


Figura 2.15: Relación HDS /HYDO reportada por D.Mey y S.Brunet y colaboradores [42]. Siendo (K) el catalizador de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ modificado y el (R) el no modificado.

Ellos concluyen que la presencia de potasio es más significativa para el HDS que para la hidrogenación. En otras palabras la HDS se ve disminuida en mayor cantidad respecto a la hidrogenación de las olefinas.

D. Mey et al. [34] estudiaron el efecto del potasio en catalizadores de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con un 3% de potasio, ayudados de espectroscopia IR de CO. Caracterizando los sitios ácidos de Brønsted y de Lewis del soporte promocionado y no promocionado con Co, así como del soporte, de esta manera encontraron que el potasio llevaba a una disminución de los sitios ácidos de Lewis.

De la misma forma manifiestan que la presencia de potasio lleva a importantes modificaciones de la fase sulfurada, pero no modifica la fuerza de los grupos hidroxilos débiles, aparentemente incrementando su número. En cuanto a la fuerza de los sitios ácidos (Al^{3+}) del soporte disminuyen y se incrementa el número de sitios básicos (O^{2-} y OH).

Otros autores no solo modifican el soporte con potasio sino también con otros elementos, tal es el caso de Yu Fan, Jun Lu et al. [35] publicada en el año 2007, que además de potasio incluyeron fósforo. El objetivo fue el estudio de los efectos en la morfología y la acidez con diferentes relaciones de catalizadores de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ modificados con potasio, fósforo y la combinación de ambos.

En los resultados encontraron que la modificación con fósforo acrecienta el grado de apilamiento de MoS_2 sobre los catalizadores convencionales y aumenta la actividad de HDS. Sin embargo los sitios ácidos en exceso en el catalizador de fósforo llevaron a una saturación en las olefinas disminuyendo así el número de octano en la gasolina. Haciendo una comparación con los dos catalizadores, el modificado con potasio presento una pobre actividad de HDS, debido a una disminución en el exceso de la acidez.

Las cantidades de CoO fueron 3% pp y para el MoO_3 12% pp, los catalizadores modificados fueron con de 2.7% de K_2O a 1.6%pp y 1.3 a 2.4%pp de P_2O_5 . De la misma manera los catalizadores variados solamente con átomos individuales ya

sea potasio o fosforo, fueron de 4%pp. Los resultados fueron registrados en la siguiente figura:

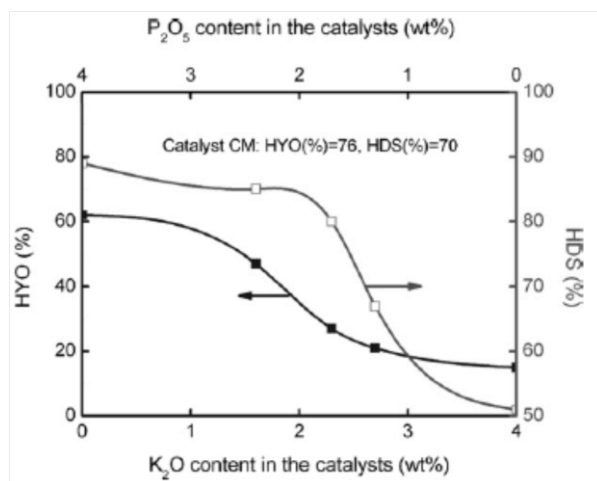


Figura 2.14: El efecto del potasio y el fosforo contenido en el catalizador sobre la saturación de olefinas y el HDS [42].

Estos autores se encuentran en completo acuerdo respecto a que la presencia de potasio disminuye la acidez del catalizador y que la hidrogenación tiene una disminución aparente, sin embargo, la HDS también se ve afectada por dicho fenómeno. Sin embargo, nótese que en la figura 2.7.2 en el caso de la hidrogenación de olefinas los valores obtenidos experimentalmente sugieren un comportamiento descendente. Ahora bien, para contenidos menores de 1.5% los investigadores trazan una línea suave; línea en realidad sin sustento y surge la pregunta ¿es el comportamiento real a menores contenidos?

De los trabajos anteriores se desprenden las siguientes situaciones.

- 1) No se ha reportado los que ocurre en las preparaciones especialmente a contenidos bajos de K
- 2) No se ha determinado si existe un óptimo en la cantidad que debe agregarse de potasio

- 3) Qué criterios deben utilizarse para decidir la cantidad óptima de potasio añadido.

Por lo tanto, es importante encontrar el punto exacto en donde la acidez del soporte es lo suficientemente disminuida como para establecer una máxima selectividad entre la HDS y la hidrogenación de olefinas.

Partiendo de la hipótesis de que la acidez depende de los grupos OH y estos de la cantidad de K agregado; se tiene los siguientes objetivos experimentales.

- 1) Sintetizar alúmina modificada con diversas cantidades de potasio, las cantidades adicionadas de K se basan en un porcentaje de los grupos hidroxilos existentes.
- 2) Evaluar el efecto de la modificación del soporte sobre la selectividad HDS/HYDO en una mezcla representativa del comportamiento de la nafta proveniente de FCC.

CAPITULO III. Preparación y técnicas de caracterización del catalizador CoMo/Al₂O₃-K

Un catalizador debe reunir características importantes como lo son la actividad, selectividad y estabilidad. La actividad es la capacidad de aumentar la rapidez de reacción con respecto a la existente sin catalizador en las mismas condiciones de temperatura, presión, concentración, etc. La selectividad es la propiedad de favorecer el rendimiento de una determinada especie entre un conjunto de productos de la reacción. Finalmente, la estabilidad significa mantener sus cualidades (actividad y selectividad) durante un tiempo de uso suficiente para aplicarlo industrialmente. En general un catalizador pierde eficacia con el tiempo debido a cambios físicos o químicos ocurridos durante la reacción. La pérdida de estabilidad se atribuye a envejecimiento, ensuciamiento o envenamiento del catalizador. *(Ver apéndice A)*

Para la preparación de estos catalizadores generalmente se implica uno de los 3 siguientes enfoques generales:

1. Deposición de un componente activo en un soporte por impregnación, adsorción, intercambio iónico o precipitación seguido de una limpieza, secado, calcinación y activación.
 2. Precipitación de un complejo, óxido o carbonato de alta área superficial que contiene el componente activo seguido de un secado, calcinación y activación.
 3. Preparación de un compuesto no poroso o aleación del componente activo, seguido de extracción del compuesto inactivo dejando un material poroso, alta área superficial de la fase activa.
-

3.1 Método de preparación por impregnación

Los soportes de alúmina modificados con K (γ -Al₂O₃-K) se prepararon por el método de impregnación incipiente, el cual se realiza en tres etapas: una etapa en la cual se permite el contacto con la solución impregnante por un periodo de tiempo determinado, una etapa de secado del soporte para remover el líquido que permanece en el interior de los poros y una etapa de calcinación del catalizador.

La impregnación puede ser seca o húmeda, es decir, por adsorción dentro de los poros del soporte por acción capilar (seca) o por la saturación de volumen de poro con la disolución y el soluto que se transfiere hacia el interior por medio de difusión en donde la sal y el soluto (competidor) contienden por ser adsorbidos en los sitios disponibles en la superficie del soporte, en este caso alúmina. En este trabajo se utilizo impregnación seca o incipiente.

En el secado se realiza una deposición de cristales de precursor en los poros generalmente a una temperatura de 80-150°C con aire, gas inerte o vacío. Es conocido que a un secado más lento el precursor se deposita en la parte mas profunda del centro del pellet. Si el secado es muy rápido, lo cual sucede a temperaturas altas, se da un gradiente de temperatura y la vaporización ocurre desde lo profundo del poro lo cual hace que el precursor se deposite en la entrada. Debido a la distribución de los tamaños de poro en el sólido es difícil que se establezcan parámetros estrictos de secado.

El método de impregnación tiene como ventajas el ser un proceso más simple, rápido, sin embargo la deposición del precursor no siempre se realiza de manera uniforme a lo largo del soporte.

La calcinación es el paso previo a la sulfuración del catalizador y da formación a la oxidación del catalizador, su objetivo es descomponer y volatilizar los compuestos

formados en la preparación, como son hidróxidos, nitratos o carbonatos, los cuales no son necesarios en el catalizador final. Para la descomposición de un hidróxido, carbonato o especies provenientes del precursor sobre soportes inorgánicos, la calcinación es realizada a en aire a temperaturas de 300-500°C [66].

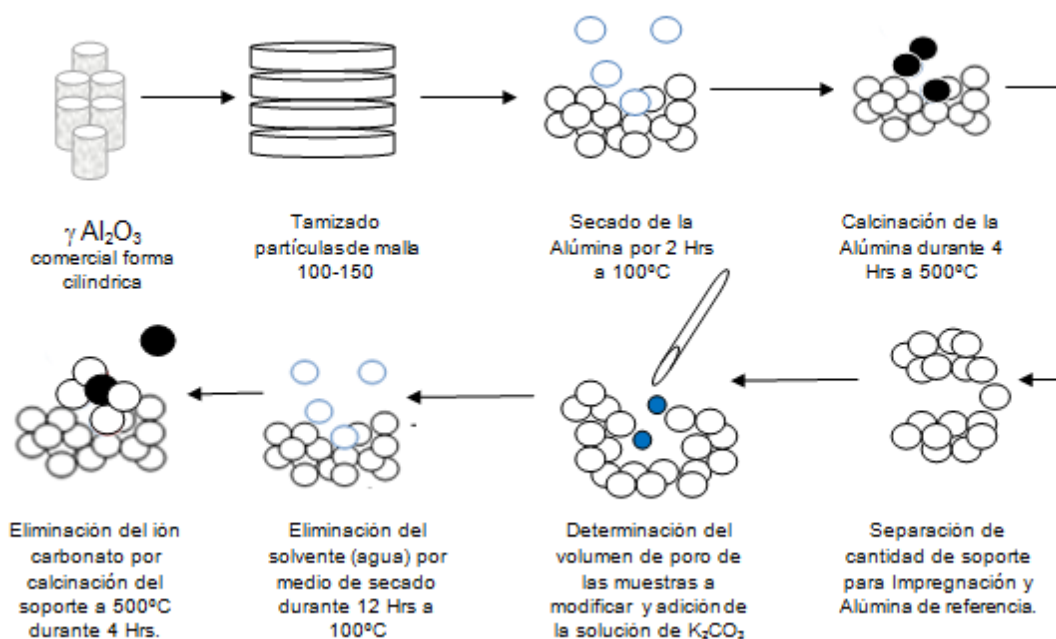
3.1.1 Preparación del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}$

Para el soporte del catalizador se usó $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Girdler T-126, que por su forma comercial cilíndrica fue triturada y colocada en un tamiz⁷ de apertura de 105 mm y un área abierta de 38.4%; para obtener partículas malla 100-150 con un tamaño de poro satisfactorio para la dispersión del metal. Esta alúmina fue secada 2 horas a 100°C en una estufa Binder modelo IP 20 y calcinada con ayuda de una mufla Jelrus TempMaster L a 500°C durante 4 horas, con la finalidad de eliminar gases adsorbidos y otras impurezas.

Se aisló una parte del material de manera que fuera referencia para determinaciones posteriores y se continuó con la impregnación en donde se le añadió una solución de K_2CO_3 (Aldrich, RA) gota a gota; según un volumen de poro de 0.8 mL/g previamente determinado con agua des-ionizada en 1 gramo de soporte puro. El tiempo de maduración fue de dos horas.

El resumen de preparación y la composición de los soportes se plasman en la figura y Tabla 3.1 respectivamente. *(Para los cálculos de las cantidades de K_2CO_3 ver apéndice B).*

⁷ **Tamizado:** Método físico de separación el cual consiste en hacer pasar una mezcla de partículas sólidas por una serie de mallas con aperturas decrecientes de manera que queden retenidas según su tamaño.



3.1 Preparación del soporte $\text{Al}_2\text{O}_3(x)\text{K}$ por el método de impregnación incipiente

Las cantidades de K fueron elegidas para substituir diferente porcentaje del número total de grupos hidroxilo. El número total utilizado fue el proporcionado por Knözinger y Ratnasamy et al. [67], que es $12.6 \cdot 10^{14}$ por cm^2 de alúmina.

Además de tomar en cuenta que los estudios previos de modificación del soporte con potasio tienen alrededor de 3%, lo cual causa un exceso en la disminución de acidez de la alúmina.

Tabla 3.1: Cantidades de K_2CO_3 agregadas a los diferentes soportes de Al_2O_3

Nomenclatura	Vol. Impregnación (mL/g)	mol K_2CO_3	Átomos de K/g Al_2O_3	% peso K
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.8	0	0	0
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-(0.8)K}$	0.8	$3.62 \cdot 10^{-4}$	$1.09113 \cdot 10^{20}$	0.8
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-(1.6)K}$	0.8	$7.24 \cdot 10^{-4}$	$2.18225 \cdot 10^{20}$	1.6
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-(2.4)K}$	0.8	$1.09 \cdot 10^{-3}$	$3.27338 \cdot 10^{20}$	2.4
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-(3.2)K}$	0.8	$1.45 \cdot 10^{-3}$	$4.3645 \cdot 10^{20}$	3.2

Finalmente todos los soportes de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fueron secados nuevamente 12 horas y calcinados a 500°C durante 4 horas para eliminar el agua y la sal de la superficie.

3.1.2 Preparación de $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}$: Co-impregnación de Co y Mo

Cuando existe más de un competidor por el sitio activo en la impregnación es posible llevar a cabo el método de dos maneras, una sucesiva en donde las disoluciones son añadidas por etapas u otra llamada co-impregnación o impregnación simultánea que se realiza en un solo paso.

Por tal motivo para añadir a cada soporte las sales de Co y Mo se realizó una co-impregnación de heptamolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{M}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich RA) y nitrato de cobalto $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (malinchoch, RA). (Ver apéndice A).

La cantidad de molibdeno utilizada fue de una monocapa teórica (2.8 átomos de Mo/nm^2) y de ahí la cantidad utilizada de cobalto fue la necesaria para obtener la relación molar $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo}) = 0.3$.

A continuación, los catalizadores se secaron doce horas a 100°C y calcinaron 4 horas a 500°C , de esta manera quedaron constituidos los catalizadores para examinar sus propiedades físicas, actividad y selectividad, así como para su relación HDS/HIDO. La figura 3.2 muestra de manera general los pasos realizados para la impregnación de los catalizadores.

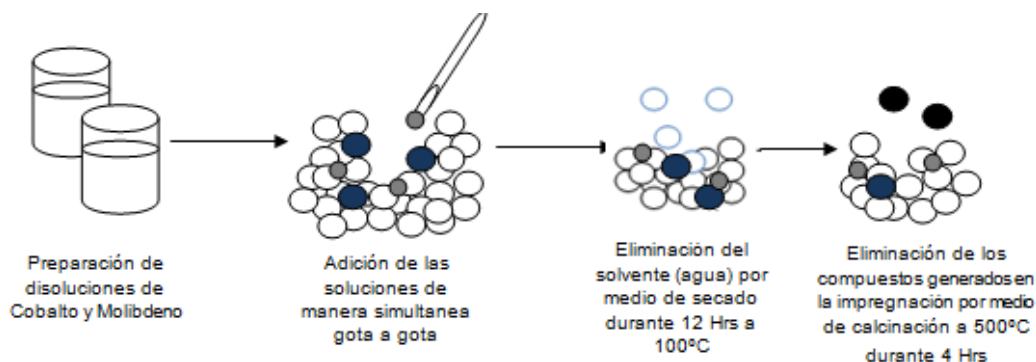


Figura 3.2 Co-impregnación de Co y Mo a los soportes de alúmina de referencia y modificados con potasio

La composición final se encuentra en la Tabla 3.2, en ella se puede observar que la variación en peso es de 0 a 3.2% del material alcalino.

Tabla 3.2 Composición de los catalizadores finales de CoMo/Al₂O₃

Catalizador	% peso K	% grupos OH/átomos de K
CoMo/ γ -Al ₂ O ₃	0	0
CoMo/ γ -Al ₂ O ₃ -(0.8)K	0.8	11.5
CoMo/ γ -Al ₂ O ₃ -(1.6)K	1.6	5.7
CoMo/ γ -Al ₂ O ₃ -(2.4)K	2.4	3.8
CoMo/ γ -Al ₂ O ₃ -(3.2)K	3.2	2.8

Los cálculos a detalle que fueron seguidos para la determinación de estas cantidades se tratan a detalle en el apéndice B.

3.2 Caracterización física de los catalizadores: determinación del área superficial por medio de la Isoterma de BET

El área superficial, tamaño y volumen de poro son características fundamentalmente importantes en los catalizadores debido a que determinan la

dispersión de los sitios activos presentes en la superficie interna del catalizador, el acceso de los reactantes y la facilidad de transporte de los productos.

El tamaño y número de poros determina el área superficial del soporte, que se desea sea alta para maximizar la dispersión de la fase activa. (Ver apéndice C)

Experimentalmente el procedimiento más común para determinar el área superficial de un material mesoporoso, con áreas mayores que 1 o 2 m²/g y hasta 1200 m²/g esta basada en la adsorción y condensación de N₂ a una temperatura de nitrógeno en estado líquido. Este proceso de adsorción multicapa ha sido estandarizado por la American Society of Testing Materials (ASTM).

La muestra primero es limpiada a una temperatura de 270 °C en vacío mecánico y posteriormente enfriada a una temperatura cercana a los 77K con ayuda de un contenedor de nitrógeno líquido. La presión parcial del nitrógeno se incrementa gradualmente y la cantidad de N₂ adsorbido a cada presión al llegar al equilibrio se determina.

Cada molécula de N₂ ocupa un área superficial de 0.162 nm² y con la medición del número total de moléculas en la monocapa, se puede calcular el área superficial.

La ecuación de BET (Brunauer, Emmett and Teller) describe la relación entre el volumen adsorbido a una presión parcial dada y el volumen de la monocapa es la siguiente:.

$$\frac{P}{V(P^0 - P)} = \frac{(C - 1) P}{V_m C P^0} + \frac{1}{V_m C}$$

En donde P es la presión parcial del N₂, P⁰ es la presión de saturación a la temperatura experimental, V es el volumen adsorbido a la presión P y V_m es el volumen adsorbido de la monocapa, así como C es una constante que involucra el calor de adsorción de la primera capa, con el calor liberado al formarse la segunda y subsecuentes capas.

3.2.1 Tamaño de poro por medio de la isoterma de adsorción de BET

Las isotermas de adsorción pueden proporcionar información acerca de la porosidad del material.

Los poros del material pueden ser clasificados según su tamaño en microporos, mesoporos y macroporos. A medida que la presión relativa se aproxima a la Presión de vapor del adsorbato es mayor la cantidad de moléculas en la superficie del sólido haciendo que en el interior del poro se lleve a cabo una condensación del gas.

El mismo equipo usado para la medición del área superficial puede ser utilizado para la determinación de tamaño de poro en materiales mesoporosos con un rango de 2-50 nm, excepto que las presiones parciales que se necesitan para condensar el adsorbato en los poros del catalizador son mayores.

La condensación capilar del gas en los poros se puede obtener de acuerdo a la ecuación de Kelvin:

$$\ln\left(\frac{P}{P^0}\right) = (-2\gamma\hat{V}_{liq} \cos\theta)/r_p RT$$

Donde γ es la tensión superficial de nitrógeno líquido, θ el ángulo de contacto (usualmente cero para N₂ líquido), \hat{V}_{liq} el volumen molar del nitrógeno líquido, r_p el radio de poro, R la constante de los gases, T la temperatura absoluta, P la presión de medición y P⁰ la presión de saturación.

Así al medir la desorción del gas para los diferentes valores de P/P⁰ se puede evaluar el volumen de poro a los correspondientes radios.

3.2.2 Determinación experimental del área superficial: Adsorción de nitrógeno a 77K.

La medición del área superficial de todos los catalizadores y soportes individuales se realizó con un equipo Micromeritics TriStar APA (Automated Porosimeter analyser). Inicialmente, se realizó la limpieza de la muestra con un equipo Micromeritics VacPrep 061 SDS. Con 0.15 g de cada muestra (catalizador o soporte) en una celda especial que se calentó en vacío a 250°C durante 3 horas para después realizar la prueba de 40 puntos para la isoterma de adsorción, 40 para la de desorción y 5 para el área superficial.

3.3 Caracterización de las propiedades químicas del catalizador: Espectroscopia de Infrarrojo por Transformadas de Fourier (FTIR)

Las propiedades químicas de los materiales catalíticos incluyen composición, estructura, morfología dispersión de las fases, acidez y reactividad. Estas propiedades son determinadas por métodos espectroscópicos que relacionan la excitación del material con radiaciones electromagnéticas, iones, especies neutras, y calor seguidas de un análisis de la emisión resultante.

La descripción de la acidez en la superficie requiere de la naturaleza longitud y número de sitios ácidos. Para determinar dichas propiedades existen métodos como la espectroscopia por FTIR.

La espectroscopia por infrarrojo puede ser utilizada para estimar las cantidades de sitios ácidos de Brønsted y Lewis presentes en los catalizadores. Cada clase de sitio se relaciona con una banda de IR la cual es característica. Estas bandas de IR se pueden obtener en especies cuando existen momentos dipolares como los

que se producen en moléculas con enlaces de especies CO, NO y OH, mientras que los enlaces covalentes como C-C, N=N, H₂ es muy débil o nula.

Los principios que siguen esta técnica están basados en que las moléculas pueden absorber radiaciones infrarrojas y excitarse vibracionalmente. Un enlace entre dos átomos tiene la tendencia de vibrar a medida que se acercan o alejan uno del otro (estiramiento). Cuando se tienen moléculas poliatómicas, además pueden sufrir plegamiento, es decir, los ángulos de los enlaces periódicamente aumentan o disminuyen. *(Ver apéndice D)*

Una consecuencia de la dependencia del estiramiento de los enlaces, es que las frecuencias son muy sensitivas al entorno del grupo, la electronegatividad de los átomos cercanos o grupos, o las interacciones de los enlaces de hidrógeno. La participación de uno de los átomos en un enlace de hidrógeno inducirá el debilitamiento de la fuerza del enlace, y así una frecuencia baja en el estiramiento del grupo químico [36].

Una molécula no lineal formada por N átomos puede vibrar en 3N-6 formas diferentes, y una molécula lineal puede vibrar en 3N-5 formas. Experimentalmente para medir la absorción vibracional de una molécula se utiliza un espectrómetro infrarrojo.

Actualmente se utilizan dos tipos de espectrómetros IR, aparatos de red o prisma convencionales llamados de barrido y los de transformadas de Fourier. Los dos cuentan con una fuente de luz IR que emite una radiación la cual disminuye al pasar a través de la muestra, un medidor de la radiación residual o detector y un dispositivo que convierte la señal en un espectro. La diferencia entre estos dos instrumentos de medición radica en la medida de absorción de la radiación dependiente de la frecuencia y el procesamiento de la señal.

La técnica que utiliza el espectrómetro de transformada de Fourier ha sido impuesta como estándar y desplazado a las convencionales. Aquí se realiza el registro simultáneo de todas las frecuencias de IR por parte del detector, el cual se obtiene si la luz de la fuente de infrarrojo, con la misma intensidad y banda de frecuencia se transforma con ayuda de un interferómetro⁸ en un interferograma (función del tiempo), es decir se lleva a cabo la transformación de una función de frecuencia en una de tiempo, posterior al paso de la radiación a través de la muestra se convierte nuevamente en un espectro mediante la transformación de Fourier.

El instrumento formado por dos espejos planos, uno de ellos fijo y otro móvil, así como un separador de haces (beam splitter). La radiación procedente de la fuente se hace incidir sobre el separador de haces formando un ángulo de 45°. Este separador tiene la propiedad de transmitir la mitad de radiación y reflejar la otra mitad. Los haces transmitido y reflejado se dirigen a los 2 espejos orientados perpendicularmente y son reflejados de regreso al beam splitter. Si solo uno de los espejos está en posición, el haz reflejado por el espejo retorna al separador y envía la mitad de la radiación original al detector. Si ambos espejos están en posición se presentan fenómenos de interferencia en el beam splitter cuando los haces procedentes de ambos espejos se combinan. La señal producida se compara con la información que se obtiene con emisor de radio de una determinada frecuencia de transmisión. Debido a que la radiación IR es policromática, el interferograma que se obtiene es una superposición o suma de los interferogramas correspondientes a todas las frecuencias individuales. A continuación la radiación modulada atraviesa la muestra, donde se adsorbe selectivamente. El detector registra la luz IR emergente que llega como interferograma, transforma las señales ópticas en eléctricas y las almacena en un ordenador el cual convierte la información sobre las frecuencias mediante

⁸ **Interferómetro:** Instrumento creado por Michelson para detectar la existencia del éter. Usa un espejo el cual divide un rayo en dos enviando dos rayos que siguen trayectorias perpendiculares entre sí cada uno vuelve a ser reflejado en donde han sido dividido y se convierten en un solo rayo. Este equipo se puede considerar una competencia en los recorridos de los rayos. Los cuales al unirse al final del recorrido forman una mancha de luz en el sólido de interferencia.

transformadas de Fourier, nuevamente en frecuencias aisladas y produce un espectro de bandas.

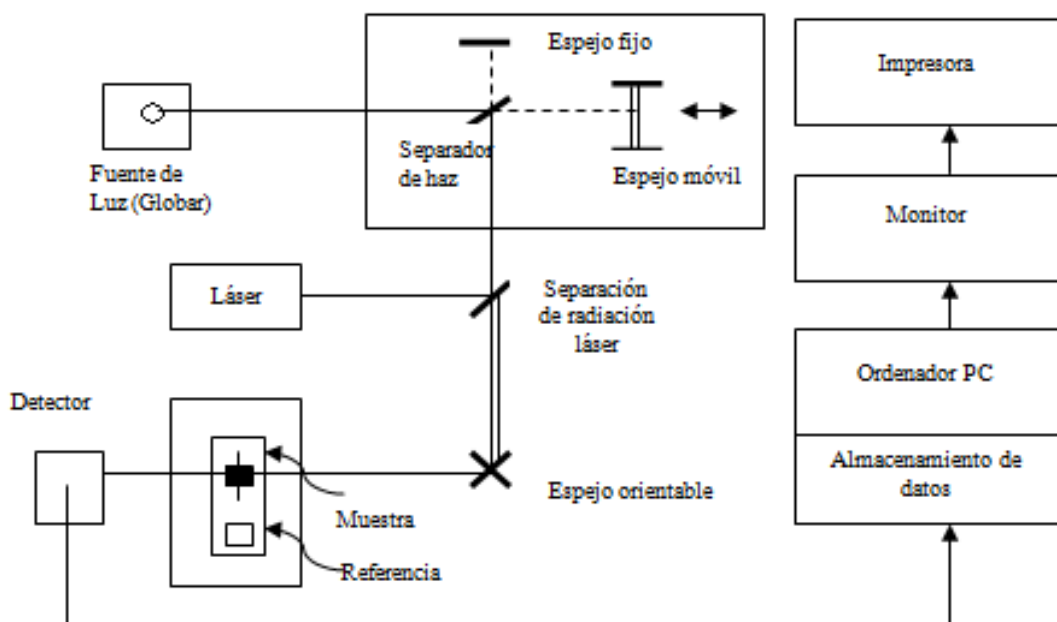


Figura 3.3 Diagrama de un espectrómetro de FTIR.

3.3.1 Determinación de grupos hidroxilo OH

La medición de la distribución de grupos hidroxilo se realizó en una celda de construcción especial cilíndrica. Se preparó una pastilla autosostenida poniendo 0.02 g del soporte a medir en un dado de área de 1 cm^2 para posteriormente ser presionada a 12 TON.

Para su limpieza la muestra fue calentada en la atmósfera de la celda hasta 300°C durante 20 min. Manteniendo la misma temperatura se realizó de vacío mecánico por 20 min y después una hora de vacío medio. Se permitió el enfriamiento y después se procedió a tomar el espectro a temperatura ambiente con 200 barridos

y una resolución de 4 cm^{-1} utilizando un equipo Nicolet Magna IR 760 que está compuesto con una fuente de radiación tipo Global⁹.

3.4 Espectroscopia de Reflectancia Difusa (DRS)

La materia no solo es capaz de absorber la radiación electromagnética sino que también puede reflejarla. La luz reflejada se divide en dos categorías: reflexión especular que sucede cuando una superficie plana produce un cambio en el índice de refracción y reflexión difusa la cual debido a que la incidencia se realiza en una superficie rugosa y es dispersada. (Ver apéndice E)

Existen varios modelos para explicar la intensidad de la radiación reflejada difusa, el más aceptado es el de Kubelka y Munk, Fuller y Griffiths, en donde demuestran la ecuación siguiente:

$$f(R'_{\infty}) = \frac{(1 - R'_{\infty})}{2R'_{\infty}} = \frac{k}{s}$$

Donde R'_{∞} es el cociente de la intensidad reflejada por la muestra entre la de un patrón no absorbente por ejemplo el cloruro de potasio, k es el coeficiente de absorción molar del analito y s es el coeficiente de dispersión. Para una muestra diluida k se puede obtener relacionando la absortividad¹⁰ (ϵ) y la concentración de la muestra mediante la siguiente ecuación:

$$K = 2.303\epsilon c$$

Con dichas ecuaciones es posible obtener los espectros de reflectancia representando gráficamente los valores de $f(R'_{\infty})$ versus el número de onda.

⁹ **Global:** es una varilla de carburo de silicio que no requiere precalentamiento. Puede alcanzar temperaturas de hasta 1300°C , *Métodos Ópticos Análisis. Eugene D. Olsen. Editorial Reverté. Barcelona 1990. Pág 193.*

¹⁰ **Absortividad:** Es la cantidad de luz absorbida por una solución, es decir, Absorbancia por unidad de concentración por unidad de longitud de la trayectoria de luz. Es expresada por moles por litro. Siendo la Absorbancia la relación entre la intensidad de luz con una longitud de onda específica que pasa a través de la muestra y la intensidad de la luz incidente. *Diccionario Enciclopédico Ilustrado de Medicina Dorland. 1996. McGraw-Hill - Interamericana de España. Vol. 1.*

Generalmente, se pueden ofrecer adaptadores de reflectancia difusa para equipos de detección de FTIR. Estos accesorios cuentan con un espejo elipsoidal el cual recibe el haz procedente del interferómetro y posteriormente a la muestra previamente colocada con un espesor de 3 a 4 mm de profundidad y de 10 a 15 mm de diámetro. Finalmente el detector registra una señal tanto de la muestra como de la sustancia de referencia haciendo un cociente entre ellas dando como resultado la reflectancia.

En la figura 3.4 se muestra de manera general el principio de un accesorio para reflectancia difusa.

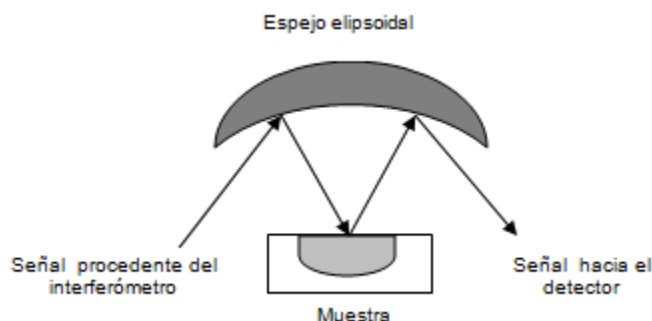


Figura 3.4 Diagrama de un accesorio de detección de reflectancia difusa.

3.4.1 Identificación experimental de Co Y Mo

A los catalizadores se les realizó la DRS utilizando un equipo Cary 500 scan UV-Vis NIR. Una cierta cantidad de catalizador se depositó en una celda de teflón PTF cubierta por una ventana de cuarzo y utilizando como línea base de teflón.

3.5 Evaluación catalítica.

3.5.1 Composición de la gasolina sintética

Para evaluar el funcionamiento de los catalizadores se hizo uso de una mezcla para simular el comportamiento de la gasolina. La mezcla está compuesta de

tiofeno, benzotiofeno, n-octeno y ciclohexeno en una disolución de n-heptano. Los criterios utilizados para esta selección fueron los siguientes:

- El tiofeno y benzotiofeno están presentes en mayor cantidad en la gasolina comercial.
- n-octeno es una olefina terminal, por lo tanto muy reactiva.
- Ciclohexeno es una olefina con un enlace interno.
- El n-heptano ha sido utilizado como disolvente en diversos trabajos de investigación de la gasolina de FCC [50-51]. Específicamente, en estudios elaborados por Lidia Pantoja [53] se menciona que el n- heptano participa en una cantidad mínima en la reacción de HDS. Lo que es beneficioso ya que los resultados arrojados no tendrán una vinculación directa con dicho disolvente.

La relación de estos compuestos en la mezcla fue elegida tomando en consideración su posible composición en una nafta proveniente de FCC, que para 500 mL de n-heptano muestra las características de la tabla 4.1.

Tabla 4.1 Características de la gasolina sintética.

Compuesto	Peso molecular mol/g	ρ (g/cm ³)	Pureza	Composición de la mezcla
n-heptano C ₇ H ₁₆	100.2	0.683	96%	500 mL
Tiofeno C ₄ H ₄ S	84.14	1.063	98% ~ 0.2% benceno	25% de S
n-octeno C ₈ H ₈	112.22	0.7	97%	1% v/v
Benzotiofeno C ₈ H ₆ S	134.2	1.15	98+%	25% de S
Ciclohexeno C ₆ H ₁₀	82.15	1.446	99%	1% v/v

(Para los cálculos de las cantidades de la composición de la gasolina sintética ver apéndice A).

3.5.2 Activación del catalizador

La activación de los catalizadores se realizó en una microplanta de reacción a presión atmosférica. Donde se sulfuraron 0.18 g de cada una de las muestras independientemente con una mezcla de H₂S/H₂ 10% (vol/vol) a 8 mL/min en un reactor de vidrio poroso. La velocidad de calentamiento fue de 10 °C/min hasta una temperatura de 400°C, llegado este punto se dejó reaccionar durante 4 horas.

3.5.3 Procedimiento de la evaluación catalítica.

La reacción se llevó a cabo con un reactor intermitente de alta presión modelo PARR 3641 de acero inoxidable, en el cual se colocaron 55 mL de la mezcla de reacción e inmediatamente el catalizador previamente activado CoMoS/Al₂O₃-K (x%K) evitando la oxidación del mismo con el aire del lugar de trabajo.

Con el reactor cerrado se colocó H₂ para eliminar el aire contenido, al cerrar la válvula de purga y seguir añadiendo hidrógeno se alcanzó una presión de reacción de 200 psia. A una temperatura de 260°C se comenzó el seguimiento de la reacción con 8 muestras representativas que fueron analizadas en un cromatógrafo de gases con columna capilar HP 6890 GC system con detector de ionización de flama.

3.5.4 Cromatografía de gases GC

La cromatografía de gases es un método de separación con un sin número de aplicaciones. El método consiste en volatilizar la muestra e inyectarla en la cabeza de una columna cromatográfica. El flujo de la fase móvil se da gracias a la participación de un gas inerte que transporta la muestra.

Para la separación de la muestra los dispositivos actuales cuentan con un regulador de presión que mantiene un flujo de gas transportador constante, una

micro-jeringa como elemento de inyección, una columna y horno para la misma, detector y sistema de adquisición y tratamiento de datos.

A continuación se presenta un esquema general de un dispositivo para cromatografía de gases en columna.

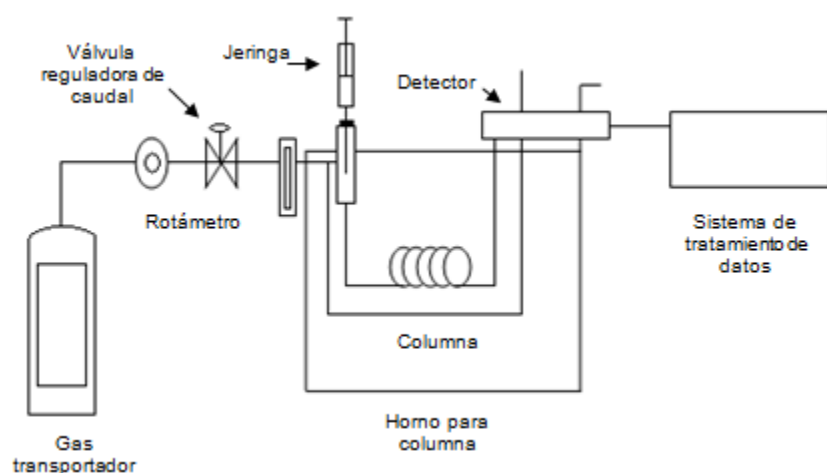


Figura 3.5 Diagrama de un cromatógrafo de gases típico.

La vaporización se lleva a cabo gracias a una cámara que tiene una temperatura 50°C por encima del punto de ebullición del componente más volátil. Debido al paso constante del gas transportador se lleva a cabo el movimiento de la muestra a través de la columna, es conocido que en el proceso las especies ya separadas tardan distintos tiempos para salir de ella.

El volumen de la muestra es aproximadamente de $20\mu\text{L}$ y para las columnas capilares alrededor de $10^{-3}\mu\text{L}$, para estas columnas se hace necesario un divisor de flujo que permite pasar solo una pequeña cantidad de la muestra y desecha el resto.

Generalmente las columnas están hechas de materiales de acero inoxidable, vidrio, sílice fundida o teflón y cuentan con formas helicoidales.

Los detectores de ionización de llama son sólo uno de los utilizados en el mercado. En ellos el gas transportador que contiene la muestra se mezcla con

hidrógeno y aire para encenderse posteriormente por medio de una corriente eléctrica. Cuando se descompone la muestra produce iones y electrones capaces de conducir la electricidad a través de la llama los cuales son colectados por un electrodo situado en la parte superior. (*Ver apéndice F*)

Se ha observado que los compuestos con carbono presentan una relación entre el número de electrones producido y el número de carbonos reducidos en la llama.

CAPITULO IV. Resultados experimentales

4.1 Área superficial y tamaño de Poro

En las figuras 4.1 y 4.2 que presentan los volúmenes de adsorción para los soportes de alúmina y sus correspondientes catalizadores, respectivamente. La figura 4.3 es una comparación entre los resultados de las anteriores.

En estos resultados obtenidos por el método de BET se tienen isothermas tipo IV, es clara la presencia de histéresis y la formación de la monocapa se efectúa de manera muy rápida.

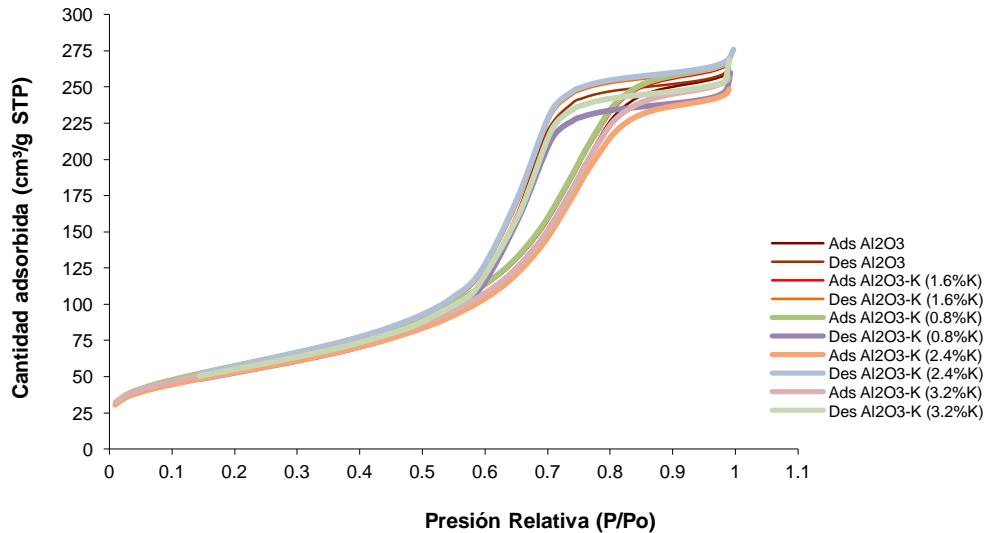


Figura 4.1: Isothermas BET para los soportes de Al₂O₃-K (x%)

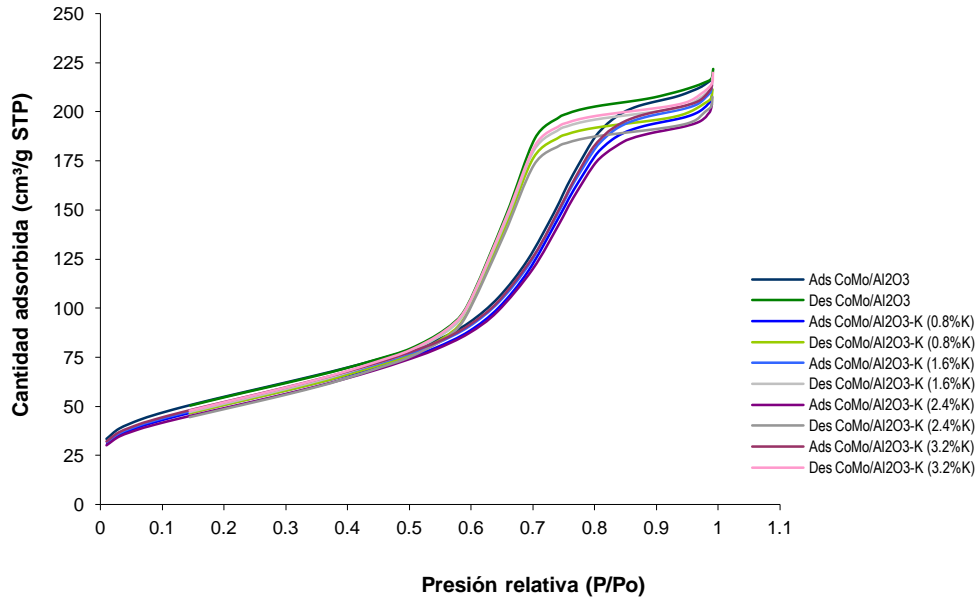


Figura 4.2: Isothermas BET para los catalizadores de CoMo/Al₂O₃-K (x%)

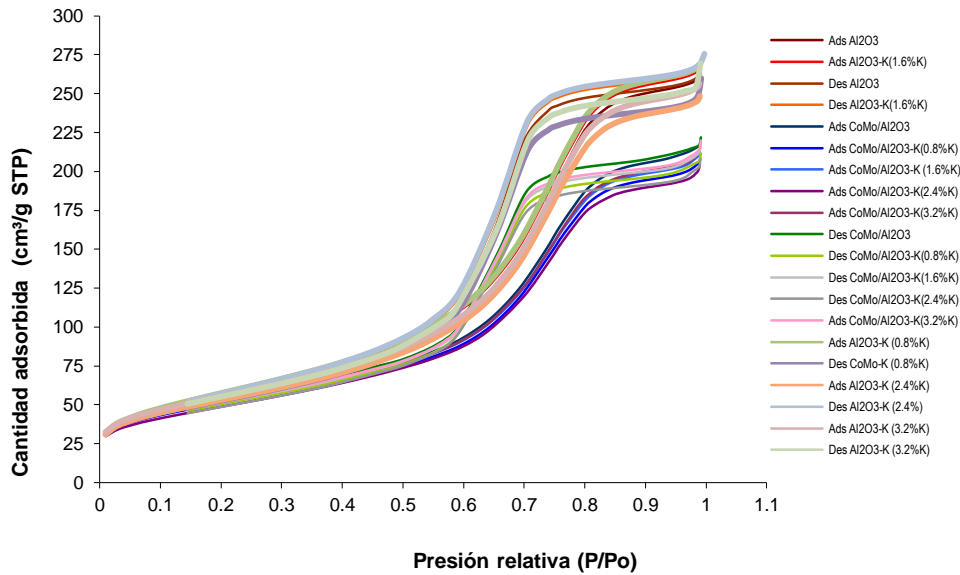


Figura 4.3: Isothermas BET para catalizador y soporte modificados (x%K)

La isoterma de Al₂O₃ muestra una área superficial alrededor de 200 m²/g y en el soporte con 3.2%K es de 201 m²/g, lo que indica que la cantidad de potasio colocada en cada uno de los soportes no modifica en gran medida el área superficial de la alúmina original.

Al colocar el Co y el Mo encontramos que las isothermas se desplazan en comparación a las del soporte, sin embargo, para todos los catalizadores no cambia de manera significativa el valor del área superficial, es decir, el volumen de adsorción del gas es menor para los soportes que para catalizadores cual se explica con la ocupación de sitios por el cobalto y molibdeno. El comportamiento de ambos grupos de isothermas se ve alterado a presiones relativas mayores de 0.4. Teniendo en cuenta la naturaleza irregular en el tamaño de poro de la alúmina se puede suponer que la presencia de estos elementos limita el llenado por el gas a poros mayores.

El valor obtenido para el CoMo/Al₂O₃ es de 197 m²/g y si es comparado con el CoMo/Al₂O₃-K con 3.2%K tenemos que es 188 m²/g.

Tabla 4.1: Área superficial obtenida para soportes Al₂O₃-K (x%) y catalizadores deCoMo/Al₂O₃-K (x%)

Soporte	Área BET m ² /g	Catalizador	Área BET m ² /g
Al ₂ O ₃	200	CoMo/Al ₂ O ₃	197
Al ₂ O ₃ -K (0.8%K)	210	CoMo/Al ₂ O ₃ -K (0.8%K)	184
Al ₂ O ₃ -K (1.6%K)	198	CoMo/Al ₂ O ₃ -K (1.6%K)	186
Al ₂ O ₃ -K (2.4%K)	192	CoMo/Al ₂ O ₃ -K (2.4%K)	187
Al ₂ O ₃ -K (3.2%K)	201	CoMo/Al ₂ O ₃ -K (3.2%K)	188

El área se ha reducido en un máximo de 5.96%, debido a que las γ -alúminas presentan una gran área superficial y que la cantidad disminuida es pobre, se puede decir que el área disponible no fue alterada de una manera significativa.

4.2 Grupos hidroxilo presentes en el soporte

En la figura 4.4 se establece el conjunto de espectros de IR obtenidos para los soportes utilizados en un rango de longitudes de onda de 3500 a 3900 cm⁻¹.

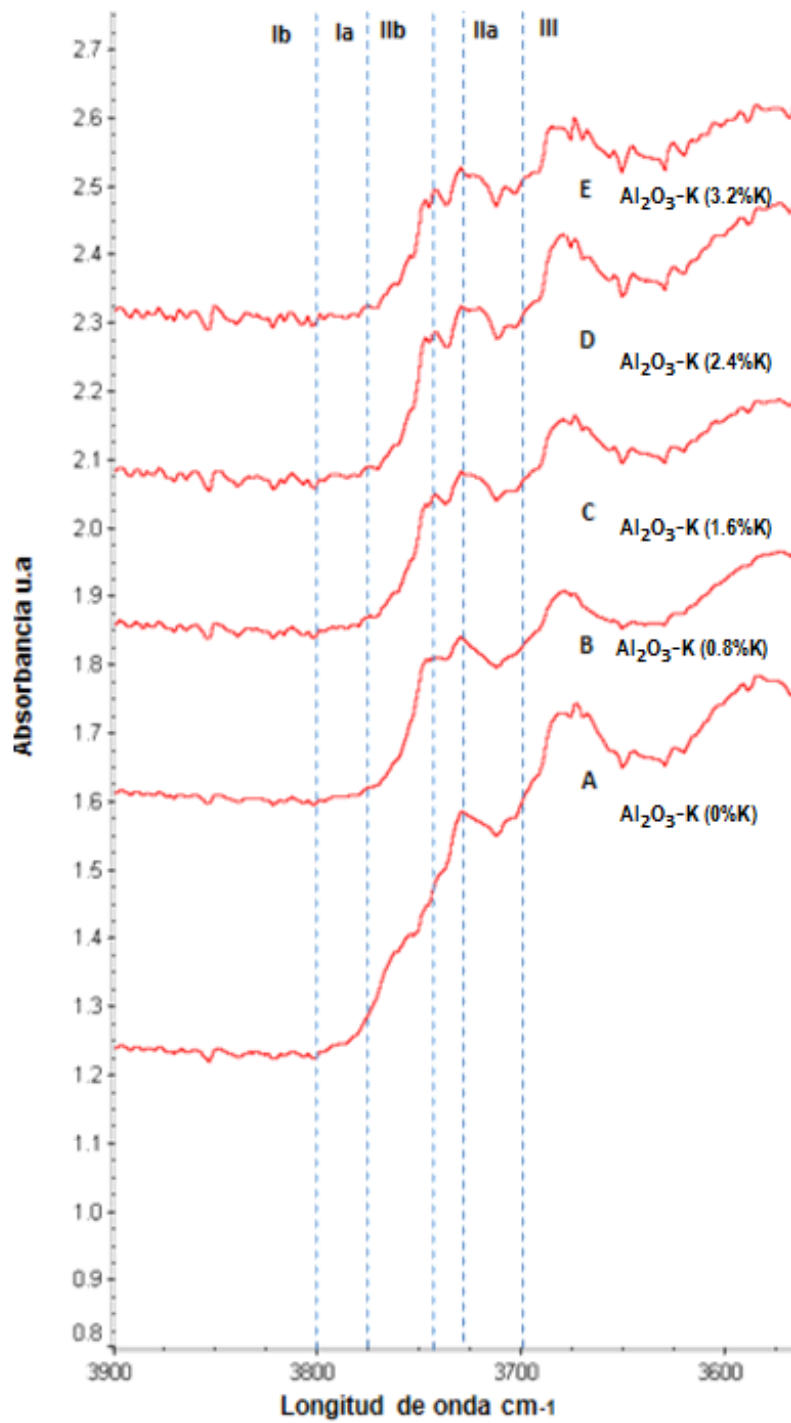


Figura 4.4 Espectros de los soportes de Al_2O_3 y Al_2O_3 -K (x%K)

Las letras A-E pertenecen a los soportes de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-K}$ (x%), 0, 0.8, 1.6, 2.4 y 3.2% respectivamente. En cuanto a las bandas I_b, I_a, II_b, II_a y III responden a las longitudes de onda según los tipos de OH de Knözinger et. al.[43], de acuerdo a la siguiente tabla:

Tabla 4.2: Asignación de grupos OH según el modelo de Knözinger y Ratnasamy.

Longitud de onda (cm^{-1})	Grupos OH
3800	I _b
3775	I _a
3745	II _b
3730	II _a
3700	III

Iniciando con la banda de 3800 cm^{-1} representativa del grupo I_b, es poco apreciable un cambio respecto a la cantidad de potasio presente que incluso puede considerarse inexistente. En el intervalo de 3700 a 3745 cm^{-1} se observan varios cambios. Lo primero que hay que notar es que el espectro de la alúmina (sin modificar es el más intenso), entonces al agregar el potasio disminuye la intensidad en toda la zona y aparentemente la intensidad asignada a los picos II_b cae más rápidamente; esto provoca que se descubra el pico de II_a, entonces se concluye que ambas especies están desapareciendo.

Finalmente, para 3700 cm^{-1} encontramos hidroxilos tipo III, en donde la alteración es mínima, éste comportamiento podría explicarse de alguna manera conforme a lo mencionado por Knözinger et. al [43], en donde los grupos OH's coordinados con tres cationes intersectados tienen enlaces que están mezclados en la superficie por O-H verticales a la misma y no poseen un orbital libre aceptor, por lo que se limitan las uniones con otros átomos.

Por otro lado a una longitud de onda de 3775 cm^{-1} desde que se inicia la cantidad de potasio se observa la disminución de un hombro de muy baja intensidad el cual corresponde a la configuración I_a , ésta es considerada por algunos autores ser la más reactiva de las especies de hidroxilo existentes en la alúmina consecuencia de la alta accesibilidad de su estructura [37]; lo anterior podría exponer el por qué de la disminución de la población de OH.

Se ha considerado que para la estructura II_a durante la deshidroxilación debido a la orientación de sus orbitales libres es muy poco favorable tener enlaces entre OH's de su propia naturaleza; sin embargo, debido a que el grupo I_a tiene la capacidad de rotar alrededor de su enlace simple permite que se realicen uniones entre H y O-H provenientes de la estructura II_a , comportamiento que puede presentarse de igual manera entre grupos I_b y II_b .

Es importante mencionar que estas recombinaciones de hidroxilos son particularmente esenciales para la creación de oxígenos coordinativamente insaturados y vacancias aniónicas. En estos sitios el oxígeno tiene una carga negativa y la vacancia vecina una positiva; por lo tanto, es probable que este sea el lugar en el que se enlace el grupo alcalino teniendo en cuenta que grupos con cargas eléctricas opuestas se atraen provocando una mayor estabilidad a la molécula y que de esta manera el oxígeno es beneficiado para completar el número de electrones en su último nivel de energía.

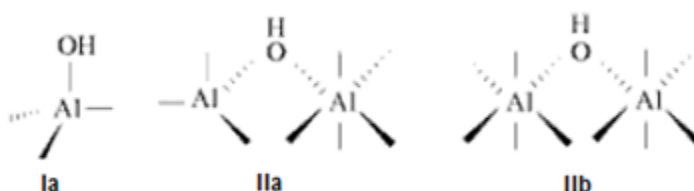


Figura 4.5 Grupos OH presentes en el soporte con una afectación mayor a razón de la cantidad de potasio colocada.

En general los resultados anteriores demuestran que la presencia de potasio en el soporte toma sitios que antes pertenecían a OH para integrarse a la estructura de la alúmina, afectando principalmente a los grupos pertenecientes a las bandas centrales arrojadas por el infrarrojo.

4.3 Identificación experimental de Co Y Mo, DRS

A continuación se presentan los resultados de la integración del cobalto y molibdeno a la superficie de la alúmina. La importancia de una clara identificación de los mismos es debido a la posibilidad de que sean alterados resultado de la presencia del material alcalino en el soporte.

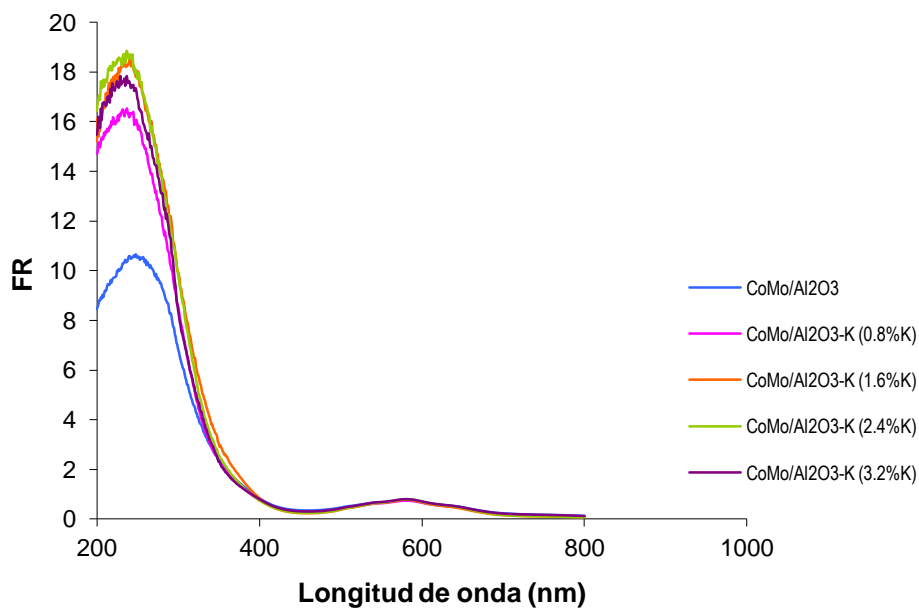


Figura 4.6 Espectro DRS para los catalizadores de CoMo/Al₂O₃ y CoMo/Al₂O₃-K (x%K)

En la figura 4.6 se presenta el espectro de reflectancia difusa en una zona de 200 a 800 nm de longitud de onda que muestra dos picos a razón de especies oxidadas de cobalto y molibdeno. Es bien conocido que el molibdeno puede encontrarse en estados de oxidación (IV), (V) y (VI) [41], sin embargo en varios estudios como los realizados por P. Gajardo [56] encontraron que Mo (VI) esta presente en mayor medida. Este último presenta una configuración tetraédrica (T) y otra octaédrica (O) que según la literatura tienen las bandas características de DRS a las longitudes de onda mostradas en la tabla 4.3.

Tabla 4.3: Asignación de las bandas correspondientes a Mo (VI) tetraedrico (T) y octaedrico (O) obtenidas según estudios de J. Vakros[57] y P.Gajardo.

Coordinación	Rango del espectro (nm) según estudios de Vakros	Rango del espectro (nm) según estudios de P. Gajardo
Mo (VI) (T)	265	250-280
Mo (VI) (O)	305	290-330
Mo (VI) (T) y (O)	-	225-240

Considerando el trabajo de P. Gajardo se observa que en el espectro obtenido son imperceptibles las banda de Mo (VI) (T) y (O) independientes, contrario a esto en la zona de 225 a 240 nm se encuentra el punto máximo del pico resultante.

Debido a la existencia de las dos especies en una misma zona es difícil hacer una separación de la contribución de cada configuración, a pesar de ser aparente una diferencia de espectros entre el catalizador de referencia y los que contienen álcali en el soporte.

Por otro lado, algunos autores han contemplado en sus estudios el cálculo de la energía de Borde E_g relacionada con la morfología de la fase metálica, tal es el caso de E. Krebs y colaboradores. A continuación se muestra en la tabla 4.4 las energías determinadas a partir de la ecuación de Kubelka-Munk para cada uno de

los catalizadores constituidos a longitudes de onda de 250 y 290 nm. (Véase apéndice E)

Tabla 4.4: Energía de borde para los catalizadores CoMo/Al₂O₃-K (x%K) a partir de los valores obtenidos por Espectroscopia de Reflectancia Difusa DRS.

Catalizador	Eg (eV)
CoMo/ Al ₂ O ₃ -K (0%)	3.81
CoMo/ Al ₂ O ₃ -K (0.8%)	3.86
CoMo/ Al ₂ O ₃ -K (1.6%)	3.86
CoMo/ Al ₂ O ₃ -K (2.4%)	3.87
CoMo/ Al ₂ O ₃ -K (3.2%)	3.88

Es conocido que al incrementarse la Energía de borde la dispersión del molibdeno es mayor, por lo tanto es posible concluir que la cantidad de potasio afecta la dispersión Mo ligeramente.

En el espectro de la figura 4.7 existe una zona de 450 a 750 nm que no corresponde a las especies de molibdeno sino al efecto del promotor tal como se muestra en la tabla 4.5.

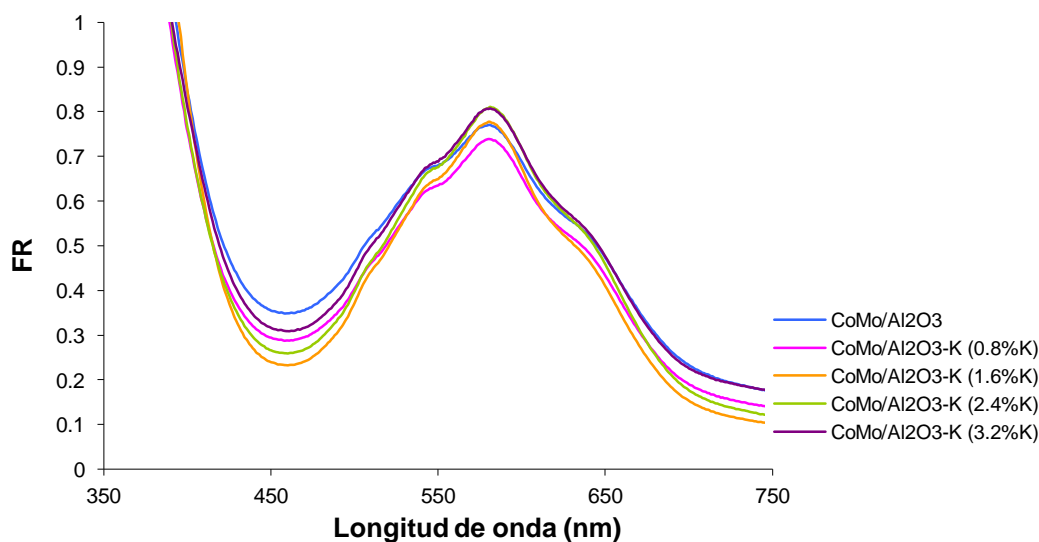


Figura 4.7 Espectro DRS para los catalizadores de CoMo/Al₂O₃ y CoMo/Al₂O₃-K (x%K). Zona de 400 a 700 nm de longitud de onda

Tabla 4.5: Asignación de las bandas correspondientes al cobalto obtenidas según estudios de J. Vakros [57] y P.Gajardo.

Coordinación	Rango del espectro (nm) según estudios de Vakros	Rango del espectro (nm) según estudios de P. Gajardo
Co (II) (T)	600	600
Co (II y III) (O)	425	400

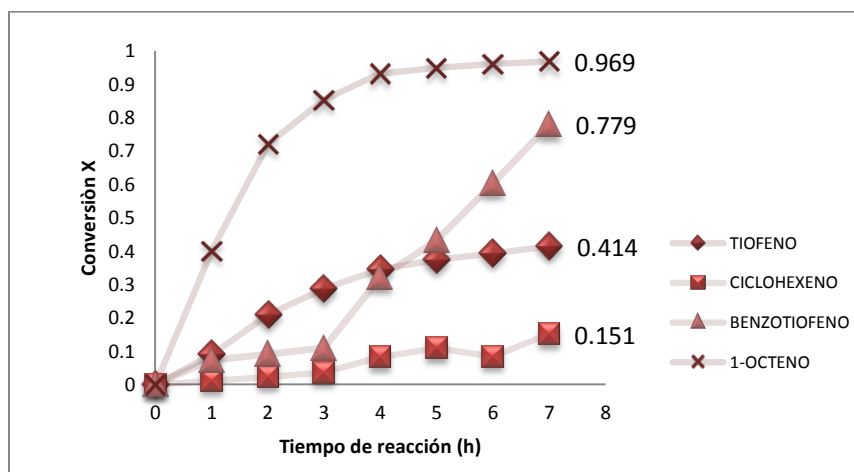
En el triplete existente, la señal a 600 nm indica la presencia de CoAl_2O_4 que es considerado catalíticamente inactivo; conforme a los resultados obtenidos no se establece una tendencia entre cada uno de los catalizadores debido a que no es evidente el incremento de la banda según la composición del material.

Para las especies de cobalto octaédrico es posible distinguir un espectro mayor para el $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-K}$ (0%K), continuando de manera descendente para 3.2%, 2.4%, 0.8% y 1.6%. Encontrándose estos dos últimos muy cercanos.

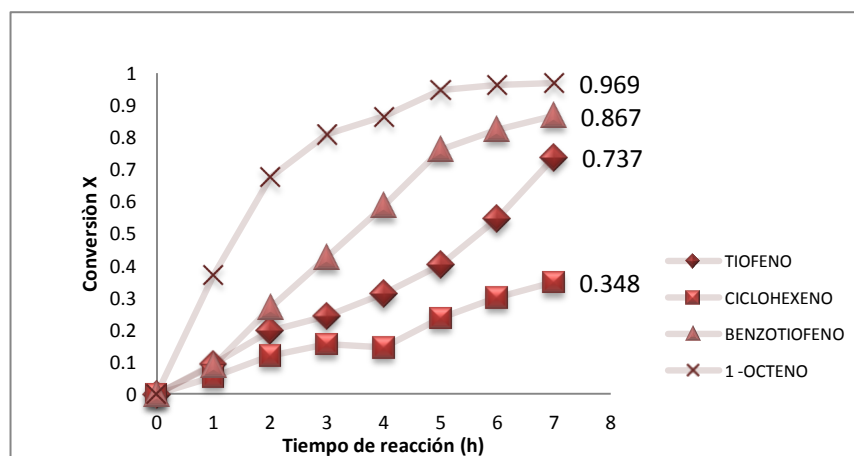
La relación existente entre CoAl_2O_4 respecto al Co (O) se ve desfavorecida en la actividad de hidrodesulfuración ya que la mayor parte del cobalto se encuentra en interacción con el soporte y no con el Mo (VI) (O), situación equiparable para cada uno de los catalizadores analizados.

4.4 Resultados de la evaluación catalítica

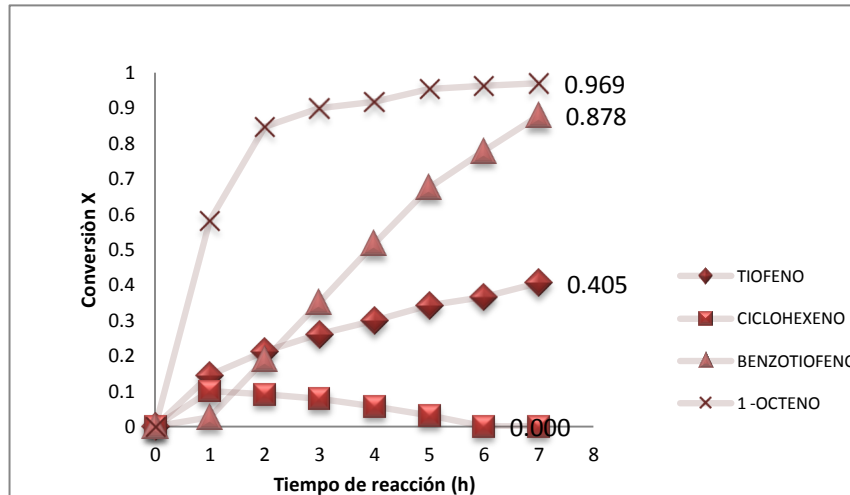
Los resultados del comportamiento de los compuestos en la gasolina sintética durante la reacción se encuentran en las gráficas 4.1 a 4.5.



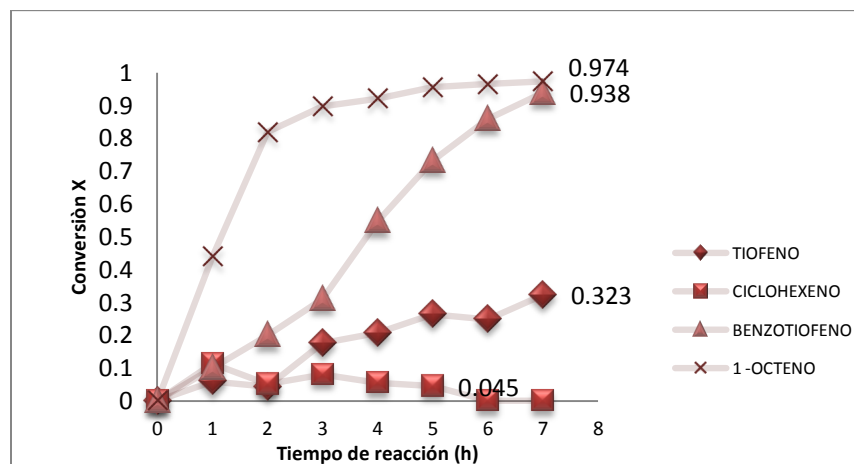
Gráfica 4.1 Catalizador CoMo/Al₂O₃, cambio de la conversión a lo largo de 7 horas de reacción a una temperatura de 260°C y 200 psia.



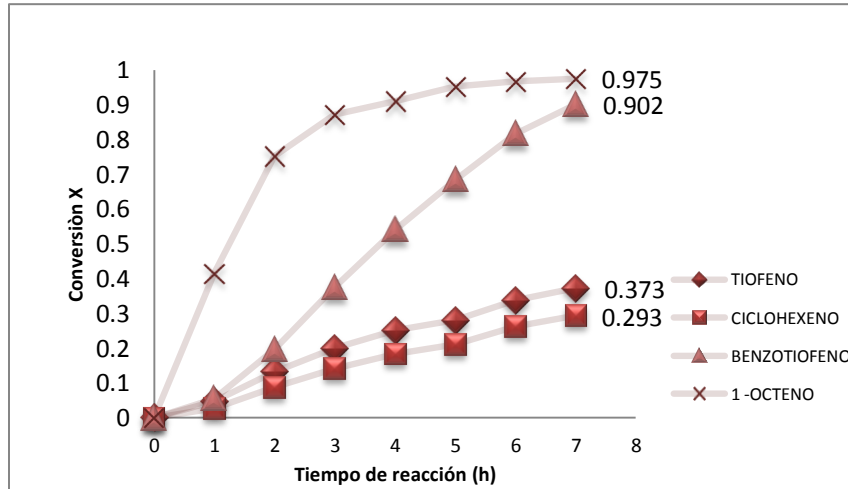
Gráfica 4.2 Catalizador CoMo/Al₂O₃-K (0.8%K), cambio de la conversión a lo largo de 7 horas de reacción a una temperatura de 260°C y 200 psia.



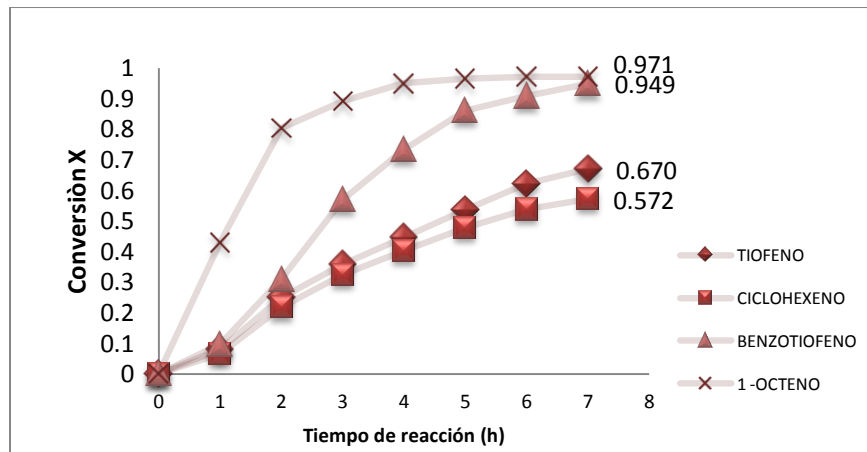
Gráfica 4.3 Catalizador CoMo/Al₂O₃-K (1.6%K), cambio de la conversión a lo largo de 7 horas de reacción a una temperatura de 260°C y 200 psia.



Gráfica 4.4 Catalizador CoMo/Al₂O₃-K (2.4%K), cambio de la conversión a lo largo de 7 horas de reacción a una temperatura de 260°C y 200 psia.



Gráfica 4.5 Catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-K}$ (3.2%K), cambio de la conversión a lo largo de 7 horas de reacción a una temperatura de 260°C y 200 psia.



Gráfica 4.5 Catalizador convencional utilizado en la HDS, cambio de la conversión a lo largo de 7 horas de reacción a una temperatura de 260°C y 200 psia.

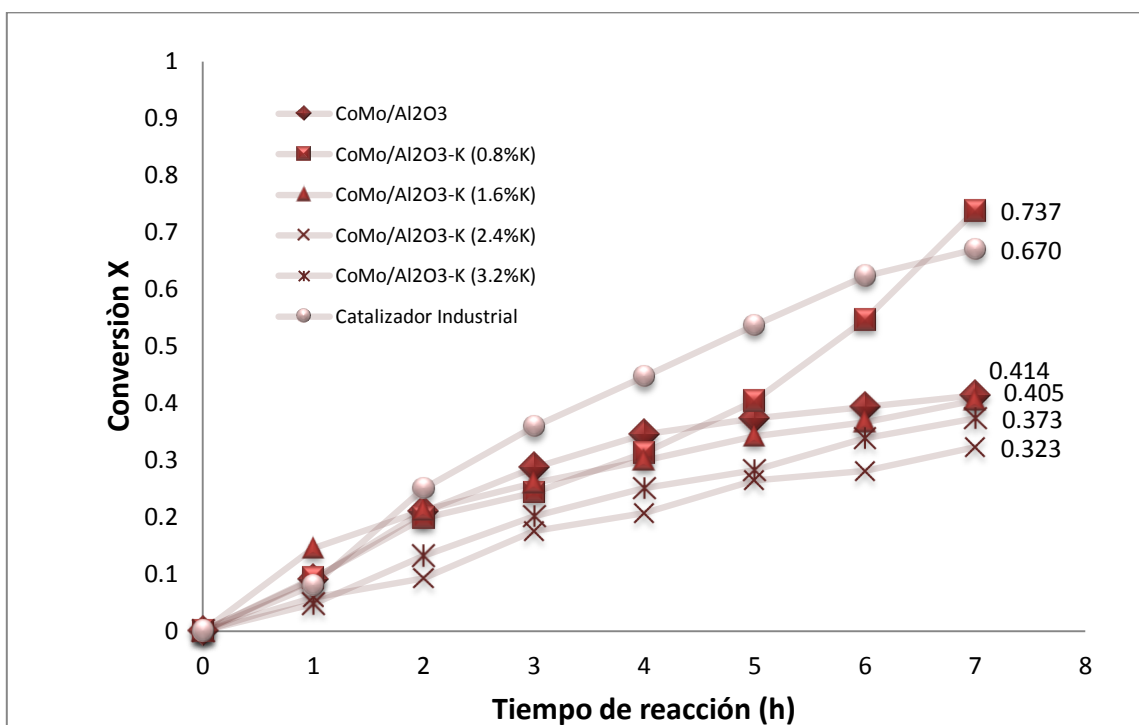
En todos los catalizadores se confirma que 1-octeno es la molécula más reactiva; pues tiene una conversión alta en un menor tiempo de reacción. En función de la actividad se tiene el siguiente orden:

1-octeno>BT>Tiofeno> Ciclohexeno.

La evaluación de las especies en la alimentación quedaría limitada si solo se hiciera este tipo de análisis, por lo tanto es necesario mencionar de manera específica lo que sucede con cada uno de los compuestos.

4.4.1 Tiofeno

Las conversiones de tiofeno a lo largo de la reacción para cada uno de los catalizadores probados son los siguientes:



Gráfica 4.6: Conversión de tiofeno contenido en la gasolina a lo largo de 7 de reacción a una temperatura de 260°C y 200 psia.

Las conversiones a lo largo del tiempo muestran variaciones relacionadas con el tipo de catalizador, por ejemplo, para el catalizador de referencia se tiene una conversión de 0.670 y para el que contiene 0.8% de K en el soporte, 0.737, a las 7 horas de reacción.

Este es el orden del cambio de concentración respecto del tiempo para todos los catalizadores:

CoMo/Al₂O₃-K (0.8%K) > Industrial > CoMo/Al₂O₃ > CoMo/Al₂O₃-K (1.6%K) > CoMo/Al₂O₃-K (3.2%K) > CoMo/Al₂O₃-K (2.4%K)

De la misma manera se realizó la determinación de las constantes de reacción para los mismos:

Tabla 4.6: Constantes de reacción con una cinética de primer grado para el Tiofeno.

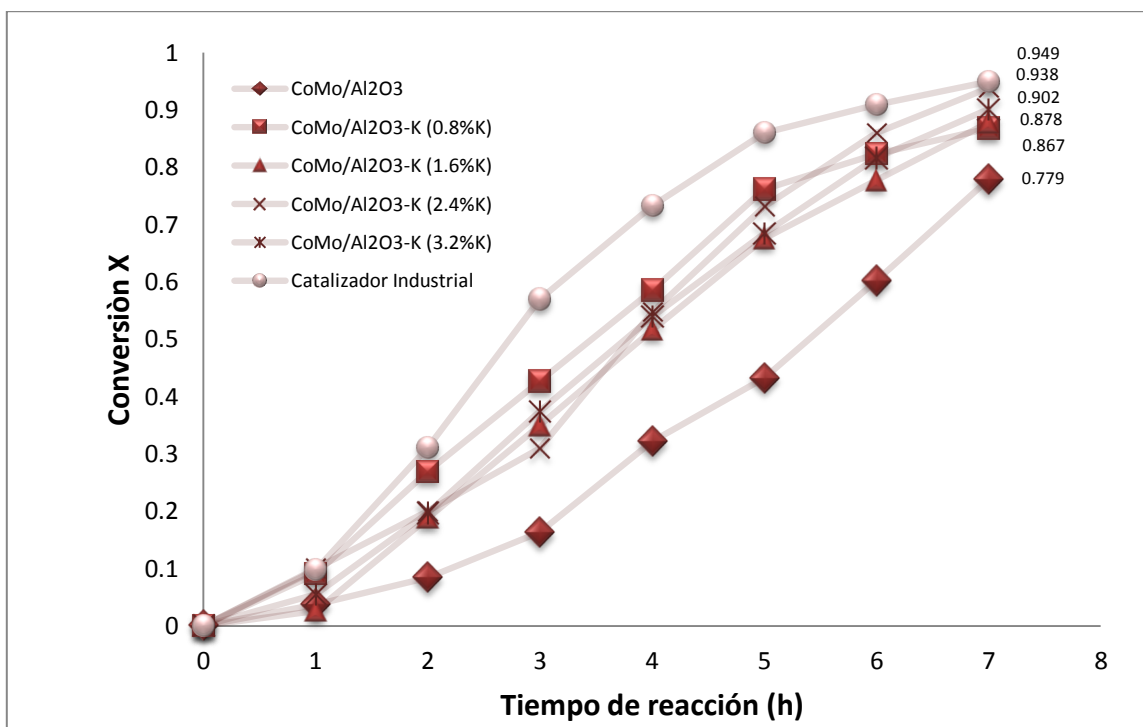
Compuesto	Catalizador	K (L/hgcat)
Tiofeno C ₄ H ₄ S	CoMo/ Al ₂ O ₃	0.078
	CoMo/ Al ₂ O ₃ -K (0.8%K)	0.1644
	CoMo/ Al ₂ O ₃ K (1.6%K)	0.0682
	CoMo/ Al ₂ O ₃ -K (2.4%K)	0.0558
	CoMo/ Al ₂ O ₃ -K (3.2%K)	0.0565
	Industrial	0.1643

Aparentemente no hay una dependencia de la cantidad de potasio en cuanto a la eliminación del tiofeno, sin embargo si es importante notar que al añadir el alcalí en cantidades mayores al 1.6 %, se da una disminución de la conversión de 44% aproximadamente.

Entonces se puede decir que la modificación de la alúmina en cantidades mayores de 1.6% produce una transformación menor en el tiofeno que el no modificado, en contraste en un 0.8% de potasio en el soporte se consigue una conversión similar a la del catalizador industrial.

4.4.2 Benzotiofeno (BT)

Al igual que para el tiofeno se realizó un análisis que permitiera observar en que cantidades de azufre que fueron eliminadas durante la reacción para todos los catalizadores.



Gráfica 4.7: Conversión de benzotiofeno contenido en la gasolina sintética a lo largo de 7 horas de reacción a una temperatura de 260°C y 200 psia

Hatanaka y M. Yamada [52] en su artículo publicado en 1997 sobre el Craqueo Catalítico de la gasolina de FCC establecen una relación entre las conversiones de diversos compuestos de azufre puros entre ellos tiofeno y benzotiofeno,

disueltos en tolueno, en donde señalan que el dibenzotiofeno es más reactivo que el tiofeno, 3- metiltiofeno, 2-metiltiofeno, 2-etiltiofeno y finalmente 2,5 dimetiltiofeno.

De manera similar, en nuestro caso, para todos los catalizadores las conversiones son mayores para el benzotiofeno que para el tiofeno.

En la tabla 4.3 se muestran las constantes de reacción para cada uno de los catalizadores probados.

Tabla 4.3: Constantes de reacción con una cinética de primer grado para el benzotiofeno.

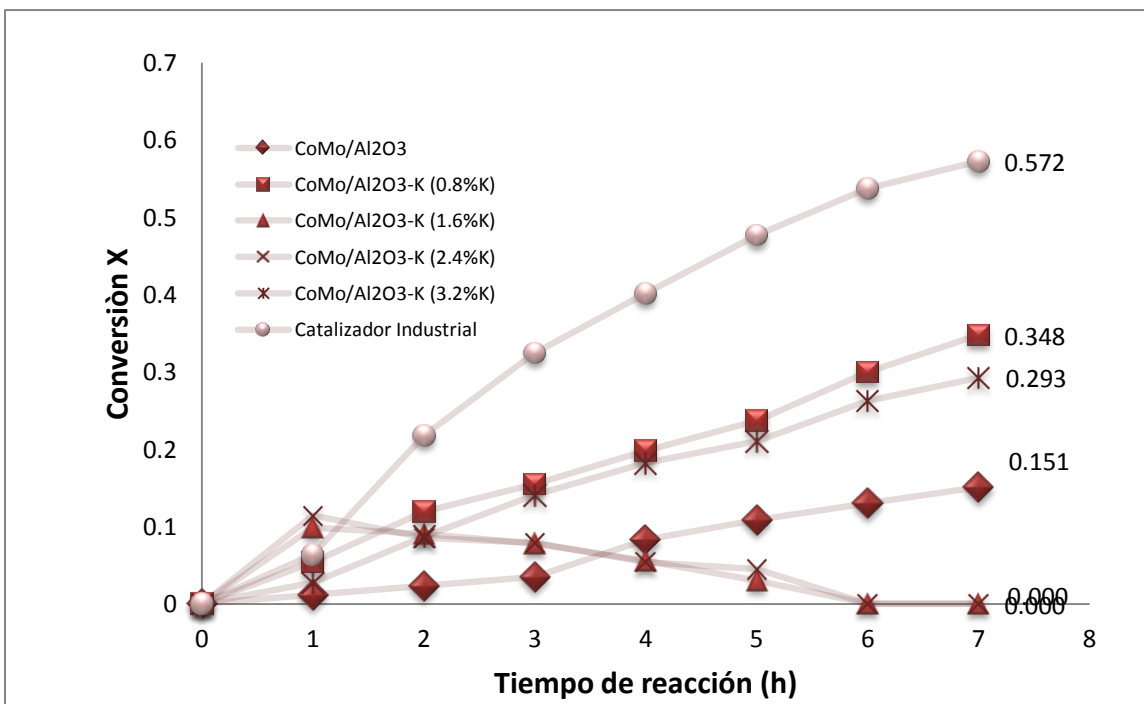
Compuesto	Catalizador	K (L/hgcat)
Benzotiofeno C ₈ H ₆ S	CoMo/ Al ₂ O ₃	0.1980
	CoMo/ Al ₂ O ₃ -K (0.8%K)	0.3096
	CoMo/ Al ₂ O ₃ -K (1.6%K)	0.2996
	CoMo/ Al ₂ O ₃ -K (2.4%K)	0.3869
	CoMo/ Al ₂ O ₃ -K (3.2%K)	0.3277
	Industrial	0.447

Es apreciable que la cantidad de potasio en el soporte ejerce un cambio en la reactividad del benzotiofeno, ya que según la tabla anterior se da un mayor cambio de concentración respecto al tiempo con el catalizador industrial.

4.4.3 Ciclohexeno

Hasta este punto el cambio realizado al soporte ha afectado en cierta manera las especies con azufre en su molécula; sin embargo, es de igual interés lo que sucede con los contribuyentes al número de octano.

El ciclohexeno representa el compuesto con un enlace intermedio el cual se sabe tiene un número de octano mayor a otras olefinas. La grafica 4.8 muestra de que manera se dio el cambio a lo largo del tiempo de reacción en presencia de los catalizadores probados.



Gráfica 4.8: Conversión de ciclohexeno contenido en la gasolina sintética a lo largo de 7 horas de reacción a una temperatura de 260°C y 200 psia

Para el catalizador comercial se da una conversión de 0.572 y para los catalizadores de 1.6% y 2.4% de potasio se observa que a la primera hora tiene una conversión de 0.114 y posteriormente va disminuyendo hasta que a la sexta hora llega a 0. Los otros catalizadores muestran un comportamiento parecido al del catalizador industrial; sin embargo menor, como por ejemplo el de 0.8% K tiene una conversión al final de 0.348, es decir, una disminución del 30%.

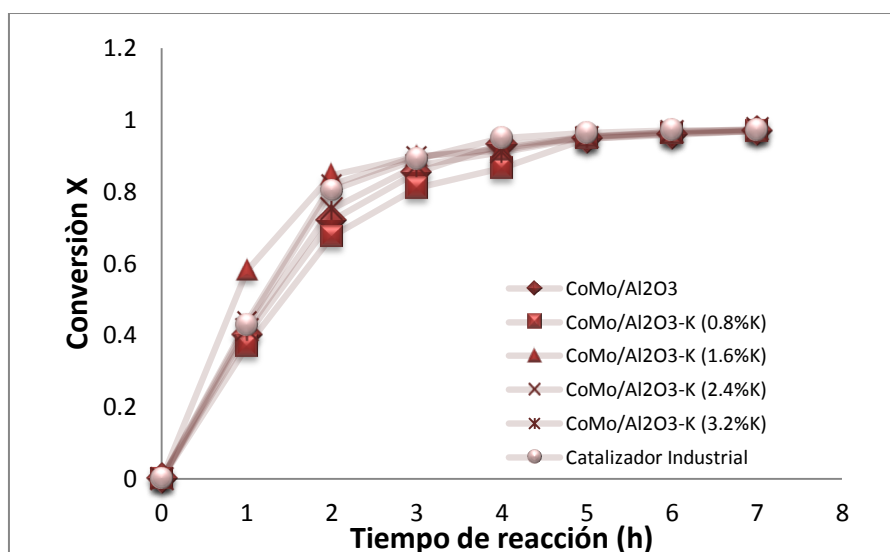
Tabla 4.3: Constantes de reacción con una cinética de primer grado para el ciclohexeno.

Compuesto	Catalizador	K (L/hg _{cat})
Ciclohexeno C ₆ H ₁₀	CoMo/ Al ₂ O ₃	0.0251
	CoMo/ Al ₂ O ₃ -K (0.8%K)	0.0593
	CoMo/ Al ₂ O ₃ -K (1.6%K)	0.01
	CoMo/ Al ₂ O ₃ -K (2.4%K)	0.01
	CoMo/ Al ₂ O ₃ -K (3.2%K)	0.0511
	Industrial	0.1285

Se ve claramente en la tabla 4.3 que cuando se disminuyen los sitios ácidos del soporte el ciclohexeno desaparece en menor cantidad que para los catalizadores de CoMo/Al₂O₃, por otro lado al adicionar 1.6% y 2.4% se aprecia una curva que aumenta inicialmente pero después disminuye rápidamente. Esto podría ser debido a que se estén llevando a cabo reacciones que den como producto ciclohexeno.

4.4.4 1-Octeno

El 1-octeno como olefina terminal sufrió los cambios representados en la gráfica 4.9, posteriormente en la tabla 4.4 se encuentran los datos de conversión finales.



Gráfica 4.9: Conversión de 1-octeno contenido en la gasolina sintética a lo largo de 7 horas de reacción a una temperatura de 260°C y 200 psia

Tabla 4.4: Datos de conversión de 1-octeno de las curvas en la grafica 4.9.

Compuesto	Catalizador	X
1-Octeno C ₈ H ₈	CoMo/ Al ₂ O ₃	0.969
	CoMo/ Al ₂ O ₃ -K (0.8%K)	0.969
	CoMo/ Al ₂ O ₃ -K (1.6%K)	0.969
	CoMo/ Al ₂ O ₃ -K (2.4%K)	0.974
	CoMo/ Al ₂ O ₃ -K (3.2%K)	0.975
	Industrial	0.971

Los datos proporcionados en la Tabla 4.4 indican que no hay un cambio aparente en la transformación del 1-octeno conforme al tipo de catalizador utilizado. La confirmación de lo anterior se refleja en la Tabla 4.5 que proporciona las constantes de reacción para dicha especie.

Tabla 4.5: Constantes de reacción con una cinética de primer grado para el 1-octeno.

Compuesto	Catalizador	K (L/hg _{cat})
1-octeno C ₈ H ₁₈	CoMo/ Al ₂ O ₃	0.5191
	CoMo/Al ₂ O ₃ -K (0.8%K)	0.5278
	CoMo/ Al ₂ O ₃ -K (1.6%K)	0.4782
	CoMo/ Al ₂ O ₃ -K (2.4%K)	0.5234
	CoMo/ Al ₂ O ₃ -K (3.2%K)	0.544
	Industrial	0.5448

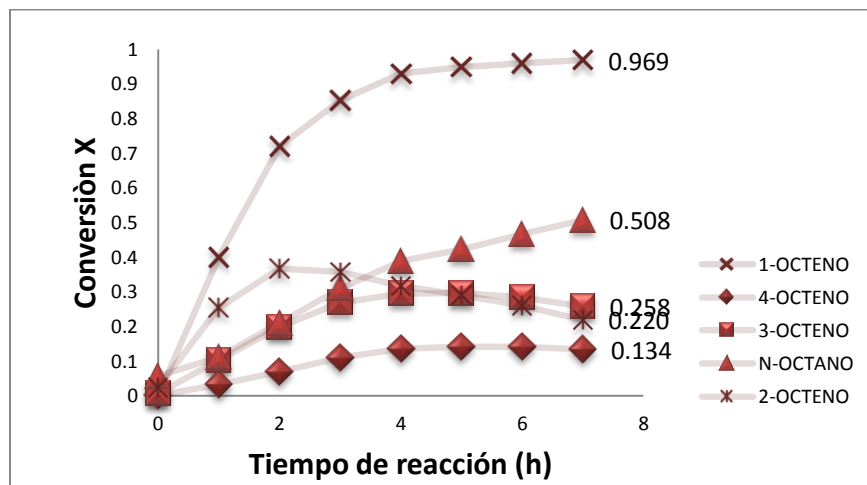
Que las constantes tengan valores similares puede deberse a que para el análisis del 1-octeno es necesario considerar otros parámetros como la presencia de isómeros, los cuales fueron reportados en los resultados obtenidos por cromatografía.

Ahora bien, si el 1-octeno se isomeriza y no da formación en su totalidad a parafina se da pauta a las siguientes cuestiones ¿Qué tanto afectan los diferentes catalizadores la isomerización?

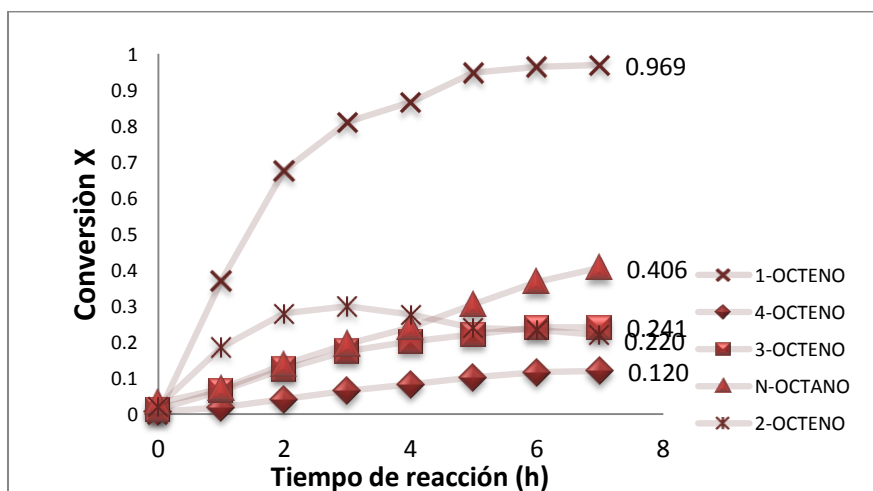
Para dar respuesta a lo anterior en el siguiente subtema se muestran los resultados de cada una de las especies encontradas para cada una de las muestras con los diferentes catalizadores utilizados.

4.4.5 Isomerización del 1-octeno

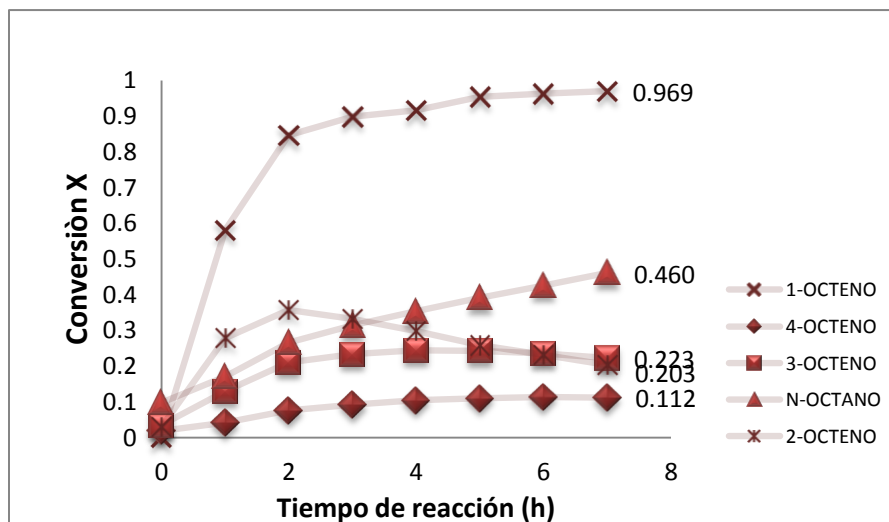
Se detectaron como resultado de la isomerización del 1-octeno los siguientes compuestos: 4-octeno, 3- octeno, 2- octeno, además de 1-octano, con las conversiones representadas en las gráficas 4.10 - 4.16.



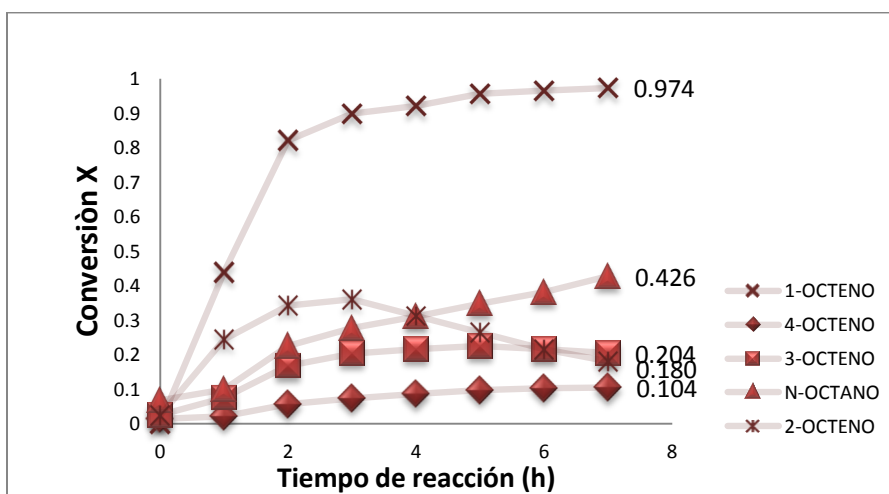
Gráfica 4.10: Isomerización de 1-octeno en la reacción con CoMo/Al₂O₃ a lo largo de 7 horas de reacción a una temperatura de 260°C y 200 psia



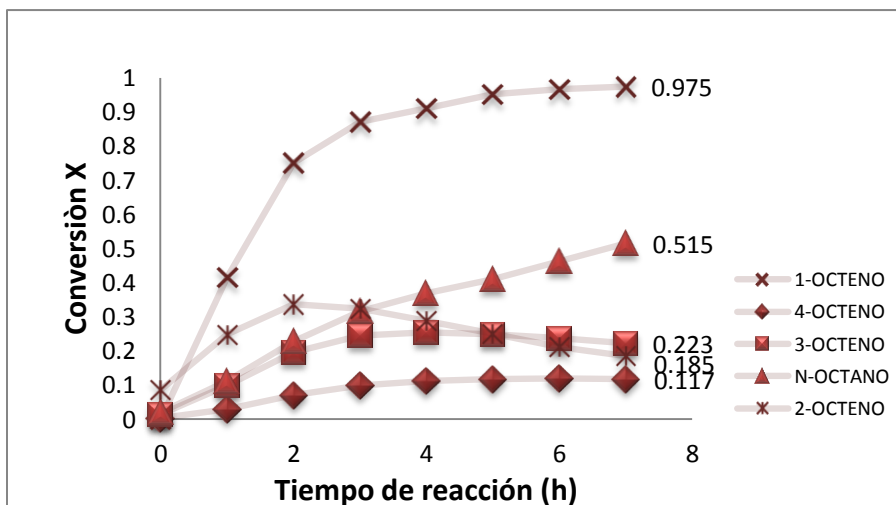
Gráfica 4.12: Isomerización de 1-octeno en la reacción con CoMo/Al₂O₃-K (0.8%K) a lo largo de 7 horas de reacción a una temperatura de 260°C y 200 psia



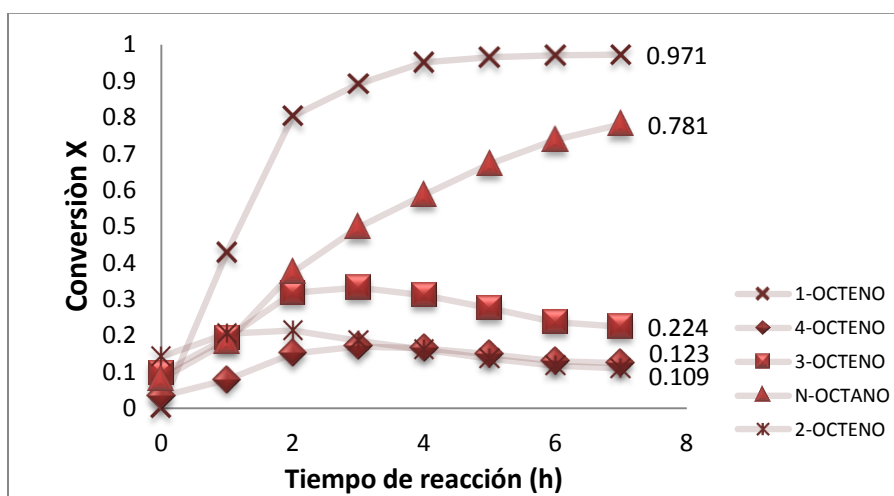
Gráfica 4.13: Isomerización de 1-octeno en la reacción con CoMo/Al₂O₃-K (1.6%K) a lo largo de 7 horas de reacción a una temperatura de 260°C y 200 psia



Gráfica 4.14: Isomerización de 1-octeno en la reacción con CoMo/Al₂O₃-K (2.4%K) a lo largo de 7 horas de reacción a una temperatura de 260°C y 200 psia.

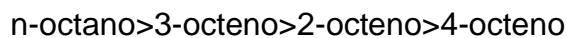


Gráfica 4.15: Isomerización de 1-octeno en la reacción con $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-K}$ (3.2%K) a lo largo de 7 horas de reacción a una temperatura de 260°C y 200 psia.



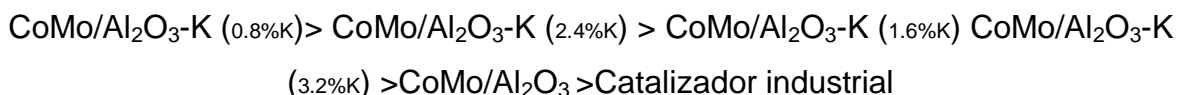
Gráfica 4.16: Isomerización de 1-octeno en la reacción con $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-K}$ (3.2%K) a lo largo de 7 horas de reacción a una temperatura de 260°C y 200 psia

Es posible observar que en todas las pruebas con los diferentes catalizadores hay una tendencia en la cantidad de isómero localizado, tal como sigue:



Como se había comentado en capítulos anteriores, era de esperarse que la cantidad de octano fuera mayor respecto a los otros isómeros, sin embargo varía respecto al catalizador utilizado. La máxima diferencia encontrada está dada por el catalizador industrial ($X=0.78\%$) y el $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-K } 0.8\%\text{K}$ (0.48%). Resultando una disminución en la cantidad de parafina del 38.5% .

La relación de la cantidad de potasio en el soporte respecto a la formación del alcano iniciando desde el catalizador que menos hidrogena hasta el que más lo hace, es la siguiente:



En un estudio previo realizado por Lidia Pantoja [68] se establece que el esquema de reacción que puede explicar el fenómeno de la isomerización para la olefina 1-octeno es el mostrado en la figura 4.8:

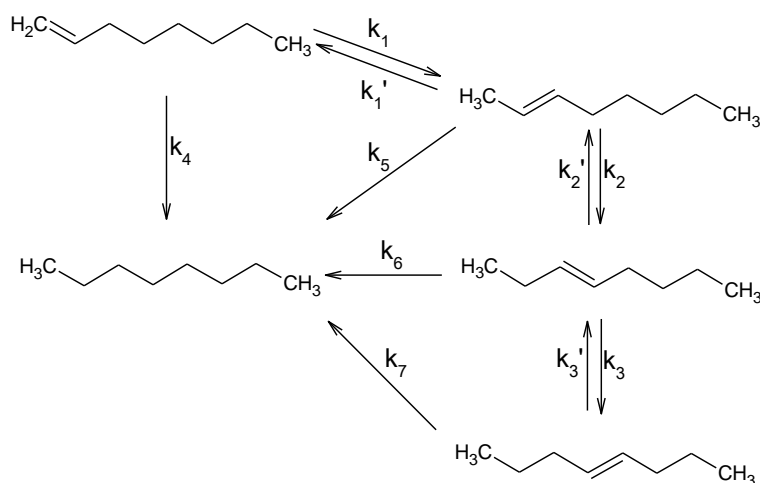


Figura 4.8: Esquema de reacción del 1-octeno considerando reacciones de interconversión de isómeros y reversibles.

Partiendo de esta representación se muestran en el apéndice G las respectivas ecuaciones cinéticas para obtener las constantes de reacción de la tabla 4.6.

Tabla 4.11: Constantes de reacción para catalizadores de CoMo-Al₂O₃-K (x%K)

	CoMo/Al ₂ O ₃ -K (0%K) (L/hgcat)	CoMo/Al ₂ O ₃ -K (0.8%K) (L/hgcat)	CoMo/Al ₂ O ₃ -K (1.6%K) (L/hgcat)	CoMo/Al ₂ O ₃ -K (2.4%K) (L/hgcat)	CoMo/Al ₂ O ₃ -K (3.2%K) (L/hgcat)	COMERCIAL
K1	0.17448	0.18763	0.20575	0.22318	0.18038	0.2435
K1'	0.013829	0.030584	0.05228	0.074722	0.02227	0.4505
K2	0.26831	0.30219	0.34447	0.38661	0.28591	0.6701
K2'	0.22312	0.37692	0.60193	0.84771	0.29368	0.0332
K3	0.32551	0.33192	0.3082	0.3293	0.33412	0.0773
K3'	0.8777	1.6039	2.1756	2.8923	1.2976	0.0441
K4	0.039942	0.038641	0.036904	0.035574	0.039409	0.0659
K5	0.0017094	0.045002	0.11355	0.18943	0.019646	0.0064
K6	0.049081	0.16342	0.21444	0.24212	0.12333	0.3476
K7	0.040222	0.67068	1.3288	1.9654	0.35641	2.0277

Los resultados anteriores muestran que el CoMo/Al₂O₃-K (0%K) tiene una menor hidrogenación de 2-octeno a octano comparado con los demás, sin embargo para 0.8, 1.6 y 2.4% es la de 1-octeno a octano. De igual manera para estos últimos el 4-octeno podría considerarse que contribuye con la mayor cantidad de parafina respecto a los otros isómeros.

En este modelo el 4-octeno resulta de la conversión del 3-octeno, esta reacción es considerada reversible y enlazando los datos obtenidos todos los catalizadores muestran que es la más rápida dentro del esquema presentado. Específicamente mientras se mantiene k3 oscilando alrededor de 0.32 la variación de k3' es claramente visible. Dicha situación no es válida para el catalizador comercial, el cual contempla una menor hidrogenación de 2-octeno a octano y mayor para 4-octeno a octano que para esta reacción también es la más significativa según los catalizadores analizados.

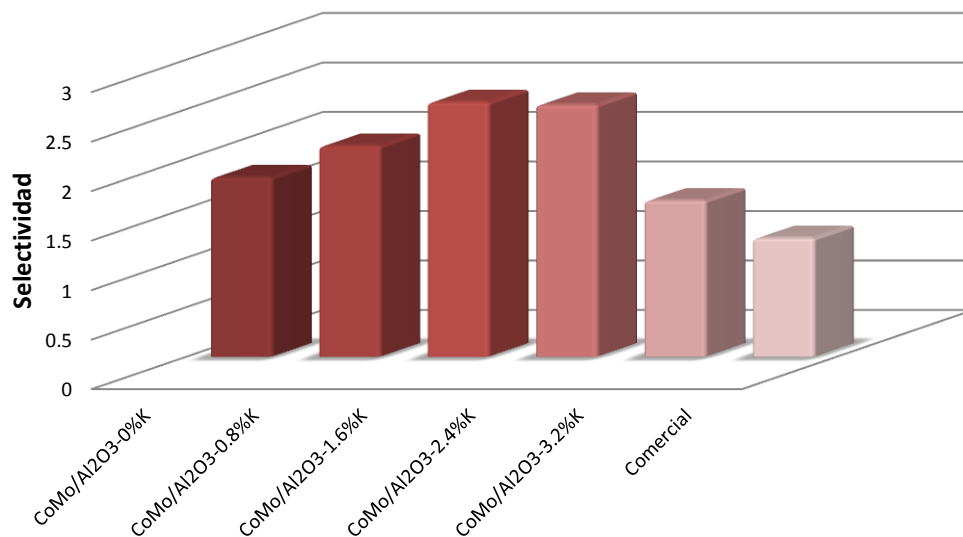
Por lo tanto se podría decir que la modificación de los sitios ácidos con pequeñas cantidades de potasio evita que el 1-octeno y sus isómeros se hidrogenen por completo, siendo un punto clave la participación del 2-octeno.

4.5 Determinación de la selectividad

Para evaluar la selectividad se utilizó una relación HDS/HIDO, la cual fue determinada de la siguiente manera:

$$Selectividad = \frac{X_{Tiofeno} + X_{BT}}{X_{ciclohexeno} + X_{1-octano}}$$

Siendo X_f la conversión final de cada uno de los compuestos, los resultados se muestran en la siguiente gráfica:



Gráfica 4.16: Selectividad de los catalizadores utilizados en la reacción de HDS.

Lo que nos puede mostrar esta gráfica es que la mejor relación HDS/HIDO está siendo llevada a cabo por el catalizador CoMo/Al₂O₃-K (1.6%K) con un valor de

2.57. Cuando se utiliza el catalizador convencional resulta una relación de 1.811 y para el industrial 1.197. Es decir, existe un aumento aparente en la selectividad con los catalizadores ligeramente menos ácidos a los de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Tabla 4.7: Resultados de selectividad (HDS/HIDO) para catalizadores de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-K}$ (x%K)

Catalizador	Selectividad
$\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-0}\%K$	1.811
$\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-0.8}\%K$	2.129
$\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-1.6}\%K$	2.570
$\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-2.4}\%K$	2.543
$\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-3.2}\%K$	1.577
Comercial	1.197

En la tabla 4.7 se muestran los valores obtenidos para la selectividad reflejada en la grafica 16, para la cual es apreciable un comportamiento relacionado con la cantidad de potasio añadida, es decir, para el catalizador convencional la selectividad es baja pero al ir aumentando la cantidad del álcali igualmente la selectividad incrementa hasta llegar a un punto donde nuevamente decrece.

Por otra parte, se ha establecido que la formación de isómeros del 1-octeno de alguna manera "protege" la doble ligadura y entonces se esperaría un menor descenso en el número de octano.

CAPITULO V. Conclusiones generales

- Los resultados obtenidos por medio del método de BET indican que el área superficial del soporte no se ve afectada de manera significativa por la adición de potasio.
- En cuanto a la acidez del soporte el incluir el álcali produce una disminución en los grupos OH existentes además de una posible re-agrupación de los sobrantes.
- Para la fase activa CoMoS, el DRS muestra que con la adición de potasio no se alteran en gran medida las especies presentes de cobalto; en cambio, disminuye la dispersión del molibdeno. Así mismo se encontró que para todos los catalizadores una gran cantidad de cobalto se encuentra en interacción con el soporte, situación que para fines de HDS resulta ser en cierta medida desfavorable.
- Según los datos reportados provenientes del análisis cromatográfico de la reacción con los distintos catalizadores utilizados se refuerza la idea de los estudios realizados por otros investigadores en donde se menciona que las olefinas son moléculas altamente reactivas.
- La conversión de tiofeno y benzotiofeno es alterada por la cantidad de potasio, es decir, para un catalizador convencional de CoMo /Al₂O₃ la adición de K disminuye la hidrodesulfuración de estos compuestos.
- Las constantes de reacción obtenidas de los datos experimentales de cromatografía nos indican que el benzotiofeno tiene una rapidez de reacción superior a la de tiofeno.
- Dadas las condiciones de reacción para una olefina terminal como el 1-octeno la conversión no es completa a parafina, sino que se da la formación de isómeros.

- La cantidad de potasio produce un cambio en la rapidez de reacción de los isómeros del 1-octeno respecto a los catalizadores convencional y comercial.
- La selectividad se ve afectada por la presencia del material alcalino. El rango más satisfactorio de sustitución de los sitios ácidos en el soporte encontrado es de 1.6%K -2.4%K para el catalizador de CoMo/Al₂O₃.

REFERENCIAS

- [1] T.G. Kaufmann, A. Kaldor, G.F. Stuntz, M.C. Kerby, L.L. Ansell, *Catal. Today* 62 (2000)77.
- [2] C. Marcilly, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 135 (2001) 37.
- [3] C. Song, X. Ma, *Appl. Catal. B: Environ.* 41 (2003) 207.
- [4] I.V. Babich, J.A. Moulijn, *Fuel* 82 (2003) 607.
- [5] R.L. Martin, J.A. Grant, *Anal. Chem.* 37 (6) (1965) 649.
- [6] J.T. Miller, W.J. Reagan, J.A. Kaduk, C.L. Marshall, *J.Catal.* 193 (2000) 123.
- [7] Norma Oficial Mexicana 086. SEMARNAT.2006
- [8] S. Hatanaka, M. Yamada, O. Sadakane, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 1748.
- [9] José Lluch Urpi. *Tecnología y margen de refino del Petróleo Ediciones Días de Santos, España 2008*.pp 93
- [10] S. Hatanaka, M. Yamada, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 1519.
- [11] W.C. Cheng, G. Kim, A.W. Peters, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 40 (1/2) (1998) 39.
- [12] U. Alkemade, T.J. Dougan, in: M. Absi-Halabi, J. Beshara, H. Qabazard, A. Stanislaus (Eds.), *Catalysts in Petroleum Refining and Petrochemical Industries*, Elsevier, Kuwait 1996, pp. 303.
- [13] Klaus Weissermel, Hans-Jürgen Arpe. *Química orgánica industrial*. Reverte Barcelona 2006 pp.73.
- [14] B.C. Gates, *Catalytic Chemistry*, Wiley, New York, (1992), 254.
- [15] J P Wauquier. *El refino del petróleo. El crudo, productos petrolíferos y esquemas de fabricación*. ISE 2004. Pp. 197
- [16] C. Sudhakar, G.G. Sandford, US Patent 5 286 373 (1994), to Texaco.
- [17] O. Sadakane, Y. Sasaki, R. Ohnishi, EP Patent 0 745 660 (2000)
- [18] S. Hatanaka, M. Yamada, O. Sadakane, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37
- [19] S. Hatanaka, O. Sadakane, EP Patent 0 905 214 (1999), to Mitsubishi.
- [20] S. Hatanaka, O. Sadakane, H. Okazaki, *Sekiyu Gakkaishi* 44 (2001) 36.
- [21] A.P. Yu, E.C. Myers, US Patent 4 132 632 (1979), to Standard Oil.
- [22] J.T. Miller, W.J. Reagan, J.A. Kaduk, C.L. Marshall, A.J. Kropf, *J. Catal.* 193 (2000) 123.

- [23] K.I. Tanaka, *Adv. Catal.* 33 (1985) 99.
- [24] M. Salmeron, G.A. Somorjai, A. Wold, R.R. Chianelli, K.S. Liang, *Chem. Phys. Lett.* 90 (1983) 105.
- [25] J.A. Spirko, M.L. Neiman, A.M. Oelker, K. Klier, *Surf. Sci.* 572 (2004),191.
- [26] E.J.M. Hensen, V.H.J. de Beer, J.A.R. van Veen, R.A. van Santen, *Catal. Lett.* 84 (2002) 59.
- [27] R. Candia, O. Sorensen, J. Villadsen, N.Y. Topsøe, B.S. Clausen, H. Topsøe, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 93 (1984) 763.
- [28] E. Diemann, Th. Weber, A. Müller, *J. Catal.* 148 (1994) 288.
- [29] S. Hatanaka, M. Yamada, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 5110.
- [30] J.T. Miller, W.J. Reagan, J.A. Kaduk, C.L. Marshall, A.J. Kropf, *J. Catal.* 193 (2000) 123.
- [31] R. Candia, B.S. Clausen, J. Bartholdy, N.-Y. Topsøe, B. Lengeler, H. Topsøe (Eds.), in: *Proceedings of the Eighth International Congress on Catalysis*, vol. 2, Berlin, Verlag Chemie, Weinheim, 1984, pp. 375.
- [32] P. Gallezot, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 20 (1979) 121.
- [33] W.M.H. Sachtler, A.Yu. Sthakheev, *Catal. Today* 12 (1992) 283.
- [34] D. Mey, S. Brunet. *Journal of Catalysis* 227 (2004) 436-477.
- [35] Yu Fan a,b, Jun Lu b, Gang Shi. *Catalysis Today* 125 (2007) 220–228
- [36] Catherine Berthomieu *Æ Rainer Hienerwadel*.2009
- [37] Morterra, Claudio; Magnacca, Giuliana. *Catal Today*, . 27, (1996) 497-532
- [38] Robert A. Meyers, *Handbook of Petroleum Refining Processes*, McGraw-Hill Prof Med/Tech, 2004, pp 11:58
- [39] Referencia: <http://presidencia.gob.mx/actividades/?contenido=27847> tomada el día 19 de septiembre del 2010 a las 22:01 hrs.
- [40] Chianelli, R. R. *Card. Reu.-Sci. Eng.* 1984, 26, 361-393
- [41] Tesis “Catalizadores de hidrotratamiento”. Rogelio Cuevas García. Octubre 1988.
- [42] D.Mey,S.Brunet, C.Canaff, et. al. *Journal de Catalysis.* 227 (2004)(436-447)
- [43] H. Knözinger, *Ibid*, 25,184 (1976)

- [44] Tesis: "Estudio de la influencia de las propiedades del soporte en la dispersión de la fase activa en catalizadores de hidrotratamiento (MoS/Al₂O₃).
- [45] M. Pinzón, Centro de Investigaciones en Catálisis. A.A.678 (2008).
- [46] C. Yin, G. Zhu, D. Xia, Am. Chem. Soc. Prepr. Div. Pet. Chem. 47 (4) (2002) 398.
- [47].Enrique Parra Iglesias, Petróleo gas natural; industria, mercado y precios.Ediciones Akal, Madrid 2003, pp 21
- [48] E.G.Wollaston,W.L. Forsythe, I.A. Vasalos, Oil Gas J. 69 (1971) 64.
- [49] W.C. Cheng, G. Kim, A.W. Peters, X. Zhao, K. Rajagopalan, M.S. Ziebarth, C.J. Pereira, Catal. Rev.-Sci. Eng. 40 (1/2) (1998) 39.
- [50] J.-S. Choi, C. Petit-Clair, D. Uzio, Stud. Surf. Sci. Catal. 143 (2002)585.
- [51] D. Mey, S. Brunet, G. Perot, F. Diehl, S. Kasztelan, Am. Chem. Soc. Prepr. Div. Pet. Chem. 47 (1) (2002) 69.
- [52] Hatanaka and M. Yamada.Ind.Chem.Res.1997,36,1519-1523
- [53] C. Dujardin, M.A. Lélías, J.van Gestel, Appl. Catal. A: Gen. 322 (2007) 46-57.
- [54] E. Payen. R. Hubaut, S. Kasztelan, O. J. Grimblot, J. Catal. 147 (1994) 123
- [55] Gilles Berhault, Myriam Perez de la Rosa, Apurva Mehta, Miguel José Yácaman, Rusell R. Chianelli, App. Catal A: Gen. 345 (2008) 80-88
- [56] P.Gajardo, P.Grange and B. Delmon, J. Caltal 63 (1980) 201-216.
- [57] E.Krebs, B.Silvi, A. Daudin, P. Raibaud, J. Catal 260 (2008) 276-287
- [58]Prospectiva de Petrolíferos 2010-2025.www.sener.gob.mx, tomada el día 17 de Marzo del 2012 a las 20:00hrs.
- [59]Anuario Estadístico PEMEX 2011. www.ri.pemex.com, tomada el día 18 de Marzo del 2012 a las 19:30 hrs.
- [60] S. Hatanaka*,† and M. Yamada,Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 36, No. 5, 1997
- [61] Hans Schulz*, Walter Boéhringer, Peter Waller, Farid Ousmanov, Catalysis Today 49 (1999) 87-97
- [62] Syed Ahmed Ali and Nadhir A. Al-Baghli,Center for Refining and Petrochemicals, The Research Institute,Chemical Engineering Department King Fahd University of Petroleum & Minerals Dhahran, Saudi Arabia 31261

- [63] Mey, D., S. Brunet, G. Perot, F. Diehl, S. Kasztelan (2002). Preprints American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry, 47(1), pp. 69-72.
- [64] Rajguru, A., L. P. Antalffy, S. Figueroa, G. West (2001). PETROTECH 2001.
- [65] Modern Petroleum Technology; 5th Edition Part II; Edited by G.D Hobson, Wiley 1984, page 786
- [66]. C.H Bartholomew and R.J. Farrauto, Fundamental of Industrial Catalytic Processes. Catalysts: Introduction and fundamental catalytic phenomena, Wiley, Canada 2006, Cap.7
- [67]. Knözinger H. y P. Ratnasamy; Catalytic Aluminas: Surface Models and Characterization of Surface Sites, Catal. Rev. Sci. Eng.: 17(1), 31-70 (1978)
- [68] Tesis "Hidrodesulfuración selectiva de la gasolina: Desarrollo de un método de evaluación catalítica con gasolina sintética", Pantoja Lidia, UNAM, 2010.

APENDICE A

Un catalizador es aquella sustancia capaz de alterar la velocidad de reacción que avanza al equilibrio sin ser consumido en el proceso.

Comúnmente se encuentran constituidos de un agente activo, soporte y promotor.

Tipos de Catalizadores

- Heterogéneos: son capaces de actuar en una fase diferente a la de los reactivos. Generalmente son sólidos interaccionando con mezclas líquidas o gaseosas. Suelen estar soportados, es decir, el material de importancia catalítica se encuentra disperso en un segundo material mejorando la eficacia o minimizando su costo.
- Homogéneos: se encuentran disueltos junto con los sustratos para reaccionar en una misma fase.
- Electrocatalizadores: participa en una reacción electroquímica, es una forma específica de catalizadores que funciona en las superficies del electrodo. El electrocatalizador ayuda en la transferencia de electrones entre el electrodo y los reactivos y/o facilita la transformación química intermedia descrita por una semirreacción completa.
- Organocatalizadores: son catalizadores orgánicos que requieren una mayor carga que los catalizadores basados en metales de transición, sin embargo, estos catalizadores suelen estar disponibles comercialmente en grandes cantidades.

APENDICE B

Cálculos realizados en la preparación del soporte y la mezcla de gasolina sintética

- Cantidad de átomos de OH por m² de alúmina máxima en el soporte.

$$\left[12.6 * 10^{14} \text{ átomos OH} / \text{cm}^2\right] * \left[\frac{100\text{m}}{1\text{m}}\right]^2 = 1.26 * 10^{19} \text{ átomos OH} / \text{m}^2 \text{ Al}_2(\text{OH})_3 \dots\dots\dots ec (1)$$

- Cálculo de átomos necesarios para la sustitución de OH en el soporte con 0.8% K - 2.5 g de Al₂O₃.

$$\frac{0.8 \text{ g K}_2\text{CO}_3}{100 \text{ g Al}_2\text{O}_3} \times 2.5 \text{ g Al}_2\text{O}_3 \times \frac{1 \text{ mol K}_2\text{CO}_3}{138 \text{ g K}_2\text{CO}_3} = 1.45 * 10^{-4} \text{ mol K}_2\text{CO}_3$$

$$\frac{0.8 \text{ g K}_2\text{CO}_3}{100 \text{ g Al}_2\text{O}_3} \times \frac{1 \text{ mol K}_2\text{CO}_3}{138 \text{ g K}_2\text{CO}_3} \times \frac{2 \text{ mol K}}{1 \text{ mol K}_2\text{CO}_3} \times \frac{6.023 * 10^{23} \text{ átomos K}}{1 \text{ mol K}} = 6.99 * 10^{19} \text{ átomos K}$$

- Cantidades de heptamolibdato de amonio y nitrato de cobalto para impregnación simultanea del soporte

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

$$2.8 \text{ átomos Mo} \times \frac{1 \text{ molécula HMA}}{7 \text{ átomos Mo}} \times \frac{1 \text{ mol HMA}}{6.023 * 10^{23} \text{ mol HMA}} \times \frac{1235.86 \text{ g HMA}}{1 \text{ mol HMA}} = 8.24 * 10^{-4} \text{ g HMA} / \text{m}^2$$

$$\frac{8.24 * 10^{-4} \text{ g HMA}}{\text{m}^2} \times \frac{200.05 \text{ m}^2}{\text{g Al}_2\text{O}_3 - \text{K}} \times 2 \text{ g Al}_2\text{O}_3 - \text{K} = 0.3297 \text{ g HMA}$$

Usando un volumen de impregnación de 1.4 mL por los dos gramos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-K}$. Debido a que se realizó la prueba BET y que el volumen de impregnación de 0.8 mL/g era sobrado, se decidió tomar 0.7 mL/g.

$$0.3297 \text{ g HMA} \times \frac{1 \text{ mol HMA}}{1235.8 \text{ g HMA}} \times \frac{1000 \text{ ml}}{1.4 \text{ ml}} = 0.1905 \text{ M}$$

$$\frac{0.1905 \text{ mol HMA}}{L} \times .005 \text{ L} \times \frac{1235.8 \text{ g HMA}}{1 \text{ mol HMA}} = 1.1775 \text{ g HMA}$$

Siendo 1.1775 los gramos a disolver en 5 mL para la impregnación. En cuanto al nitrato de cobalto los cálculos realizados son:

Relación atómica Co-Mo

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

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

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

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

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

$$0.3297 \text{ g HMA} \times \frac{1 \text{ mol HMA}}{1235.86 \text{ g HMA}} = 2.667 * 10^{-4} \text{ mol HMA}$$

$$\frac{7 \text{ átom Mo}}{1 \text{ mol HMA}} \times 2.667 * 10^{-4} \text{ mol HMA} \times \frac{6.023 * 10^{23} \text{ mol HMA}}{1 \text{ mol HMA}} = 1.124 * 10^{21} \text{ átomos Mo}$$

$$1.124 * 10^{21} \text{ átomos de Mo} \times 0.42857 = 5.314268 * 10^{20} \text{ átomos de Co requeridos}$$

$$5.314268 * 10^{20} \text{ átomos Co} \times \frac{1 \text{ mol Co}}{6.023 * 10^{23} \text{ átomos Co}} \times \frac{1 \text{ mol Co}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol Co}} \times \frac{291.05 \text{ g Co}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol Co}(\text{NO}_3)_2} =$$

$$= 0.2568 \text{ g Co}(\text{NO}_3)_2$$

$$0.2568 \text{ g Co(NO}_3)_2 \times \frac{1 \text{ mol Co(NO}_3)_2}{291.05 \text{ g Co(NO}_3)_2} = 8.823 \cdot 10^{-4} \text{ mol Co(NO}_3)_2$$

$$\frac{8.823 \cdot 10^{-4} \text{ mol Co(NO}_3)_2}{0.0014 \text{ L}} = 0.57165 \frac{\text{mol Co(NO}_3)_2}{\text{L}} \times 0.005 \text{ L} \times \frac{291.05 \text{ g Co(NO}_3)_2}{1 \text{ mol Co(NO}_3)_2} =$$

$$= 0.83 \text{ g Co(NO}_3)_2$$

Siendo 0.83 g de Co (NO₃)₂ los gramos necesarios para 5 mL de disolución.

- Cantidades de n-heptano, ciclohexeno, n-octeno, tiofeno y benzotiofeno:

$$500 \text{ ml C}_7\text{H}_{16} \times \frac{0.683 \text{ g}}{\text{ml}} = 341.5 \text{ g C}_7\text{H}_{16}$$

con un 0.25% de S

$$0.0025 = \frac{S}{S + 341.5 \text{ g C}_7\text{H}_{16}}$$

despejando

$$S = 0.8558 \text{ g S}$$

$$0.8558 \text{ g S} \times \frac{1 \text{ mol S}}{32.066 \text{ g S}} \times \frac{1 \text{ mol C}_4\text{H}_4\text{S}}{1 \text{ mol S}} \times \frac{84.14 \text{ g}}{1 \text{ mol C}_4\text{H}_4\text{S}} \div 1.063 \frac{\text{g}}{\text{ml}} = 2.1127 \text{ ml C}_4\text{H}_4\text{S}$$

Añadiendo 1% vol/vol de ciclohexeno y de octeno de manera independiente:

$$500 \text{ ml C}_7\text{H}_{16} + 2.1127 \text{ ml C}_4\text{H}_4\text{S} = 502.1127 \text{ ml}$$

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

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

$$1\% \frac{\text{v}}{\text{v}} = 5.0713 \text{ ml octeno}$$

25% de S para C₈H₆S

$$512.204 \text{ ml solución} \times 0.68495 \frac{\text{g}}{\text{ml sol}} = 350.8085 \text{ g DBT}$$

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

$$S = 0.8792 \text{ g de S}$$

$$0.8792 \text{ g S} \times \frac{1 \text{ mol S}}{32.066 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ mol C}_8\text{H}_6\text{S}}{1 \text{ mol S}} \times \frac{134.2 \text{ g C}_8\text{H}_6\text{S}}{\text{mol C}_8\text{H}_6\text{S}} = 3.6796 \text{ g C}_8\text{H}_6\text{S}$$

APENDICE C

Adsorción de gases en sólidos

Al impactar una partícula gaseosa contra un sólido pueden ocurrir que rebote manteniendo el ángulo de incidencia o que se quede retenida temporalmente en las paredes del material y posteriormente se desprenden. Este fenómeno es llamado adsorción y se lleva a cabo por fuerzas de carácter químico y físico, quimisorción y fisorción respectivamente.

Cuando la adsorción es física los enlaces entre los materiales se dan por medio de fuerza de van de Waals y cuando es química se da por interacciones de enlace químico.

La concentración de la fase gaseosa en la superficie depende de la presión, temperatura, extensión de la superficie y naturaleza del sistema reaccionante. Esto generalmente es representado por una isoterma de adsorción, que es la cantidad de gas adsorbido por el sólido a temperatura constante y diferentes presiones.

Existen diferentes tipos de isotermas de adsorción sin embargo en 1943 Braunauer observó que pueden representarse por 5 tipos característicos. Actualmente la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) contempla los siguientes 6 tipos:

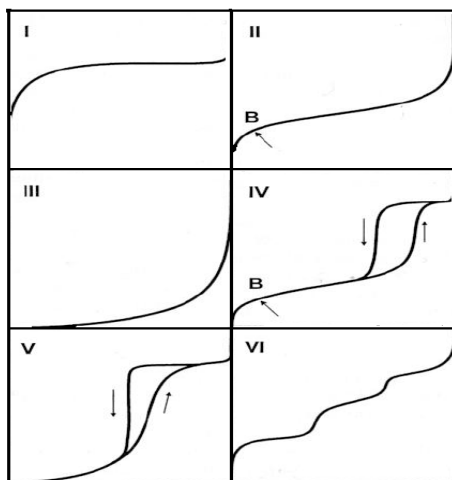


Figura D.1: Tipos de isotermas de adsorción clasificación IUPAC

Tipo I; La isoterma es cóncava respecto al eje de la presión relativa, se da un aumento a bajas presiones y después alcanza una meseta de saturación horizontal. Es característica de materiales microporosos (<2 nm).

Tipo II; A bajas presiones es cóncava respecto al eje de la presión relativa, aumenta linealmente y finaliza de manera convexa. Lo que plasma como se lleva a cabo la formación de la capa adsorbida conforme al aumento de la Presión. Debido a la existencia de una rodilla pronunciada en la isoterma se puede deducir cuando se ha llevado a cabo la formación de la monocapa de adsorción. Es característica de sólidos no porosos o materiales macroporosos (>50 nm) y no conlleva histéresis.

La histéresis se puede explicar como un fenómeno que se presenta en la desorción del gas al no ser idéntico el volumen del gas adsorbido. Debido a que cuando un líquido llena un capilar de poco diámetro y moja las paredes se crea un menisco cóncavo en el que la presión de vapor es menor que la presión de vapor sobre la superficie plana.

Tipo III: La isoterma es convexa al eje de la presión relativa. Esta característica es indicativa de interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente.

Tipo IV: Esta isoterma es característica de sólidos mesoporosos (intervalo de 2-50 nm) en donde a bajas presiones se comporta como Tipo II, pero cuenta con un lazo de histéresis.

Tipo V: Aquí las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son débiles. Del mismo modo que el tipo anterior cuenta con un lazo de histéresis.

Tipo VI: Es una isoterma escalonada. Se la asocia con la adsorción capa por capa sobre superficies que son altamente homogéneas respecto del adsorbato. La forma del escalón depende de la temperatura y de los detalles del sistema.

Para explicar estos comportamientos se elaboraron modelos matemáticos como el formulado por Irving Langmuir en 1918, que puede resumirse en los siguientes postulados:

- Cada partícula al adsorberse en la superficie está unida a un sitio activo y cada sitio acepta una partícula única.
- La adsorción es un proceso dinámico donde participa la condensación de partículas en la superficie y evaporación de ellas hacia la fase gaseosa, al igualarse sus velocidades se alcanza el equilibrio de adsorción y la presión se mantiene constante.
- Se supone una superficie energéticamente homogénea, es decir, las interacciones en todos los sitios de adsorción son equivalentes.
- El número de partículas gaseosas en la superficie es proporcional a la presión.
- Las partículas necesitan vencer una energía de activación para adsorberse y otra para desorberse.

Sin embargo, debido a que en diferentes situaciones este modelo no empata completamente con los resultados experimentales algunos investigadores propusieron variaciones al de Langmuir, tal es el caso de la isoterma de Branauer, Emmett y Teller que se basa en lo siguiente:

- La adsorción del gas en la superficie del sólido se lleva a cabo en multicapas.
- La superficie cubierta es constante.
- En el equilibrio, la velocidad de condensación en el aglomerado de i capas es igual a la velocidad de evaporación desde el aglomerado de $i+1$ capas.
- El calor desprendido al adsorberse la primer capa corresponde al calor de adsorción y los calores de la segunda capa sobre la primera y subsecuentes son iguales entre sí al calor de condensación del gas.

- La superficie del sólido es energéticamente homogénea y las interacciones laterales son despreciables.

La isoterma de BET representa aceptablemente los tipos de isotermas II a V de Brunauer, generalmente es considerado un modelo acertado para la adsorción física de gases en sólidos.

APENDICE D

Radiación electromagnética

Se considera a la radiación electromagnética constituida por ondas caracterizada como una oscilación eléctrica sinusoidal que se propagan en el espacio a la velocidad de la luz (c). Esta definición es aceptable hasta que se intenta explicar la absorción o emisión de energía radiante en donde es factible utilizar un modelo corpuscular en el que la radiación se contempla como un flujo de moléculas discretas denominadas fotones las cuales tienen una energía proporcional a la frecuencia de radiación.

La longitud de onda determinada por la letra λ es la distancia entre dos puntos que han pasado un ciclo completo; es decir, la distancia entre máximos o mínimos sucesivos.

Por otro lado, la frecuencia ν es el número de ciclos por unidad de tiempo; veces que pasa por un determinado punto en un segundo. La unidad de frecuencia es el segundo recíproco o Hertz.

El número de onda se define como el inverso de la longitud de onda. La siguiente ecuación es la relación existente entre los términos anteriores:

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

En donde c es la velocidad de propagación, que en el vacío es de $29979 \cdot 10^{10}$ cm/s. Considerando la radiación como partícula (fotón). La energía del fotón es proporcional a la frecuencia de la radiación (ecuación Einstein – Plank):

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Siendo h la constante de Planck con un valor de $6.63 \cdot 10^{-34}$ Js. Con esta ecuación se indica que la energía de un fotón de radiación monocromática ideal o en una sola frecuencia depende de su longitud de onda o de su frecuencia de manera que un haz de radiación tiene una intensidad determinada por la cantidad de fotones a una unidad de área, pero siempre es la misma para una determinada frecuencia. La propagación de la radiación disminuye a causa de la interacción entre el campo electromagnético de la radiación y electrones de enlace en cualquier medio material.

Espectrofotometría

La espectrofotometría es la medida de la emisión y absorción de la radiación electromagnética por parte de las sustancias. Cuando un material absorbe radiación lo hace solo a longitudes de onda características en cantidades que son dependientes de la concentración del mismo material.

Fundamentos de la Espectroscopia de Infrarrojo

La región del infrarrojo del espectro de absorción de la radiación abarca longitudes de onda de 0.78 a 1 μm . Y se divide en tres regiones cercano (0.78 a 2.5 μm), medio (2.5 a 50 μm) y lejano (50 a 1000 μm).

Si se considera una molécula diatómica sencilla como dos masas conectadas entre sí mediante un muelle o enlace que se estira o encoge respecto a una distancia media, y se le irradia con un haz monocromático con la misma frecuencia de vibración del enlace, se producirá la absorción de la radiación. Es decir, la componente eléctrica de la onda transmitirá su energía al enlace si existiese concordancia mecánica de vibración del enlace y la frecuencia electromagnética de la radiación. Esta energía incrementara la amplitud de la vibración del enlace pero no modificara la frecuencia de vibración mecánica del mismo.

La radiación en el infrarrojo no es lo suficientemente grande para producir transiciones electrónicas así que se limita a especies moleculares que tienen diferencias menores de energía entre los distintos estados vibracionales y rotacionales.

Los tipos de vibración que ocurren en la espectroscopia de infrarrojo se clasifican en formas de tensión y formas de deformación. Las formas de vibración pueden ser simétricas o asimétricas mientras que las de deformación han sido llamadas movimiento de tijera, cabeceo, trenzado y balanceo, así como para la expansión y compresión de los anillos cíclicos se denomina respiración.

APENDICE E

Teoría de Bandas

Los orbitales de valencia de un átomo metálico se traslapan con los de varios de sus vecinos más próximos, los que a su vez se superponen con orbitales atómicos de otros átomos. El traslape de orbitales atómicos da lugar a la formación de orbitales moleculares. El número de orbitales moleculares es igual al número de orbitales atómicos que se traslapan. En un metal el número de orbitales atómicos que interactúan o se traslapan es muy grande; por tanto el número de orbitales moleculares también es grande.

Al producirse el traslape de orbitales atómicos, se forman combinaciones de orbitales moleculares de enlace y de antienlace. Las energías de estos orbitales moleculares se encuentran en intervalos separados por espacios pequeños en la gama de energía entre los orbitales de más alta y más baja energía. En consecuencia, la interacción de todos los orbitales atómicos de valencia de cada átomo metálico con los orbitales de los átomos metálicos adyacentes da origen a un número de orbitales moleculares que se extienden por toda la estructura del metal. Las diferencias de energías entre estos orbitales metálicos son tan pequeñas que, para todo propósito práctico cabe pensar que los orbitales forman una banda continua de estados energéticos permisibles, la cual se conoce como banda de energía.

Determinación de la Energía de Banda E_g a partir de $F(R)$

La ecuación de Kubelka-Munk esta dada por:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \equiv F(R_\infty)$$

En donde R_∞ es la relación entre la reflectancia de la muestra y una reflectancia de referencia, K es el coeficiente de absorción y S coeficiente de dispersión. La

correspondencia de la Energía de banda E_g y el coeficiente de absorción α de una banda directa perteneciente a un semiconductor se muestra a continuación:

$$\alpha h\nu = C_1(h\nu - E_g)^{1/2}$$

$h\nu$ es la energía del fotón y C_1 una constante de proporcionalidad. Cuando se tiene una dispersión del material de manera difusa el coeficiente de absorción K es igual a 2α ($K=2\alpha$), asumiendo que S es constante respecto a la longitud de onda y sustituyendo en la ec. de Kubelka-Munk, obtenemos:

$$[F(R_\infty)h\nu]^2 = C_2(h\nu - E_g)$$

Graficando la ecuación anterior a partir de los resultados de DRS, es posible determinar la Energía de borde como se muestra a continuación en la figura E1.

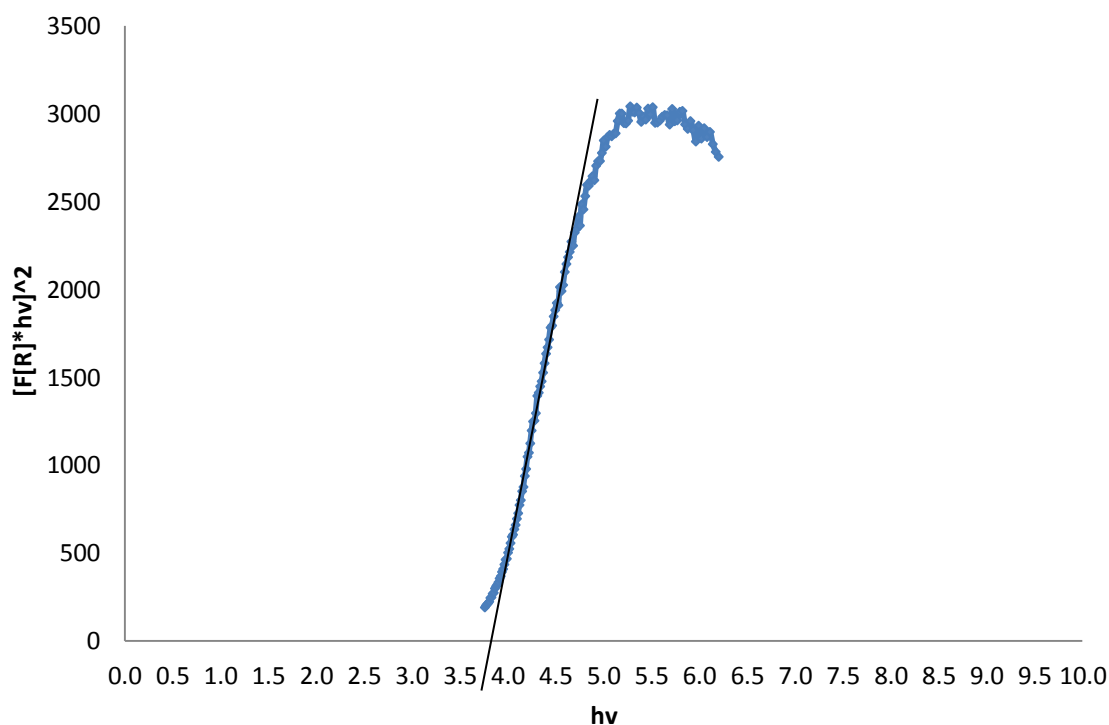


Figura E1. Energía de Borde (eV) del CoMo/Al₂O₃-K (0%K) determinada a partir de los resultados de la Espectroscopia de Reflectancia Difusa [ordenada al origen].

APENDICE F

Cromatografía de Gases

El concepto de cromatografía de gases gas- líquido surge en 1941 por Martín y Symge, y en 1955 hace su aparición en el mercado el primer aparato comercial para cromatografía teniendo un sin número de aplicaciones desde entonces.

Existen dos tipos de técnicas cromatográficas según el dispositivo utilizado para la separación:

- Cromatografía en columna: existe un tubo cilíndrico en el cual se coloca la fase estacionaria interiormente y a través se hace pasar la fase móvil. El movimiento del líquido o gas se logra debido a diferencias de presión, capilaridad o gravedad.
- Cromatografía plana: aquí la fase estacionaria está colocada en una superficie plana tridimensional, pero al ser demasiado reducida se considera bidimensional.

Detector de ionización de llama

El detector de ionización de llama responde al número de átomos de carbono que entra en el detector por unidad de tiempo. Poseen elevada sensibilidad (10^{-3} g/s). Por lo general son resistentes y fáciles de utilizar aunque es un elemento destructivo de la muestra. en la figura F1. se muestra un diagrama de este tipo de detector.

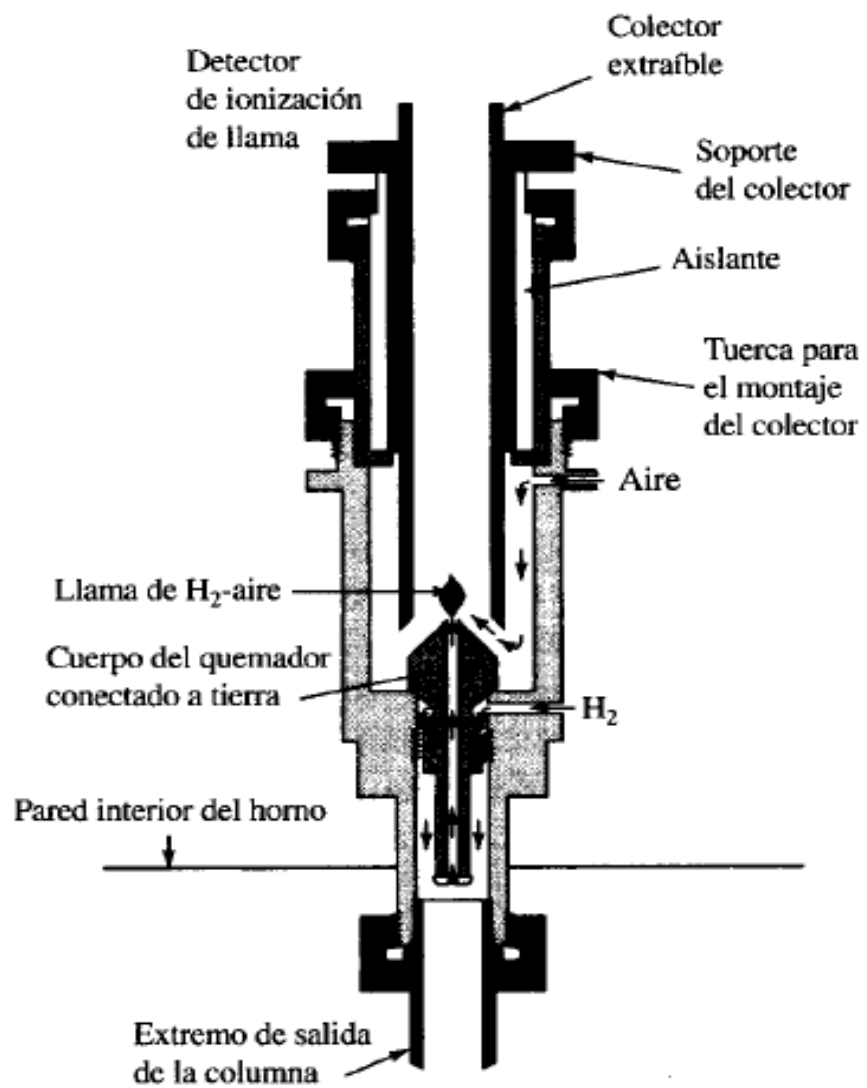


Figura F 1. Detector de ionización de llama

APENDICE G

Obtención de la conversión por medio de los datos obtenidos por cromatografía

Con ayuda de los datos proporcionados por cromatografía de gases se puede recurrir a la siguiente ecuación:

$$X = \frac{N_{A0} - N_A}{N_{A0}} \approx \frac{C_{C0} - C_C}{C_{C0}}$$

En donde C son los conteos para determinadas muestras en el rango de tiempo seleccionado, específicamente C_{C0} son los conteos iniciales y C_C son los finales.

A partir de X es posible obtener la concentración de un compuesto A (C_A) por medio de la C_{A0} tal como sigue:

$$C_A = C_{A0} (1 - X_A)$$

Constante de reacción de primer orden

El valor del coeficiente cinético de reacción se obtiene por medio de la concentración C_A , por medio de la ecuación a continuación:

$$\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = -k * t$$

La cual corresponde a una línea recta, es decir si se grafica como $y = \ln(C_A/C_{A0})$ con respecto al tiempo (t), b será la ordenada al origen y la pendiente la constante de reacción de primer orden.

Coeficientes cinéticos para el modelo de isomerización del 1-octeno

Siguiendo con el modelo de Lidia Pantoja [68] las ecuaciones cinéticas fueron establecidas, resueltas y ajustadas a por medio del programa Scientist 3.0.

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

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

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

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

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

APENDICE H

ASTM D2892

Método de tipo de destilación simulado por cromatografía en fase gaseosa correspondiente a una técnica de laboratorio, definida por una columna de 15 a 18 platos teóricos con una relación de reflujo de 5:1, y se le conoce bajo el nombre de “Curva de verdaderos puntos de ebullición” (TBP True Boiling Point).

Este método se usa en crudos estabilizados y puede aplicarse a mezclas de fracciones petrolíferas salvo a gases licuados de petróleo, naftas muy ligeras y a las fracciones que posean un punto inicial de ebullición superior a 400°C.

BOILING RANGE, D2887

La distribución del rango de ebullición de las fracciones del petróleo proporciona una percepción de la composición de la alimentación y productos en los procesos de refinación del petróleo. La simulación de cromatografía de gases puede ser usada para remplazar a los métodos de destilación convencional para el control de los procesos en refinación. Este método es aplicable a productos de petróleo y fracciones que tienen un punto de ebullición de 538°C (1000 F) o presiones más bajas que la atmosférica. Se encuentra limitado por un punto de ebullición mínimo de 55.5 °C (100°F) y una presión de vapor suficientemente baja para permitir muestrear a temperatura ambiente.

Los resultados obtenidos por este método son equivalentes a los proporcionados por el verdadero punto de ebullición de la destilación (True boiling point TBP). No son equivalentes a resultados de D 86 o D1160).