

Tesis defendida por
Mario Humberto Guzmán Jiménez
y aprobada por el siguiente Comité

Dr. Sergio Fuentes Moyado
Director del Comité

Dr. Trino Armando Zepeda Partida
Miembro del Comité

Dra. Margarita López Martínez
Miembro del Comité

Dr. José Antonio de los Reyes Heredia
Miembro del Comité

Dra. Laura Cecilia Viana Castrillón
Coordinador
Programa de Posgrado en Física de
Materiales

Dr. Jesús Favela Vara
Director
Dirección de Estudios de Posgrado

noviembre 2013

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA Y DE EDUCACIÓN SUPERIOR
DE ENSENADA, BAJA CALIFORNIA**



Programa de Posgrado en Ciencias
En Física de Materiales

Catalizadores de NiMo soportados en alúmina bimodal para hidrodesulfuración de naftas de
coquización

Tesis

que para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de
Maestro en Ciencias

Presenta:

Mario Humberto Guzmán Jiménez

Ensenada, Baja California, México

2013

Contenido

	Página
Resumen español	i
Resumen inglés	ii
Dedicatorias	iii
Agradecimientos	iv
Lista de Figuras	v
Lista de Tablas	vii
Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Generalidades	1
1.2 Refinación del petróleo	3
1.3 Petróleo crudo Maya	6
1.4 Coquización retardada	7
1.5 Naftas de coquización	9
1.6 Catalizadores	10
1.7 Hidroprocesamiento e hidrotratamiento	11
1.8 Hidrodesulfuración e hidrodesnitrogenación	12
Capítulo 2. Marco teórico	14
2.1 Catalizadores de MoS ₂ para hidrodesulfuración	14
2.2 Catalizadores de MoS ₂ promovidos por Ni	16
2.3 Hidrotratamiento de naftas de coquización	19
2.4 Desarrollo de soportes para catalizadores de HDS	22
2.5 Hipótesis	23
2.6 Objetivo general	23
2.7 Objetivos particulares	23
Capítulo 3. Materiales y métodos	24
3.1 Análisis de fisisorción de nitrógeno (BET)	24
3.2 Difracción de rayos X (DRX)	26
3.3 Espectroscopía de dispersión de energía por rayos X (EDS)	29
3.4 Análisis termogravimétrico (TGA) y Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	30
3.5 Síntesis de soporte	30
3.6 Evaluación de la actividad catalítica	31
3.6.1 Activación de catalizador y montaje del reactor	31
3.6.2 Toma de muestra de referencia	32
3.6.3 Inicio de reacción	33
3.6.4 Recuperación del catalizador gastado	33
3.7 Cromatografía de gases	34
Capítulo 4. Resultados y discusión	36
4.1 Caracterización de soportes	36
4.1.1 Análisis de fisisorción de nitrógeno (BET)	36
4.1.2 Difracción de rayos X de soportes	38
4.1.3 Espectroscopía por dispersión de energía de rayos X de soportes	39
4.1.4 Análisis termogravimétrico de los soportes sin calcinar	40
4.2 Caracterización de catalizadores	42
4.2.1 Análisis BET de catalizadores	42
4.2.2 EDS de catalizadores	44
4.2.3 Análisis termogravimétrico de catalizadores sin calcinar	45
4.3 Resultados de la evaluación catalítica	47
4.4 Caracterización de catalizadores gastados	49

4.4.1 Análisis BET de catalizadores gastados	49
4.4.2 EDS de catalizadores gastados	56
4.4.3 Análisis termogravimétrico de catalizadores gastados	58
Capítulo 5. Conclusiones	60
Referencias bibliográficas	61
Apéndices	64
A. Cálculos para la impregnación de catalizadores	64
B. Cálculos para la síntesis de los soportes	66
C. Cálculos para la evaluación catalítica	68
D. Evaluación de catalizadores	69

Resumen de la tesis de Mario Humberto Guzmán Jiménez, presentada como requisito parcial para la obtención del grado de Maestro en Ciencias en Física de Materiales.

Catalizadores de NiMo soportados en alúmina bimodal para hidrodesulfuración de naftas de coquización

Resumen aprobado por:

Dr. Sergio Fuentes Moyado
Director del comité

Resumen

En el presente trabajo se estudió el efecto de la presencia de compuestos organometálicos de silicio en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT) sobre cuatro catalizadores de NiMo soportados en γ -Al₂O₃ con diferente distribución de tamaño de poro (DTP). Se sintetizaron cuatro catalizadores, dos con distribución de tamaño poro bimodal y dos con distribución unimodal. Los soportes de los catalizadores se obtuvieron por los métodos sol-gel e hidrotermal, con el fin de lograr los dos tipos de DTP bimodal y unimodal. Las propiedades texturales, la composición química y la estabilidad térmica fueron determinadas para los soportes, los catalizadores frescos y los catalizadores gastados. Además se determinó la cristalinidad y naturaleza de la fase de cada uno de los soportes. La actividad catalítica de cada uno de los catalizadores sulfurados fue evaluada en un reactor por lotes para la reacción de HDS de DBT en presencia y ausencia de hexametilcyclotrisiloxano, con el fin de determinar el impacto de la presencia del compuesto organometálico sobre la actividad catalítica. La composición de la mezcla de reacción fue medida a diferentes tiempos mediante cromatografía de gases. Se determinó la constante de reacción así como el orden global de la reacción. Se observó una clara disminución en la constante de velocidad de reacción para los cuatro catalizadores. Uno de los catalizadores con DTP bimodal presentó una mayor resistencia a la desactivación por efecto del organometálico de silicio. Este catalizador presentó una alta cantidad de poros con diámetro de poro promedio (DPP) de 10 nm, mientras que la cantidad de poros con DPP de 5 nm fue menor. Al comparar los cambios ocurridos en la DTP para cada uno de los catalizadores se concluyó que los compuestos organometálicos de silicio se adsorben de forma preferencial en los poros con DPP de 10 nm. En el caso del otro catalizador bimodal, se observó un alto efecto de desactivación, con base en la DTP se concluyó que la cantidad de poros ADP alrededor de los 10 nm no fue suficiente para retener el organometálico de silicio lo cual permitió el bloqueo de los poros más pequeños.

Palabras clave: **Alúmina bimodal, NiMo, Hidrodesulfuración, coquización, desactivación por silicio.**

Abstract of the thesis presented by Mario Humberto Guzmán Jiménez as a partial requirement to obtain the Master in Science degree in Materials Physics with orientation in nanocatalysis.

Catalyst of NiMo supported on bimodal alumina for the hydrodesulphuration of coker naphphta

Abstract approved by:

Dr. Sergio Fuentes Moyado
Chairman

Abstract

The effect of an organometallic compound over the catalytic activity of four NiMo catalysts supported on γ -Al₂O₃ with different pore size distribution in the reaction of hydrodesulphurization (HDS) of dibenzothiophene (DBT) was studied. The catalysts were synthesized, two with bimodal pore size distribution (PSD) and two with unimodal PSD. In order to obtain distinct pore size distribution (bimodal and unimodal), the γ -Al₂O₃ supports were prepared by two different methods, sol-gel and hydrothermal. The surface properties, chemical composition and thermal stability were determined for all supports, as well as for fresh and spent catalysts. Besides the XRD analysis was performed for each support. The supports were impregnated via liquid impregnation. The catalysts evaluation in the HDS of DBT was made in a batch reactor under controlled conditions. Each one of the catalysts were evaluated with and without an organometallic silica compound (hexamethyl cyclotrisiloxane), searching to estimate the effect of the organometallic compound over the catalytic activity. The reaction rate constant and the reaction global order were calculated based on the gas chromatography results. A comparison between the activity of the catalyst with and without hexamethyl cyclotrisiloxane was made. An evident diminution of the constant rate of the four catalysts was observed. One of the catalyst with bimodal PSD showed the highest resistance to deactivation by the organometallic. This catalyst present a higher quantity of pores with average pore diameter (APD) of approximately 10 nm and a lower quantity of pores with an APD of 5 nm. By comparing the changes on the PSD of each catalyst, it can be concluded that the silica compounds are preferably adsorbed inside pores with APD of 10 nm leaving the smaller pores free for the catalytic reaction. In the case of the other bimodal catalyst a high deactivation effect was observed, and it leads to conclude that there was not enough pores with high AVP, allowing the adsorption of the silica compound on the small pores.

Keywords: Bimodal alumina, NiMo, coker Naphphta, Hydrodesulphuration, silica deactivation.

Dedicatorias

A mis padres antes que a cualquier otro, han sido mis amigos y consejeros, han confiado en mí siempre y me han apoyado sin importar mi camino o mis decisiones.

A mi familia en general, han sido mi motivo para emprender esta etapa de mi vida, y una gran fuente de inspiración para continuar.

A Amanda, mi pareja, una gran persona que me ha ayudado a completar esta etapa de mi vida, quien me ha acompañado durante todo este tiempo, de quien aprendo a diario y que me hace una mejor persona, alguien que me alienta a crecer y ser mejor cada día, y con quien quiero compartir más experiencias y alegrías. Gracias por enseñarme a amar y a sonreír de corazón.

Al Dr. Sergio Fuentes Moyado, quien me ha apoyado a lo largo del desarrollo de trabajo y de quien he aprendido mucho.

Al los doctores Óscar Olvera Olmedo y Jorge Noé Díaz de León por todo su apoyo, he aprendido mucho de ellos y me he divertido mucho con ellos.

Al Dr. Trino Armando Zepeda partida, por su apoyo y consejo a lo largo de esta etapa.

A mis amigos, y a todas las personas que han creído y confiado en mí aún en los momentos en los que yo no lo he hecho, agradezco los momentos compartidos y espero poder seguir compartiendo.

A mis compañeros de generación por los momentos divertidos y a Efraín Mendoza por tantos consejos sabios y no tan sabios.

A todos mis profesores, agradezco todas sus enseñanzas y consejos.

Agradecimientos

Al CONACyT por la beca otorgada durante el periodo agosto 2011-septiembre 2013, el proyecto SENER-CONACyT 117373 por la beca en los meses de septiembre y octubre 2013 y al CICESE por la beca de apoyo a estudios de posgrado.

Al personal académico del CNyN por la buena disposición y ayuda brindada.

Al personal técnico del CNyN, Ing. Israel Gradilla, M. en C. Eloisa Aparicio, M. en C. Eric Flores.

Al personal administrativo del CICESE Norma Fuentes, Ivonne Best, Citlali Romero y Dolores Sarracino.

Agradezco a la coordinadora del posgrado en Física de Materiales Dra. Laura Cecilia Viana Castrillón por su apoyo.

A mis sinodales por ayudarme a depurar este trabajo y darle la forma adecuada, así como por sus valiosos consejos para el desarrollo de esta tesis.

A todos los que de alguna u otra forma contribuyeron para poder alcanzar esta meta.

Lista de Figuras

<i>Figura</i>		<i>Página</i>
1	a) Cuota energética a nivel mundial, b) Reservas de petróleo y gas. Anuario PEMEX 2012	1
2	Demanda y suministro de derivados de petróleo (millones de barriles por día) desde el cuarto trimestre de 2010 hasta el segundo trimestre de 2012. b) Existencias comerciales de petróleo en millones de barriles, desde enero de 2006 hasta marzo de 2012.	2
3	Composición química del petróleo crudo.	3
4	Esquema de unidad de desalado.	3
5	Esquema de destilación atmosférica.	4
6	Esquema de unidad de destilación al vacío.	5
7	Producción de crudo en México.	7
8	Unidad de coquización retardada.	8
9	Diagrama de proceso de hidrodesulfuración.	12
10	Hidrodesulfuración de DBT por la vía desulfuración directa (DDS): Rompimiento del enlace C-S a través de la reacción de eliminación (E2), implicando la rearomatización del anillo. X ⁺ , vacancia o protón; B ⁻ , sitio básico.	15
11	Esquema de reacción para hidrodesulfuración de dibenzotiofeno	15
12	Di-hidrointermediario en la HDS de DBT.	16
13	Centros catalíticos con dos vacancias de sulfuro en los bordes -1010 y 10-10. Círculos blancos y grises-átomos de azufre, círculos negros-átomos de molibdeno, círculos negros con estrella-átomos de molibdeno parcialmente coordinados.	17
14	Promoción de centros de rompimiento de enlaces C-S.	18
15	Curva tipo volcán para catalizadores típicos en reacciones de hidrotratamiento.	19
16	Área superficial (■) y volumen de poro (▲) como función del contenido de silicio.	20
17	Reflexión de Bragg para una familia de planos, separados por una distancia d.	27
18	Isotermas de adsorción de los soportes.	37
19	Distribuciones de tamaño de poro de los soportes.	38
20	Difracción de rayos X de los soportes.	39
21	Análisis EDS de soporte AIU1.	40
22	Análisis termogravimétrico de los soportes.	41
23	Calorimetría diferencia de barrido de los soportes AIU1 (-) y PEG1 (-).	42
24	Isotermas de adsorción de los soportes sintetizados.	43
25	Distribuciones de tamaños de poro de los soportes sintetizados.	44
26	Análisis termogravimétrico de los catalizadores sin calcinar.	46
27	Calorimetría diferencial de barrido de catalizadores sin calcinar.	47
28	Isotermas de adsorción del catalizador CAT AIU1.	51
29	Isotermas de adsorción del catalizador CAT PVP550.	52
30	Isotermas de adsorción del catalizador CAT PEG1.	52
31	Isotermas de adsorción del catalizador CAT PEG2.	53
32	Distribuciones de tamaño de poro del CAT AIU1.	54

33	Distribuciones de tamaño de poro del CAT PVP550.	54
34	Distribución de tamaño de poro del CAT PEG1.	55
35	Distribución de tamaño de poro para el CAT PEG2.	56
36	Pérdida de peso para el CAT PVP550 fresco, Reacción 1 y Reacción 2.	58
37	Calorimetría diferencial de barrido del catalizador CAT PVP550 y sus reacciones correspondientes.	59
B1	Mecanismo de reacción para la formación del óxido de aluminio por el método hidrotermal.	67
D1	Conversión de DBT contra tiempo de reacción para las reacciones de HDS efectuadas sin HMCTS.	69
D2	Conversión de DBT contra tiempo de reacción para las reacciones de HDS efectuadas con HMCTS.	70
D3	Comparación entre la conversión de la reacción efectuada sin HMCTS con la reacción efectuada con HMCTS para el catalizador CAT-PVP550.	71
D4	Comparación entre la conversión de la reacción efectuada sin HMCTS con la reacción efectuada con HMCTS para el catalizador CAT-AIU1.	72
D5	Comparación entre la conversión de la reacción efectuada sin HMCTS con la reacción efectuada con HMCTS para el catalizador CAT-PEG1.	73
D6	Comparación entre la conversión de la reacción efectuada sin HMCTS con la reacción efectuada con HMCTS para el catalizador CAT-PEG2.	74
D7	Áreas cromatográficas de los productos y reactivos para la reacción 1.	75
D8	Áreas cromatográficas de los productos y reactivos para la reacción 2.	76
D9	Áreas cromatográficas de los productos y reactivos para la reacción 3.	77
D10	Áreas cromatográficas de los productos y reactivos para la reacción 4.	78
D11	Áreas cromatográficas de los productos y reactivos para la reacción 5.	79
D12	Áreas cromatográficas de los productos y reactivos para la reacción 6.	80
D13	Áreas cromatográficas de los productos y reactivos para la reacción 7.	81
D14	Áreas cromatográficas de los productos y reactivos para la reacción 8.	81

Lista de Tablas

<i>Tabla</i>		<i>Página</i>
1	Fracciones del petróleo.	6
2	Producción de petroquímicos básicos. Extraída de PEMEX “Memorias laborales” 2010.	8
3	Propiedades del petróleo crudo Maya.	9
4	Datos de los soportes sintetizados.	31
5	Tiempos de retención de los compuestos de interés. en la reacción de HDS de DBT.	34
6	Propiedades texturales de los soportes.	36
7	Análisis EDS de soportes.	39
8	Propiedades texturales de los catalizadores de NiMo en estado óxido.	43
9	Composición elemental de catalizadores.	45
10	Proporción calculada de compuestos presentes en los catalizadores.	45
11	Evaluación catalítica en presencia y ausencia de HMCTS.	48
12	Selectividad y rendimiento para las reacciones de HDS una de las reacciones.	49
13	Propiedades texturales de los catalizadores gastados.	50
14	Composición elemental de los catalizadores gastados.	57
15	Composición de los catalizadores por compuestos, calculada a partir de los resultados de EDS.	57

Capítulo 1

Introducción

1.1 Generalidades

La demanda energética de nuestra sociedad constituye uno de los grandes problemas de nuestra época. En la actualidad, esta necesidad se ve cubierta en su mayoría por la energía que se obtiene de los combustibles fósiles (Figura 1). La relación entre el costo de producción y la cantidad de energía obtenida es, hasta el momento la mejor opción en lo que refiere al abastecimiento energético a gran escala. Como resultado de ello existe una enorme exigencia no sólo en la cantidad sino también en la calidad de los combustibles fósiles (PEMEX, 2012).

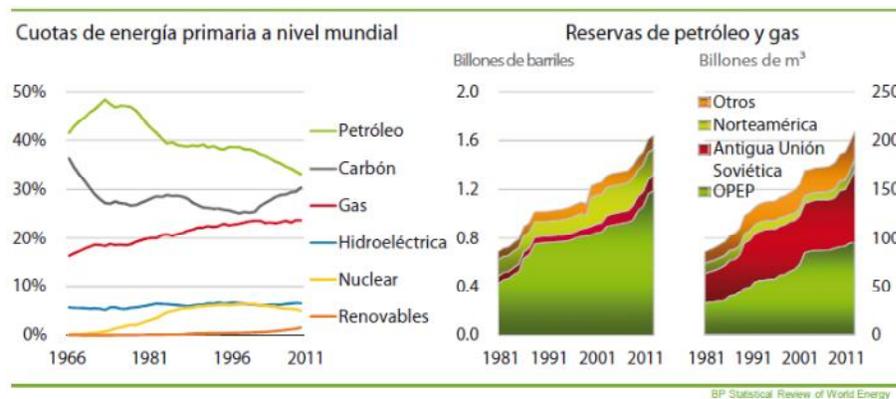


Figura 1. a) Cuota energética a nivel mundial, b) Reservas de petróleo y gas. Extraído de British Petroleum, Statistical Review of World Energy (2012, p. 14).

El petróleo es posiblemente la sustancia de mayor uso en la sociedad moderna (Figura 2). En la actualidad, el petróleo representa la fuente de energía de mayor importancia en todo el mundo. Tal es dicha importancia que podemos decir que más de la mitad del requerimiento energético de todo el mundo es suministrado por combustibles derivados del petróleo. A su vez, el petróleo se utiliza también en la manufactura de una gran cantidad de productos como son, fibras sintéticas, plásticos, pinturas y fertilizantes entre otros.

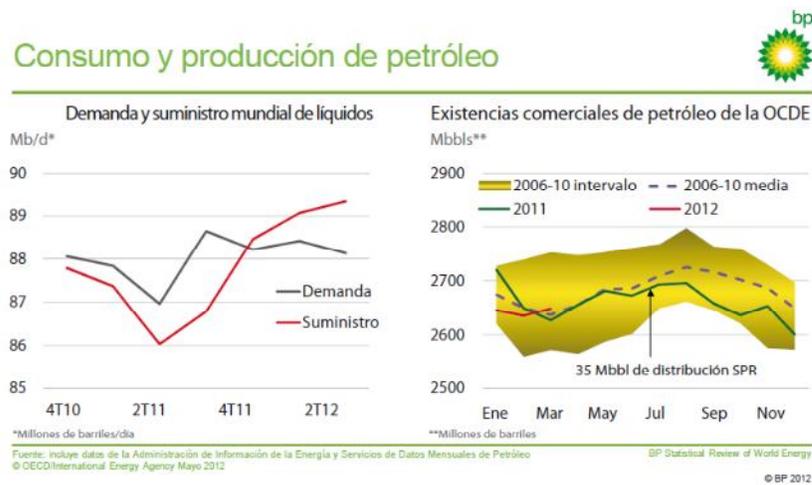


Figura 2. a) Demanda y suministro de derivados de petróleo (millones de barriles por día) desde el cuarto trimestre de 2010 hasta el segundo trimestre de 2012. b) Existencias comerciales de petróleo en millones de barriles, desde enero de 2006 hasta marzo de 2012. Extraído de British Petroleum, Statistical Review of World Energy (2012, p. 7).

El petróleo es una mezcla compleja de hidrocarburos líquidos, compuesta en su mayoría de carbono e hidrógeno, con pequeñas cantidades de nitrógeno, oxígeno y azufre, en forma de una gran variedad de compuestos orgánicos. El petróleo crudo también contiene algo de azufre en forma elemental, además de pequeñas trazas de metales como el níquel y el vanadio que se encuentran dentro de estructuras orgánicas complejas [Speigh, 2006].

El petróleo crudo está compuesto por hidrocarburos parafínicos, aromáticos y nafténicos y en menor medida por olefinas. El contenido promedio de aromáticos oscila alrededor del 50%, aun así puede variar desde un 25% para petróleos ligeros parafínicos y un 75% para petróleos pesados (Totten, 2003).

La relación parafina/nafteno suele utilizarse como medida para la clasificación cualitativa. La composición de hidrocarburos afecta en la selección de los procesos utilizados para la refinación del petróleo (Totten, 2012).

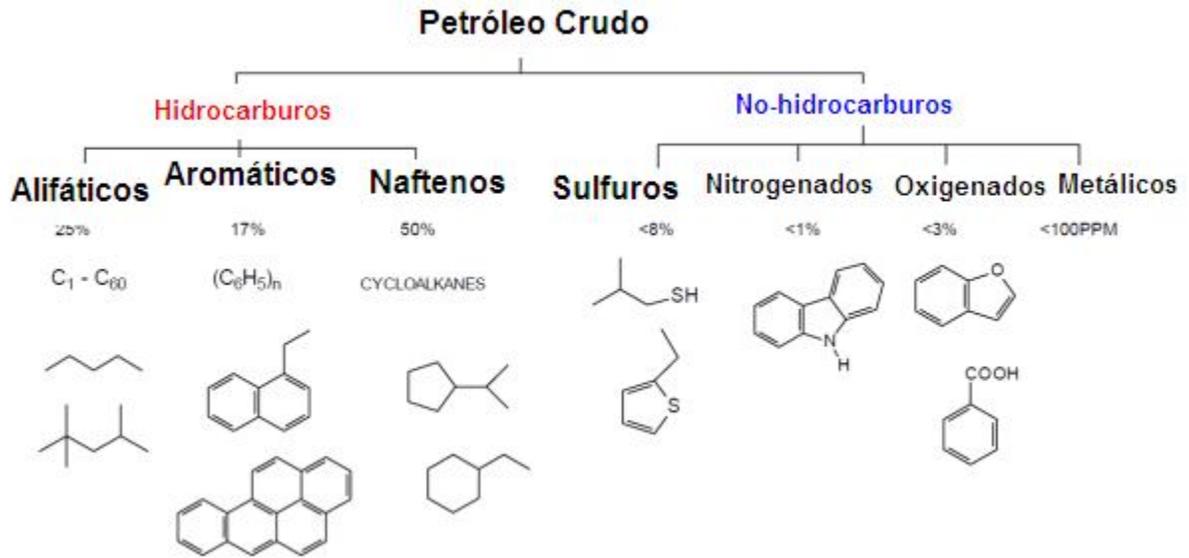


Figura 3. Composición química del petróleo crudo. Modificado de Lubricants Handbook: Technology, Properties, Performance, and Testing, Glen Burnie, MD (2006, 216).

1.2 Refinación del petróleo

Al extraer el petróleo es necesario primero separarlo de sustancias tales como agua y lodo, las cuales no se encuentran ligadas químicamente al petróleo, sino mezcladas de forma física. Esto se lleva a cabo por medio de un proceso conocido como desalado que se ilustra en la Figura 1. Una vez separadas estas sustancias obtenemos lo que se conoce como petróleo crudo o simplemente crudo.

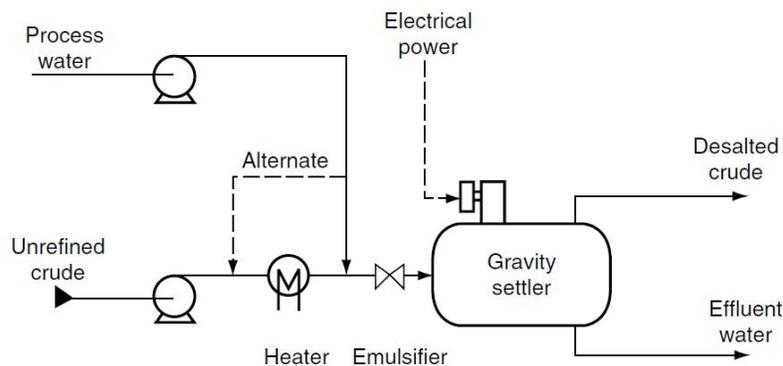


Figura 4. Esquema de unidad de desalado. Extraído de Speigh J.G., 2006. The Chemistry and Technology of Petroleum. 4a Edición, Cd&W, p. 433.

Dada la compleja composición del petróleo crudo no es posible utilizarlo en forma directa y

dependiendo de sus características (color, viscosidad, capacidad calorífica entre otras) se procesa de manera diferente (Totten, 2003).

En general, la refinación del petróleo consiste en la separación del petróleo en fracciones de productos de uso más específico. Aun cuando son muchos los procesos utilizados para la refinación del crudo podemos resaltar dos etapas fundamentales de destilación. Estas etapas corresponden a los primeros pasos de la refinación del petróleo crudo.

La primera etapa del procesamiento del petróleo consiste en separarlo por destilación fraccionada en diferentes cortes, cada uno con un punto de ebullición específico. La distribución de los cortes obtenidos de la destilación varía en función del origen de cada uno de los diferentes crudos, y son por lo tanto, muy diferentes los crudos extraídos en Medio Oriente que aquellos que se extraen en México. El proceso de destilación fraccionada (Figura 5) se lleva a cabo a presión atmosférica y el residuo obtenido de dicha destilación es alimentado a un nuevo paso de refinación conocido como destilación al vacío.

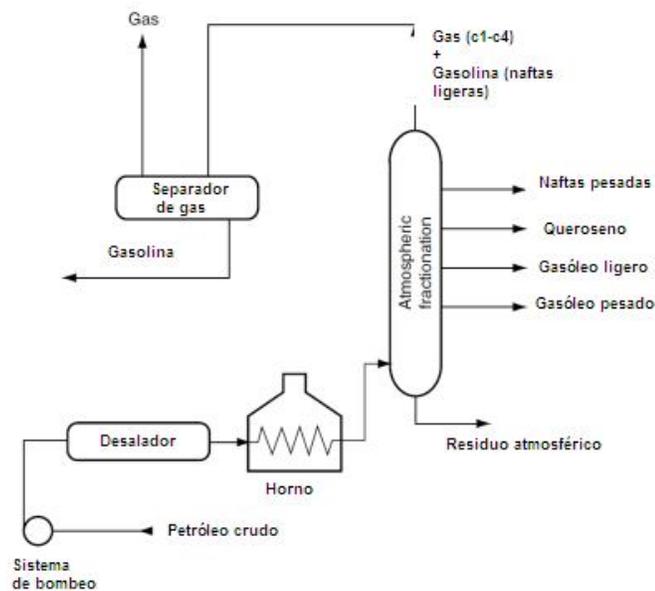


Figura 5. Esquema de destilación atmosférica. Modificado de Speigh J.G., The Chemistry and Technology of Petroleum. Ed. Cd&W Inc. 4ta Edición, (2006, p. 437).

La segunda etapa o destilación al vacío (Figura 6) es un proceso que aprovecha el desplazamiento de los puntos de ebullición de los diferentes componentes del petróleo debido a la disminución en la presión del sistema. La modificación de los puntos de ebullición nos permite separar

compuestos que, a presión atmosférica presentan una temperatura de ebullición similar. La destilación de compuestos con temperaturas de ebullición similares tiene como consecuencia una pobre separación de los compuestos.

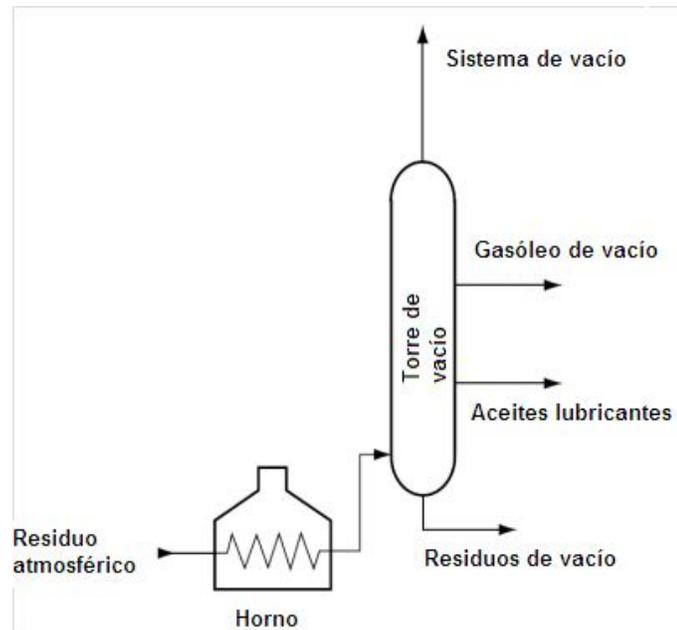


Figura 6. Esquema de unidad de destilación al vacío. Modificado de Speigh J.G., The Chemistry and Technology of Petroleum. Ed. Cd&W Inc. 4ta Edición, (2006 p. 438).

Al residuo final de esta etapa se le denomina residuo de vacío. El producto obtenido de la destilación al vacío se conoce como combustible pesado. Este combustible pesado puede ser enviado a un proceso de craqueo catalítico o hidrocrqueo, que consiste en el rompimiento de grandes moléculas de hidrocarburos con el fin de formar otras más pequeñas. Para llevar a cabo este rompimiento es necesario el uso de catalizadores que faciliten la formación de moléculas más pequeñas (Totten, 2003).

Tabla 1: Fracciones del petróleo. Modificada de C.N. Satterfield. 1991. Principles and practice of heterogeneous catalysis. Mc Graw Hill. 2a edición p. 554.

Fracción	Rango de composición y/o rango del punto de ebullición °C	Uso típico
Gas	Mayor a C4	Se quema como combustible.
Gasolina de primera destilación	C4-C5	Se mezcla en la gasolina, puede ser isomerizada.
Nafta virgen (destilado ligero)	C5-150	Alimento para reformado catalítico, también puede ser mezclada con la gasolina.
Nafta pesada (queroseno) Gasóleo ligero	Mayor a C15 (120-200) Mayor a C20 (200-310)	Combustible para avión. Se mezcla como combustible para avión y/o diesel, se usa como combustóleo de segunda destilación.
Gasóleo pesado (destilado pesado)	C25 (Mayor a 350)	Se alimenta al proceso de craqueo catalítico o se vende como gasóleo pesado.
Residuo atmosférico	350	Se destila al vacío para producir gasóleo de vacío, puede ser coquizado o quemado como combustible.
Residuo de vacío	560	Suele ser hidrotratado catalíticamente

1.3 Petróleo crudo Maya

En nuestro país se extraen tres tipos de crudos, el Maya, el Olmeca y el Istmo. Como se ha mencionado con anterioridad las características del petróleo crudo dependerán en su mayoría de su origen. De los tres tipos de petróleos que se extraen en nuestro país el crudo Maya es el que presenta un mayor contenido de compuestos pesados, por esta razón es importante optimizar el tratamiento de dichos compuestos.



Figura 7: Producción de crudo en México. Extraído de PEMEX Memorias Laborales (2010, p. 88).

En la Figura 7 podemos observar que la mayor parte de la producción de crudo de nuestro país es del tipo pesado, es decir, corresponde a compuestos de altos pesos moleculares y estructuras complejas.

1.4 Coquización retardada

La coquización retardada es el proceso de coquización más utilizado dentro de la refinación del petróleo. La función de este proceso es la de tratar compuestos pesados como el residuo de vacío para obtener productos de mayor valor agregado como gas, gasolina y gasóleos. La coquización retardada consiste en el craqueo de residuos pesados de coque, gasóleo y nafta, es un proceso semicontinuo que requiere que las corrientes de alimentación sean calentadas previamente.

Debido a su menor costo de instalación en relación con otras opciones, la coquización retardada es a menudo el sistema preferido para mejorar los aceites residuales.

Las naftas representan un alto porcentaje del total de productos obtenidos del crudo, como puede observarse en la Tabla 2.

Tabla 2: Producción de petroquímicos básicos. Extraída de PEMEX Memorias laborales 2010, p. 100.

PRODUCCIÓN DE PETROQUÍMICOS BÁSICOS¹
(miles de toneladas)

Producto	2008	2009	2010	Variación (%) 2010/2009
Petroquímicos Básicos	5,941.5	6,187.8	6,801.2	9.9
Gasolinas naturales (naftas)	2,883.8	2,930.7	3,045.0	3.9
Etano	2,439.4	2,508.4	2,482.5	-1.0
Butanos	105.5	79.3	43.7	-44.9
Pentanos	88.8	278.6	752.5	170.1
Hexano	54.3	45.9	50.9	10.9
Heptano	23.1	19.6	20.1	2.6
Materia prima-negro de humo	346.5	325.3	406.4	24.9

Nota: La suma de los parciales puede no coincidir con el total debido al redondeo de las cifras.

1. Incluye la producción de Pemex-Petroquímica, Pemex-Gas y Petroquímica Básica y de Pemex-Refinación.

Fuente: Base de Datos Institucional.

Dadas las características del petróleo mexicano, principalmente el crudo Maya, es de esperarse que gran parte de la producción de naftas provenga de compuestos pesados reducidos a compuestos ligeros por medio de procesos como la coquización retardada (Figura 6).

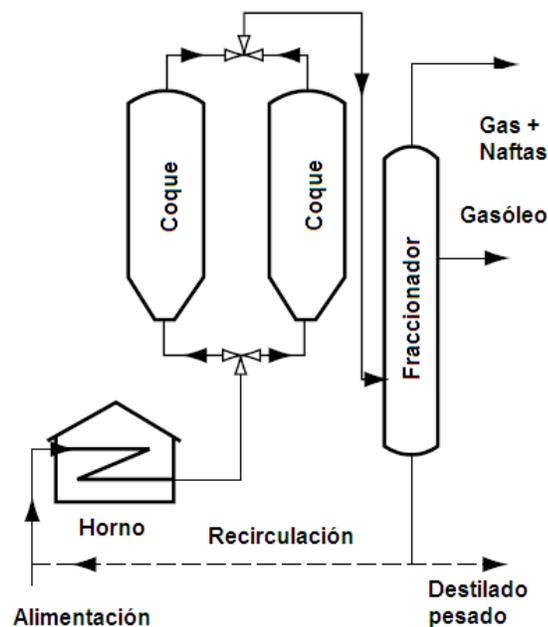


Figura 8. Unidad de coquización Modificado de Speigh J.G., The Chemistry and Technology of Petroleum. Ed. Cd&W Inc. 4ta Edición, (2006 p. 444).

Una vez que se han obtenido los compuestos ligeros por medio de la coquización retardada es necesario llevar a cabo la separación de los mismos por medio de un proceso de destilación. Los productos de la coquización retardada presentan contenidos altos de azufre (hasta un 4.5%) y nitrógeno (hasta 4000 ppm). Éstos deben de ser removidos mediante el proceso de hidrotratamiento con el fin de ajustar los niveles de estos elementos a los requerimientos legales.

Sin embargo, los productos de la coquización retardada provocan dificultades de procesamiento adicionales en las unidades aguas abajo (Kellberg, 1993). Además se sabe que los catalizadores de hidrotratamiento y de reformado son sensibles a los depósitos de silicio (Kellberg, (1993), Kokayief (1992) y Topsoe (2008)). Tal es el caso del residuo procedente de los aceites de silicona. Estos son usados para evitar la formación de espuma en los reactores de coquización. Los aceites de silicona se destilan en gran parte dentro del intervalo de la nafta y pueden provocar la desactivación del catalizador en las unidades de hidrotratamiento y de reformado de nafta en procesos subsecuentes.

1.5 Naftas de coquización

Los compuestos nafténicos obtenidos del proceso de coquización retardada, son de gran interés industrial dado que pueden utilizarse para aumentar la producción de gasolina. Aun así, el hecho de que estas naftas provengan de residuos pesados implica que su contenido de azufre es demasiado alto como para cumplir con los requerimientos legales. En la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 (Diario Oficial de la Federación, 2006) se especifica que la gasolina comercial tanto Magna como Premium debe de presentar un contenido promedio de 30 ppm en azufre.

Tabla 3: Propiedades del petróleo crudo Maya. Extraída de Ancheyta J. (2001). An Exploratory Study for Obtaining Synthetic Crudes from Heavy Crude Oils via Hydrotreating. *Energy and Fuels* 15, p. 121.

properties	Maya crude oil	Isthmus crude oil
API gravity	20.99	33.3
sulfur, wt %	3.52	1.80
nitrogen, wppm	3006	1446
Ramsbottom carbon, wt %	11.01	4.23
asphaltenes in nC_7 , wt %	11.2	3.06
Ni + V, wppm	318.9	99.7
TBP distillation, °C		
IBP	19	10
10 vol %	131	98
20 vol %	201	151
30 vol %	273	201
40 vol %	352	255
50 vol %	430	314
60 vol %	509	377
70 vol %		442
80 vol %		515
vol % distilled at 538 °C	62.5	82.7

En la Tabla 3 se pueden apreciar las propiedades del petróleo crudo Maya, entre las que destaca, el contenido de azufre, el cual es mucho mayor al establecido por la norma. Por ello es necesario implementar procesos que permiten alcanzar las concentraciones legalmente requeridas. Debemos notar que, a medida que el producto se va refinando, la concentración de compuestos indeseables en los residuos incrementa, a diferencia de los productos que se destilan. Por lo tanto, cabe esperar que las concentraciones tanto de nitrógeno como de azufre en los productos del proceso de coquización sean aun mayores que las del petróleo crudo (Kellberg, 1993).

1.6 Catalizadores

Un catalizador es una sustancia capaz de aumentar la velocidad de una reacción química. En la mayor parte de los procesos industriales es necesario el uso de catalizadores para optimizar la obtención de productos específicos. Los catalizadores no solamente aceleran una reacción química sino también permiten la obtención preferencial de ciertos productos de mayor valor comercial sobre otros de menor valor. En relación con la industria petrolera y más específicamente en el hidrotratamiento de los derivados del petróleo los catalizadores juegan un papel fundamental. La mejora en las características de estos catalizadores impacta de forma directa en el costo de un proceso y, por lo tanto, en su rentabilidad (Fogler, 2008).

1.7 Hidroprocesamiento e hidrotratamiento

El uso del hidrógeno en procesos térmicos constituye el logro más grande del siglo XX en lo que refiere a las tecnologías de refinación. La presencia del hidrógeno en reacciones térmicas de corrientes del petróleo promueve la formación de componentes de bajo punto de ebullición al tiempo que ayudan a acelerar la terminación de las reacciones de formación de coque.

Se denomina hidroprocesamiento a la mejora de la calidad de las corrientes derivadas del petróleo mediante el uso de H_2 , ya sea por la eliminación de elementos o compuestos indeseables en las mismas o la formación de nuevos compuestos a partir de la modificación de los anteriores. Entre los procesos típicos se incluye el hidrocraqueo (algunas veces conocido como hidrorefinación), hidroisomerización e hidrotratamiento (desulfuración, denitrogenación y procesos de demetalización). Los procesos de hidrorrompimiento abarcan desde el tratamiento de líneas de alimentación con bajo contenido de azufre, nitrógeno y metales pesados los cuales son indeseables en las unidades de desintegración catalítica. La hidrodesintegración es también un proceso deseable para convertir líneas de alimentación que tienen un alto contenido de aromáticos.

El proceso de hidrotratamiento opera bajo condiciones moderadas de temperatura y a alta presión. En este proceso la corriente a tratar es alimentada a un reactor junto con un flujo de hidrógeno y en presencia de un catalizador. Generalmente la reacción se lleva a cabo en fase gaseosa pero dependiendo de la aplicación puede presentarse también en fases mezcladas. Por motivos económicos es preferible llevar a cabo el hidrotratamiento de corrientes con alto contenido de azufre antes de realizar el proceso de craqueo catalítico, en vez de efectuar el hidrotratamiento sobre las corrientes de salida.. Esto debido a que, 1) el azufre puede provocar corrosión durante el proceso de hidrodesintegración, 2) se disminuye la formación de carbón durante la hidrodesintegración, lo cual resulta en una mayor conversión y 3) mejora la calidad de la fracción gasóleo del craqueo. Entre los productos provenientes del hidrotratamiento podemos mencionar la gasolina, el queroseno, los combustibles de destilados intermedios y los hidrocarburos de alimentación para procesos posteriores (Satterfield, 1991).

1.8 Hidrodesulfuración (HDS) e hidrodesnitrogenación (HDN)

Tanto el nitrógeno como el azufre son elementos que dadas sus características químicas así como las de los compuestos que forman, son considerados indeseables tanto en del proceso de producción como en el producto final. Entre las razones por las cuales es deseable reducir el contenido de azufre podemos mencionar las siguientes:

1. El azufre provoca el envenenamiento de los catalizadores utilizados en el proceso de reformado catalítico.
2. Los estándares de control de contaminación del aire requieren de la remoción de hasta el 80% o más del azufre presente en distintos combustibles.
3. Mucho del azufre puede ser convertido a SO_2 durante el proceso de craqueo catalítico y emitido a la atmósfera.
4. Los compuestos organosulfurados que son alimentados al proceso de hidrocraqueo deben de minimizarse para evitar el envenenamiento del catalizador usado en dicho proceso.
5. La reducción del contenido de azufre disminuye a su vez la corrosión durante el refinado y mejora el olor del producto.
6. Por último, los combustibles que contienen cantidades considerables de azufre liberan dicho elemento en forma de óxidos durante la combustión.

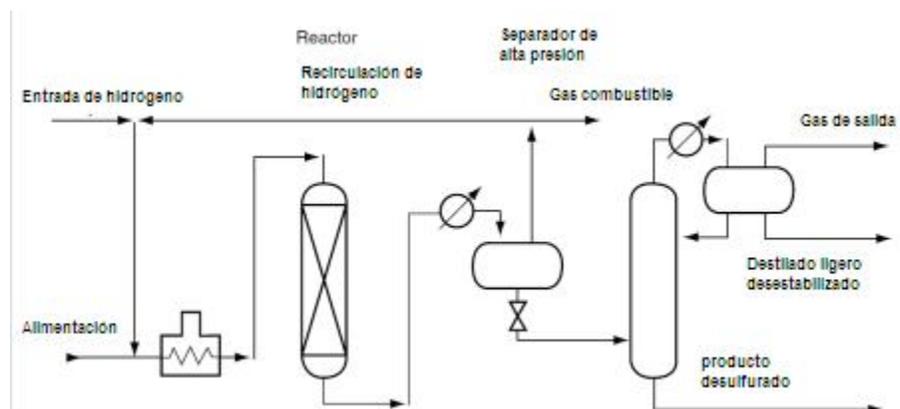


Figura 9. Diagrama de proceso de hidrodesulfuración [Modificado de The Chemistry and Technology of Petroleum. Speigh J.G., 2006, 4th Edition, Chapter 14th, p. 450].

Los compuestos organonitrogenados se encuentran en menor concentración que los compuestos

azufrados. En general, podemos decir que la necesidad de disminuir el contenido de nitrógeno obedece principalmente a su capacidad para enlazarse químicamente a los catalizadores presentes en procesos subsecuentes, lo cual disminuye e incluso impide, que los catalizadores promuevan las reacciones deseadas. A esto se le conoce como envenenamiento del catalizador. Además, se sabe que, la presencia de nitrógeno en combustibles da lugar a la emisión de NO_x durante la combustión. Además es importante mencionar que algunos compuestos orgánicos nitrogenados pueden ser cancerígenos.

El contenido de azufre en el petróleo crudo varía dependiendo de su origen. Los crudos altamente parafínicos pueden presentar concentraciones de hasta 0.2% en peso de azufre, así como un bajo contenido de metales. El proceso utilizado para la remoción de azufre implica un tratamiento catalítico con hidrógeno con el fin de convertir el azufre en ácido sulfhídrico (Figura 7). El ácido sulfhídrico es separado y convertido rápidamente en azufre elemental por medio del proceso Claus. El proceso de HDN es poco conocido en comparación con su análogo HDS; sin embargo, se sabe que la concentración de compuestos nitrogenados se ve reducida durante el proceso de HDS por lo que se prevén mecanismos de conversión similares (Satterfield, 1991).

Debido a la formación de especies con diferentes pesos moleculares durante el proceso de coquización, es común que la mezcla de gases y líquidos de lugar a la formación de espumas las cuales derivan en problemas para procesos posteriores. Es por esta razón que se agregan aceites de silicona como el poli-dimetilsiloxano (PDMS) para evitar el espumado durante el proceso de coquización retardada.

La presencia del PDMS en el proceso de coquización retardada genera compuestos de silicio en las corrientes de salida del proceso, en especial en las naftas de coquización. Un problema que se presenta durante el proceso de hidrotratamiento de naftas de coquización es la desactivación catalítica debido a compuestos organometálicos de silicio presentes en la corriente a hidrotratar (Kellberg, 1993). En el presente trabajo se propone una solución a la desactivación de los catalizadores utilizados en el hidrotratamiento de naftas de coquización por medio de la modificación del soporte de los catalizadores típicamente utilizados.

Capítulo 2

Marco teórico

2.1 Catalizadores de MoS₂ para hidrodesulfuración

Los catalizadores de sulfuro de molibdeno promovidos por metales de transición como el níquel o el cobalto y soportados en óxido de aluminio son ampliamente utilizados en la hidrodesulfuración de compuestos derivados del petróleo, esto con el fin de mejorar la calidad de los combustibles que se obtienen a partir de dichos compuestos. La actividad catalítica de estos catalizadores depende de diversos factores como son la naturaleza de la molécula a desulfurar y la dispersión de la fase activa en el soporte, entre otras (Bataille, 2000).

Existen distintos factores externos que pueden afectar la actividad catalítica para la reacción de HDS. Se sabe que la actividad de los catalizadores de MoS₂ es inhibida por la presencia de H₂S adsorbido, el cual es uno de los productos de reacción. En este caso la inhibición tiene un gran impacto dado que el mecanismo de reacción para HDS es del tipo Langmuir-Hisherwood (Shimada, 2003), en el cual ambos productos deben de ser adsorbidos sobre el catalizador para dar paso a la reacción, y la presencia de H₂S evita que el reactivo se pueda adsorber.

Los estudios de HDS generalmente emplean moléculas modelos de aromáticos sulfurados como el tiofeno, el dibenzotiofeno (DBT) o el 4,6 dimetildibenzotiofeno (4,6 DM DBT) dependiendo del tipo de estudio que se quiera realizar. El DBT y el DMDBT presentan mayores dificultades para la remoción del átomo de azufre, el primero debido a la estabilidad de los anillos aromáticos y el segundo por el impedimento estérico a causa de los grupos metilo enlazados al anillo aromático.

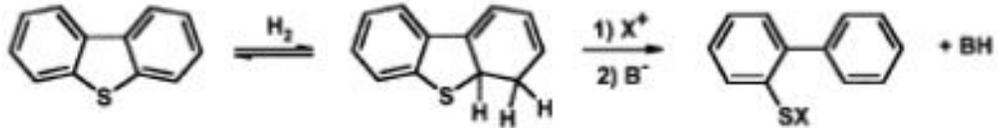


Figura 10. Hidrodesulfuración de DBT por la vía desulfuración directa (DDS): R rompimiento del enlace C-S a través de la reacción de eliminación (E2), implicando la rearomatización del anillo. X⁺, vacancia o protón; B⁻, sitio básico. Extraído de Bataille F. (2000). Alkildibenzothiophenes Hydrodesulfuration-Promoter Effect, Reactivity and Reaction Mechanism. Journal of Catalysis, 191 p. 410.

La remoción del azufre puede llevarse a cabo por dos rutas, la primera se conoce como desulfuración directa y, como su nombre lo indica, consiste en la remoción del átomo de azufre sin la saturación de los enlaces dobles del anillo aromático, el producto que se obtiene por esta ruta es el bifenilo.

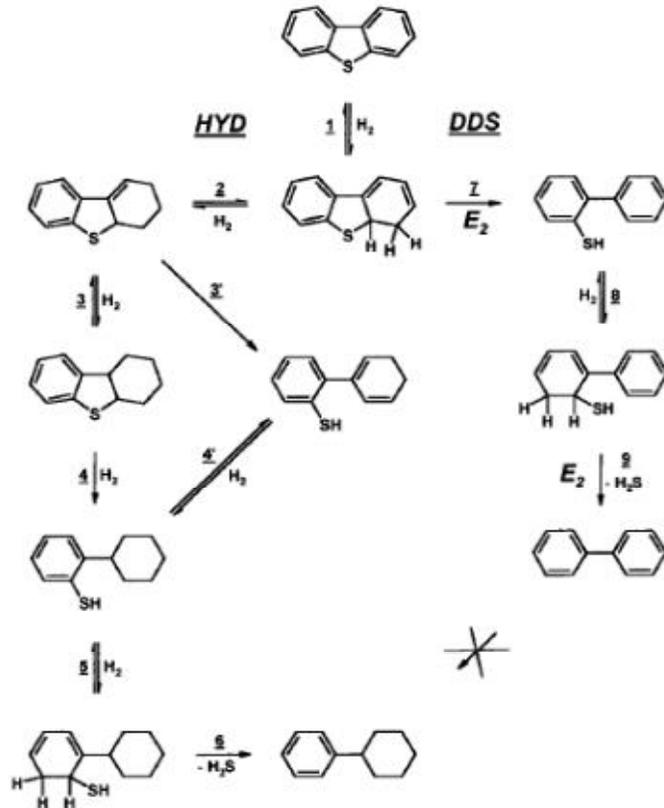


Figura 11. Esquema de reacción para hidrodesulfuración de dibenzotiofeno. Extraído de Bataille F. (2000). Alkildibenzothiophenes Hydrodesulfuration-Promoter Effect, Reactivity and Reaction Mechanism. Journal of Catalysis, 191 p. 410.

La segunda ruta se conoce como hidrogenación, y consiste en la saturación de los enlaces dobles de uno de los anillos aromáticos y la posterior eliminación del azufre en forma de H_2S . Como se observa en la figura en la sección denominada HYD. Esta ruta de hidrogenación nos lleva a obtener productos parcial o completamente hidrogenados como son el ciclohexil benceno (parcialmente hidrogenado) y el biciclohexilo (completamente hidrogenado).

En el caso de catalizadores muy activos es común que, a largos tiempo de retención (tiempo de contacto entre el catalizador y las especies reactivas), el bifenilo entre en competencia por los sitios activos con el DBT lo cual conlleva a la hidrogenación del bifenilo.

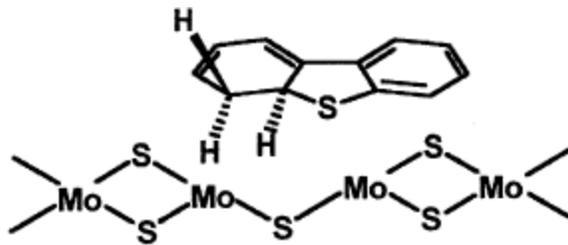


Figura 12. Di-hidroiintermediario en la HDS de DBT. Modificado de Bataille F. (2000). Alkildibenzothiophenes Hydrodesulfuration-Promoter Effect, Reactivity and Reaction Mechanism. Journal of Catalysis, 191 p. 417.

2.2 Catalizadores de MoS_2 promovidos por Ni

Los catalizadores de $NiMoS$ suelen ser sintetizados a partir de precursores que consisten en MoO_3 y NiO depositados sobre alúmina. Los precursores óxidos suelen formar una monocapa sobre la superficie de la alúmina lo cual asegura una distribución homogénea de las especies metálicas. Estos precursores son sometidos a un proceso de activación justo antes de iniciar la reacción utilizando para ello una mezcla gaseosa de H_2 y H_2S obteniendo así las fases MoS_2 y NiS dispersadas en el soporte de alúmina. Todo esto es llevado a cabo bajo condiciones de atmósfera inerte, con el fin de evitar que los compuestos sulfurados sean oxidados por el oxígeno del ambiente. Una vez activado el catalizador de MoS_2 presenta una estructura cristalina de tipo hexagonal, la cual puede tener una o más capas, dicho número de capas es conocido como factor de apilamiento, y es determinado como el promedio de capas depositadas por unidad de área. Daage et al. (1994) demostraron que los sitios bordes de estas estructuras hexagonales presentan una mayor actividad catalítica y que los catalizadores con factores de apilamiento entre 3 y 5

exhiben una mayor actividad catalítica.

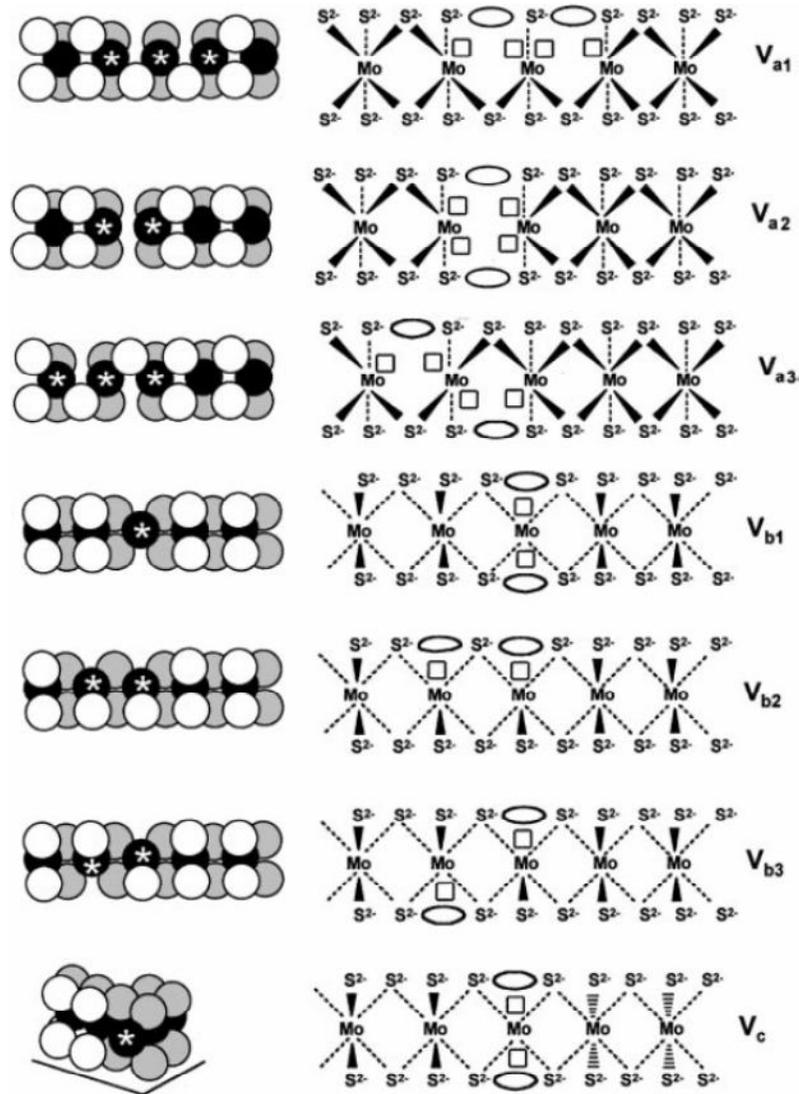


Figura 13. Centros catalíticos con dos vacancias de sulfuro en los bordes -1010 y 10-10. Círculos blancos y grises-átomos de azufre, círculos negros-átomos de molibdeno, círculos negros con estrella-átomos de molibdeno parcialmente coordinados. Extraído de Bataille F. (2000). Alkildibenzothiophenes Hydrodesulfuration-Promoter Effect, Reactivity and Reaction Mechanism. Journal of Catalysis, 191 p. 419.

Se han realizado diversas investigaciones (Bataille (2000), Daage (1994), Shimada (2003)) con el fin de determinar los factores que promueven o limitan la reacción de hidrodesulfuración en compuestos dibenzotiofénicos sobre catalizadores de MoS_2 . Dado que la reacción de HDS es del tipo Langmuir-Hisherwood es prudente revisar primero la adsorción de los reactivos en los sitios

catalíticos. Se han determinado dos tipos de adsorciones, la primera se presenta por interacción de los enlaces del anillo aromático con el Mo, dicha interacción implica la adsorción horizontal de la molécula y conlleva al debilitamiento de los enlaces dobles de los anillos aromáticos, promoviendo de esta forma la ruta de hidrogenación. La segunda forma de adsorción consiste en la interacción entre el azufre de la molécula a desulfurar y la vacancia de azufre del sitio catalítico sobre el Mo, esto conduce al debilitamiento de los enlaces C-S y por consiguiente promueve la ruta de desulfuración directa.

El efecto promotor del níquel ha sido estudiado ampliamente, encontrando que el níquel favorece la ruta de desulfuración directa mediante el debilitamiento de los enlaces entre el molibdeno y el azufre, ya sea de la molécula desulfurada o de la fase sulfuro del mismo catalizador.

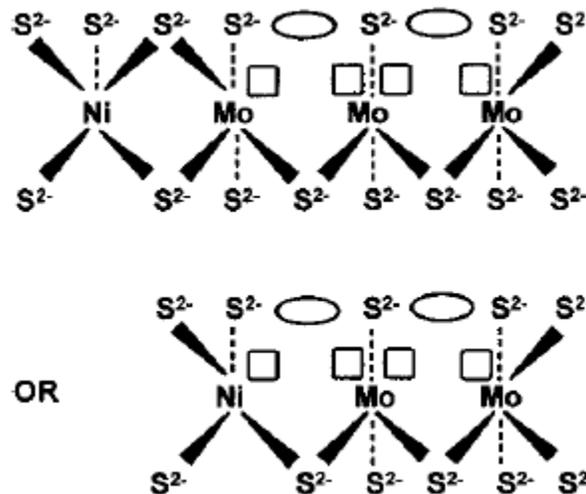


Figura 14. Promoción de centros de rompimiento de enlaces C-S. Extraído de Bataille F. (2000). Alkildibenzothiophenes Hydrodesulfuration-Promoter Effect, Reactivity and Reaction Mechanism. Journal of Catalysis, 191 p. 420.

Debido a lo antes expuesto los catalizadores de NiMo son ampliamente utilizados para la reacción de hidrosulfuración, en la Figura 13 podemos observar una curva tipo volcán para diferentes catalizadores en donde los catalizadores de NiMoS presentan una alta actividad catalítica y una baja energía de activación.

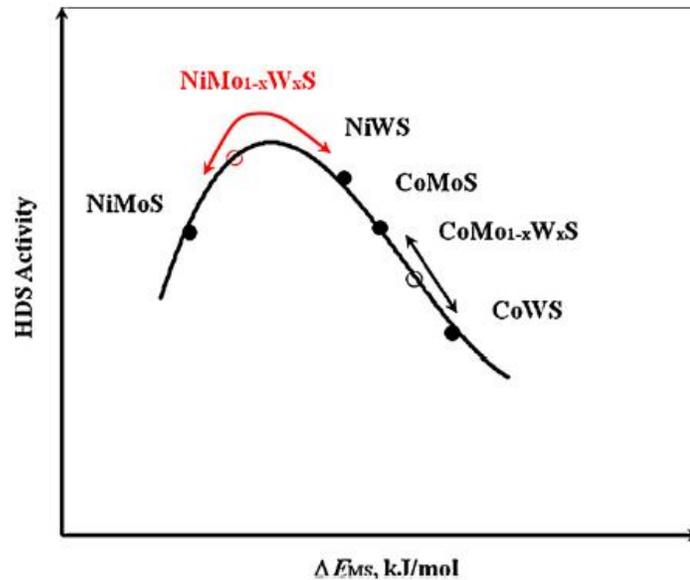


Figura 15. Curva tipo volcán para catalizadores típicos en reacciones de hidrotratamiento. Extraído de Stanislaus (2010). Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. Catalysis Today, 153 p. 18.

2.3 Hidrotratamiento de naftas de coquización

Por otra parte, la hidrodeshulfuración de los productos provenientes del proceso de coquización retardada trae consigo dificultades extras al desempeño de los catalizadores típicos. Los compuestos organometálicos de silicio en las corrientes a hidrotratar desactivan rápidamente a los catalizadores, especialmente, a aquellos utilizados en el hidrotratamiento de las naftas de coquización.

Kellberg et al. (1993) demostraron que la desactivación catalítica por presencia de organometálicos de silicio se debe principalmente a la formación de sílica gel en la superficie del soporte del catalizador, la cual bloquea los poros que dan el acceso de los compuestos a desulfurar para llegar a los sitios activos. Kellberg et al. encontraron que, los compuestos organometálicos de silicio se adsorben como grupos silanos, silanoles y siloxanos; en un estudio posterior Pérez et al. (2012) encontraron que los grupos metilo del organometálico se separan de la molécula una vez que esta es adsorbida, pasando así al medio de reacción en forma de grupos CH. Pérez et al. (2012) corroboraron también que los organometálicos se adsorben en la superficie del soporte formando enlaces Si-O-Al, esto impide la adsorción de otros compuestos sobre de ellos. La adsorción de los organometálicos de silicio deriva también en la disminución

del área superficial del catalizador. Es pertinente señalar que la desactivación catalítica puede deberse a diferentes factores como son la pérdida de sitios activos (Vogelaar, 2007) y la pérdida de las fases sulfuro que constituyen el catalizador por efecto de la presión de hidrógeno (Xinmei, 2012).

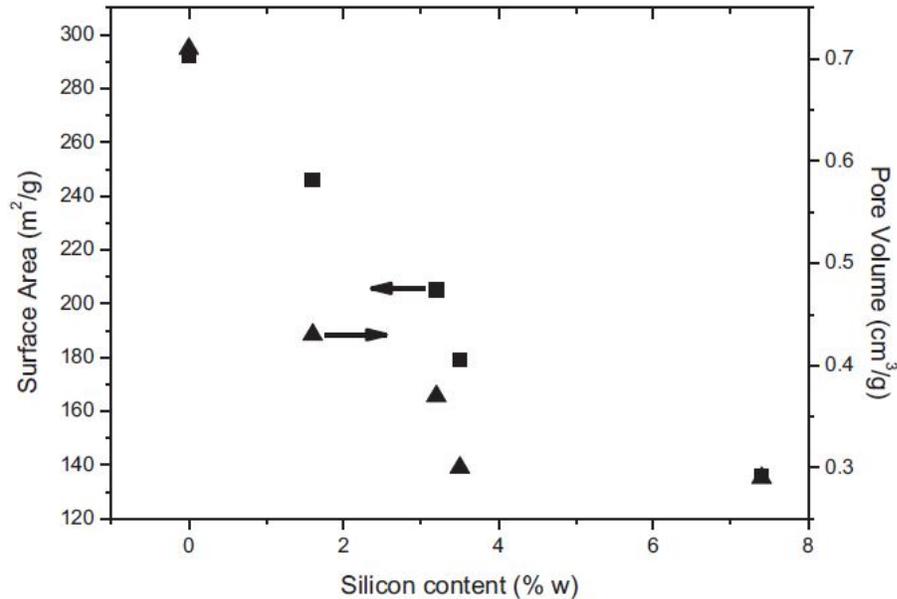


Figura 16. Área superficial (■) y volumen de poro (▲) como función del contenido de silicio. Extraído de Pérez P. (2012). Silica poisoning in HDT catalysts by light coker naphtha. Applied Catalysis B: Environmental 449, p. 184.

Han surgido diversas propuestas para disminuir el efecto negativo de los organometálicos de silicio en las corrientes a hidrotratar. En 1987 Kokayeff et al. propusieron eliminar los compuestos de silicio poniéndolos en contacto con un adsorbente que contuviera un compuesto de cobre y alúmina. El adsorbente podría ser fresco, gastado o regenerado. Los materiales gastados y regenerados son materiales previamente utilizados para remover compuestos azufrados de corrientes de hidrocarburos. De esta forma, la corriente a tratar se lleva a una primera zona de adsorción en donde se pone en contacto con un adsorbente ya gastado, a base de un compuesto de cobre y alúmina. Posteriormente, el efluente de esta zona se contacta con un catalizador de hidrotratamiento para eliminar los compuestos azufrados. La corriente de salida de esta etapa se contacta con una segunda zona de adsorción que consiste en un adsorbente fresco de cobre y alúmina. Se encontró que el adsorbente fresco utilizado en la segunda zona de adsorción se desgastaba en su capacidad de remoción de compuestos azufrados pero permanecía activo para

la remoción de compuestos de silicio, por lo que se concluyó que puede utilizarse posteriormente para sustituir el material empleado en la primera zona de adsorción. Como componente de cobre se utiliza normalmente óxido de cobre o algún compuesto que se convierta en óxido de cobre a altas temperaturas.

Algunos años después, en 1992, Kokayeff et al. propusieron un proceso que consta de dos o más lechos catalíticos o reactores en serie. La idea consiste en que el primer lecho o reactor en entrar en contacto con la alimentación se empaque con un catalizador de baja actividad pero elevada área superficial procurando que la mayor parte del silicio presente en la alimentación sea retenido y acumulado en esta etapa del proceso. La segunda y posteriores etapas emplean catalizadores más activos con soportes de menor área superficial en los que se llevan a cabo las reacciones de hidrodesulfuración e hidrodesnitrogenación. De esta manera Kokayeff et al. señalan que el proceso propuesto conduce a una mayor estabilidad general para la remoción de silicona, azufre y nitrógeno presentes en las corrientes alimentadas.

Con el fin de aumentar la capacidad de absorción de Si de los catalizadores utilizados, en el 2003 Zeuthen et al. propusieron humedecer la superficie de los mismos con agua, en una relación volumétrica entre el 0.1 y 10%. De esta manera se incrementa el número de especies reactivas OH^- en la superficie del catalizador, con un aumento en la capacidad de retención de Si por parte del material catalítico. No obstante, no se presenta información en la que se señale el efecto del agua sobre la actividad de los catalizadores en reacciones de hidrotratamiento.

En 2008 el grupo de Topsoe propuso esquemas en los que la corriente de nafta que se alimentará al reactor de reformación se somete a 3 etapas previas de reacción. El objetivo de la primera etapa de reacción es la saturación controlada de diolefinas; la segunda etapa busca remover el silicio presente mediante el uso de catalizadores de gran área superficial, en donde además se lleva a cabo la saturación de la mayoría de las olefinas y en donde ocurre la hidrodesulfuración de una cantidad importante de compuestos azufrados, y en menor grado, la hidrodesnitrogenación de algunos compuestos nitrogenados. Finalmente, en la tercera etapa se busca cumplir con las especificaciones de S y N mediante el uso de catalizadores altamente activos en las reacciones de HDS y HDN. Por otro lado, a partir de estudios fundamentales sobre la química del depósito de especies de Si junto con pruebas en unidades de hidrotratamiento de nafta de coque el grupo de Topsoe ha desarrollado catalizadores con diferentes capacidades de remoción de Si y de

actividad en reacciones de HDS y HDN.

2.4 Desarrollo de soportes para catalizadores de HDS

Dado que las propiedades texturales del catalizador estarán determinadas casi en su totalidad por las características del soporte utilizado y estas a su vez regularán la adsorción de los compuestos organometálicos, es prudente dirigir la investigación a la implementación de un catalizador con un soporte óptimo para las reacciones en presencia de organometálicos de silicio.

Se han realizado muchas investigaciones (Dacquin (2009), Guevara (2007), Mayti (2006), Park (2007), Ulin (2008), Xinmei (2012), Younghun (2004), Zhang (2004)) que tienen como objeto la modificación y control de las propiedades de los óxidos metálicos utilizados como soporte para catalizadores, ya sea con el fin de mejorar su estabilidad térmica (Mayti, 2006) (caso de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ con La y Ce), tener mayores áreas superficiales y volúmenes de poro, contar con distribuciones de tamaño de poro más angostas o como es el caso que nos interesa contar con distribuciones de tamaño de poro definidas.

Entre los soportes utilizados para la síntesis de catalizadores para HDT la alúmina es la más ampliamente utilizada, en este caso la alúmina mesoestructurada presenta características bastante útiles como, alta estabilidad térmica, propiedades mecánicas importantes, alta área superficial y estrecha distribución de tamaño de poro. Recientemente se han desarrollado diversos trabajos enfocados a la manipulación del volumen de poro, el área superficial y la distribución de tamaño de poro, de alúmina en su fase gama (Dacquin (2009), Xinmei (2012), Younghun (2004)). Es pertinente considerar que la adsorción de los compuestos organometálicos se verá promovida por poros de tamaño más pequeño debido a la relación área/volumen que estos presentan (mucha mayor área contra menor volumen) dado que la adsorción es superficial. En su trabajo de Perez et al. (2012) observaron que, la adsorción de los organometálicos de silicio se presenta mediante la formación de enlaces Al-O-Si, es de resaltar que la formación de dicho enlace no permite la adsorción de más especies de silicio sobre la misma. En vista de lo anterior se propone sintetizar un catalizador de NiMo soportado en gama alúmina con distribución de tamaño de poro bimodal, considerando que la adsorción de los organometálicos de silicio se verá limitada por la formación del enlace Al-O-Si podemos suponer que los poros de mayor tamaño presentarán un bloqueo parcial, permitiendo así que estos continúen actuando como vías de acceso a los poros más

pequeños (Xinmei, 2012) y por lo tanto logrando que el catalizador permanezca activo para la reacción de HDS.

2.5 Hipótesis

Los catalizadores de NiMo soportados en alúmina bimodal, presentan una alta resistencia a la inhibición por presencia de organometálicos de silicio durante el proceso de hidrodesulfuración de naftas de coquización.

2.6 Objetivo general

El objetivo del presente trabajo es evaluar el efecto de la distribución de tamaño de poro sobre la velocidad de reacción para la hidrodesulfuración de compuestos derivados del petróleo utilizando catalizadores de NiMo en presencia de compuestos organometálicos de silicio.

2.7 Objetivos particulares

1. Obtener una variedad de catalizadores de NiMo soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con diferentes propiedades texturales (distribución de tamaño de poro, diámetro de poro promedio, área superficial y volumen de poro).
2. Evaluar el efecto del organometálico de silicio sobre la actividad catalítica de los catalizadores sintetizados para la reacción de HDS de DBT.
3. Determinar el efecto de la presencia de organometálicos de silicio en la reacción de HDS sobre las propiedades del catalizador gastado.

Capítulo 3

Materiales y métodos

3.1 Análisis de fisisorción de nitrógeno (BET)

La determinación de las propiedades texturales es de gran importancia para el estudio de los catalizadores heterogéneos. Ya que la actividad catalítica está directamente relacionada con el área superficial, distribución de tamaño de poro, tamaño de poro promedio y volumen de poro. Existen diferentes técnicas para determinar dichas propiedades como son la difracción de neutrones de bajo ángulo, la microscopía electrónica de transmisión, la porosimetría por inyección de mercurio y el análisis de fisisorción de nitrógeno.

El análisis de fisisorción de nitrógeno es la técnica más utilizada para la determinación de las propiedades texturales, como son el volumen total de poros (VTP), la distribución de tamaños de poro (DTP) y el área superficial (AS).

De entre los modelos que describen el fenómeno de la adsorción multicapa, el modelo BET es el más utilizado. Las consideraciones sobre las que se asienta la teoría BET son las siguientes: Las interacciones entre el adsorbato y el adsorbente son débiles (ΔH de fisisorción menor de 8-10 kcal/mol).

Se forman multicapas al mismo tiempo que ocurre la fisisorción sobre la superficie. Se supone que el calor de adsorción de la primera capa de adsorbato (H_1) está fijo, mientras que las capas subsecuentes presentan un calor de adsorción igual al calor latente de evaporación (ΔH_L).

Resolviendo las ecuaciones de formación de todas las capas considerando un equilibrio dinámico entre las capas y la fase gas se obtiene la siguiente ecuación

Esta ecuación se conoce como la ecuación BET debido a las iniciales de los autores que la propusieron, Brunauer, Emmet y Teller.

Donde V es el volumen de gas adsorbido, P es la presión del gas, P_0 es la presión de saturación

del líquido a la temperatura de operación y V_m es el volumen equivalente a una monocapa de adsorbato. El valor de la constante BET está dada por:

$$C = \exp [(H_I - H_L)/RT] \quad (1)$$

Para determinar la isoterma de fisisorción BET de un sólido, la muestra se desgasifica para limpiar la superficie, se le hace alto vacío, se pone en presencia de nitrógeno gaseoso a la temperatura del nitrógeno líquido y se va aumentando la presión gradualmente, hasta la saturación.

En el caso de la determinación de la DTP, el método más utilizado para materiales mesoporosos es el BJH (Barret Joyner Halenda). En este método la DTP es calculada a partir de los datos de la isoterma de desorción de nitrógeno, utilizando el algoritmo computacional aplicado de Barret et al. (1951). En este modelo, de manera similar a la ecuación de BET, las moléculas de nitrógeno se adsorben en las paredes de los poros a través de una película de múltiples capas a bajas presiones ($p/p^0 < 0.3$). A presiones más altas las moléculas de nitrógeno llenan los poros siguiendo el mecanismo de condensación capilar. La presión relativa a la que se lleva a cabo el llenado de poro puede ser calculada a partir de la ecuación de Kelvin:

$$RT \ln (P/P_0) = -2\gamma V_L/r_k \quad (2)$$

Donde r_k es el radio medio de curvatura para cualquier forma dada de interfase líquido-vapor. En el caso de la adsorción de nitrógeno con un ángulo de contacto asumido igual a 0° (mojado completo) y una forma hemisférica para la interfase líquido-vapor que se forma en el poro cilíndrico, r_k será el radio de poro. R es la constante de los gases, T es la temperatura del sistema, V_L es el volumen molar del líquido y γ es la tensión superficial. El valor de r_k para el cual ocurre activamente la condensación capilar puede ser determinado en función de la presión relativa. De ésta forma la ecuación puede simplificarse a:

$$r_k (\text{Å}) = -9.574 / \ln (P/P_0) \quad (3)$$

Esto suponiendo que, $T = 77.35 \text{ K}$, $\gamma = 8.88 \text{ mN/m}$ y $V_L = 34.76 \text{ cm}^3/\text{mol}$. Para cada presión relativa

el grosor promedio de la multicapa de nitrógeno (película adsorbida en las paredes del poro), t , puede ser calculada por la siguiente ecuación:

$$t(\text{Å}) = \left[\frac{13.99}{0.034 - \log (P/P_0)} \right]^{1/2} \quad (4)$$

La cantidad de nitrógeno desorbida puede expresarse como la suma de la cantidad de nitrógeno liberada en la evacuación del poro y la cantidad correspondiente a la disminución del grosor de la película de nitrógeno en los poros que ya han perdido su condensado capilar. En este método se supone una forma cilíndrica del poro. Los poros son tratados como capilares abiertos que funcionan independientemente en la adsorción y desorción de nitrógeno. Este método es útil para determinar la distribución de tamaño de poro en materiales cuyo radio de poro cae dentro del intervalo 1.5 a 100nm. Cuando este método es utilizado en poros mayores a los 100 nm su exactitud decae considerablemente.

La caracterización de las propiedades texturales de nuestros materiales se llevó a cabo utilizando un equipo de fisisorción de nitrógeno Micromeritics Tristar 3020 II PLUS. El área superficial del material así como su volumen de poro y la DTP total fueron calculados utilizando el modelo BET y el método BJH respectivamente (Thomas, 1996).

3.2 Difracción de rayos X (DRX)

Los rayos X presentan una longitud de onda en el intervalo de unos cuantos angstroms, son suficientemente energéticos para penetrar en el cuerpo de un sólido y los fenómenos producidos por su interacción con la muestra nos permite obtener información relevante acerca de la misma. Como caso particular, el fenómeno de difracción de rayos X nos ayuda a determinar la estructura cristalina de un sólido así como las características de dicha estructura.

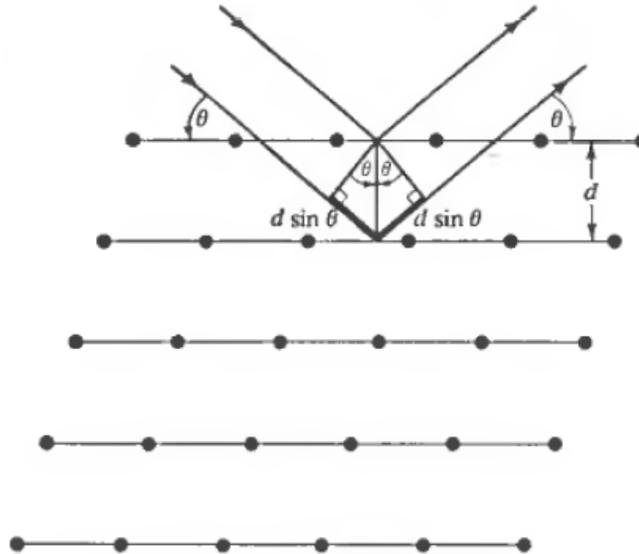


Figura 17. Reflexión de Bragg para una familia de planos, separados por una distancia d .

A través de la Ley de Bragg podemos relacionar los rayos X difractados por el material con las distancias interplanares de la estructura de dicho material y el ángulo de difracción de los rayos.

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (5)$$

Las distancias interplanares (d) obtenidas del análisis nos permiten determinar las familias de planos presentes en la estructura y por ende el tipo de estructura presente en el material. El método implica las siguientes suposiciones:

- La interacción entre los rayos X y los átomos es elástica.
- No existen difracciones secundarias.
- La estructura es periódica y se repite a lo largo de todo el material.

La difracción de rayos X es la dispersión elástica de los fotones de los rayos X por los átomos que conforman una red periódica. Los haces de rayos X monocromáticos que se encuentran en fase se interfieren de forma constructiva.

Si medimos el ángulo de difracción 2θ , para el cual se presenta la interferencia constructiva, la

ley de Bragg nos permite obtener una distancia que es característica de la red del material que se está utilizando.

El patrón de difracción de rayos X de una muestra pulverizada es medido utilizando una fuente fija de rayos X y un detector móvil el cual sirve para variar el ángulo entre el haz entrante y el haz difractado (ángulo de difracción) al tiempo que colecta la radiación difractada por la muestra. En el caso de las muestras pulverizadas las líneas de difracción se formarán debido a que una fracción pequeña de las partículas del polvo se encontrará orientada de tal manera que un determinado plano cristalino se encuentre en un ángulo de incidencia adecuado para que se presente la interferencia constructiva.

La información obtenida de la DRX nos permite conocer la composición química del catalizador, dado que, existe una enorme cantidad de elementos y compuestos reportados en las bases de datos, con los cuales puede ser comparado el difractograma de la muestra analizada. Los difractogramas de rayos X nos brindan información relevante sobre la naturaleza del catalizador, la no-cristalinidad o cuasicristalinidad del catalizador o alguno de sus componentes, el tamaño de los microcristales que pueden estar presentes en el catalizador, así como de las distancias interplanares de la estructura del material y por consiguiente puede inferirse la composición de la celda unitaria a nivel atómico.

Una limitante de la técnica DRX, consiste en que sólo pueden observarse picos de difracción cuando el grado de ordenamiento de las muestras es suficientemente alto. La ventaja inherente a dicha limitación es que el ancho (o la forma) de los picos de difracción brinda información acerca de las dimensiones de los planos reflejantes. Las líneas de difracción de cristales perfecto son muy angostas, sin embargo para cristales menores a 100nm se presenta el ensanchamiento de los picos debido a la incompleta interferencia destructiva en las direcciones de dispersión en las que los rayos X se encuentran desfasados.

La ecuación de Scherrer relaciona el ancho del pico con el tamaño del cristal:

$$\langle L \rangle = K\lambda/\beta * \cos \theta \quad (6)$$

En donde L es la medida de la dimensión de la partícula en la dirección perpendicular al plano de reflexión, λ es la longitud de onda del haz incidente, β es el ancho del pico, θ es el ángulo entre el haz y la normal en el plano de reflexión y K es una constante (generalmente igual a 1).

La técnica de difracción de rayos X fue utilizada en este trabajo para determinar la cristalinidad de los soportes sintetizados así como la fase de la alúmina. El análisis fue realizado variando el ángulo de difracción entre 10 y 80° (Aschcroft, 1976), (Niemansverdriet, 2007).

3.3 Espectroscopia de dispersión de energía por rayos X (EDS)

En la presente tesis se analizó la composición elemental de los soportes, de los catalizadores frescos y de los catalizadores gastados por la técnica de EDS. Esta técnica está basada en la interacción de un haz de electrones con la muestra a analizar, como primer efecto el haz irradiante promueve la excitación de los electrones en los niveles internos del átomo dejando de esta manera huecos en dichos niveles, estos huecos serán llenados por electrones de niveles más energéticos y como consecuencia dicha diferencia de energía será liberado en forma de radiación con una longitud de onda típicamente en el rango de los rayos X. Esta longitud de onda es característica del átomo que la emite y depende del número atómico (Z) y de la absorción subsecuente de los rayos X. Generalmente se usan materiales de composición conocida como estándar para mejor la precisión del análisis.

El espectrómetro de emisión de rayos X suele estar acoplado a un equipo de microscopía electrónica. El detector Si (Li) colocado cerca de las especies irradiada por los electrones durante la microscopia suele tener una ventana delgada de berilio, que lo protege de los electrones pero permite el paso a los rayos X. Debido a dicha ventana elementos ligeros con números atómicos entre 3 y 9 no pueden ser detectados, debido a que la ventana no permite el paso de los rayos X "suaves" que estos emiten. Se han desarrollado detectores sin ventanas que permiten la detección, localización y semi-cuantificación de elementos ligeros de gran importancia (C, N, O y F). Para llevar a cabo este análisis se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL 5300, el cual tiene acoplado un detector de rayos X característicos, con una ventana que permite la detección de elementos ligeros (Niemansverdriet, 2007).

3.4 Análisis termogravimétrico (TGA) y Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El análisis termogravimétrico está comprendido dentro de las técnicas de temperatura programada, las cuales miden la variación de una de las propiedades de un sistema por efecto del aumento programado de la temperatura. El TGA permite determinar la pérdida de peso de un material debido a un tratamiento térmico dentro de una atmósfera controlada. La calorimetría diferencial de barrido nos permite identificar los fenómenos ocurridos dentro de un material por efecto de la temperatura. En nuestro trabajo los análisis a térmicos fueron utilizados para determinar la evolución de los materiales (soportes y catalizadores) durante las calcinaciones efectuadas para su preparación, así como la estabilidad de los materiales una vez sintetizados. Además fue posible inferir características respecto a la fase sulfuro de los catalizadores al llevar a cabo la oxidación de los mismos. Para efectuar este estudio se utilizó un equipo de análisis termogravimétrico SDT Q 600 TA.

3.5 Síntesis de soportes

La alúmina unimodal fue obtenida por dos métodos distintos, esto con el fin de obtener diferentes distribuciones de tamaño de poro, áreas superficiales y volúmenes de poro. La primera alúmina fue sintetizada siguiendo el método reportado por Dacquin et al (2009). Los cálculos utilizados para esta síntesis se encuentran en el Apéndice 1 de este trabajo.

La segunda alúmina unimodal fue sintetizada por el método de doble plantilla química, utilizando partículas poliméricas para lograr un aumento en el volumen de poro. Los soportes bimodales se sintetizaron utilizando el método reportado por Xinmei Liu et al. (2012) variando solamente el contenido de PEG. En la tabla se presenta un resumen de los nombres y características de síntesis de los soportes.

Tabla 4. Datos de los soportes sintetizados.

Nombre del soporte	Método de síntesis	DTP ¹
AIU1	Sol-gel con P123	Unimodal
PVP550	Sol-gel con P123 y PVP	Unimodal
PEG1	Hidrotermal	Bimodal
PEG2	Hidrotermal	Bimodal

¹DTP: distribución de tamaño de poro

Una vez que se sintetizaron y caracterizaron los soportes se procedió impregnarlos con una solución que contenía las cantidades adecuadas de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{NH}_4(\text{MoO}_3)_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ calculadas para obtener un 15% en peso de MoO_3 y 5% de NiO en el producto final. Los cálculos para la impregnación son reportados en el Apéndice A del presente trabajo. Los catalizadores fueron etiquetados de acuerdo al soporte utilizado (CAT-AIU1, CAT-PVP550, CAT-PEG1 y CAT-PEG2). Una vez impregnados los catalizadores fueron calcinados a 550°C durante 6 horas utilizando una rampa de calentamiento de 5°C por minuto. Con el fin de determinar los fenómenos presentes durante la calcinación de los catalizadores, se realizó un TGA sobre cada uno de los catalizadores sin calcinar. Los catalizadores sintetizados fueron caracterizados por EDS, BET y TGA.

3.6 Evaluación de la actividad catalítica

Se evaluó la actividad catalítica de cada uno de los cuatro catalizadores sintetizados en la reacción de HDS de DBT con y sin silicio organometálico, sumando un total de ocho reacciones.

La evaluación de los catalizadores se efectuó en un reactor por lotes modelo PARR 4842, con un volumen de 450ml. Para controlar la temperatura y velocidad de agitación, así como para medir la presión se utilizó un controlador CONTROL T, marca Yokogawa modelo UP150. Antes de llevar a cabo la reacción se tamizó el catalizador hasta obtener tamaños de partícula entre 0.178mm y 0.125mm. Esto para minimizar los efectos de la difusión intrapartícula y de los fenómenos de transporte entre las fases gas, líquido y sólido de nuestro sistema.

3.6.1 Activación del catalizador y montaje del reactor

7. La activación se llevó a cabo siguiendo los parámetros reportados por Para llevar a cabo la activación se colocaron aproximadamente 0.3 g del catalizador tamizado en un reactor de

vidrio en forma de “U”. El proceso de activación o sulfuración consiste en hacer pasar una mezcla de H_2/H_2S (16%) a través de un lecho fijo colocado dentro del reactor y sobre del cual se encuentra depositado el catalizador en forma de óxido (Vogelaar, 2007).

8. La sulfuración se realizó a 400°C durante una hora, con una rampa de calentamiento de 10°C por minuto (Vogelaar, 2007) y un flujo de gas de 28 cm³ por minuto.
9. Se pesó la cantidad adecuada de molécula modelo (DBT) y se agregó al vaso del reactor, al mismo tiempo se colocaron 100ml de solvente (hexadecano) en una probeta, de aquí se tomaron 20 ml de solvente y se colocaron en un vaso de precipitado de 100ml, enseguida el vaso fue tarado junto con el solvente.
10. Una vez tarado el vaso se agregó el catalizador sulfurado y se pesó la diferencia.
11. El contenido del vaso de precipitado fue vertido inmediatamente dentro del vaso de reacción.
12. El resto del solvente fue utilizado para realizar lavados en el vaso de precipitado hasta tener la totalidad del catalizador en la mezcla de reacción.
13. El vaso fue colocado en el reactor asegurándolo con las bridas y la corona de seguridad.
14. Una vez posicionado el vaso de reacción se aseguraron todas las conexiones (entrada al reactor, desfogue, termopar, transductor de presión, flujo de refrigerante), enseguida se hizo pasar una corriente de nitrógeno con el fin de evacuar el aire presente en el sistema de reacción.
15. Se colocó la chaqueta de calentamiento y se encendió el controlador del reactor.
16. Se alimentaron 200 psi de N_2 al sistema, cuando el sistema se estabilizó (sin cambios de presión mayores a 10 psi) se inició el calentamiento del reactor.
17. El sistema comenzó a agitarse a 700 rpm una vez alcanzada la temperatura de reacción (320°C), 5 minutos después se tomó la muestra de referencia.
 - Nota: Todos los pasos fueron repetidos para cada una de las ocho reacciones, en las reacciones con presencia de hexametil ciclotrisiloxano (HMCTS), este fue agregado en el paso 3 junto con el DBT.

3.6.2 Toma de muestra de referencia

18. Para llevar a cabo el muestreo es necesario que la válvula de entrada al reactor (VER) y la válvula de muestreo (VM) se encuentren cerradas. Primero se abre la válvula de nitrógeno

VEN y manteniéndola abierta se abre la VER hasta aumentar la presión del sistema entre 15 y 50 psi.

19. Después se cierra la VER y la VEN y se despresuriza la línea abriendo la VM.
20. Posteriormente se abre poco a poco la VER a la vez que se coloca un vial en la salida de la VM. El volumen de muestra tiene que ser aproximadamente de 0.5 ml.
21. Las muestras fueron tomadas a 0, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240 y 300 minutos.

3.6.3 Inicio de reacción

22. Una vez que fue tomada la muestra de referencia y las condiciones de temperatura y agitación se mantuvieron constantes se procedió a evacuar el nitrógeno presente en el sistema de reacción abriendo la válvula de desfogue hasta llegar a una presión de 65 psi.
23. Enseguida se alimentó $H_2(g)$ al sistema hasta alcanzar una presión de 865 psi, una vez estabilizada se desfogó la presión hasta llegar a los 800 psi. La inyección de $H_2(g)$ al sistema determina el inicio de la reacción (tiempo cero).
24. A continuación se cierra la válvula de entrada al reactor y la válvula de hidrógeno.
25. Para limpiar la línea de alimentación se abre la VEN y la VM.

3.6.4 Recuperación del catalizador gastado

26. Una vez que se tomaron el número de muestras preestablecido se apagó el controlador del reactor y se esperó a que la temperatura bajara hasta los 30 °C, cuando el reactor llegó a dicha temperatura se retiró la chaqueta de calentamiento, se apagó el recirculador de refrigerante y se abrió la válvula de desfogue hasta que se igualó la presión del interior del reactor con la presión del ambiente.
27. El reactor despresurizado se desmontó retirando primero las conexiones de entrada y salida del reactor, el transductor de presión, el termopar y las mangueras de refrigerante, después se retiró la corona de seguridad y finalmente las bridas.
28. El contenido del vaso de reacción fue depositado en un vaso de precipitado de 500ml.
29. Se dejó sedimentar el catalizador gastado y la mezcla de reacción fue separada por decantación.
30. El catalizador fue lavado con hexano de forma repetida para retirar los residuos de

reacción presentes en el catalizador.

31. Una vez lavado el catalizador se secó en un horno a 60°C durante 24 horas.

Los catalizadores gastados fueron analizados por análisis BET, EDS y TGA, las propiedades de estos catalizadores fueron analizadas para los diferentes catalizadores y comparadas entre ellas.

3.7 Cromatografía de gases

El análisis cromatográfico aprovecha la polaridad y la diferencia de pesos moleculares entre diferentes compuestos para analizar cuantitativa y cualitativamente la composición de mezclas bastante homogéneas. En el estudio de cromatografía de gases la mezcla de reacción se hace pasar a través de una columna capilar utilizando para ello un gas de arrastre (usualmente nitrógeno). Al final de la columna se tiene una llama de hidrógeno así como un detector de ionización a la llama, una vez que el compuesto llega a la llama éste es ionizado y el detector lo registra. La señal que se registra corresponde a la corriente generada por la ionización de los compuestos, la cual está en función del tiempo de retención (pA*s), este valor es directamente proporcional a la concentración del componente en la mezcla, mientras que, la identidad del componente está determinada por el tiempo que requerido para recorrer toda la columna cromatográfica, este es conocido como tiempo de retención. En la reacción de hidrodesulfuración de DBT, los tiempos de retención para los componentes de interés son los siguientes:

Tabla 5. Tiempos de retención de los compuestos de interés en la reacción de HDS de DBT.

Componente	Tiempo de retención (minutos)
Dibenzotiofeno	10.59
Bifenilo	4.96
Ciclohexilbenceno	4.09
Biciclohexilo	3.89

El pico del solvente siempre aparece con una intensidad mucho mayor que la de cualquiera de los componentes, por lo que es muy fácil de identificar.

El equipo utilizado para llevar a cabo el estudio cromatográfico fue un cromatógrafo 7890AGC

SYSTEM, de la compañía Agilent Technologies.

Una vez que la reacción terminó se dejó enfriar el reactor y después fue desmontado, la mezcla de reacción restante fue separada del catalizador gastado. El catalizador gastado se lavó cinco veces con hexano para retirar cualquier residuo de reacción, posteriormente fue secado a 60°C durante 24 horas. Se analizó el catalizador gastado por las técnicas EDS, TGA y BET. Esto fue repetido para todas y cada una de las reacciones realizadas obteniendo así un total de 8 reacciones (cuatro con HMCTS y cuatro sin HMCTS).

CAPÍTULO 4

Resultados y discusión

4.1 Caracterización de soportes

4.1.1 Análisis de fisorción de nitrógeno (BET)

El análisis de fisorción de nitrógeno nos permitió determinar las propiedades texturales de los soportes sintetizados (Tabla 6). Estas propiedades son determinantes en el diseño y desarrollo de los catalizadores. Se observa que la muestra PVP 550 tuvo el mayor valor de volumen de poro, área superficial y diámetro promedio de poro, indicando que la presencia del polímero polivinilpirrolidona, co-estireno, durante la síntesis genera una red interconectada con gran cantidad de mesoporos. Las muestras AIU1 y PEG1 presentaron valores de área superficial similares mientras que la muestra PEG2 presentó la menor área superficial. Los volúmenes de poro de las muestras AIU1 y PEG2 fueron iguales mientras que los diámetros de poro promedio de las cuatro muestras fueron distintos manteniendo el siguiente orden, PVP550>PEG2>AIU1>PEG1.

Tabla 6. Propiedades texturales de los soportes.

Soporte	Volumen de poro (g/cm ³)	Área superficial	Diámetro de poro promedio
PVP550	1.7	452	14.3
AIU1	0.71	257	8.4
PEG1	0.42	258	3.5, 8, 12
PEG2	0.71	204	5, 10.5

Las isothermas de adsorción de todos los soportes fueron del tipo IV lo que es típico de los materiales mesoporosos (Figura 18). El lazo de histéresis para los cuatro soportes inició aproximadamente a una presión relativa de 0.6 terminando en un valor de presión relativa de 1. Los cuatro soportes presentaron un ciclo de histéresis tipo H2 el cual corresponde a poros con geometría cilíndrica. Se puede apreciar que las cuatro muestras tienen perfiles diferentes de la curva de histéresis, indicando que la mesoporosidad es diferente.

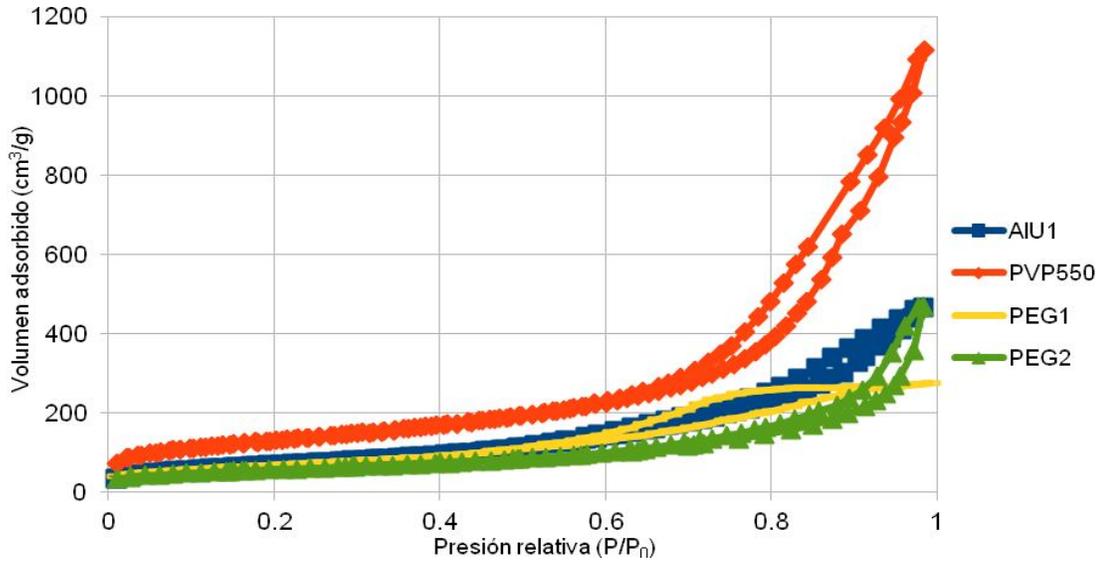


Figura 18. Isothermas de adsorción de los soportes, AIU1 (■), PVP550 (◆), PEG1 (—), PEG2 (▲).

La distribución de tamaño de poro derivado de las isothermas de adsorción para cada una de las muestras de soportes sintetizados se presenta en la Figura 19. Se puede observar que solo la muestra PVP550, tiene una repartición unimodal uniforme ancha que va de 3 a 100 nm, con un máximo en aproximadamente 13 nm. Las otras tres muestras presentan distribuciones bimodales o ligeramente trimodales. El soporte AIU1 tiene contribuciones a 3.3, 4.7 y 13 nm. El soporte PEG 1 tiene una distribución muy ancha desde 2 hasta 100 nm con ligeros máximos a 3.3, 5 y 30 nm. Finalmente el soporte PEG 2 tiene una repartición entre 1.7 y 50 nm con dos máximos a 2.3 y 4.7 nm.

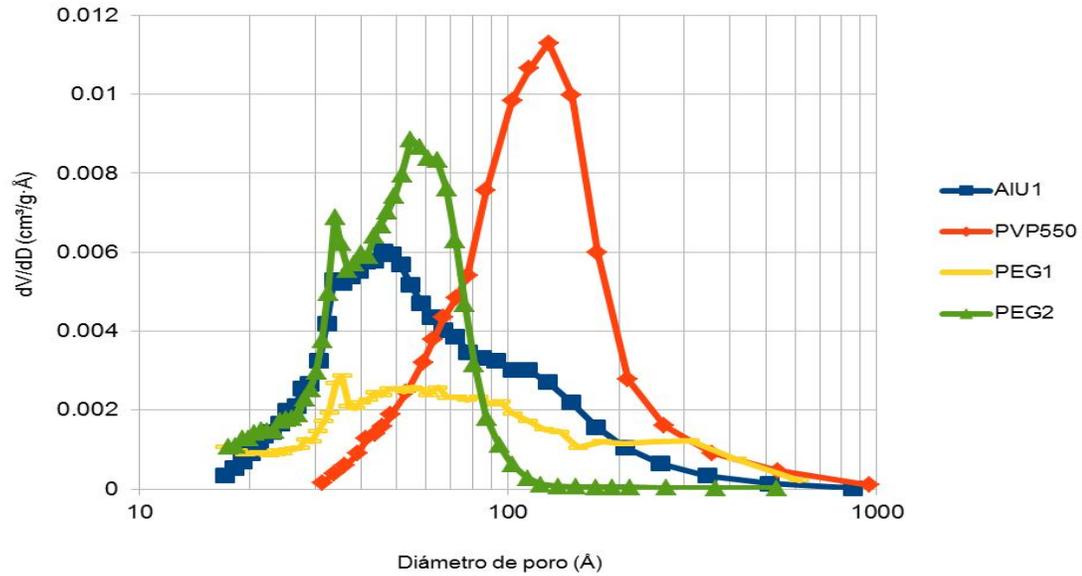


Figura 19. Distribuciones de tamaño de poro de los soportes, AIU1 (■), PVP550 (◆), PEG1 (—), PEG2 (▲).

4.1.2 Difracción de rayos X de soportes

En los difractogramas de la Figura 20, podemos observar que los materiales obtenidos son amorfos para los tres tipos de síntesis presentando solo una pequeña señal de difracción a los 68° , la cual es característica de la fase gamma del óxido de aluminio [Ulin, 2008]. El soporte PEG2 no fue reportado ya que su difractograma fue idéntico al del soporte PEG1.

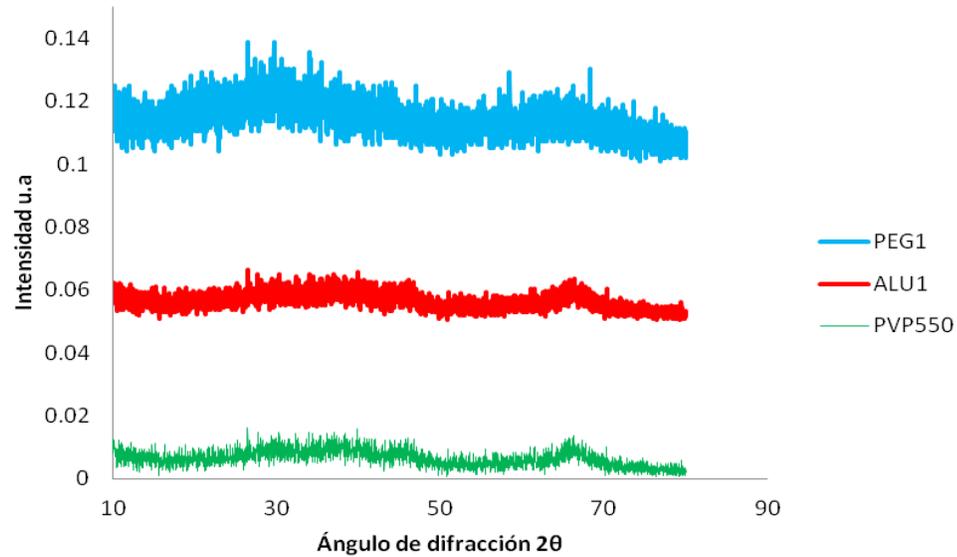


Figura 20. Difracción de rayos X de los soportes PEG1 (—), AIU1 (—), PVP550 (—).

4.1.3 Espectroscopía por dispersión de energía de rayos X de soportes

La técnica EDS determina la naturaleza de las especies químicas presentes en nuestros materiales así como la proporción en la que se encuentran. En el caso de los soportes el estudio EDS confirmó la presencia de aluminio y oxígeno en una proporción estequiométrica, tratándose así de óxido de aluminio puro. Todos los análisis de EDS para los soportes fueron idénticos. La composición de los soportes sintetizados se muestra en la Tabla 7.

Tabla 7. Análisis EDS de soportes

Elemento	Composición (% peso)
Al	53
O	47

En la Figura 21 podemos observar el espectrograma del análisis EDS para la muestra AIU1, los resultados obtenidos para los demás soportes fue idéntico al obtenido para el soporte AIU1.

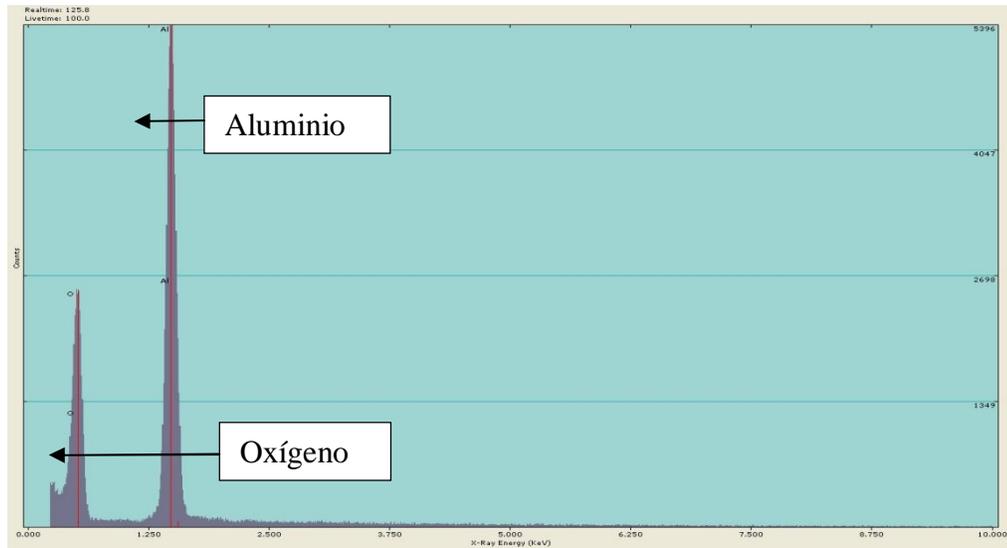


Figura 21. Análisis EDS de soporte AIU1.

4.1.4 Análisis termogravimétrico de los soportes sin calcinar

El análisis termogravimétrico (TGA) de los soportes nos permitió hacer un seguimiento de la síntesis de los mismos, en este caso se llevaron a cabo tres estudios, uno para las muestras sintetizadas por el método sol-gel y uno para las muestras sintetizadas por el método hidrotermal (esto con el fin de corroborar la incorporación del PEG a la red precursora de la estructura mesoporosa). En la Figura 22, se puede notar una mayor pérdida de peso para el soporte PEG1, que para el soporte AIU2. Las pérdidas de peso para los dos soportes ocurridas entre los 30 y los 100°C, aproximadamente corresponden a sustancias volátiles débilmente adsorbidas en el material; en el caso del soporte AIU1, sintetizado por el método sol-gel [Dacquin, 2009] dicha pérdida corresponde al 7% de su peso total, mientras que para el soporte PEG1 corresponde al 2.5%. Entre los 100 y los 150°C aproximadamente, se presenta la pérdida de agua fisisorbida, la cual fue de 2% para el AIU1 y 2.5% para PEG1. Entre los 160 y 350 °C se presenta, para el soporte AIU1 la degradación térmica del P123, que corresponde a una pérdida de peso del 13%. Tomando en cuenta que para la síntesis (Apéndice B) el porcentaje en peso correspondiente de P123 es igual al 11%, podemos considerar que en este intervalo de temperatura todo el P123 es consumido. En el caso del soporte sintetizado por el método hidrotermal [Xinmei, 2012] la pérdida de peso corresponden a los procesos de descomposición térmica del polietilenglicol (PEG), así como a la reacción de formación de la boehmita a partir del complejo precursor,

hidróxido-carbonato de aluminio y amonio ($\text{NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$) y su posterior descomposición para dar lugar a la fase boehmita (AlOOH), ambos procesos juntos implican una pérdida del 50% del peso total de la muestra. Las pérdidas de peso ocurridas entre los 350 y 550 °C corresponden para ambas muestras a la pérdida de agua derivada de la descomposición de la fase boehmita en óxido de aluminio; tanto el soporte AIU1 como el soporte PEG1 pierden 2 % de su peso durante este proceso.

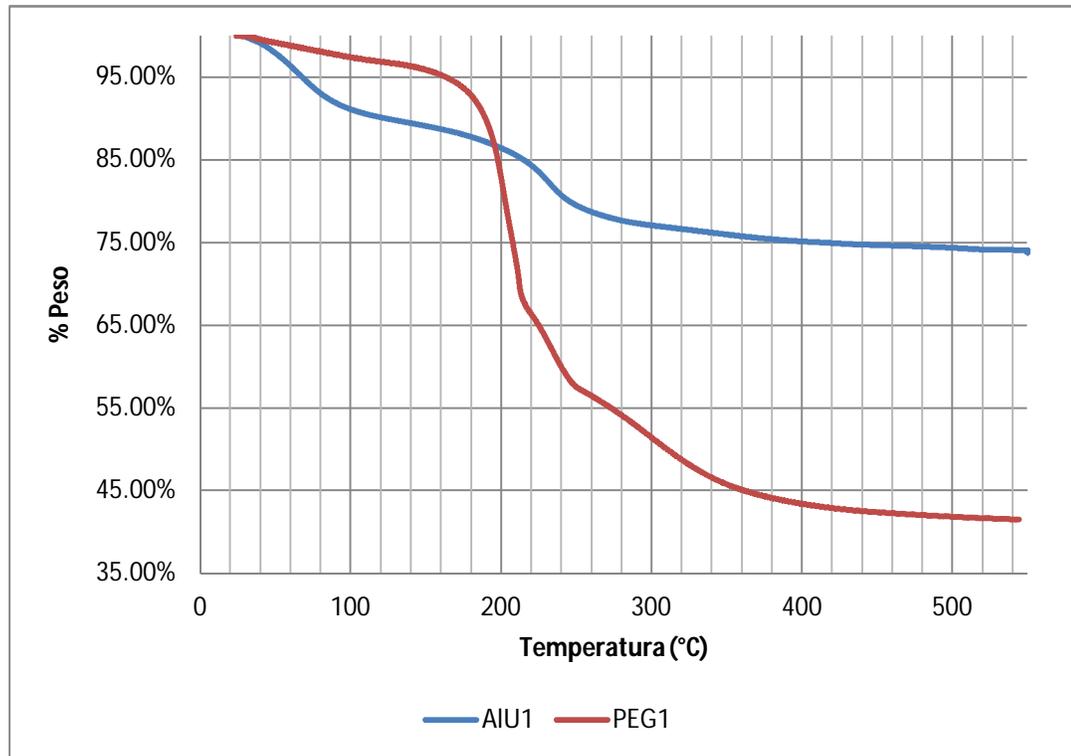


Figura 22. Análisis termogravimétrico de los soportes, AIU1 (—) y PEG1 (—).

La Figura 23 muestra el análisis del comportamiento del flujo de calor; para el soporte sintetizado por el método hidrotermal (PEG1), el cual presentó un aumento en el flujo de calor a 200 y 260°C, lo que es atribuido a la degradación del PEG y a la descomposición del complejo hidróxido-carbonato de aluminio y amonio (HCAA). En el caso del soporte sintetizado por el método sol-gel (ALU1), se tuvo un pico endotérmico a los 250 °C, que es atribuido a la descomposición del P123; a 60°C se tuvo el mínimo en el flujo de calor lo cual corresponde al los procesos de desorción de compuestos volátiles, el flujo de calor aumenta alcanzando un máximo local a una temperatura de 150°C correspondiente a la eliminación del agua presente en la muestra. Por último se observó un pequeño pico alrededor de los 500°C atribuido al

reordenamiento del óxido de aluminio.

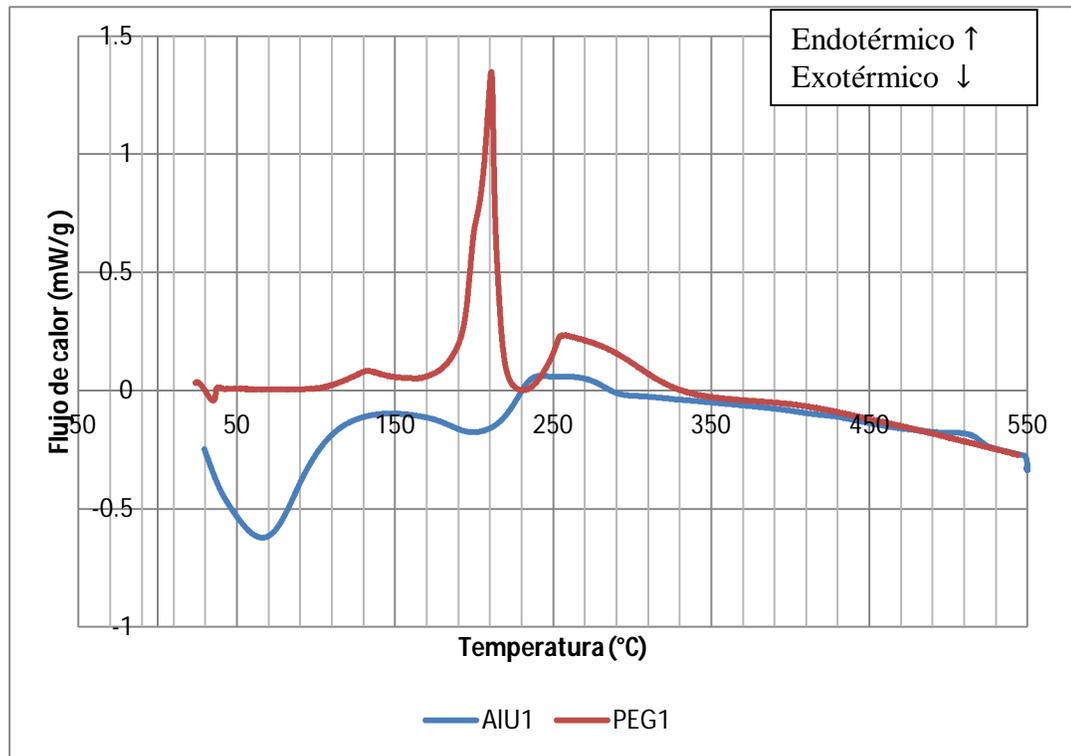


Figura 23. Calorimetría diferencia de barrido de los soportes AIU1 (—) y PEG1 (—).

4.2 Caracterización de catalizadores

4.2.1 Análisis de fisisorción de nitrógeno (BET)

El análisis BET de los precursores de los catalizadores en forma oxidada, presentó cambios sustanciales con respecto al análisis BET que se efectuó sobre los soportes. En la Tabla se resumen las propiedades texturales de los catalizadores. (Tabla 8). Los cuatro catalizadores presentaron una menor área superficial y volumen de poro que la de sus respectivos. El catalizador CAT PVP550 presentó una pérdida de área del 10% y una pérdida de volumen del 46% con respecto del soporte utilizado, además de ello el diámetro de poro promedio se vio desplazado de 14.3 a 7.1 nm. El catalizador CAT AIU1 presentó una pérdida de área del 54% y una pérdida de volumen del 60% con respecto del soporte utilizado, además de ello el diámetro de poro promedio se vio desplazado de 8.4 a 8.0 nm. El catalizador CAT PEG1 presentó una pérdida de área del 35% y una pérdida de volumen del 48% con respecto del soporte utilizado, además de ello el diámetro de poro promedio de 12 nm desapareció mientras que los otros dos

máximos permanecieron en la misma posición. El catalizador CAT PEG2 no presentó pérdida de área y presentó una pérdida de volumen del 39% con respecto del soporte utilizado, además de ello los diámetros de poro promedio se desplazaron a valores menores, de 5 a 3.8 nm y de 10.5 a 7nm.

Tabla 8. Propiedades texturales de los catalizadores de NiMo en estado óxido.

Catalizador	Volumen de poro (cm ³ /g)	Área superficial (m ² /g)	Diámetro de poro promedio (nm)
CatPVP550	0.91	407	7.1
CatAIU1	0.28	119	8.0
CatPEG1	0.22	167	4.2, 8.0
CatPEG2	0.47	210	3.8, 7

Se obtuvieron isothermas tipo IV según la clasificación BET la cual corresponde a sólidos mesoporosos (Figura 24). El lazo de histéresis sugiere poros cilíndricos interconectados. Se observó una pérdida considerable de área superficial debido al depósito de las especies metálicas.

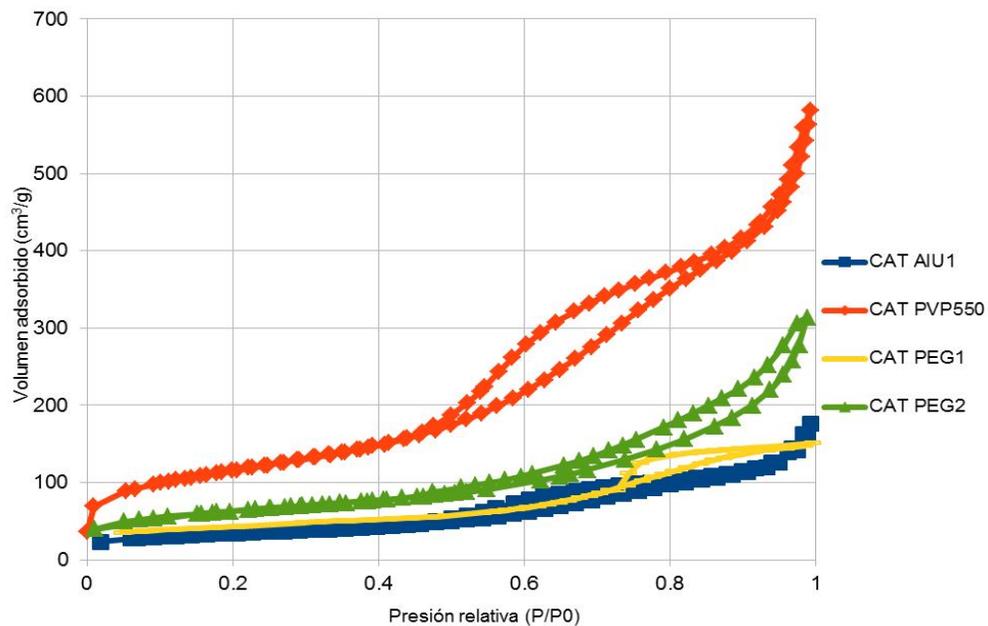


Figura 24. Isothermas de adsorción de los soportes sintetizados CAT AIU1 (■), CAT PVP550 (◆), CAT PEG1 (—), CAT PEG2 (▲).

La DTP de los catalizadores sintetizados se muestra en la Figura 25, el catalizador CAT PVP 550

presentó una distribución unimodal centrada alrededor de los 4 nm, en comparación con el soporte PVP podemos observar una DTP más estrecha, la cual se desplazó a tamaños de poro menores. El catalizador CAT AIU1 presentó una DTP del tipo unimodal centrada en 4 nm, aun cuando el diámetro de poro del catalizador y su soporte es el mismo podemos observar que la DTP se volvió más estrecha. El catalizador CAT PEG1 presentó una DTP bimodal con un pequeño pico en 4 nm y un pico más alto en 8 nm, en este caso se observó la desaparición de los poros con diámetro mayor a 10 nm, mientras que la cantidad de poros con diámetro alrededor de los 8 nm aumentó en comparación con el soporte. Por último el catalizador CAT PEG2 presentó una DTP ligeramente bimodal, observándose el pico por debajo de los 4 nm y una curva suave centrada en 7 nm que inicia en 4 nm y termina en 16 nm, aun cuando se encontraron poros con diámetro mayores a 10 nm fueron muy pocos en comparación con los poros de diámetro menor a dicho valor.

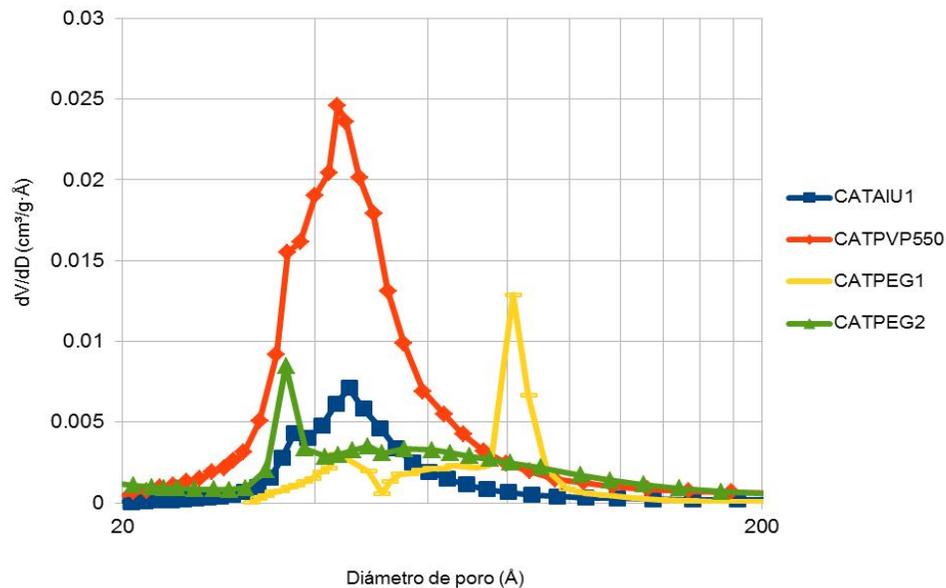


Figura 25. Distribuciones de tamaños de poro de los soportes sintetizados, CAT AIU1 (■), CAT PVP550 (◆), CAT PEG1 (—), CAT PEG2 (▲).

4.2.2 EDS Catalizadores

El estudio de EDS en el caso de los catalizadores nos permitió determinar la concentración de las

especies metálicas precursoras de los compuestos catalíticos. Estos resultados nos permitieron a su vez determinar la efectividad del método de impregnación utilizado, al tiempo que se corroboró la ausencia de contaminantes y/o residuos de procesos anteriores. Las concentraciones de Ni y Mo obtenidas del EDS indican que en general, los precursores metálicos fueron depositados exitosamente. Los resultados del estudio EDS se resumen en la Tabla 9.

Tabla 9. Composición elemental de catalizadores.

Elemento	CAT AIU1	CAT PVP550	CAT PEG1	CAT PEG2
O	41	41	40	41
Al	42	40	41	43
Ni	5	7	7	4
Mo	12	12	12	12

Considerando que la gran mayoría del molibdeno y el níquel presente en el material se encuentran en estado óxido, es posible calcular los porcentajes en peso de los óxidos metálicos presentes en el material (Tabla 10). Es necesario tomar en cuenta que en la interfase entre los óxidos de molibdeno y níquel y el soporte la proporción de oxígeno con los diferentes metales suele ser no estequiométrica.

Tabla 10. Proporción calculada de compuestos presentes en los catalizadores.

Compuesto	CAT AIU1	CAT-PVP550	CAT PEG1	CAT PEG2
Al₂O₃	76	76	77	78
NiO	6	8	8	4
MoO₃	16	18	18	18

4.2.3 Análisis termogravimétrico de catalizadores sin calcinar

En la Figura 26 se muestra el análisis termogravimétrico de los cuatro catalizadores sintetizados realizado con el fin de dar seguimiento al proceso de calcinación de los catalizadores, para corroborar la formación de las fases de óxidos, precursoras del catalizador. La pérdida de peso por efecto de la calcinación varió entre el 30 y 40% para los cuatro catalizadores sintetizados. El CATPEG1 perdió la menor cantidad de peso mientras que el catalizador CATPEG2 presentó la mayor pérdida. Dicha disminución en el peso se debe, en todos los casos a la descomposición de las sales precursoras depositadas en la superficie del soporte.

Dado que los soportes no sufren cambios significativos en el intervalo de temperatura utilizado para realizar este análisis, podemos atribuir los procesos de pérdida de peso a la descomposición de las fases precursoras de los catalizadores, así como a la formación de las fases óxido (MoO_3 y NiO). Las pérdidas de peso entre los 30 y los 100°C son atribuidas a la pérdida de agua y especies volátiles, de acuerdo con Brockner et al. [6] El nitrato de níquel hexahidratado presenta pérdida de agua a los 43 y 80°C por efecto de la deshidratación de la sal, liberando 2 moléculas de agua en cada deshidratación, la descomposición parcial del complejo resultante ocurre a 145 y 190°C liberando NO_2 y agua respectivamente. El complejo de níquel resultante sufre una segunda y tercera descomposición a los 250 y 300°C respectivamente. La degradación del heptamolibdato de amonio tetrahidratado utilizado como precursor del MoO_3 , consta de tres etapas, en cada una de las cuales se libera agua y amoniaco; de acuerdo al trabajo de Said et al. (1994), estas reacciones de degradación suceden a 123 , 220 y 307°C . Las pérdidas de peso después de los 400°C se deben a reordenamientos entre los óxidos presentes en el material que puede conllevar a la pérdida de cantidades pequeñas de agua (alrededor del 2%). La pérdida de peso de la muestra se debe a la descomposición de ambas sales precursoras, así como a la desorción de especies adsorbidas en la superficie del soporte.

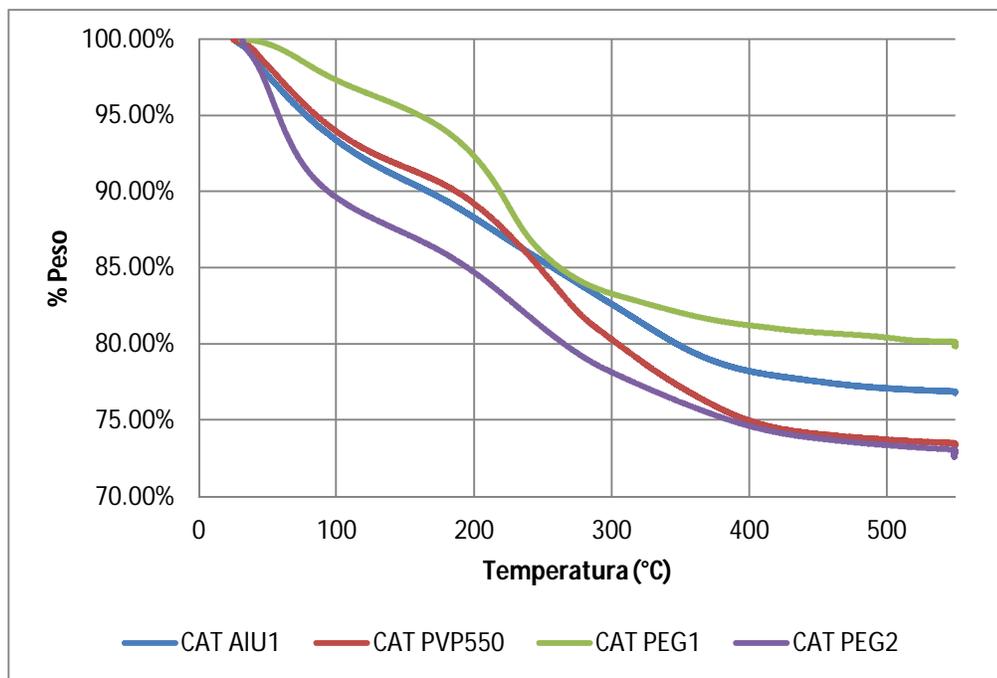


Figura 26. Análisis termogravimétrico de los catalizadores sin calcinar, CAT AIU1 (—), CAT PVP550 (—), CAT PEG1 (—), CAT PEG2 (—).

En la Figura 27 se observa el flujo de calor requerido para llevar a cabo el aumento en la temperatura de las cuatro muestras, de aquí podemos corroborar que el comportamiento de los cuatro catalizadores fue el mismo aunque con magnitudes diferentes. Los picos para los cuatro catalizadores se presentaron a los 150 y 250 °C, se considera que a estas temperaturas se presentan la desorción de especies volátiles y la descomposición de complejos metálicos. Dado que el cambio en el peso de la muestra al mantener la temperatura por 6 horas fue despreciable, podemos considerar que el aumento en el flujo de calor fue consecuencia de la modificación de las especies presentes en la muestra calcinada (reordenamiento de fases cristalinas precursoras del catalizador).

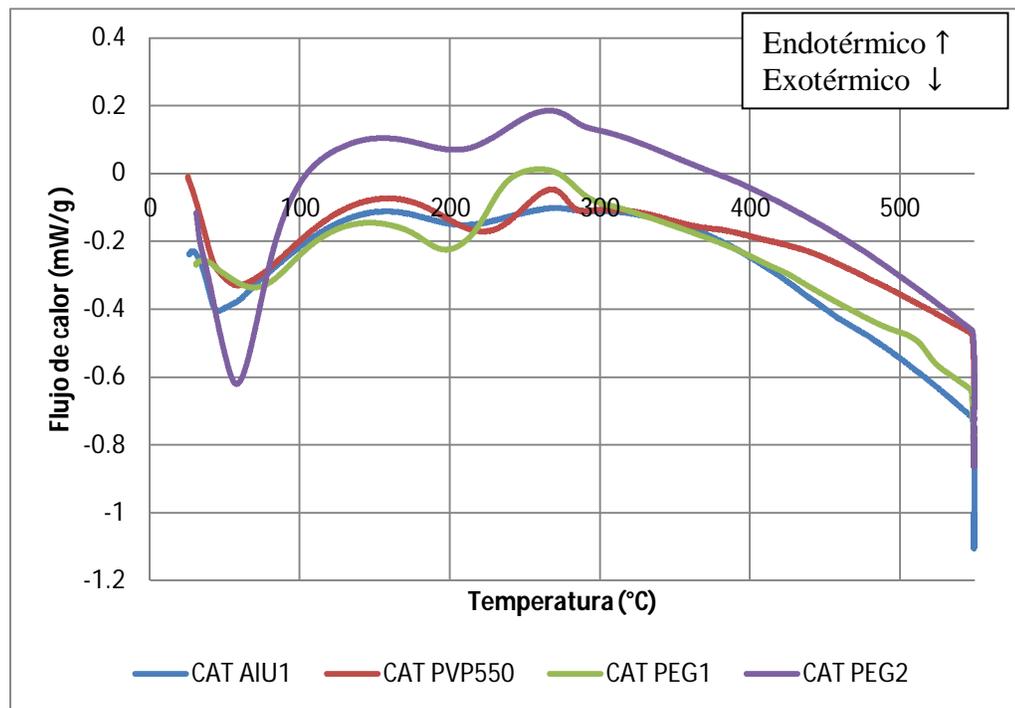


Figura 27. Calorimetría diferencial de barrido de catalizadores sin calcinar, CAT AIU1 (—), CAT PVP550 (—), CAT PEG1 (—), CAT PEG2 (—).

4.3 Resultados de la evaluación catalítica

A continuación se presentan los resultados obtenidos de la evaluación catalítica, efectuada en reactor por lotes, a agitación, temperatura y presión de hidrógeno constantes. La actividad catalítica fue determinada a partir de la velocidad de reacción inicial, con el fin de excluir

fenómenos de competencia entre los compuestos parcialmente hidrogenados y el DBT. La selectividad fue determinada para el bifenilo (producto de la vía de desulfuración directa).

La Tabla 11 presenta los valores de constante de velocidad de reacción inicial obtenidos para las 8 reacciones así como la cantidad de HMCTS presente en las reacciones 2, 4, 6 y 8. En la tabla 12 se presentan los rendimientos para cada uno de los productos obtenidos en las 8 reacciones, así como la selectividad con respecto al producto bifenilo (BF). El catalizador CAT PVP550 presentó una constante de velocidad de reacción inicial mayor y la selectividad de este catalizador aumentó debido a la presencia del organometálico en la reacción. La alta actividad de este catalizador es atribuida a su elevada área superficial. El catalizador CAT AIU1 presentó las menores velocidades de reacción iniciales, tanto para la reacción con organometálico como para la reacción sin organometálico esto puede estar asociado a la baja área superficial de dicho catalizador; la selectividad de este catalizador disminuyó debido a la presencia del organometálico de silicio. Los catalizadores CAT PEG 1 y CAT PEG2 para la reacción sin HMCTS mostraron velocidades de reacción inicial casi iguales, aun así el CAT PEG1 presentó una mayor actividad que el catalizador CAT PEG2 para la reacción en presencia de HMCTS.

Tabla 11. Evaluación catalítica en presencia y ausencia de HMCTS.

Catalizador	No. de reacción	$K * 10^{-8}$ [1/(s*g _{cat})]	HMCTS (ppm)
CatPVP550	1	88	0
CatPVP550	2	68	728
CatAIU1	3	51	0
CatAIU1	4	26	761
CatPEG1	5	72	0
CatPEG1	6	60	680
CatPEG2	7	71	0
CatPEG2	8	46	600

Tabla 12. Selectividad y rendimiento para las reacciones de HDS una de las reacciones.

Catalizador	No. de reacción	Selectividad del BF	Rendimiento BF	Rendimiento CHB	Rendimiento BCH
CatPVP550	1	0.43	0.43	0.53	0.04
CatPVP550	2	0.49	0.49	0.42	0.03
CatAIU1	3	0.78	0.78	.20	0
CatAIU1	4	0.51	0.51	0.16	0
CatPEG1	5	0.51	0.51	0.45	0.03
CatPEG1	6	0.24	0.24	0.66	0.09
CatPEG2	7	0.72	0.72	0.26	0.01
CatPEG2	8	0.49	0.49	0.39	0.03

Se observó el efecto del HMCTS sobre la reacción de HDS para los cuatro catalizadores. Se presentó una disminución de la constante de velocidad inicial de reacción de hasta un 48%, en la Tabla 11, se muestran las constantes de velocidad de reacción inicial para los cuatro catalizadores con cada una de sus reacciones. El catalizador que presentó una menor caída en el valor de su constante de velocidad reacción (17%) fue el CAT PEG1 mientras que el catalizador CAT AIU1 presentó el mayor efecto de inhibición, mostrando una caída en su constante de velocidad de reacción del 48%. Los resultados y análisis de conversión de DBT contra tiempo para las diferentes reacciones, así como de desaparición de reactivos y aparición de productos se presentan en el Apéndice D.

La ruta de hidrogenación se vio inhibida por la adsorción del organometálico. La concentración de HMCTS fue calculada a partir de la cantidad de silicio presente en catalizadores industriales gastados reportada por Pérez et al. con el fin de evaluar el efecto del organometálico sobre la actividad del catalizador a una concentración dos veces mayor que la reportada. (Apéndice C).

4.4 Caracterización de catalizadores gastados

4.4.1 Análisis BET de catalizadores gastados

En la Tabla 13 se resumen las propiedades texturales de los catalizadores gastados, al comparar estos valores con los de las propiedades texturales de los catalizadores frescos (Tabla 9) podemos evidenciar la pérdida de área y volumen por efecto de las reacciones. El diámetro de poro

promedio fue desplazado a valores menores en todos los casos, como se pudo evidenciar en las gráficas de las distribuciones de tamaño de poro. La mayor parte de los poros con diámetro promedio arriba de 8 nm fueron ocupados para todas las reacciones, mientras que en las reacciones que se llevaron a cabo en presencia de HMCTS se observó una mayor disminución en el valor promedio del diámetro de poro, esto debido al bloqueo de los poros de mayor diámetro de poro por efecto de la adsorción del organometálico.

Tabla 13. Propiedades texturales de los catalizadores gastados.

Catalizador gastado	Volumen de poro (g/cm ³)	Área superficial (m ²)	Diámetro de poro promedio (nm)	HMCTS (ppm)
CatPVP550	0.39	197	6.7	0
CatPVP550	0.35	178	7.9	727
CatAIU1	0.28	94	7.7	0
CatAIU1	0.27	87	6.6	761
CatPEG1	0.23	132	4.1	0
CatPEG1	0.11	109	4.6	680
CatPEG2	0.17	101	4.9	0
CatPEG2	0.12	84	3.5	600

Todas las isotermas de adsorción fueron del tipo IV según la clasificación BET. El lazo de histéresis varió ligeramente para los diferentes sistemas. En el caso de los catalizadores con DTP unimodal los lazos de histéresis fueron del tipo H1, este tipo de lazo de histéresis es atribuido a poros cilíndricos abiertos por ambos lados. Las isotermas bimodales presentaron lazos de histéresis del tipo H2. En lo que respecta al catalizador CAT PEG2, se presentó un cambio en el tipo de lazo de histéresis entre el catalizador fresco y el catalizador gastado para ambas reacciones. El catalizador CAT AIU1 presentó isotermas de adsorción tipo IV según la clasificación BET (Figura 28) con lazos de histéresis que iniciaron aproximadamente en un valor de 0.5 de P/P_0 , los lazos de histéresis para los catalizadores gastados cerraron hasta un valor de presión relativa de 1 mientras que el lazo de histéresis del catalizador fresco cerró a un valor de P/P_0 un poco menor a 1.

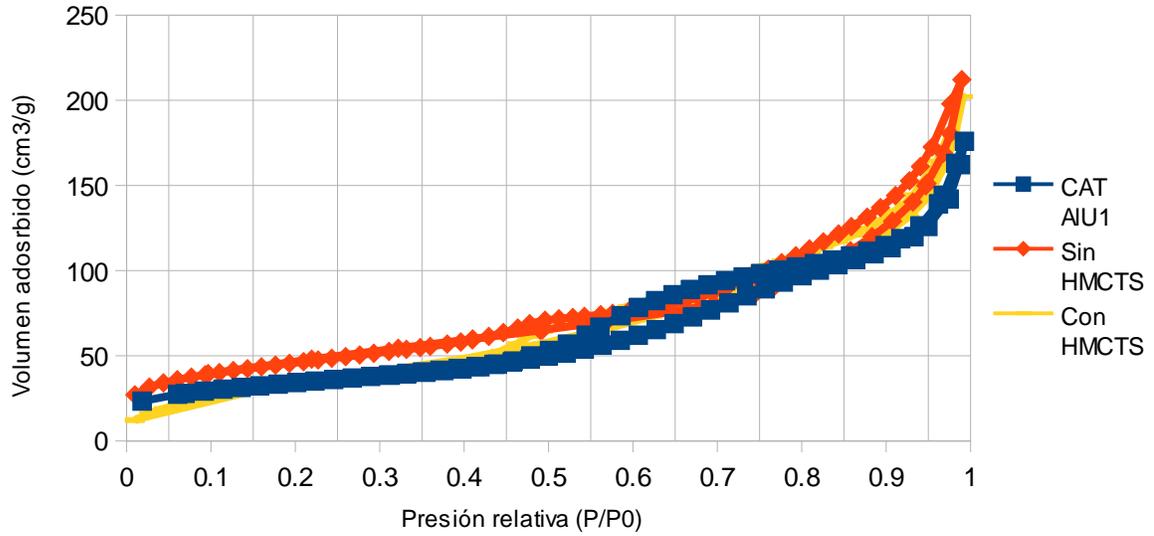


Figura 28. Isotermas de adsorción del catalizador CAT AIU1 Fresco (■), Reacción sin HMCTS (♦) y Reacción con HMCTS (▲).

En la Figura 29 se presentan las isotermas de adsorción para el catalizador CAT PVP550 fresco, después de reacción sin HMCTS y después de reacción con HMCTS, el lazo de histéresis para las tres isotermas inició a un valor de P/P_0 aproximado de 0.5, los ciclos de histéresis del catalizador fresco y el catalizador gastado de la reacción sin HMCTS presentaron la misma forma, cerrando ambos en un valor aproximado de 0.9. Por otra parte el catalizador gastado de la reacción con HMCTS presentó un ciclo de histéresis que cerró en un valor de presión relativa igual a 1. La isoterma del catalizador fresco presentó valores de volumen adsorbido bastante mayores que los de los catalizadores gastados, los cuales tuvieron valores de volumen adsorbido prácticamente iguales.

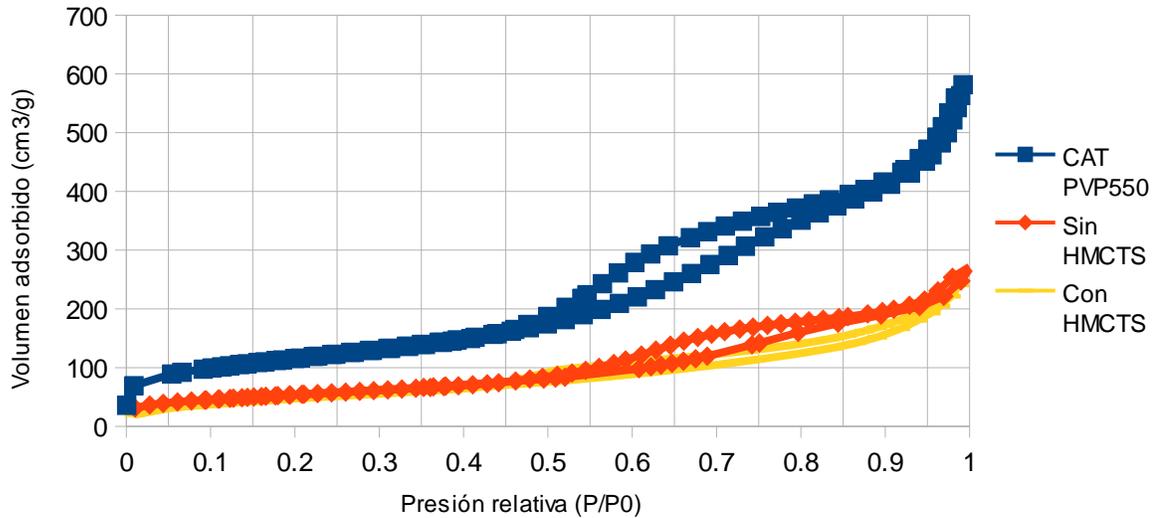


Figura 29. Isothermas de adsorción del catalizador CAT PVP550 Fresco (■), Reacción sin HMCTS (♦) y Reacción sin HMCTS (—).

Al observar las isothermas de adsorción de los sistemas correspondientes al catalizador CAT PEG1 (Figura 30) podemos notar que el lazo de histéresis de los catalizadores gastados fue muy similar iniciando alrededor de 0.5 de presión relativa y cerrando un poco antes de 1 de presión relativa, el lazo de histéresis para el catalizador fresco fue más corto e inició a una presión relativa de 0.7 cerrando en una presión relativa igual a 1. Es posible notar que los valores de volumen adsorbidos para el catalizador fresco y el catalizador gastado de la reacción sin HMCTS son mayores que los valores de volumen adsorbido para la reacción con HMCTS.

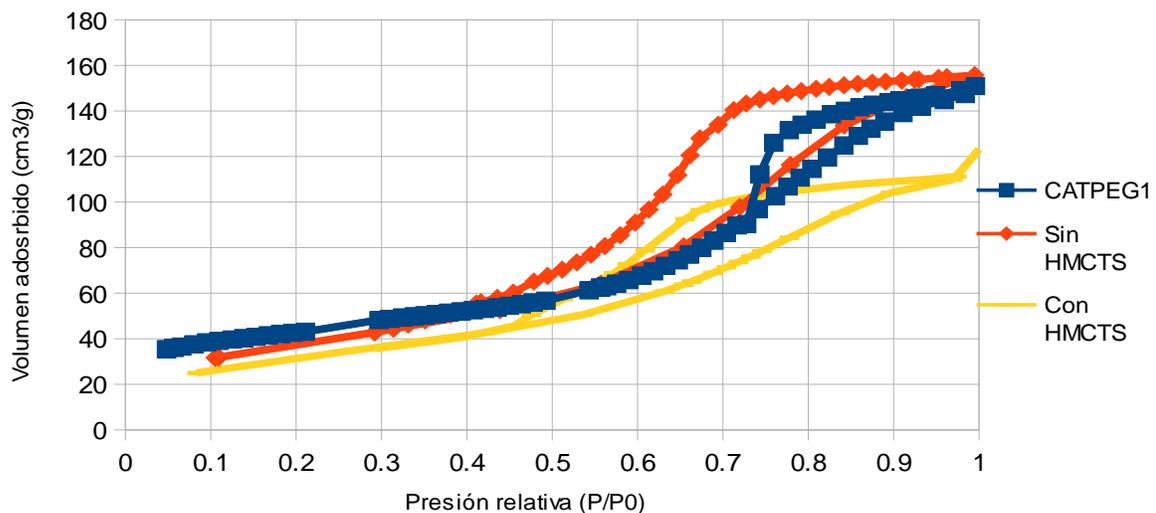


Figura 30. Isothermas de adsorción del catalizador CAT PEG1 Fresco (■), Reacción sin HMCTS (♦) y Reacción sin HMCTS (—).

El catalizador PEG2 (Figura 31) presentó lazos de histéresis tipo H2 iniciando en 0.5 y terminando en 1 de presión relativa. La forma del lazo de histéresis del catalizador fresco es diferente que la de los catalizadores gastados. Los valores de volumen adsorbido del catalizador fresco son mayores que los de los catalizadores gastados.

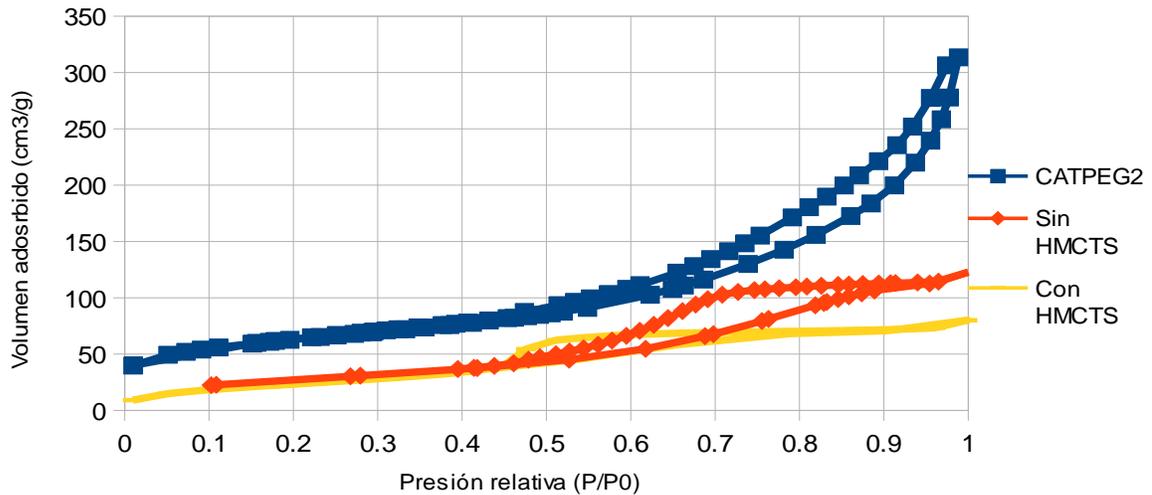


Figura 31. Isotermas de adsorción del catalizador CAT PEG2 Fresco (■), Reacción sin HMCTS (◆) y Reacción sin HMCTS (—).

Aunque en diferente medida el volumen adsorbido para todos los catalizadores disminuyó con respecto de sus respectivas reacciones, tan sólo en el caso del catalizador CAT PEG1 se obtuvo un volumen adsorbido prácticamente igual que en el caso de la reacción sin HMCTS. En este caso el lazo de histéresis fue del mismo tipo para las tres isotermas de adsorción.

La distribución de tamaño de poro para el catalizador CAT AIU1 y sus reacciones se presenta en la Figura 32. Podemos notar que al llevar a cabo la reacción sin HMCTS la DTP del catalizador presenta una curva ancha centrada alrededor de los 7 nm, así como un pico de mayor volumen a 3.8 nm, lo cual representa un desplazamiento del pico más alto del catalizador fresco hacia diámetros menores. Por otra parte la reacción con HMCTS no presentó ningún pico para valores de diámetro de poro mayores a 5nm, en comparación con la reacción sin HMCTS vemos que los poros de diámetros mayores a 5nm desaparecen.

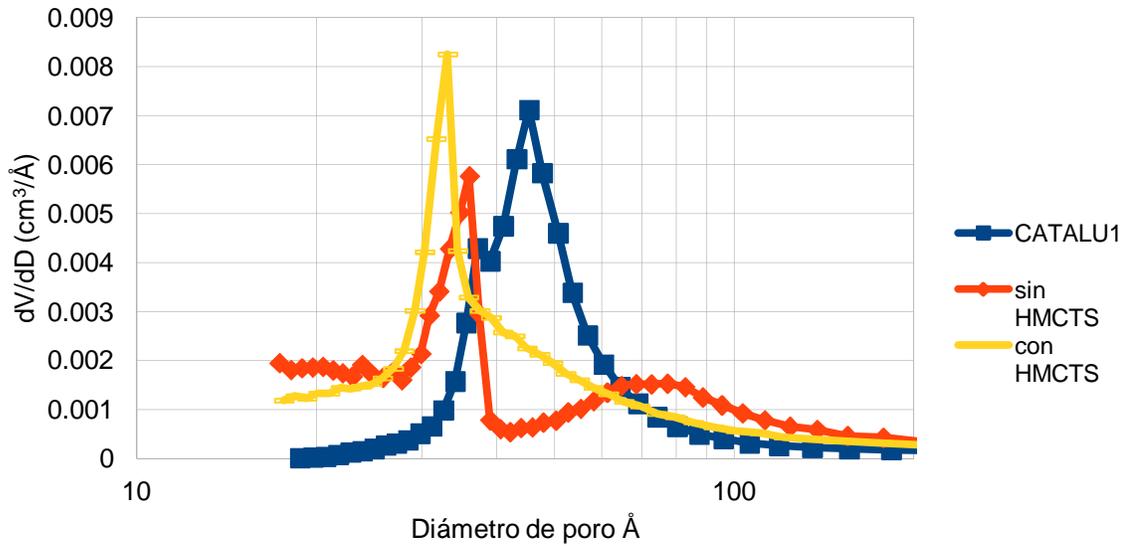


Figura 32. Distribuciones de tamaño de poro del CAT AIU1 Fresco (■), Reacción sin HMCTS (◆) y Reacción con HMCTS (▲).

La DTP para el catalizador CAT PVP550 y sus reacciones se presentan en la Figura 33. En esta gráfica podemos observar como el volumen del catalizador fresco decae hasta una tercera parte de su valor original. Para la reacción sin HMCTS notamos que existe una curva centrada alrededor de los 5 nm, así como un pico menor debajo de los 4 nm; en contraste la reacción con HMCTS muestra como los poros con tamaño mayor a 4nm desaparecen casi por completo.

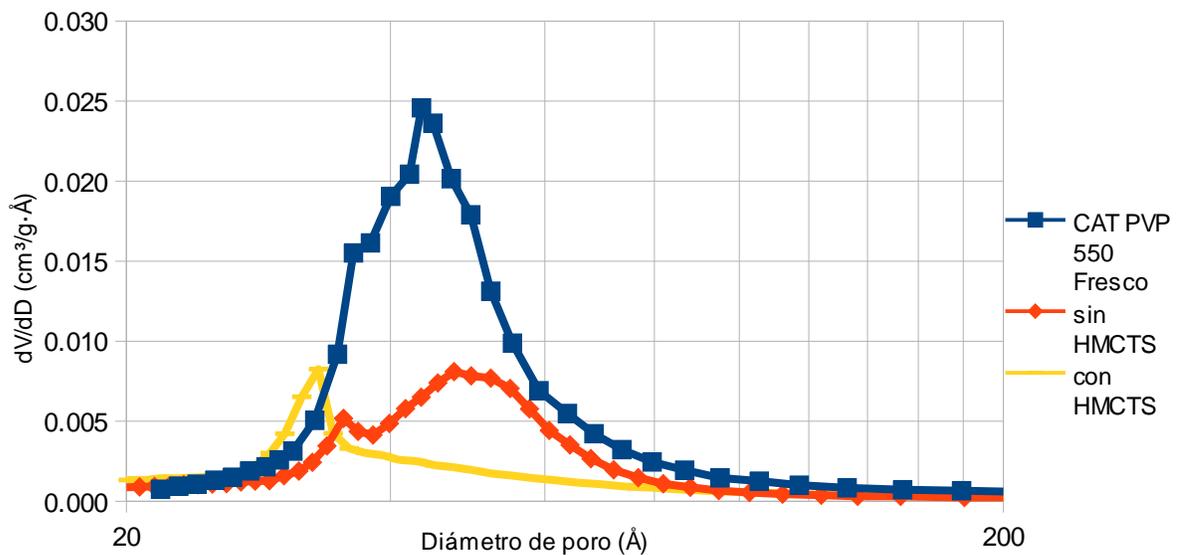


Figura 33. Distribuciones de tamaño de poro del CAT PVP550 Fresco (■), Reacción sin HMCTS (◆) y Reacción con HMCTS (▲).

En la Figura 34 se presenta la DTP para las reacciones realizadas con el catalizador CAT PEG1 junto con su catalizador fresco. Podemos notar que el pico centrado en 8nm presente en el catalizador fresco desaparece por completo para ambas reacciones. Aun así los poros de menor tamaño aumentan considerablemente en los dos casos, presentando una DTP muy similar en presencia y ausencia de HMCTS.

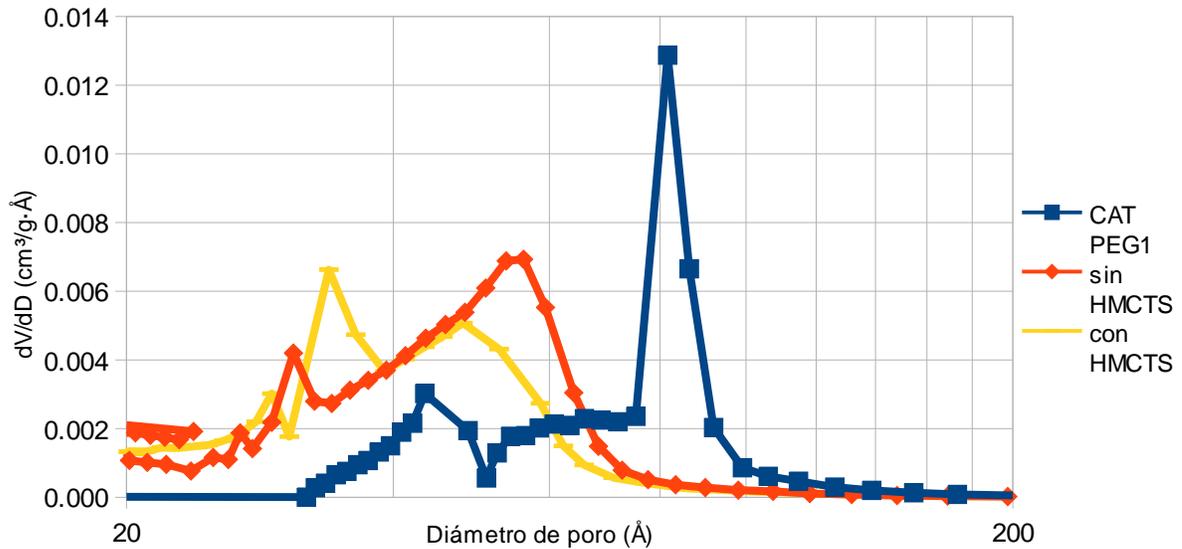


Figura 34. Distribución de tamaño de poro del CAT PEG1 Fresco (■), Reacción sin HMCTS (◆) y Reacción con HMCTS (▲).

A continuación (Figura 35) tenemos la DTP para el catalizador CAT PEG2, en este caso el comportamiento de fue similar al del catalizador CAT AIU1, en donde los poros de mayor diámetro se ocuparon aumentando bastante la intensidad de los poros pequeños. En este catalizador podemos observar que los poros de mayor tamaño tienen una baja proporción en comparación con los poros de tamaño menor

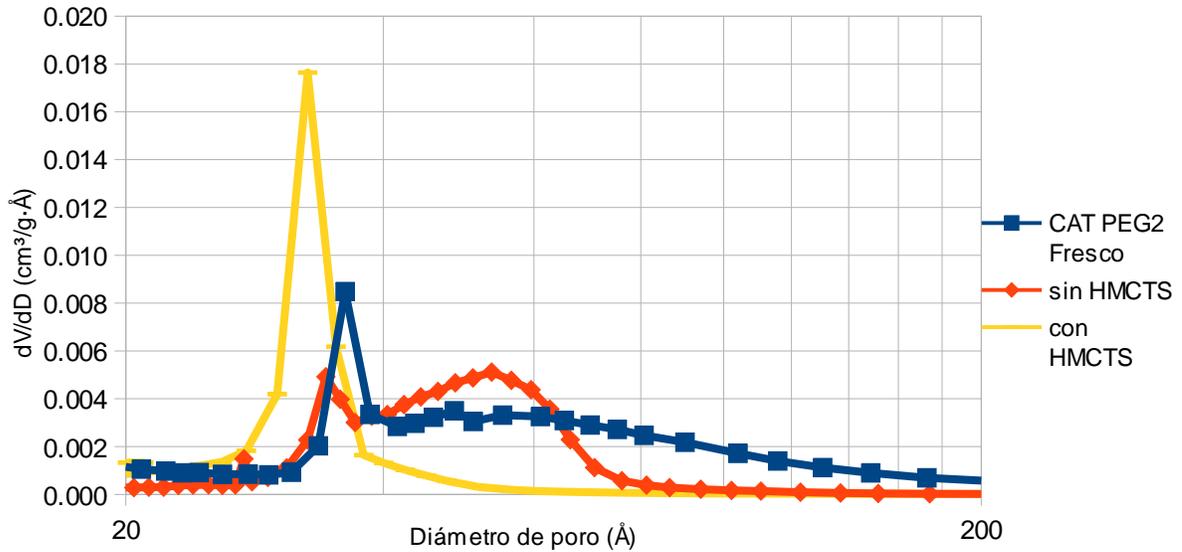


Figura 35. Distribución de tamaño de poro para el CAT PEG2 Fresco (■), Reacción sin HMCTS (◆) y Reacción con HMCTS (▲).

Los cambios en las propiedades superficiales muestran que para los catalizadores gastados de las reacciones con HMCTS hubo una disminución mayor tanto de área como de volumen. Además se observó un desplazamiento del tamaño promedio de poro hacia valores menores. Dicho desplazamiento es atribuido al depósito de HMCTS en poros con diámetro de aproximadamente 10 nm.

4.4.2 EDS de catalizadores gastados

El análisis espectroscópico de los catalizadores gastados fue determinante para entender y corroborar el fenómeno de adsorción de los organometálicos de silicio sobre el catalizador. La ausencia de carbono en el análisis EDS nos ayuda a confirmar que, tal como mencionan Pérez Romo et al. (2012) la parte orgánica de la molécula de HMCTS se desprende una vez que esta es adsorbida y los enlaces Si-O-Al son formados.

Además, al comparar la concentración de silicio en la mezcla de reacción con la composición elemental del catalizador gastado, es posible afirmar que solamente una parte del silicio presente en la mezcla de reacción es adsorbida en la superficie del catalizador, los resultados del análisis EDS se resumen en la Tabla 14. Es preciso señalar que el aumento en la señal de Mo en el espectrograma se debe al traslape de las señales de molibdeno y azufre las cuales se presentan

alrededor de los 2400 KeV.

La modificación en la proporción de los elementos con respecto de los catalizadores frescos (disminución de porcentajes en peso del Ni, O y Al) se debe a la adición de peso debido al azufre incorporado en la activación y, en el caso de las reacciones con HMCTS, debido a las especies depositadas.

Tabla 14. Composición elemental de los catalizadores gastados.

	O (% peso)	Al (% peso)	Ni (% peso)	Mo (% peso)	S (% peso)	Si (% peso)
Reacción 1	38	38	4	12	8	0
Reacción 2	41	29	4	10	6	10
Reacción 3	38	38	4	12	8	0
Reacción 4	39	16	11	12	8	16
Reacción 5	38	37	5	12	8	0
Reacción 6	40	35	5	10	7	4
Reacción 7	37	34	6	12	11	0
Reacción 8	40	34	3	10	7	6

Aun cuando los elementos presentes en la muestra están en proporciones no estequiométricas, es posible hacer una estimación de la composición molecular de la muestra, considerando que la mayor parte del Mo y Ni se encontrarán en forma de MoS_2 y NiS , mientras que el silicio se encontrará en su mayoría como SiO_2 (Tabla 15) este cálculo fue efectuado considerando al soporte como una matriz que contiene la totalidad de los compuestos por lo que se asumió que el porcentaje en peso del Al_2O_3 correspondería al 100% del peso de la muestra menos el porcentaje correspondiente al peso de los compuestos presentes en la muestra (NiS , MoS_2 y SiO_2).

Tabla 15. Composición de los catalizadores por compuestos, calculada a partir de los resultados de EDS.

Composición	Al_2O_3 (% peso)	NiS (% peso)	MoS_2 (% peso)	SiO_2 (% peso)
Reacción 1	73.7	6.3	20	0
Reacción 2	55.7	6.3	16.7	21.4
Reacción 3	73.7	6.3	20	0
Reacción 4	44.3	7.8	20	27.6
Reacción 5	72.2	7.8	20	0
Reacción 6	66.9	7.8	16.7	8.6
Reacción 7	70.6	9.4	20	0
Reacción 8	65.8	4.7	16.7	12.8

4.4.3 Análisis termogravimétrico de catalizadores gastados

Se llevó a cabo el análisis termogravimétrico de los catalizadores gastados con el fin de evidenciar las diferencias entre los catalizadores gastados en presencia de HMCTS y los catalizadores gastados en ausencia de HMCTS. Además se realizó el análisis termogravimétrico del catalizador fresco sin sulfurar para corroborar la estabilidad térmica del mismo, permitiendo así atribuir el comportamiento de dichos catalizadores a la desaparición de las fases sulfuro y no a la degradación térmica de las fases óxido. A continuación se presentan los resultados obtenidos del análisis termogravimétrico de cada una de las reacciones; en cada gráfica se presenta un comparativo entre las propiedades del catalizador fresco, el catalizador gastado sin HMCTS y el catalizador gastado con HMCTS. En la curva de peso contra temperatura (Figura 36) puede observarse que el comportamiento de los catalizadores gastados difiere considerablemente con el del catalizador fresco. Aun cuando la pérdida de peso es esencialmente la misma al finalizar el proceso, el catalizador fresco presenta la mayor parte de la disminución de su peso entre los 30 y los 200°C; por su parte los catalizadores gastados presentaron una disminución de peso prácticamente lineal para efectos de comparación, notando pequeñas variaciones a los 200 y 450°C.

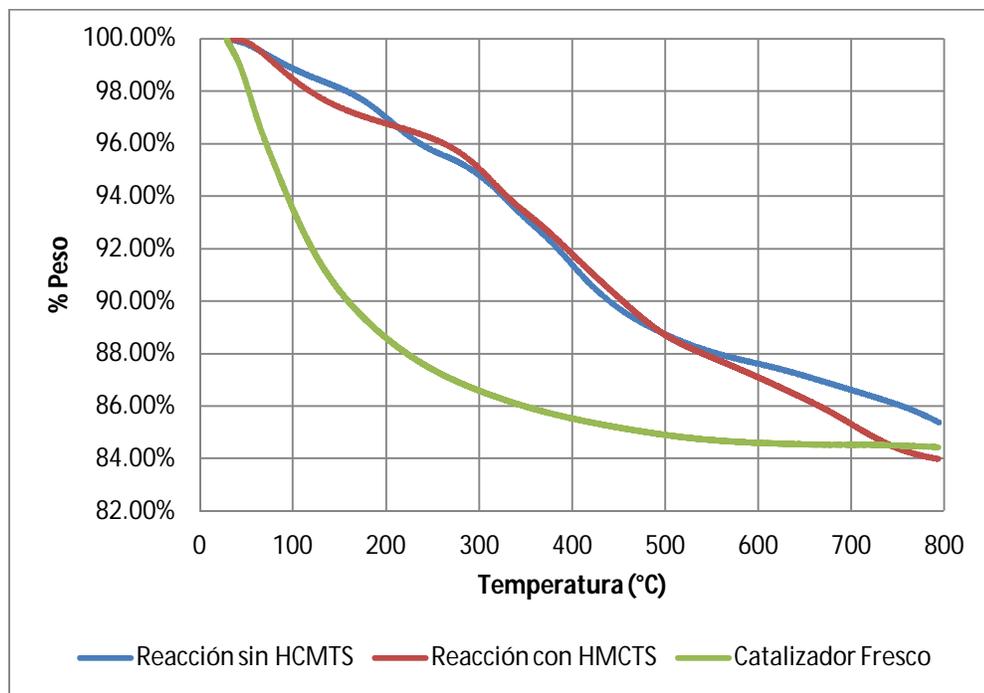


Figura 36. Pérdida de peso para el CAT PVP550 fresco (—), Reacción sin HMCTS (—) y Reacción con HMCTS (—).

Se obtuvo la calorimetría diferencial de barrido del catalizador PVP550 fresco y sus reacciones asociadas (Figura 37) con el fin de elucidar con mayor precisión los procesos que ocasionaron el cambio de peso en estos. Sólo se presenta uno de los análisis realizados debido a que el comportamiento del resto de los catalizadores fue prácticamente idéntico. El estudio DSC del catalizador CAT PVP550 muestra un pico exotérmico (flujo de calor negativo) alrededor de los 60°C, a partir de esta temperatura se da un incremento en el flujo de calor debido a la naturaleza endotérmica de los procesos ocurridos durante el calentamiento de la muestra, el pico máximo observado en ambos catalizadores gastados estuvo localizado alrededor de los 300°C y corresponde con la temperatura de desaparición del NiMoS por oxidación del mismo reportado por Zeuthen et al. en 1995. El segundo pico observado más claramente para el catalizador gastado en la reacción en ausencia de HMCTS se localizó a 400°C y corresponde a la temperatura de desaparición de la fase NiS reportada por Zeuthen et al. (1995), por su parte al catalizador gastado no mostró ninguno de estos picos observando solamente un ligero aumento en el flujo de calor debido posiblemente a la pérdida de especies volátiles.

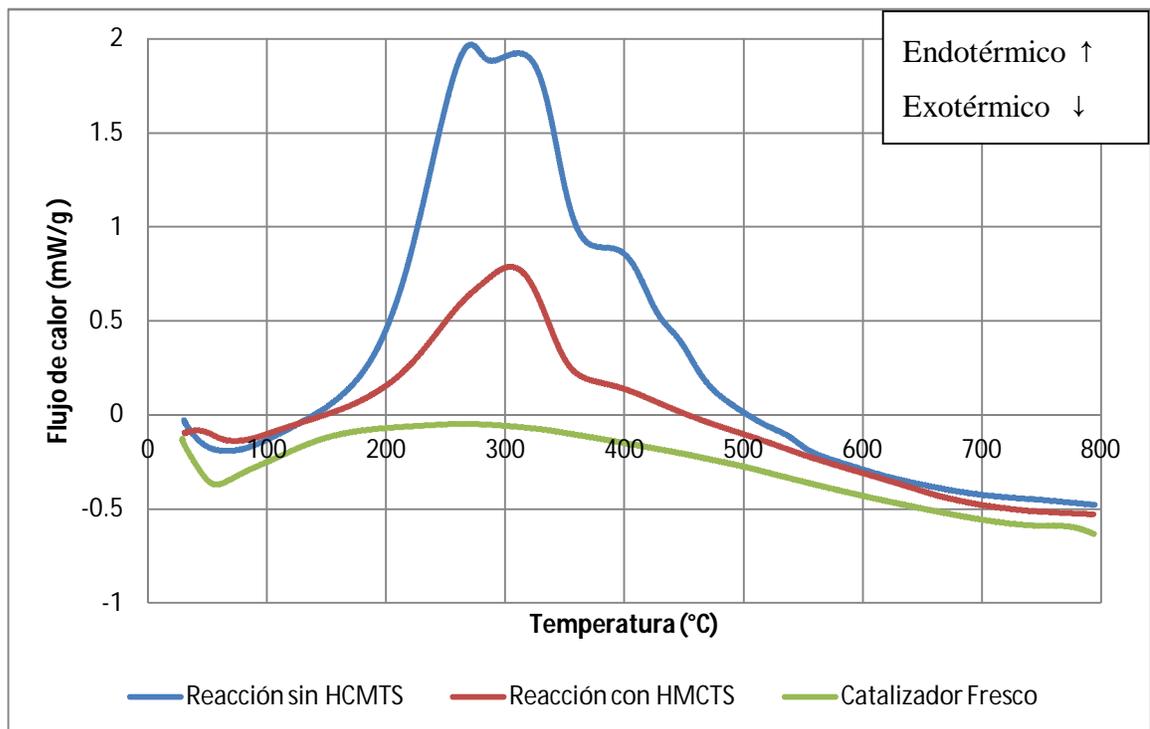


Figura 37. Calorimetría diferencial de barrido para el CAT PVP550 fresco (—), Reacción sin HMCTS (—) y Reacción con HMCTS (—).

Capítulo 5

Conclusiones

Con base en los resultados obtenidos podemos concluir que la distribución de tamaño de poro de los catalizadores afecta la inhibición del catalizador por presencia de compuestos organometálicos de silicio, durante la reacción de hidrosulfuración de DBT. Los compuestos organometálicos de silicio se depositan preferencialmente en poros con diámetro promedio alrededor de los 10 nm, por lo que se considera que estos poros actúan como vías de acceso a los poros de menor tamaño, siendo por lo tanto los primeros sitios de contacto entre el organometálico y el catalizador, en consecuencia son los primeros en ocuparse. A pesar de la evidente diferencia entre las DTP de cada uno de los cuatro catalizadores, el efecto del organometálico de silicio fue prácticamente el mismo en todos los sistemas. Aun así y dado que la adsorción de las especies de silicio se ve limitada por las mismas especies previamente adsorbidas.

Con base en lo anterior, podemos concluir que la distribución de tamaño de poro afecta la desactivación del sistema por efecto de la adsorción selectiva de los compuestos de silicio en la superficie del catalizador. Utilizando técnicas termogravimétricas nos fue posible determinar la formación de fases óxido en nuestro material, así como la presencia y estabilidad térmica de las fases en estado sulfuro. La oxidación del material durante el análisis termogravimétrico fue comparada con datos reportados de oxidación a temperatura programada para determinar las temperaturas a las cuales las fases sulfuro desaparecen, esto con el fin de conocer la naturaleza de las fases presentes en el catalizador sulfurado.

Aun cuando se observó un efecto favorable debido a la distribución de tamaño de poro bimodal, recomiendo extender las experimentaciones de la presente tesis a catalizadores con DTP bimodal, del tipo meso-macroporoso. Se sugiere también realizar la evaluación catalítica en un reactor continuo para abstraer el efecto real del organometálico de silicio sobre el catalizador, además de poder evaluar el tiempo máximo en el que la actividad catalítica se mantiene en un rango aceptable.

Referencias bibliográficas:

- Ancheyta J. (2001). An Exploratory Study for Obtaining Synthetic Crudes from Heavy Crude Oils via Hydrotreating. *Energy and Fuels*. 15, p. 120-127.
- Aschcroft. N.W. (1976). *Solid State Physics*. Orlando, Fl. Harcourt College.
- Bataille F. (2000). Alkildibenzothiophenes Hydrodesulfuration-Promoter Effect, Reactivity and Reaction Mechanism. *Journal of Catalysis* 191, p 409–422.
- Bergwerff J.A. (2008). On the interaction between Co-and Mo- complexes in impregnation solutions used for the preparation of Al₂O₃-supported HDS catalysts: A combined Raman/UV-vis-IR spectroscopy study. *Catalysis Today* 130, p. 117–125.
- Breivik, R. (2008). Coker Naphtha Hydrotreating. Recuperado de www.digitalrefining.com/article/1000153.
- British Petroleum (2012). BP Statistical Review of World Energy. Recuperado de http://www.bp.com/assets/bp_internet/globalbp/globalbp_uk_english/reports_and_publications/statistical_energy_review_2011/STAGING/local_assets/pdf/statistical_review_of_world_energy_full_report_2012.pdf.
- Brockner W. (2007). Thermal decomposition of nickel nitrate hexahydrate, Ni(NO₃)₂·6H₂O, in comparison to Co(NO₃)₂·6H₂O and Ca(NO₃)₂·4H₂O. *Thermochimica Acta*, 456 p. 64-68.
- Daage M. (1994). Structure-Function Relations in Molibdenum Sulfide Catalyst: The Rim-Edge Model. *Journal of Catalysis*. 149, p. 414-427.
- Dacquin J.P. (2009). An Efficient Route to Highly Organized, Tunable Macroporous-Mesoporous Alumina. *JACS* 131, p. 12896-12897.
- Diario Oficial de la Federación (2006). Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental. NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005. Recuperado de <http://www.sedema.df.gob.mx/sedema/images/archivos/sedema/leyes-reglamentos/normas/federales/NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005.pdf>
- Fogler H.S. (2008). Elementos de ingeniería de las reacciones químicas. 3ra. edición, New York NY. Prentice Hall.
- Guevara A. (2007). Highly active NiMo/TiO₂-Al₂O₃ catalysts: Influence of the preparation and the activation conditions on the catalytic activity. *Applied Catalysis A*:

General 328, p. 99–108.

- Kellberg, L. (1993). Deactivation of HDT Catalysts by Formation of Silica Gels from Silicone Oil. Characterization of Spent Catalysts from HDT of Coker Naphta Using ^{29}Si and ^{13}C CP/MAS NMR. *Journal of Catalysis* 143, p. 45–51.
- Kokayeff, P. (1987). Process for removing silicon compounds from hydrocarbon stream. U.S. Patent 4,645,587.
- Kokayeff, P. (1992). Hydrotreating with silicon removal. U.S. Patent 5,118,406.
- Mayti S.K. (2006). Alumina-Titania Mixed Oxide Used as Support for Hydrotreating Catalysts of Maya Heavy Crudes Effect of Support Preparation Methods. *Energy & Fuels* 17, p. 81-86.
- Niemantsverdriet J.W. (2007). Spectroscopy in catalysis an introduction 3rd ed. Weinheim, Wiley-VCH.
- Park H. (2007). Facile Route to Synthesize Large-Mesoporous γ -Alumina by Room Temperature Ionic Liquids. *Chem. Mater.* 19, p. 535-542.
- PEMEX (2010). Memorias laborales. Recuperado de http://www.pemex.com/acerca/informes_publicaciones/Documents/memorias/completas/Version_completa_memoria_de_labores_2010.pdf
- Pérez P. (2012). Silica poisoning in HDT catalysts by light coker naphtha. *Applied Catalysis B: Environmental* 449, p. 183-187.
- Said A.A. (1994). Effects of alkali metal ions on the thermal decomposition of ammonium heptamolybdate tetrahydrate. *Journal of Thermal Analysis* 41, p. 1075-1090.
- Satterfield C.N. (1991). Principles and practice of heterogeneous catalysis. 2nd Ed. New York NY., Mc Graw Hill.
- Shimada Hiromichi (2003). Morphology and orientation of MoS_2 clusters on Al_2O_3 and TiO_2 supports and their effect on catalytic performance. *Catalysis Today* 86, p. 17–29.
- Speight J.G. (2006). The Chemistry and Tecnology of Petroleum. 4th ed. Laramie, Wyoming, Cd&W.
- Stanislaus A. (2010). Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. *Catalysis Today* 153, p. 1-68.

- Thomas J.M. (1996). Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis. 4th ed. Weinheim, VCH.
- Totten G.E. (2003). Lubricants Handbook: Technology, Properties, Performance, and Testing. Glen Burnie, MD, ASTM.
- Ulin Ávila, C.A. (2008). Síntesis, Caracterización y Evaluación Catalítica de los catalizadores Mo y Co-Mo soportados en alúminas modificadas con Titania-Circonia. (Tesis de Maestría) Universidad Autónoma Metropolitana. Distrito Federal, Iztapalapa, México.
- Vogelaar B.M. (2003). Deactivation Mo/Al₂O₃ and NiMo/Al₂O₃ catalysts during hydrodesulphuration of thiophene. *Applied Catalysis A: General* 251, p. 85–92.
- Vogelaar B.M. (2007). Catalysis deactivation during thiophene HDS: The role of structural sulfur. *Applied Catalysis A: General* 318, p. 28–36.
- Xinmei Liu (2012). Facile route to prepare bimodal mesoporous γ -Al₂O₃ as support for highly active CoMo-based hydrodesulfurization catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* 121–122, p. 50–56.
- Younghun K. (2004). Synthesis of tailored porous alumina with a bimodal pore size distribution. *Materials Research Bulletin* 39, p. 2103–2112.
- Zeuthen, P. (2003). Process for the catalytic hydrotreating of silicon containing naphta. U.S. Patent 6,576,121 B2.
- Zeuthen P. (1995). Temperature-programmed oxidation studies of C-containing hydroprocessing catalysts. *Applied Catalysis A: General* 129, p. 43-55.
- Zhang Y. (2004). Synthesis and catalysis of nanometer-sized bimodal mesoporous aluminosilicate materials. *Catalysis Today* 93–95, p. 615–618.

Apéndice A

Cálculos para la impregnación de catalizadores

Los catalizadores fueron impregnados por el método de inundación de poro, utilizando una solución que contenía la cantidad adecuada de precursores metálicos. Los precursores metálicos del níquel y el molibdeno fueron disueltos en una misma solución. La cantidad de precursores agregada fue calculada para obtener una composición final en porcentaje peso de 80% peso de Al_2O_3 , 15% en peso de MoO_3 y 5 % peso de NiO .

Los cálculos siguientes fueron usados para preparar un gramo de catalizados. Se utilizó Heptamolibdato de amonio (HMA) como precursor del óxido de molibdeno, el cálculo para el HMA fue el siguiente:

$$\text{Moles de MoO}_3 = 1\text{g de Catalizador} * 15\text{g de MoO}_3/100\text{g de Catalizador}$$

$$* 1\text{mol de MoO}_3/153.94\text{g de MoO}_3 = 0.000974\text{ mol MoO}_3$$

$$\text{Gramos de HMA} = 0.000974\text{ mol MoO}_3 * 1\text{mol de Mo}/1\text{mol de MoO}_3$$

$$* 1\text{mol de HMA}/7\text{ moles de Mo} * 1235.86\text{g de HMA}/\text{mol de HMA} = 0.1720\text{g de HMA}.$$

Tomando en cuenta una pureza del 98% tenemos que:

$$\begin{aligned} \text{g de HMA reactivo} &= 0.1720\text{g de HMA puro} * 100\text{g de HMA reactivo}/98\text{ de HMA puro} \\ &= 0.1755\text{g de HMA reactivo} \end{aligned}$$

Como precursor para el óxido de níquel se utilizó nitrato de níquel hexahidratado (NNH), los gramos de NNH necesarios para llevar a cabo la impregnación se calcularon de la siguiente manera:

$$\text{Moles de NiO} = 1\text{g de Catalizador} * 5\text{g de MoO}_3/100\text{g de Catalizador}$$

$$* 1 \text{ mol de NiO} / 72.57 \text{ g de NiO} = 0.000669 \text{ mol NiO}$$

$$\text{Gramos de NNH} = 0.000669 \text{ mol NiO} * 1 \text{ mol de Ni} / 1 \text{ mol de NiO}$$

$$* 1 \text{ mol de NNH} / 1 \text{ mol de Ni} * 290.81 \text{ g de NNH} / \text{mol de NNH} = 0.1946 \text{ g de NNH.}$$

Como en el caso anterior tenemos una pureza del 98% tenemos que:

$$\text{g de NNH reactivo} = 0.172 \text{ g de NNH puro}$$

$$* 100 \text{ g de NNH reactivo} / 98 \text{ de NNH puro} = 0.1986 \text{ g de NNH reactivo}$$

Se impregnaron 0.8g de soporte con el fin de obtener 1.0g de catalizador. Este cálculo fue utilizado para los cuatro catalizadores sintetizados, ambas sales fueron pesadas y disueltas en 15ml de agua desionizada, con el fin de mantener una concentración 1M de especies en solución (Bergwerff, 2008).

Apéndice B

Cálculos para la síntesis de los soportes

Se sintetizaron dos tipos de alúmina unimodal, ambas siguiendo el método indicado por Dacquin et al. (2009), la cantidad de P123 añadida fue tal que mantuviera una relación de peso 1:2 para con el óxido de aluminio sintetizado. El cálculo para la síntesis de 1 g de soporte fue el siguiente:

g de ISPAL (isopropóxido de aluminio)

$$= 1g \text{ de Al}_2\text{O}_3 * 54g \text{ de Al} / 102g \text{ de Al}_2\text{O}_3 * 204.25g \text{ de ISPAL puro} / 27g \text{ de Al} \\ * 100g$$

$$\text{de ISPAL puro} / 98g \text{ de ISPAL puro} = 4.0866g \text{ de ISPAL puro}$$

$$g \text{ P123} = 1g \text{ de Al}_2\text{O}_3 * 1g \text{ de P123} / 2g \text{ de Al}_2\text{O}_3 = 0.5 \text{ de Al}_2\text{O}_3.$$

El soporte AIU1 fue preparado utilizando la proporción indicada de isopropóxido de aluminio y P123. Esto fue disuelto en 30.2 ml de 2-butanol y se añadieron por goteo 7.5ml de una solución 1M de HNO₃, el sistema es agitado vigorosamente durante 10 horas y posteriormente se deja secar por aproximadamente 4 días. Una vez seco el material es calcinado utilizando una rampa de calentamiento de 5°C por minuto. En el caso del soporte modificado con poli-vinil pirrolidona co-estireno (PVP co-St), se agregan 0.4g de PVP co-St pasadas 5 horas de agitación y se continua agitando durante 24 horas, para después proceder a secar y calcinar con la misma rampa que el soporte AIU1. La adición de PVP co-St derivó en el aumento del área superficial y volumen de poro del soporte.

La síntesis de los soportes por el método hidrotermal fue llevada a cabo siguiendo las indicaciones del trabajo Xinmei et al. (2012). Como primer paso se procedió a la formación del complejo hidróxido-carbonato de aluminio y amonio, como resultado de la reacción entre el nitrato de aluminio y el carbonato de amonio.

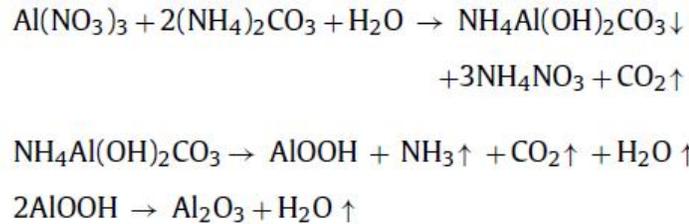


Figura B1. Mecanismo de reacción para la formación del óxido de aluminio por el método hidrotermal [34].

De la Figura 52 podemos notar que 1 mol de nitrato de aluminio reacciona con 2 moles de carbonato de amonio y un mol de agua, dado que queremos controlar la cantidad de óxido de aluminio formada, nuestro reactivo limitante será el precursor de aluminio (nitrato de aluminio) mientras que el carbonato de amonio y el agua son agregados en exceso, por lo tanto es necesario calcular la cantidad de nitrato de aluminio necesario para obtener 1g de óxido de aluminio.

$$1g \text{ Al}_2\text{O}_3 * 1mol \text{ Al}_2\text{O}_3 / 102g \text{ Al}_2\text{O}_3 * 2 mol \text{ AlOOH} / mol \text{ Al}_2\text{O}_3$$

$$* 1mol \text{ NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3 / 1mol \text{ AlOOH}$$

$$* 1mol \text{ Al}(\text{NO}_3)_3 / 1mol \text{ NH}_4\text{Al}(\text{OH})_2\text{CO}_3$$

$$* 1mol \text{ Al}(\text{NO}_3)_3 * 9\text{H}_2\text{O} / 1mol \text{ Al}(\text{NO}_3)_3$$

$$* 367g \text{ Al}(\text{NO}_3)_3 * 9\text{H}_2\text{O} / 1 mol \text{ Al}(\text{NO}_3)_3 * 9\text{H}_2\text{O} = 7.35 g \text{ de } \text{Al}(\text{NO}_3)_3 * 9\text{H}_2\text{O}$$

Apéndice C

Cálculos para la evaluación catalítica

Con el fin de evaluar la actividad catalítica llevó a cabo la reacción de HDS sobre DBT en un reactor por lotes, la mezcla de reacción con hexadecano como solvente, tuvo una concentración de DBT de 500 ppm, la cantidad de hexametil ciclotrisiloxano (HMCTS) fue calculada buscando lograr una exposición del catalizador a la cantidad de organometálico equivalente a un sistema real. De acuerdo al trabajo de Pérez et al (2012). La concentración final de silicio en el catalizador gastado para corrientes de naftas de coquización se encuentra alrededor del 7%. Con el fin de poder determinar una caída significativa en la actividad catalítica por efecto del HMCTS se expuso a una concentración de organometálico dos veces mayor a la reportada.

% de Silicio teórico= 14%

$$Xg \text{ de Si} / Xg \text{ de Si} + 0.25g \text{ de catalizador} = 0.14$$

Xg de Si=0.0407g de Si

$$0.0407g \text{ de Si} * 222.46g \text{ HMCTS puro} / 84g \text{ de Si} = 0.1078g * 100g \text{ de HMCTS reactivo} / 98g \text{ de HCTS puro} = 0.1100g \text{ de HMCTS reactivo}$$

Siendo 0.25g la cantidad promedio de catalizador utilizada. La cantidad de silicio presente en la mezcla de reacción fue calculada en función de los pesos de los catalizadores para cada una de las reacciones, en consecuencia se tuvo mayor concentración de HMCTS para algunas de las reacciones.

Apéndice D

Evaluación de catalizadores

En la Figura 28, podemos observar la conversión de DBT para las reacciones llevadas a cabo sin organometálico de silicio, la conversión final para las cuatro reacciones fue casi completa. La conversión más alta correspondió al CAT PVP 550 mientras que la menor correspondió al catalizador CAT AIU1.

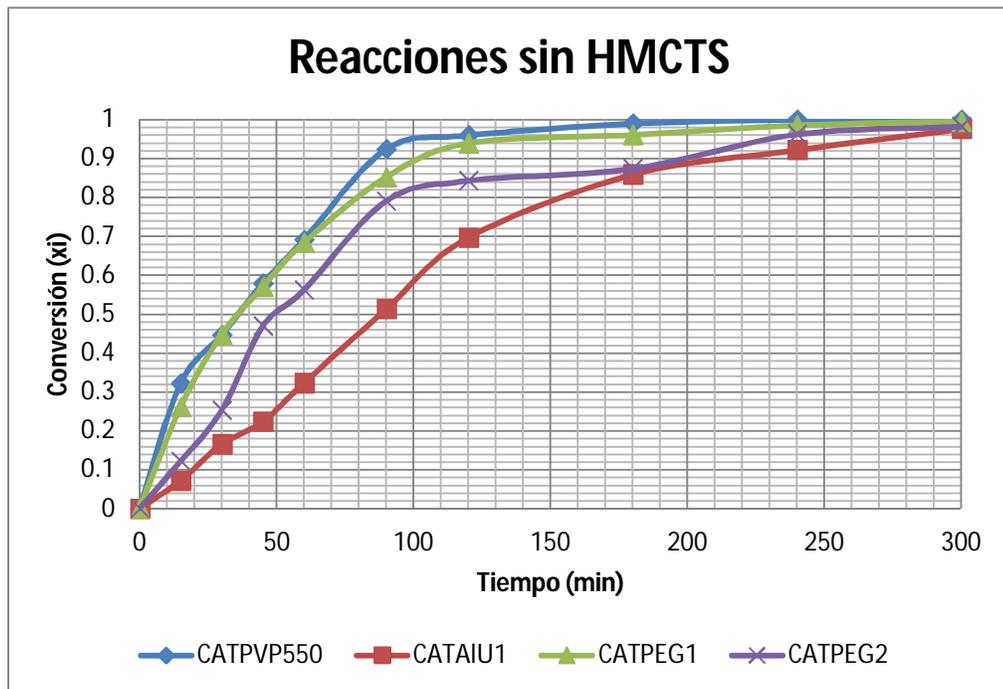


Figura D1. Conversión de DBT contra tiempo de reacción para las reacciones de HDS efectuadas sin HMCTS, CAT AIU1 (♦), CAT PVP550 (■), CAT PEG1 (▲), CAT PEG2 (×).

La Figura 29 muestra que a excepción del catalizador CAT PEG2 la conversión final disminuyó con respecto de las reacciones sin organometálico, esta disminución fue mucho mayor para el caso del catalizador CAT AIU1, alcanzando una conversión final por debajo de 0.7. Es preciso notar que, aun cuando el catalizador CAT PEG1 presentó una mayor conversión final, la velocidad de reacción inicial fue mayor para el CAT PVP550. El efecto del HMCTS pudo evidenciarse en mayor medida para los catalizadores CAT PEG2 y CAT AIU1.

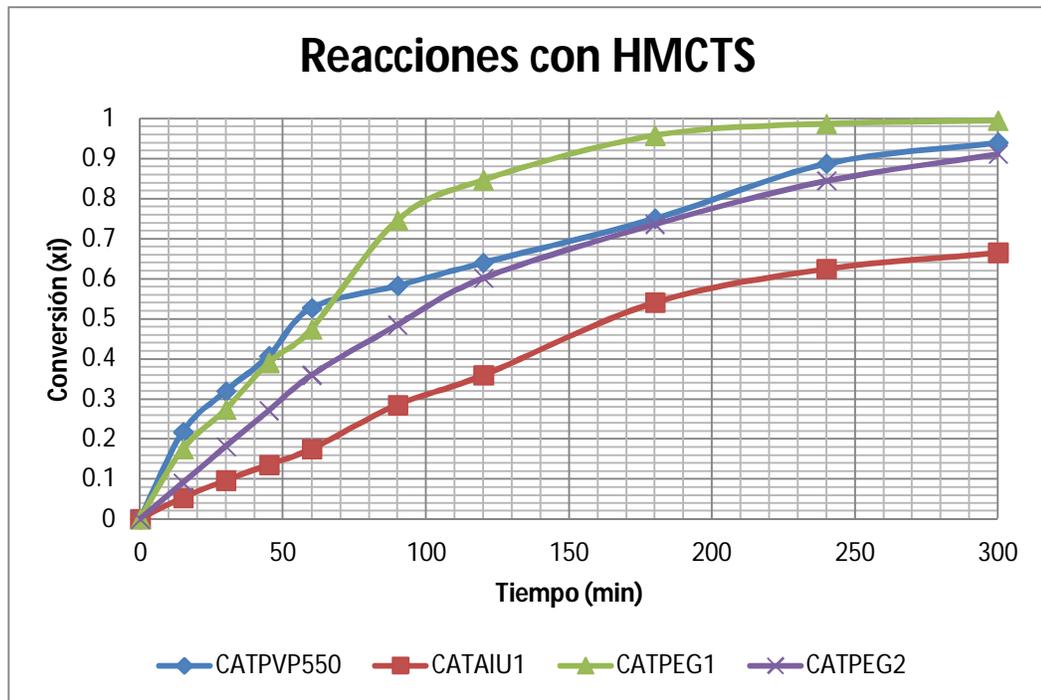


Figura D2. Conversión de DBT contra tiempo de reacción para las reacciones de HDS efectuadas con HMCTS, CAT AIU1 (◆), CAT PVP550 (■), CAT PEG1 (▲), CAT PEG2 (×).

El efecto del organometálico sobre la conversión para la reacción de HDS sobre el catalizador CAT PVP550 puede observarse en la Figura 30. En la reacción con HMCTS podemos notar que, el cambio en la pendiente de la curva se presenta a un tiempo de 60 minutos mientras que para la reacción sin HMCTS dicho cambio se observó a 120 minutos, este cambio implica una caída en la velocidad de reacción a un tiempo determinado y puede deberse a fenómenos de competencia y/o transferencia de masa. Aun así, la reacción con organometálico continuó manteniendo una pendiente casi constante en la curva de conversión contra tiempo hasta alcanzar una conversión de 0.93 a las 5 horas de iniciada la reacción, mientras que la reacción sin organometálico alcanzó la conversión completa prácticamente 3 horas después de iniciada la reacción.

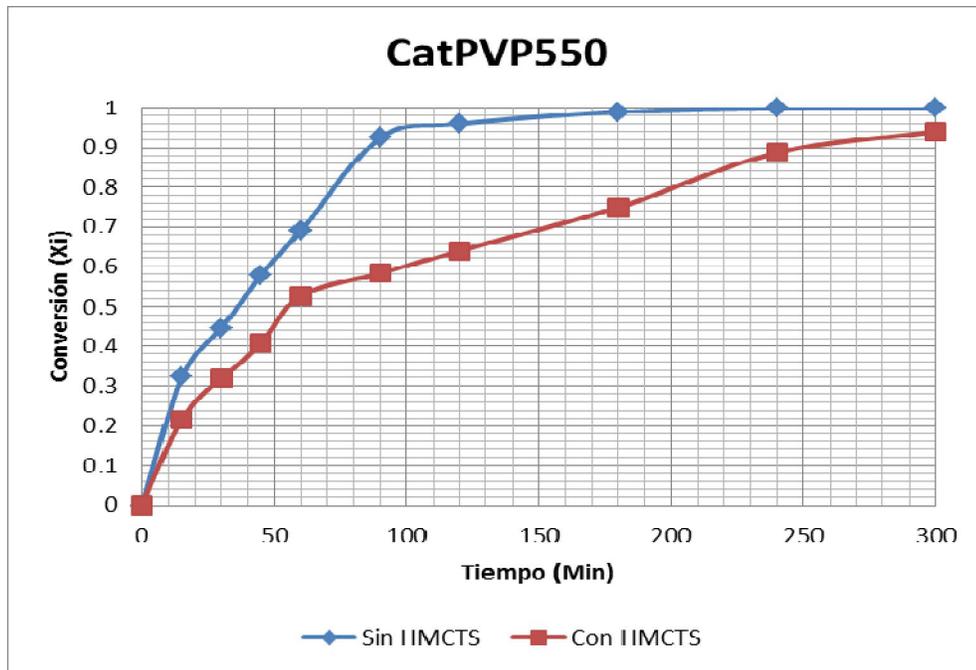


Figura D3. Comparación entre la conversión de la reacción efectuada sin HMCTS con la reacción efectuada con HMCTS para el catalizador CAT-PVP550, sin HMCTS (♦), con HMCTS (■).

A continuación (Figura 31) se presentan las reacciones efectuadas sobre el catalizador CAT AIU1. Para esta muestra podemos notar que la caída en la pendiente de la curva es casi del 50%, además se puede observar que la conversión a las 5 horas de iniciada la reacción con HMCTS fue mucho menor que la conversión para la reacción sin HMCTS. La pendiente de la curva de conversión contra tiempo para la reacción sin HMCTS se mantuvo prácticamente constante hasta los 120 minutos de reacción en donde se observó una disminución en la pendiente, en el caso de la reacción con HMCTS la disminución en la pendiente de la curva conversión contra tiempo fue menor, por lo que puede atribuírsele un comportamiento casi lineal.

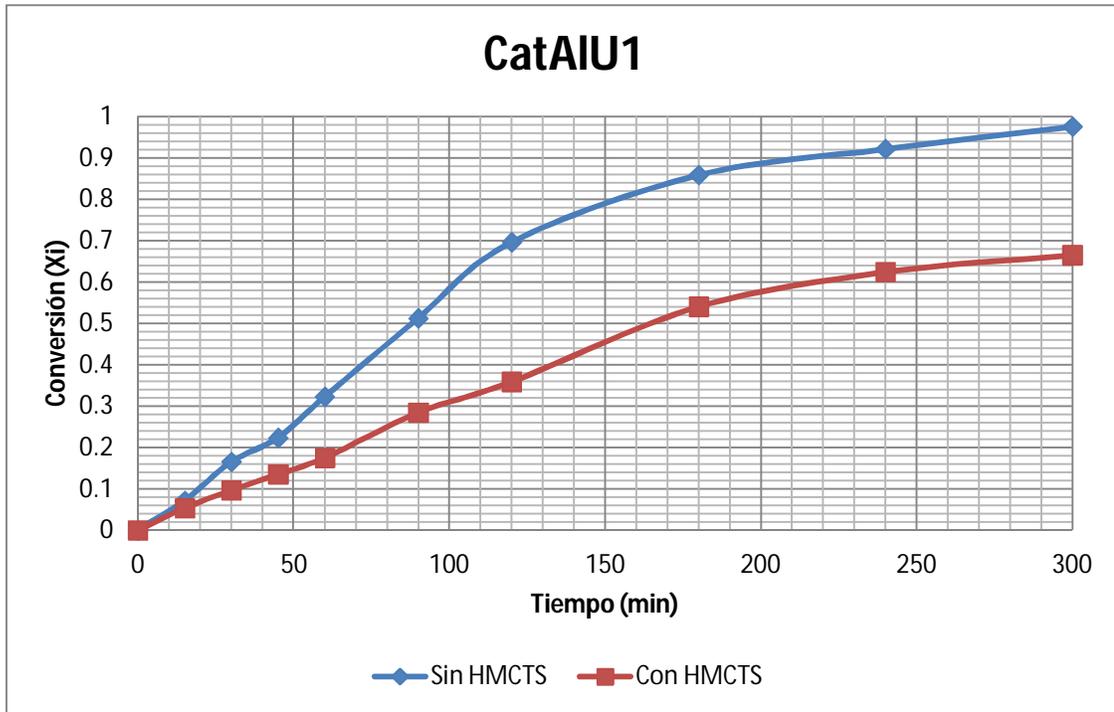


Figura D4. Comparación entre la conversión de la reacción efectuada sin HMCTS con la reacción efectuada con HMCTS para el catalizador CAT-AIU1, sin HMCTS (♦), con HMCTS (■).

En la Figura 32 se presenta la comparación entre las reacciones efectuadas con el catalizador CAT PEG1, este catalizador presentó la menor disminución en su constante de velocidad de reacción inicial, por lo que podemos inferir que el efecto del organometálico de silicio sobre de este es menor. Ambas reacciones alcanzaron la conversión completa a 240 minutos de iniciada la reacción. El comportamiento de la conversión para ambas reacciones fue bastante similar, observando solamente valores menores de conversión hasta 120 minutos de iniciada la reacción, posteriormente el comportamiento de ambas reacciones es el mismo.

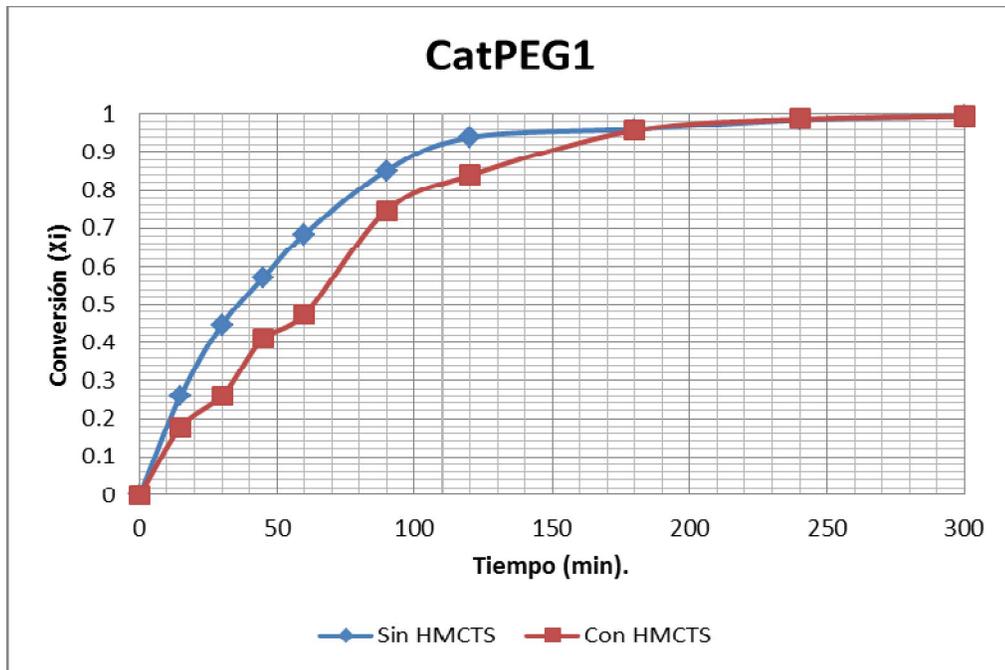


Figura D5. Comparación entre la conversión de la reacción efectuada sin HMCTS con la reacción efectuada con HMCTS para el catalizador CAT-PEG1, sin HMCTS (♦), con HMCTS (■).

Al comparar las reacciones efectuadas para el catalizador CAT PEG2 (Figura 33) notamos una gran diferencia entre las curvas de conversión de ambas reacciones, la curva para la reacción sin HMCTS presenta una pendiente pronunciada hasta los 90 minutos de iniciada la reacción, a partir de este tiempo la pendiente disminuye considerablemente. En el caso de la reacción con HMCTS la curva de conversión tiene un comportamiento lineal hasta los 60 minutos de reacción, a partir de este valor la disminución de la pendiente es muy ligera, dibujando una curva suave.

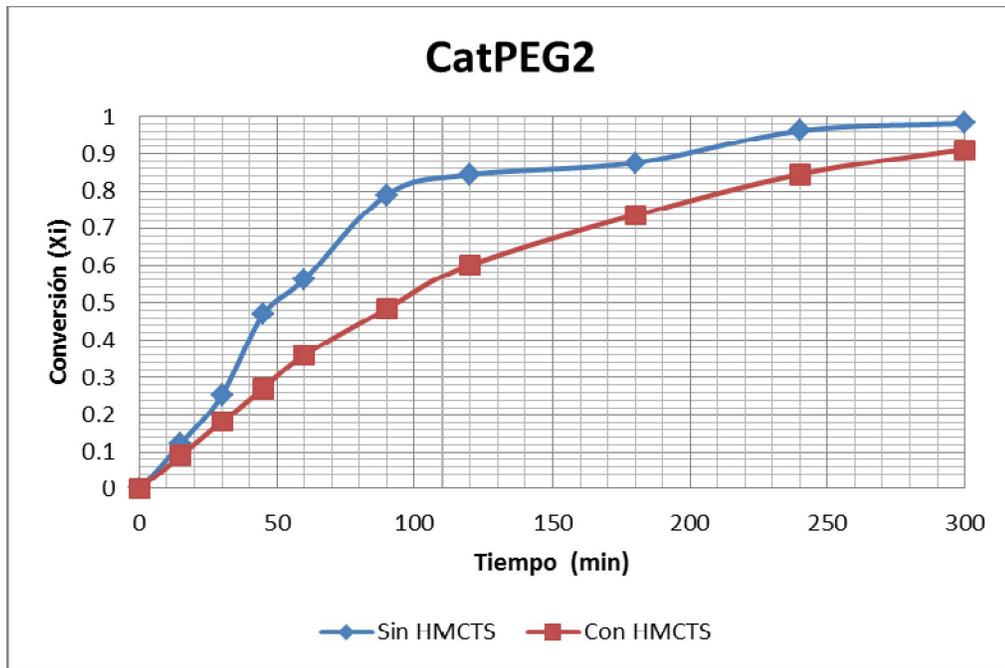


Figura D6. Comparación entre la conversión de la reacción efectuada sin HMCTS con la reacción efectuada con HMCTS para el catalizador CAT-PEG2, sin HMCTS (◆), con HMCTS (■).

En todas las reacciones se pudo observar un evidente decaimiento en la actividad catalítica por efecto de HMCTS. Es importante mencionar que los catalizadores CAT-PVP550 y CATPEG1 presentaron una mayor resistencia a dicha desactivación.

Al analizar las curvas de desaparición del reactivo y aparición de productos, se puede inferir que, el HMCTS inhibe especialmente la hidrogenación, no sólo de la molécula sulfurada sino también de los productos sin hidrogenar (BF) y los parcialmente hidrogenados (CHB).

En la Figura 34 podemos observar que, a partir de los 90 minutos de reacción la concentración del producto bifenilo comienza a disminuir, esto debido a la hidrogenación del mismo debido a la competencia del bifenilo por los sitios catalíticos de la HDS. Puede observarse que el DBT mantiene su tasa de desaparición hasta los 90 minutos en donde llega a un valor muy cercano a cero, la baja concentración de DBT permite que el bifenilo ocupe una mayor cantidad de sitios catalíticos provocando un aumento en la concentración de ciclohexilbenceno. La cantidad de biciclohexilo (producto completamente hidrogenado) una vez terminada la reacción fue muy pequeña (menos de 20 pA*s).

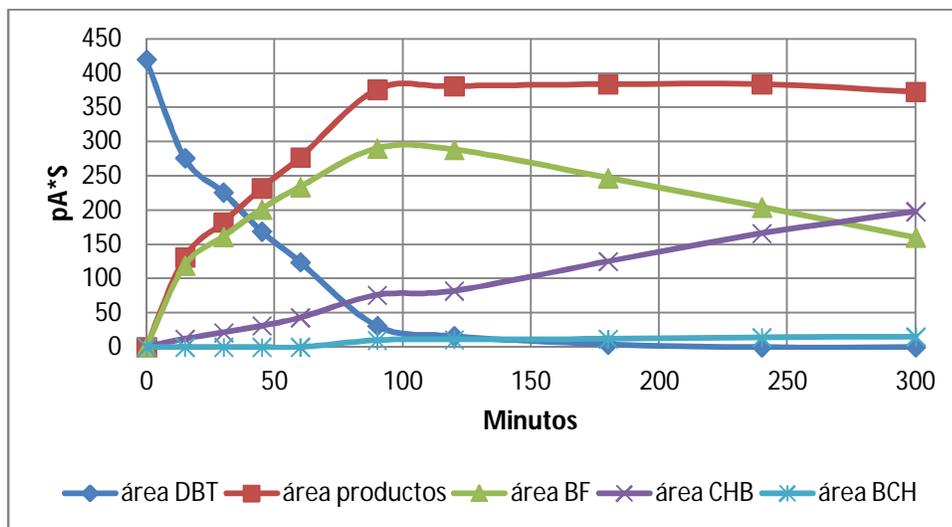


Figura D7. Áreas cromatográficas de los productos y reactivos para la reacción 1. Área del DBT (♦), área de productos (■), área de bifenilo (▲), área de ciclohexil beceno(x), área de biciclo hexilo (*).

En la Figura 35 se muestran los valores de áreas cromatográficas (pA*s) contra tiempo (minutos) correspondientes a la reacción 2 (CAT PVP550 en presencia de HMCTS). Como efecto principal podemos notar una disminución en la conversión de DBT a productos, obteniéndose valores debajo de los 100 pA*s, hasta un tiempo de 240 minutos, en contraste con la reacción 1 (CAT PVP550 en ausencia de HMCTS), en donde el DBT reaccionó casi en su totalidad a los 90 minutos. Es posible notar que, en comparación con la reacción 1 el producto bifenilo no sufre una hidrogenación apreciable manteniendo un aumento constante hasta los 300 minutos de reacción, esto impacta en la selectividad del catalizador ya que permite una mayor concentración de producto no hidrogenado (bifenilo). La concentración final de BCH fue similar a la obtenida en la reacción uno, mientras que la concentración final de BF aumentó de 150 pA*s a 200 pA*s y la concentración final de CHB disminuyó, de 200 pA*s a 150 pA*s.

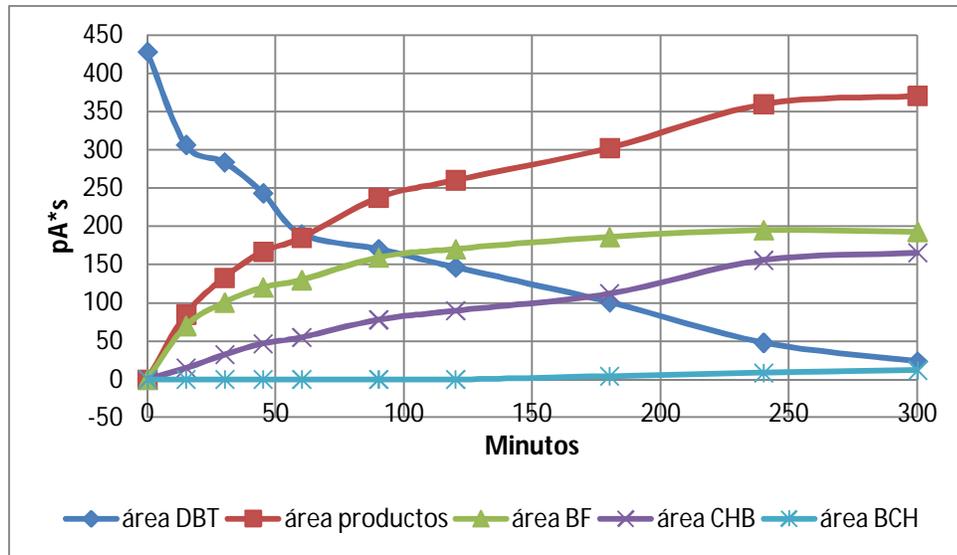


Figura D8. Áreas cromatográficas de los productos y reactivos para la reacción 2. Área del DBT (♦), área de productos (■), área de bifenilo (▲), área de ciclohexil beceno(x), área de biciclo hexilo (*).

En la siguiente figura (Figura 36) se observan los resultados de la reacción 3 (CAT AIU1 en ausencia de HMCTS), la disminución en la concentración de DBT tuvo un comportamiento casi lineal hasta los 120 minutos, a partir de este tiempo se presenta una disminución en la tasa de desaparición del DBT. No se apreció un valor alto de CHB hasta alcanzar los 120 minutos de reacción, la cantidad de CHB producida durante la reacción fue pequeña en comparación a la cantidad de BF producida, por lo que el comportamiento de la curva de productos fue muy similar al comportamiento de la curva de BF. La concentración final de BF fue mayor a 300 pA*s mientras que que la cantidad final de CHB no superó los 100 pA*s, durante esta reacción no se observó ninguna señal correspondiente al producto BCH. A su vez no fue observada la hidrogenación del producto BF.

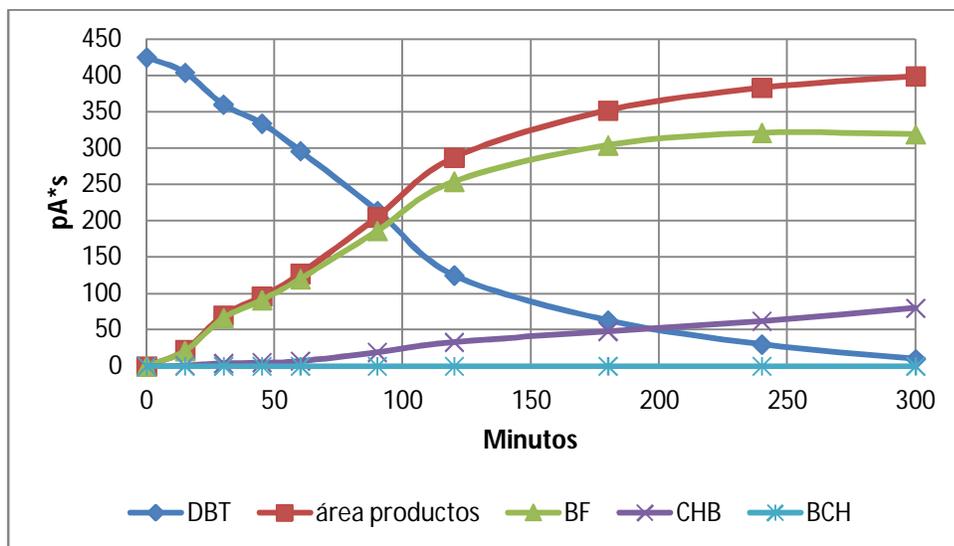


Figura D9. Áreas cromatográficas de los productos y reactivos para la reacción 3. Área del DBT (♦), área de productos (■), área de bifenilo (▲), área de ciclohexil beceno(x), área de biciclo hexilo (*).

En la Figura 37 se presentan los valores obtenidos de la cromatografía de gases para las muestras tomadas durante la reacción 4 (CAT AIU1 en presencia de HMCTS), se observa una gran disminución en la tasa de desaparición del DBT el cual pasados los 300 minutos de reacción todavía presentaba una concentración alta. No se observó la formación del producto BCH, el producto BF mostró una velocidad de formación mayor que la del producto CHB y no fueron observados fenómenos de competencia entre el DBT y BF por los sitios activos del catalizador. El valor final del área cromatográfica obtenido para el DBT fue de aproximadamente 150 pA*s, mientras que el BF y el CHB presentaron valores finales de áreas cromatográficas de 200 y 60 pA*s respectivamente.

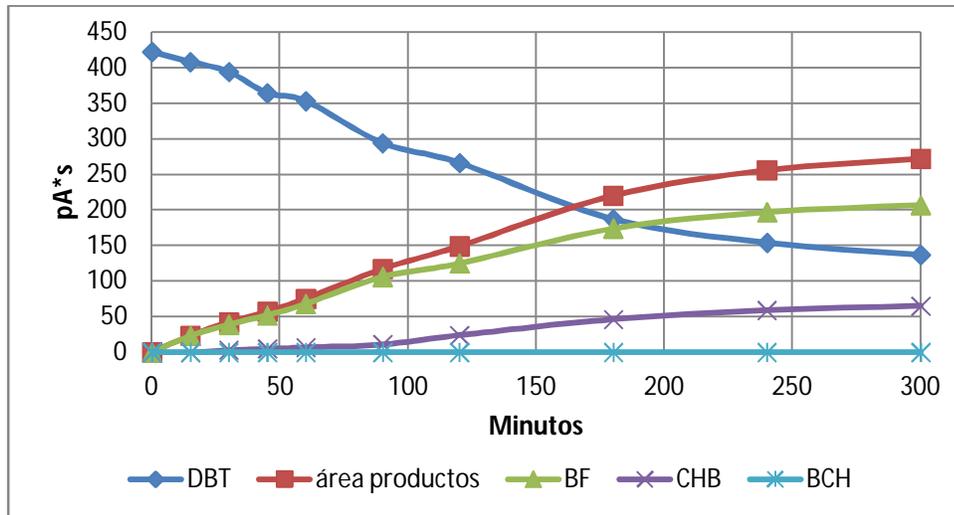


Figura D10. Áreas cromatográficas de los productos y reactivos para la reacción 4. Área del DBT (♦), área de productos (■), área de bifenilo (▲), área de ciclohexil beceno(x), área de biciclo hexilo (*).

Enseguida se presentan las curvas correspondientes a las áreas cromatográficas de los productos y reactivos (Figura 38) obtenidos por cromatografía de gases para la reacción 5 (CAT PEG1 en ausencia de HMCTS), la curva de desaparición de DBT muestra un comportamiento casi lineal de dicho proceso, el valor del área de DBT disminuye hasta por debajo de los 50 pA*s después de los primeros 120 minutos de reacción. Posteriormente la velocidad de desaparición de DBT disminuye considerablemente hasta llegar a la conversión completa. De la curva de aparición de DBT podemos notar que se presenta el fenómeno de competencia entre el DBT y el BF lo cual provoca la disminución de la concentración de este último como efecto de la hidrogenación, la disminución de la concentración de BF se da a partir de los 90 minutos. Por otra parte la curva del producto CHB tiene una forma casi lineal.

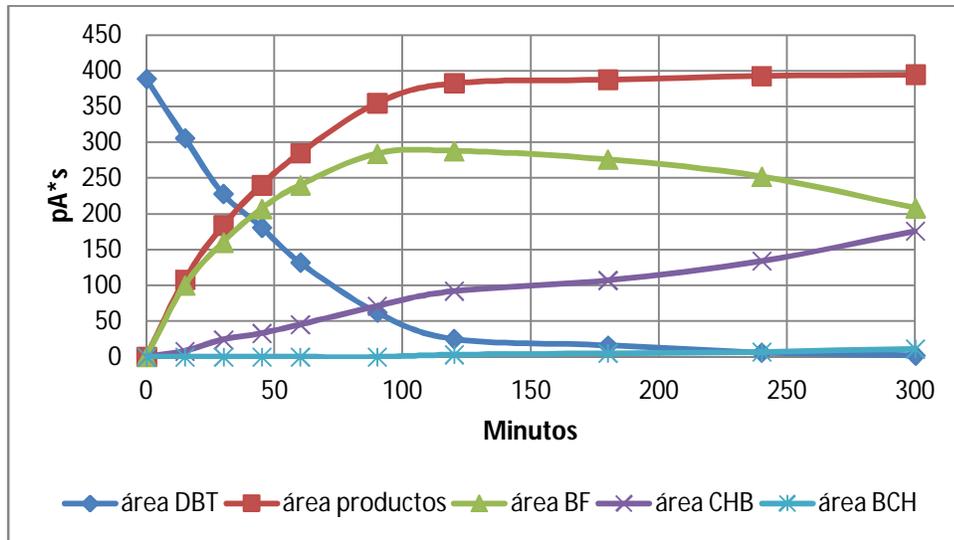


Figura D11. Áreas cromatográficas de los productos y reactivos para la reacción 5. Área del DBT (♦), área de productos (■), área de bifenilo (▲), área de ciclohexil beceno(x), área de biciclo hexilo (*).

En la Figura 39 se muestran las curvas de productos y reactivo para la reacción 5 (CAT PEG1 en presencia de HMCTS), en este caso la inhibición de la desaparición del DBT por efecto del HMCTS fue considerablemente menor, obteniendo conversión completa a los 240 minutos de iniciada la reacción. La hidrogenación aumentó considerablemente en esta reacción teniendo un aumento en la concentración final de los productos más hidrogenados (aproximadamente 250 pA*s de CHB y 50 pA*s de BCH), mientras que se observó una gran disminución en el valor del área para el producto BF a partir de los 120 minutos; el valor del área cromatográfica final para el producto BF fue de aproximadamente 100 pA*s.

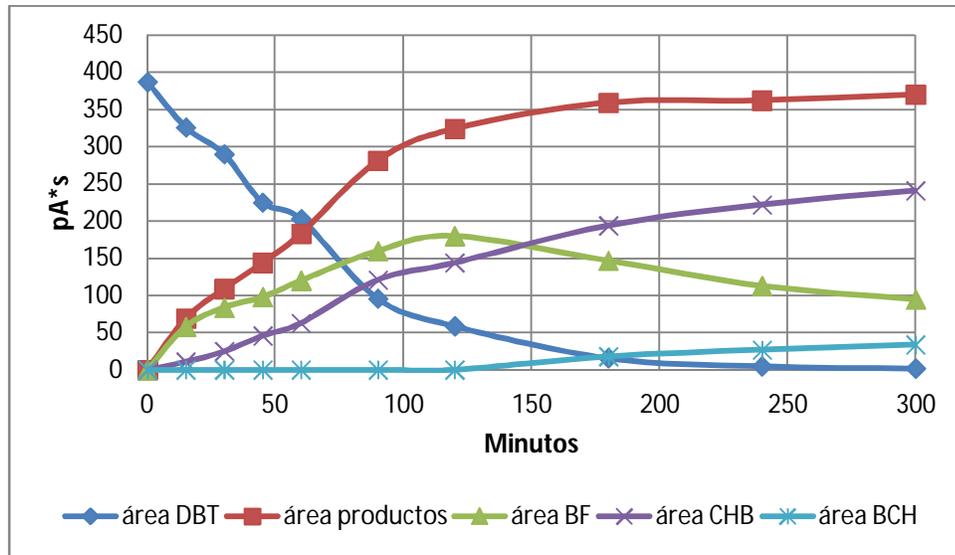


Figura D12. Áreas cromatográficas de los productos y reactivos para la reacción 6. Área del DBT (♦), área de productos (■), área de bifenilo (▲), área de ciclohexil beceno(x), área de biciclo hexilo (*).

El último par de reacciones (Figura 40 y Figura 41) corresponden al catalizador CAT PEG2 en ausencia y presencia de HMCTS respectivamente. En la Figura 39 (CAT PEG2 en ausencia de HMCTS) podemos observar una disminución casi lineal en el valor del área cromatográfica para el DBT hasta los 90 minutos, a partir de este tiempo la velocidad de desaparición del DBT disminuye notablemente hasta alcanzar la conversión completa a los 300 minutos de iniciada la reacción. El producto BF es el que se presenta una mayor área cromatográfica mientras que el producto BCH apenas presenta un área para tiempos de reacción largos (mayor a los 180 minutos). La curva de aparición de producto CHB es prácticamente lineal y presenta un valor final de área cromatográfica de aproximadamente 100 pA*s. El valor final de área cromatográfica del producto BF es de casi 300 pA*s mientras que el producto BCH presenta un valor final menor a los 20 pA*s.

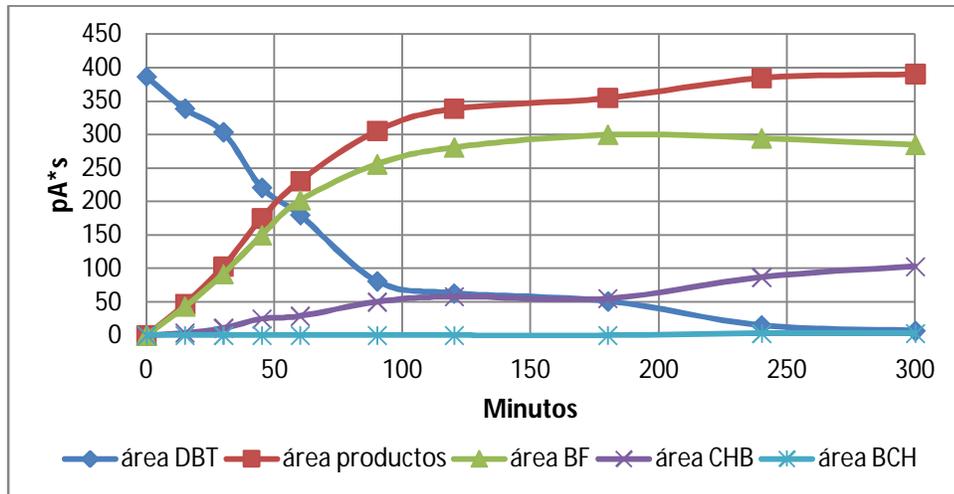


Figura D13. Áreas cromatográficas de los productos y reactivos para la reacción 7. Área del DBT (♦), área de productos (■), área de bifenilo (▲), área de ciclohexil beceno(x), área de biciclo hexilo (*).

La desaparición de DBT para la reacción 8 es prácticamente lineal y no se alcanza la conversión completa después de 300 minutos de reacción. La curva de CHB presentó una forma lineal, al analizar la curva de aparición de BF no se evidenciaron fenómenos de competencia entre el BF y DBT por lo que la concentración de BF fue en aumento todo el tiempo. El producto BCH apareció hasta los 180 minutos de reacción y no presentó valores muy altos. Los valores finales de aproximados para cada uno de los componentes del sistema fueron, DBT 40 pA*s, BF 200 pA*s, CHB 150 pA*s y BCH 10 pA*s. Todas las reacciones llevadas fueron de primer orden.

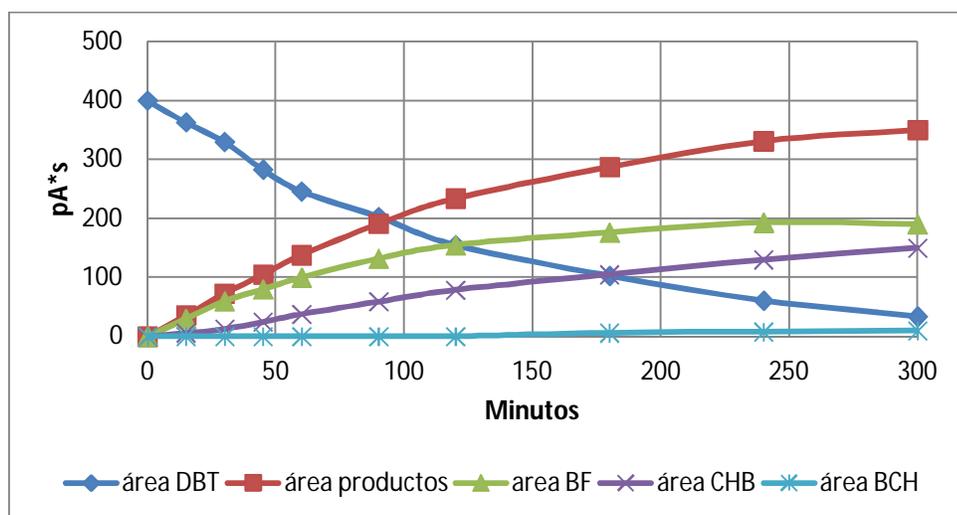


Figura D14. Áreas cromatográficas de los productos y reactivos para la reacción 8. Área del DBT (♦), área de productos (■), área de bifenilo (▲), área de ciclohexil beceno(x), área de biciclo hexilo (*).