

**EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DEL SISTEMA COBALTO-MOLIBDENO
SOPORTADO SOBRE MCM-41 EN REACCIONES DE HIDROTRATAMIENTO.**

Tutor Académico:

Prof. LUIS, Miguel A.

Tutor Industrial:

Prof. VÍVENES, Alexis

Realizado por:

BRETO, Emma

Bárbula, 24 de Octubre de 2008

Resumen

En el presente trabajo se evaluó el efecto de la velocidad de calcinación frente a reacciones de hidrotratamiento como hidrogenación (HYD) de 2-metilnaftaleno (2MN), hidrodesulfuración (HDS) del dibenzotiofeno (DBT), competitiva entre ellos e hidrodesnitrogenación (HDN) de la anilina, utilizando una serie de catalizadores de cobalto-molibdeno, soportados sobre un material mesoporoso conocido como MCM-41.

En la síntesis, los catalizadores (3% de cobalto y 12% molibdeno) se sometieron a diferentes velocidades de calcinación, 0,5 °C/min, 1,0 °C/min, 2,0 °C/min y 3,0 °C/min respectivamente hasta 500°C, posteriormente se les realizaron análisis de difracción de rayos X, área superficial y espectroscopia infrarroja, mediante las que se constató la obtención del sólido mesoporoso.

Para generar un parámetro de comparación se llevaron a cabo las reacciones de hidrotratamiento empleando un lecho de alúmina, donde se obtuvieron conversiones despreciables, luego los catalizadores fueron activados mediante la sulfuración, posteriormente sometidos a reacciones de hidrotratamiento, bajo las mismas condiciones de operación, donde se pudo evaluar la actividad y la estabilidad de los mismos, observándose que el catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 1,0°C/min tiene poder hidrogenante que lo hace predominar en la reacción de HYD, mientras que el calcinado a 2,0°C/min resultó ser el más estable y activo en la HDS mostrando en ésta preferencia a la hidrogenólisis, la competitiva la predominó la HDS del DBT, donde el ciclohexilbenceno (producto del DBT) aumentó de forma significativa debido a la presencia del 2MN. El grupo de catalizadores se mostró en orden cinético a lo largo del tiempo de reacción, lo que demuestra poca estabilidad. La espectroscopía infrarroja evidenció que hay rompimiento de las bandas correspondientes a los metales en los sólidos después de las reacciones de hidrotratamiento.

Una matriz de selección determinó el efecto que tiene la velocidad de calcinación en catalizadores CoMo/MCM-41, obteniéndose que el calcinado a 2,0°C/min es el más activo y estable de la serie.

Summary

This material evaluated the effect of calcination velocity of a series of catalysts impregnated with cobalt and molybdenum supported on MCM-41, all in hydrotreating reactions like hydrogenation (HYD) of 2-methyl naphthalene (2MN), hydrodesulfurization of dibenzothiophene (DBT), competitive reactions between these two reactivities and finally hydrodenitrogenation of aniline.

The synthesis of the catalysts (3%Co and 12%Mo) were submitted to different velocities of calcinations, 0,5°C/min, 1,0°C/min, 2,0°C/min and 3,0°C/min till 500°C, later on they were characterized by X-ray powder diffraction patterns, superficial area and infra red spectroscopy, mesoporous solid were stated.

In order to get a comparison pattern, only alumina was used for hydrotreating reaction, and null conversions resulted from this stage. The presulfided catalysts got the activated form and reactions had the same conditions, stability and activity were evaluated. CoMo/MCM-41 calcinated at 1,0°C/min turned to have a hydrogenation power and is the most stable of the series in the HYD reaction. CoMo calcinated at 2,0°C/min turned out to be very stable in the HDS reaction with preference to hydrogenolysis, HDS won in competitive with HYD, and cyclohexylbenzene (product of DBT) race in presence of 2MN. The infra red spectroscopy showed a break up of the unions of the metal in the solid.

A selection matrix determined the effect of the calcination velocity in the catalysts CoMo/MCM-41, and calcined at 2,0°C/min is the most active and stable of the series.



ÍNDICE GENERAL

	Pág.
Introducción.....	1
I Planteamiento del problema.....	3
1.1 Descripción del problema.....	3
1.2 Formulación del problema.....	8
1.2.1 Situación actual.....	8
1.2.2 Situación deseada.....	9
1.3 Objetivos.....	10
1.3.1 Objetivo general.....	10
1.3.2 Objetivos específicos.....	10
1.4 Justificación.....	11
1.5 Limitaciones.....	12
1.6 Alcance.....	12
II Marco teórico.....	13
2.1 Antecedentes.....	13
2.2 Bases teórica.....	16
2.2.1 Catálisis.....	16
2.2.2 Catalizadores.....	20
2.2.3 Materiales mesoporosos.....	24
2.2.4 Síntesis de MCM-41.....	26
2.2.5 Hidrotratamiento catalítico.....	27
2.2.6 Reacciones de hidrotratamiento.....	34
2.2.7 Caracterización del material mesoporoso.....	47
2.2.8 Técnica de caracterización de muestras.....	54



ÍNDICE GENERAL (CONTINUACIÓN)

	Pág.
III Marco metodológico	55
3.1 Tipo de investigación.....	55
3.2 Metodología de la investigación.....	55
3.3 Diseño experimental de la investigación.....	57
3.3.1 Reactivos utilizados	57
3.3.2 Equipos utilizados.....	59
3.3.3 Proceso de sulfuración.....	64
3.3.3.A Empaque del reactor.....	64
3.3.3.B Puesta en marcha.....	64
3.3.4 Reacciones de hidrogenación de aromáticos (HYD).....	66
3.3.5 Reacciones de hidrodesulfuración.....	68
3.3.6 Reacciones competitivas entre el 2-metil-naftaleno y dibenzotiofeno.	68
3.3.7 Reacción de hidrodesnitrogenación (HDN).....	68
3.3.8 Obtención de sólidos resultantes de HDT.....	69
3.3.9 Caracterización fisicoquímica de catalizadores CoMo/MCM-41.....	69
3.3.9.A Espectroscopía Infrarroja (IR).....	69
3.3.9. B Espectroscopía de difracción de rayos X (DRX).....	69
3.3.9.C Método de Brunauer, Emmett y teller (BET)	70
3.4 Técnica de análisis de datos.....	70
IV Discusiones de resultados	74
4.1 Análisis fisicoquímico de los catalizadores.....	74



ÍNDICE GENERAL (CONTINUACIÓN)

	Pág.
4.1.1 Difracción de rayos X	74
4.1.2 Método de Brunauer, Emmett y Teller.....	75
4.1.3 Espectroscopía de infrarrojo (IR)	76
4.1.4 Inspección visual.....	80
4.2. Reacciones de hidrotratamiento empleando lecho de alúmina.	84
4.2.1 Reacción de hidrogenación de aromáticos (HYD) del 2MN.....	84
4.2.2 Reacción de hidrodesulfuración (HDS) del DBT.....	88
4.2.3 Reacción competitiva entre la hidrodesulfuración (HDS) del DBT y la hidrogenación (HYD) del 2MN.	91
4.2.4 Reacción de hidrodesnitrogenación de la anilina.	91
4.3 Pruebas catalíticas a los catalizadores CoMo/MCM-41.....	93
4.3.1 Reacción de hidrogenación de aromáticos (HYD) del 2MN.....	94
4.3.2 Reacción de hidrodesulfuración (HDS) del DBT.....	95
4.3.3 Reacción competitiva entre la hidrodesulfuración (HDS) del DBT y la hidrogenación (HYD) del 2MN.	107
4.3.4 Reacción de hidrodesnitrogenación de la anilina.	117
4.4 Selección de catalizador CoMo/MCM-41 para hidrotratamiento.	121
4.4.1 Establecimiento de criterios de comparación.....	122
V Conclusiones y recomendaciones.....	126
Referencias bibliográficas.....	129
Apéndice A. Cálculos típicos.....	136



ÍNDICE GENERAL (CONTINUACIÓN)

	Pág.
A.1 Cálculos para la preparación de la solución de alimentación en cada reacción.....	136
A.2 Cálculo para determinar el porcentaje de pérdidas de mezcla de sólidos de las reacciones de hidrotratamiento.....	141
A.3 Cálculos para determinar porcentaje de conversión de reacciones de hidrotratamiento.....	144
Apéndice B. Tablas experimentales.....	146
Apéndice C. Cromatografía de gases y espectroscopía.....	169
Anexos.....	223



ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1.1 Clasificación del crudo por criterio de densidad.....	4
Tabla 2.1 Algunos procesos catalíticos de gran aplicación industrial.....	21
Tabla 2.2 Definiciones de los términos asociados con sólidos porosos según la IUPAC.....	25
Tabla 3.1 Reactivos empleados en la reacción de sulfuración para activar los catalizadores.....	58
Tabla 3.2 Reactivos empleados en la reacción de hidrogenación de aromáticos (hyd), hidrodesulfuración (HDS) competitivas y hidrodesnitrogenación (HDN)	58
Tabla 3.3 Equipos de seguridad.....	59
Tabla 3.4 Principales equipos utilizados.....	60
Tabla 3.5 Condiciones de operación para sulfuración de catalizadores.....	61
Tabla 3.6 Condiciones de operación para reacciones de hidrotratamiento.....	62
Tabla 3.7 Condiciones de operación del cromatógrafo.....	63
Tabla 4.1 Superficie de bet y porosidad de catalizadores CoMo/MCM-41 antes y después de reacciones de hidrotratamiento.....	76
Tabla 4.2 Cantidad de sólido recuperado después de reacciones de hidrotratamiento.....	81
Tabla 4.3 Matriz de selección de catalizador CoMo/MCM-41, para el área de hidrotratamiento.....	124



ÍNDICE DE TABLAS (CONTINUACIÓN)

	Pág.
Tabla B.1 Cantidades empleadas en la preparación de soluciones para hidrogenación de aromáticos.....	147
Tabla B.2 Cantidades empleadas en la preparación de soluciones para hidrodesulfuración.....	147
Tabla B.3 Cantidades empleadas en la preparación de soluciones para reacciones competitivas.....	148
Tabla B.4 Cantidades empleadas en la preparación de soluciones para hidrodesnitrogenación.....	148
Tabla B.5 Resultados obtenidos de la cromatografía de gases en reacciones de hidrogenación de aromáticos del 2-metil- naftaleno empleando alúmina.	149
Tabla B.6 Resultados obtenidos de la cromatografía de gases en reacciones de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno empleando alúmina.....	150
Tabla B.7 Resultados obtenidos de la cromatografía de gases en reacciones competitivas entre el 2-metil naftaleno y el dibenzotiofeno empleando alúmina.....	151
Tabla B.8 Resultados obtenidos de la cromatografía de gases en reacciones de hidrodesnitrogenación de anilina empleando alúmina.....	152
Tabla B.9 Resultados obtenidos de la cromatografía de gases en reacciones de hidrogenación de aromáticos del 2-metil- naftaleno empleando CoMo/MCM-41 calcinado a 0,5 ^o c/min.....	153
Tabla B.10 Resultados obtenidos de la cromatografía de gases en reacciones de hidrogenación de aromáticos del 2-metil- naftaleno empleando CoMo/MCM-41 calcinado a 1,0 ^o c/min.....	154



ÍNDICE DE TABLAS (CONTINUACIÓN)

	Pág.
Tabla B.11 Resultados obtenidos de la cromatografía de gases en reacciones de hidrogenación de aromáticos del 2-metil- naftaleno empleando CoMo/MCM-41 calcinado a 2,0 ^o c/min.....	155
Tabla B.12 Resultados obtenidos de la cromatografía de gases en reacciones de hidrogenación de aromáticos del 2-metil- naftaleno empleando CoMo/MCM-41 calcinado a 3,0 ^o c/min.....	156
Tabla B.13 Resultados obtenidos de la cromatografía de gases en reacciones de hidrodesulfuración del DBT empleando CoMo/MCM-41 calcinado a 0,5 ^o c/min.....	157
Tabla B.14 Resultados obtenidos de la cromatografía de gases en reacciones de hidrodesulfuración del DBT empleando CoMo/MCM-41 calcinado a 1,0 ^o c/min.....	158
Tabla B.15 Resultados obtenidos de la cromatografía de gases en reacciones de hidrodesulfuración del DBT empleando CoMo/MCM-41 calcinado a 2,0 ^o c/min.....	159
Tabla B.16 Resultados obtenidos de la cromatografía de gases en reacciones de hidrodesulfuración del DBT empleando CoMo/MCM-41 calcinado a 3,0 ^o c/min.....	160
Tabla B.17 Resultados obtenidos de la cromatografía de gases en reacciones competitivas entre el 2-metil naftaleno y el dibenzotiofeno empleando CoMo/MCM-41 calcinado a 0,5 ^o c/min.....	161



ÍNDICE DE TABLAS (CONTINUACIÓN)

	Pág.
Tabla B.18 Resultados obtenidos de la cromatografía de gases en reacciones competitivas entre el 2-metil naftaleno y el dibenzotiofeno empleando CoMo/MCM-41 calcinado a 1,0 ^o c/min.....	162
Tabla B.19 Resultados obtenidos de la cromatografía de gases en reacciones competitivas entre el 2-metil naftaleno y el dibenzotiofeno empleando CoMo/MCM-41 calcinado a 2,0 ^o c/min.....	163
Tabla B.20 Resultados obtenidos de la cromatografía de gases en reacciones competitivas entre el 2-metil naftaleno y el dibenzotiofeno empleando CoMo/MCM-41 calcinado a 3,0 ^o c/min.....	164
Tabla B.21 Resultados obtenidos de la cromatografía de gases en reacciones de hidrogenación de anilina empleando CoMo/MCM-41 calcinado a 0,5 ^o c/min	165
Tabla B.22 Resultados obtenidos de la cromatografía de gases en reacciones de hidrogenación de anilina empleando CoMo/MCM-41 calcinado a 1,0 ^o c/min	166
Tabla B.23 Resultados obtenidos de la cromatografía de gases en reacciones de hidrogenación de anilina empleando CoMo/MCM-41 calcinado a 2,0 ^o c/min	167
Tabla B.24 Resultados obtenidos de la cromatografía de gases en reacciones de hidrogenación de anilina empleando CoMo/MCM-41 calcinado a 3,0 ^o c/min	168



ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1.1 Diagrama fundamental de hidrotratamiento.....	5
Figura 1.2 Reactor de lecho fijo.....	6
Figura 1.3 Controladores de temperatura.....	6
Figura 2.1 Curva de la energía a lo largo de la coordenada de la reacción para un proceso catalítico heterogéneo.....	17
Figura 2.2 Pasos de una reacción catalítica heterogénea.....	20
Figura 2.3 Desactivación por envenenamiento.....	23
Figura 2.4 Fotografías de desactivación por coquificación.....	24
Figura 2.5 Representación gráfica de los materiales mesoporosos a) MCM-41, b) MCM-48 c) MCM-50.....	26
Figura 2.6 Secuencia de fases en binarios de surfactante agua.....	27
Figura 2.7 Representación esquemática del mecanismo.....	28
Figura 2.8 Vías de síntesis propuestos por Mobile.....	28
Figura 2.9 Representación esquemática general para la formación de MCM-41.	29
Figura 2.10 Unidades de hidrotratamiento en el proceso de refinación de petróleo.	35
Figura 2.11 Proceso de hidrotratamiento.....	36
Figura 2.12 Esquema para la HDS de DBT.....	39



INDICE DE FIGURAS (CONTINUACIÓN)

	Pág.
Figura 2.13 Mecanismo para HDS de DBT.....	40
Figura 2.14 Reacciones de HDS del tiofeno.....	41
Figura 2.15 Esquema reaccional de la hidrogenación del 2-metil-naftaleno.....	43
Figura 2.16 Esquema reaccional para la HDN de la 2,6-dimetilanilina.....	45
Figura 2.17 Esquema reaccional para la HDN de la anilina.....	46
Figura 2.18 Figura 2.18 Difracción de Rayos-X MS41S. a) MCM-41 ordenada. b) MCM-41 desordenada. c) MCM-48. d) MCM-50.....	47
Figura 2.19 Espectroscopia de difracción de Rayos-X (DRX) para diferentes muestras de MCM-41soportado: (a) Mo. (b) FeMo. (c) NiMo. (d) Fe ₁₅ MoNi. (e) Fe ₂₅ MoNi. (f) Fe ₃₅ MoNi.....	48
Figura 2.20 Modelo de BET para multicapas.....	49
Figura 2.21 Isotermas de adsorción para MCM-41.....	51
Figura 2.22 Isotermas de adsorción de nitrógeno de MCM-41.....	52
Figura 2.23. Clasificación del material según diámetro de poro.....	52
Figura 2.24 Espectro IRTF de los sólidos calcinados.....	54
Figura 3.1 Instrumentación y reactivos empleados para la preparación de soluciones de hidrotratamiento.....	59
Figura 3.2 Catalizadores empleados en reacciones de hidrotratamiento.....	60
Figura 3.3. Equipo de espectroscopia de infrarrojo FACYT.....	61



ÍNDICE DE FIGURAS (CONTINUACIÓN)

	Pág.
Figura 3.4 Corte transversal de reactor de lecho fijo empacado para reacciones de hidrotratamiento.....	62
Figura 3.5 Equipo para cromatografía de gases.....	63
Figura 3.6 Diagrama de instrumentación y tuberías de Reactor de lecho fijo y flujo continuo a escala piloto del Laboratorio de Catálisis de FACYT.....	72
Figura 3.7 Diagrama Flujo de Reacciones de hidrotratamiento en reactor a escala piloto del laboratorio de Catálisis de FACYT.....	73
Figura 4.1 Difractogramas antes de hidrotratamiento de CoMo/MCM-41. A) 3°C/min. B) 2°C/min. C) 1°C/min y D) 0,5°C/min.....	75
Figura 4.2 Espectro infrarrojo correspondiente al catalizador CoMo/MCMC-41 calcinado a 0,5°C/min antes y después de reacciones de hidrotratamiento.	77
Figura 4.3 Espectro infrarrojo correspondiente al catalizador CoMo/MCMC-41 calcinado a 1,0°C/min antes y después de reacciones de hidrotratamiento.	78
Figura 4.4 Espectro infrarrojo correspondiente al catalizador CoMo/MCMC-41 calcinado a 2,0°C/min antes y después de reacciones de hidrotratamiento.	79
Figura 4.5 Espectro infrarrojo correspondiente al catalizador CoMo/MCMC-41 calcinado a 3,0°C/min antes y después de reacciones de hidrotratamiento.	80
Figura 4.6 Catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 0,5°C/min antes y después de reacciones de hidrotratamiento.....	82
Figura 4.7 Catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 1,0°C/min antes y después de reacciones de hidrotratamiento.....	82



ÍNDICE DE FIGURAS (CONTINUACIÓN)

	Pág.
Figura 4.8 Catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 2,0°C/min antes y después de reacciones de hidrotratamiento.....	83
Figura 4.9 Catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 3,0°C/min antes y después de reacciones de hidrotratamiento.....	83
Figura 4.10 Conversión total de HYD del 2MN en función del tiempo empleando lecho de alúmina.....	86
Figura 4.11 Distribución de productos de reacción de HYD del 2MN empleando lecho de alúmina.....	87
Figura 4.12 Conversión total de HDS del DBT en función del tiempo empleando lecho de alúmina.....	89
Figura 4.13 Distribución de productos de reacción de HDS del DBT empleando lecho de alúmina.....	90
Figura 4.14 Conversión total de HDN de anilina en función del tiempo empleando lecho de alúmina.....	92
Figura 4.15 Distribución de productos en función del tiempo de la reacción de HDN de anilina empleando lecho de alúmina.....	93
Figura 4.16 Conversión total de HYD del 2MN en función del tiempo en catalizadores de cobalto-molibdeno soportados sobre MCM-41.....	95
Figura 4.17 Distribución de productos en función del tiempo de la reacción de HYD del 2MN para el catalizador de CoMo/MCM-41 calcinado a 0,5°C/min.....	97



ÍNDICE DE FIGURAS (CONTINUACIÓN)

	Pág
Figura 4.18 Distribución de productos en función del tiempo de la reacción de HYD del 2MN para el catalizador de CoMo/MCM-41 calcinado a 1,0°C/min.....	97
Figura 4.19 Distribución de productos en función del tiempo de la reacción de HYD del 2MN para el catalizador de CoMo/MCM-41 calcinado a 2,0°C/min.....	98
Figura 4.20 Distribución de productos en función del tiempo de la Reacción de HYD del 2MN para el catalizador de CoMo/MCM-41 calcinado a 3,0°C/min.....	99
Figura 4.21 Sitios favorecidos por resonancia.....	100
Figura 4.22 Conversión total de reacciones de HDS del DBT en función del tiempo en catalizadores de cobalto-molibdeno soportados sobre MCM-41.....	102
Figura 4.23 Distribución de productos de reacción de HDS del DBT para el catalizador de CoMo/MCM-41 calcinado a 0,5°C/min.....	103
Figura 4.24 Distribución de productos de reacción de HDS del DBT para el catalizador de CoMo/MCM-41 calcinado a 1,0°C/min.....	104
Figura 4.25 Distribución de productos de reacción de HDS del DBT para el catalizador de CoMo/MCM-41 calcinado a 2,0°C/min.....	105
Figura 4.26 Distribución de productos de reacción de HDS del DBT para el catalizador de CoMo/MCM-41 calcinado a 3,0°C/min.....	106
Figura 4.27 Conversión total para HDS del DBT en reacciones competitivas en función del tiempo.....	108



ÍNDICE DE FIGURAS (CONTINUACIÓN)

	Pág
Figura 4.28 Conversión total para HYD del 2MN en reacciones competitivas en función del tiempo.....	108
Figura 4.29 Conversión total de reacción competitiva entre HDS del DBT y HYD del 2MN en función del tiempo del DBT y 2MN en catalizadores de cobalto-molibdeno soportados sobre MCM-41 calcinado a 0,5°C/min.....	110
Figura 4.30 Distribución de productos en función del tiempo de la competitiva del HDS del DBT y HYD del 2MN para el catalizador de CoMo/MCM-41 calcinado a 0,5°C/min.....	111
Figura 4.31 Conversión total de reacción competitiva entre HDS del DBT y HYD del 2MN en función del tiempo del DBT y 2MN en catalizadores de cobalto-molibdeno soportados sobre MCM-41 calcinado a 1,0°C/min.	113
Figura 4.32 Distribución de productos en función del tiempo de la competitiva del HDS del DBT y HYD del 2MN para el catalizador de CoMo/MCM-41 calcinado a 1,0°C/min.....	114
Figura 4.33 Conversión total de reacción competitiva entre HDS del DBT y HYD del 2MN en función del tiempo del DBT y 2MN en catalizadores de cobalto-molibdeno soportados sobre MCM-41 calcinado a 2,0°C/min..	115
Figura 4.34 Distribución de productos en función del tiempo de la competitiva del HDS del DBT y HYD del 2MN para el catalizador de CoMo/MCM-41 calcinado a 2,0°C/min.....	115
Figura 4.35 Conversión total de reacción competitiva entre HDS del DBT y HYD del 2MN en función del tiempo del DBT y 2MN en catalizadores de cobalto-molibdeno soportados sobre MCM-41 calcinado a 3,0°C/min.	116



ÍNDICE DE FIGURAS (CONTINUACIÓN)

	Pág
Figura 4.36 Distribución de productos en función del tiempo de la competitiva del HDS del DBT y HYD del 2MN para el catalizador de CoMo/MCM-41 calcinado a 3,0°C/min.....	117
Figura 4.37 Conversión total de reacciones de HDN de anilina en función del tiempo de la anilina en catalizadores de cobalto-molibdeno soportados sobre MCM-41.....	118
Figura 4.38 Distribución de productos de reacción de HDN de anilina para el catalizador de CoMo/MCM-41 calcinado a 0,5°C/min.....	119
Figura 4.39 Distribución de productos de la reacción de HDN de anilina para el catalizador de CoMo/MCM-41 calcinado a 1,0°C/min.....	120
Figura 4.40 Distribución de productos de reacción de HDN de anilina para el catalizador de CoMo/MCM-41 calcinado a 2,0°C/min.....	120
Figura 4.41 Distribución de productos de reacción de HDN de anilina para el catalizador de CoMo/MCM-41 calcinado a 3.0°C/min.....	121
Figura 4.42 Actividad y estabilidad de catalizadores CoMo/MCM-41 en función de efecto de la velocidad de calcinación en su síntesis.....	125
Figura C.1 Cromatografía de n-heptano, utilizado como solvente en reacciones de hidrotratamiento.....	170
Figura C.2 Cromatografía de Disulfuro de carbono, utilizado como agente sulfurante en reacciones de hidrotratamiento.....	171
Figura C.3 Cromatografía de acetona, solvente empleado para limpiar la jeringa del cromatógrafo.....	172



ÍNDICE DE FIGURAS (CONTINUACIÓN)

	Pág.
Figura C.4 Cromatografía de anilina en n-heptano, utilizado como reactivo en reacciones de hidrodeshidrogenación.....	173
Figura C.5 Cromatografía de 2-metil naftaleno en n-heptano, utilizado como reactivo en reacciones de hidrogenación de aromáticos.....	174
Figura C.6 Cromatografía de Dibenzotiofeno en n-heptano, utilizado como reactivo en reacciones de hidrodeshidrogenación.....	175
Figura C.7 Cromatografía benceno, como posible producto de reacción en reacciones de HDN.....	176
Figura C.8 Cromatografía de Ciclohexano, como posible producto de reacción	177
Figura C.9 Cromatografía de mezcla de anilina, n-heptano, ciclohexano y benceno como patrón para identificar productos en reacciones de HDN.....	178
Figura C.10 Cromatografía de gas de condensado de HYD de 2MN empleando alúmina.....	179
Figura C.11. Cromatografía de gas de condensado de HYD de 2MN empleando alúmina (Continuación)	180
Figura C.12. Cromatografía de gas condensado de HYD de 2MN empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 0,5°C/min.....	181
Figura C.13. Cromatografía de gas condensado de HYD de 2MN empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 0,5°C/min (Continuación)	182
Figura C.14. Cromatografía de gas condensado de HYD de 2MN empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 1,0°C/min.....	183



ÍNDICE DE FIGURAS (CONTINUACIÓN)

	Pág.
Figura C.15. Cromatografía de gas condensado de HYD de 2MN empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 1,0°C/min (Continuación)	184
Figura C.16. Cromatografía de gas condensado de HYD de 2MN empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 2,0°C/min.....	185
Figura C.17. Cromatografía de gas condensado de HYD de 2MN empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 2,0°C/min (Continuación)...	186
Figura C.18. Cromatografía de gas condensado de HYD de 2MN empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 3,0°C/min.....	187
Figura C.19. Cromatografía de gas condensado de HYD de 2MN empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 3,0°C/min (Continuación)	188
Figura C.20. Cromatografía de gas condensado de HDS de DBT empleando alúmina.....	189
Figura C.21. Cromatografía de gas condensado de HDS de DBT empleando alúmina (Continuación).....	190
Figura C.22. Cromatografía de gas condensado de HDS de DBT de DBT empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 0,5°C/min.....	191
Figura C.23. Cromatografía de gas condensado de HDS de DBT de DBT empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 0,5°C/min (Continuación)	192
Figura C.24. Cromatografía de gas condensado de HDS de DBT empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 1,0°C/min.....	193
Figura C.25. Cromatografía de gas condensado de HDS de DBT empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 1,0°C/min (Continuación).	194



ÍNDICE DE FIGURAS (CONTINUACIÓN)

	Pág.
Figura C.26. Cromatografía de gas condensado de HDS de DBT empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 2,0°C/min.....	195
Figura C.27. Cromatografía de gas condensado de HDS de DBT empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 2,0°C/min (Continuación) .	196
Figura C.28. Cromatografía de gas condensado de HDS de DBT empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 3,0°C/min.....	197
Figura C.29. Cromatografía de gas condensado de HDS de DBT empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 3,0°C/min (Continuación) .	198
Figura C.30. Cromatografía de gas condensado de competitivas entre 2MN y DBT empleando alúmina.....	199
Figura C.31. Cromatografía de gas condensado de competitivas entre 2MN y DBT empleando alúmina (Continuación)	200
Figura C.32. Cromatografía de gas condensado de competitivas entre 2MN y DBT empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 0,5°C/min.....	201
Figura C.33. Cromatografía de gas condensado de competitivas entre 2MN y DBT empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 0,5°C/min (Continuación)	202
Figura C.34. Cromatografía de gas condensado de competitivas entre 2MN y DBT empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 1,0°C/min.....	203



ÍNDICE DE FIGURAS (CONTINUACIÓN)

	Pág
Figura C.35. Cromatografía de gas condensado de competitivas entre 2MN y DBT empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 1,0°C/min (Continuación)	204
Figura C.36. Cromatografía de gas condensado de competitivas entre 2MN y DBT empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 2,0°C/min.....	205
Figura C.37. Cromatografía de gas condensado de competitivas entre 2MN y DBT empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 2,0°C/min (Continuación)	206
Figura C.38. Cromatografía de gas condensado de competitivas entre 2MN y DBT empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 3,0°C/min.....	207
Figura C.39. Cromatografía de gas condensado de competitivas entre 2MN y DBT empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 3,0°C/min (Continuación)	208
Figura C.40. Cromatografía de gas condensado de HDN de anilina empleando alúmina.....	209
Figura C.41. Cromatografía de gas condensado de HDN de anilina empleando alúmina (Continuación)	210
Figura C.42. Cromatografía de gas condensado de HDN de anilina empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 0,5°C/min.....	211
Figura C.43. Cromatografía de gas condensado de HDN de anilina empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 0,5°C/min (Continuación).	212



ÍNDICE DE FIGURAS (CONTINUACIÓN)

	Pág
Figura C.44. Cromatografía de gas condensado de HDN de anilina empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 1,0°C/min.....,.....	213
Figura C.45. Cromatografía de gas condensado de HDN de anilina empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 1,0°C/min (Continuación)...	214
Figura C.46. Cromatografía de gas condensado de HDN de anilina empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 2,0°C/min.....	215
Figura C.47. Cromatografía de gas condensado de HDN de anilina empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 2,0°C/min (Continuación)...	216
Figura C.48. Cromatografía de gas condensado de HDN de anilina empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 3,0°C/min.....	217
Figura C.49. Cromatografía de gas condensado de HDN de anilina empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 3,0°C/min (Continuación)	218
Figura C.50. Isoterma de adsorción de catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 0,5°C/min.....,.....	219
Figura C.51. Isoterma de adsorción de catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 1,0°C/min.....	220
Figura C.52. Isoterma de adsorción de catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 2,0°C/min.....	221
Figura C.53. Isoterma de adsorción de catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 3,0°C/min.....	222

Introducción

Durante las últimas décadas, se ha estudiado el impacto que ejercen sobre el ambiente los procesos catalíticos de refinación, no sólo por los productos derivados del petróleo, sino también por los procesos involucrados en su fabricación y distribución en los mercados.

La descomposición en los motores de vehículos de los compuestos sulfurados y nitrogenados presente en los crudos trae como consecuencia la contaminación ambiental, por la generación de óxidos de azufre y óxidos de nitrógeno (SO_x y NO_x), los cuales tienden a reducir la capa de ozono, originan lluvias ácidas y corrosión. Por esta razón los entes reguladores del medio ambiente utilizan como estrategia para mantener o mejorar la calidad del aire, fijar por ley, las especificaciones de calidad mínima para los combustibles. Las exigencias ambientales de reducción del contenido de azufre en combustibles imponen requerimientos cada vez mayores a los catalizadores de hidrot ratamiento (HDT), especialmente a los de hidrodeshulfuración (HDS), ya que es el proceso clave que otorga la flexibilidad necesaria a las industrias de refinación del petróleo y que comúnmente se utiliza para referirse a la eliminación de heteroátomos de azufre presentes en moléculas orgánicas.

Desde que se inicia el incremento en los precios del petróleo y la disminución de las reservas de crudos livianos, se ha invertido en el desarrollo de nuevas tecnologías con el fin de tratar crudos pesados ya que tienen menor valor agregado.

La cantidad de metales, azufre, nitrógeno y carbono, encontrado en el petróleo pesado y extrapesado han sido objeto de estudio, y en este sentido un grupo de procesos desarrollados en la tecnología de la refinación del petróleo que han sido ampliamente utilizados para satisfacer las demandas ambientales es conocido con el nombre de HDT, lo constituyen la hidrogenación de aromáticos, la hidrodeshulfuración, hidrodeshporinificación, hidrodeshnitrogenación, entre otras reacciones.

Entre los catalizadores formulados en la industria, los más comúnmente empleados son los sulfuros de CoMo, NiMo y NiW soportados sobre alumina (Al_2O_3). Sin embargo, El uso de materiales mesoporosos del tipo MCM-41, podría posibilitar el tratamiento de especies de mayor tamaño molecular y con mayor facilidad que los catalizadores empleados actualmente. Son soportes que poseen una elevada porosidad, por tanto elevada área superficial para que la relación de área activa por unidad de volumen sea alta, y la difusión de reactivos y productos a través de su estructura resulten favorecidas, facilitando la llegada de los reactivos a los centros activos y la salida de los productos.

En el siguiente trabajo se evaluó el comportamiento de una serie de catalizadores calcinados a diferentes velocidades de calentamiento ($0,5^\circ\text{C}/\text{min}$, $1,0^\circ\text{C}/\text{min}$, $2,0^\circ\text{C}/\text{min}$ y $3,0^\circ\text{C}/\text{min}$) frente a reacciones de hidrotratamiento como la hidrogenación del 2-metilnaftaleno (2MN), hidrodesulfuración del dibenzotiofeno (DBT), competitivas entre ellos e hidrodesnitrogenación de la anilina, estos catalizadores fueron sulfurados, hidrotratados y posteriormente caracterizados mediante espectroscopía infrarroja. Para tener un patrón de comparación se realizaron las reacciones empleando alúmina como lecho catalítico,

Este trabajo especial de grado consta de 5 capítulos, que contienen las razones por la que surgió la investigación, los fundamentos teóricos bajo los que se sustenta, la metodología empleada para llevar a cabo los objetivos planteados, discusiones y observaciones de los resultados obtenidos y finalmente un capítulo de conclusiones.



CAPÍTULO I

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

En esta sección se dará a conocer el tema de estudio, de tal forma que se especificará su propósito, situación actual y deseada; se incluye el objetivo general y los específicos de dicha investigación. Se presentarán las razones que justifican esta investigación, limitaciones y alcance de la misma.

1.1. DESCRIPCIÓN DEL PROBLEMA

La Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología (FACYT) de la Universidad de Carabobo, se encuentra ubicado en Bárbula en el municipio Naguanagua del estado Carabobo. Dicha institución ofrece servicios de preparación académica y técnica, mediante el uso de equipos industriales a escala piloto y laboratorios, dirigidos a la población estudiantil de la Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología (FACYT) y de la facultad de ingeniería.

El Laboratorio de Catálisis Heterogénea y Metales de Transición de FACYT es reconocido por desarrollar proyectos de investigación dirigidos al área de mejoramiento de hidrocarburos y síntesis de catalizadores para reacciones de hidrotratamiento y su evaluación, caracterización y análisis fisicoquímico.

En Venezuela, país petrolero por excelencia es relevante el área del hidrotratamiento, con la única meta de mejorar el crudo pesado y extrapesado, el cual posee una gravedad API en un rango de (8-19)^o lo que lo cataloga como crudo pesado (Tabla 1.1). A su vez, este contiene una cantidad de contaminantes, bien sea azufre, compuestos nitrogenados, compuestos orgánicos insaturados, y metales pesados, los cuales deben ser eliminados a fin cumplir con las normas internacionales para su comercialización (normas Covenin).



TABLA 1.1
CLASIFICACIÓN DEL CRUDO POR CRITERIO DE DENSIDAD

Aceite crudo	Densidad (g/cm³)	Densidad Grados API
Extrapesado	>1,0	10,0
Pesado	1,0-0,92	10,0-22,3
Mediano	0,92-0,87	22,3-31,1
Ligero	0,87-0,83	31,1-39
Superligero	<0,83	>39

Fuente: Alaña (2002).

El hidrotratamiento es el proceso que tradicionalmente se ha venido utilizando en la industria del petróleo, y particularmente en el procesamiento de fracciones derivadas de la destilación del mismo, éste con el fin de reducir la concentración de contaminantes formados por elementos tales como azufre, nitrógeno, metales pesados, etc. Estos compuestos se encuentran en el crudo en pequeñas cantidades, generalmente del orden de partes por millón.

Una de las actividades de mayor uso de los catalizadores a nivel mundial toma lugar en las reacciones de hidrotratamiento, con la finalidad de obtener agregados de mayor valor y menor residuo.

En el proceso catalítico se llevan a cabo reacciones de hidrodesulfuración (HDS), hidrodesoxigenación (HDO), hidrogenación de aromáticos (HYD), hidrodesnitrogenación

(HDN) e hidrodeshmetalización (HDM), en reactores catalíticos, en condiciones de alta presión y temperatura.

La HDS reduce la cantidad de azufre presente en las fracciones de petróleo. La HDM remueve las pequeñas cantidades de níquel, vanadio y otros metales, especialmente en compuestos porifínicos. La HYD remueve olefinas no deseadas y diolefinas de las corrientes. En las reacciones de HDO como se elimina la cantidad de compuestos oxigenados; y finalmente en las reacciones de HDN se busca que el compuesto aromático sufra una ruptura del enlace C-N.

Como ya se mencionó, las reacciones de hidrotratamiento se llevan a cabo en reactores catalíticos, bajo condiciones de operación de alta presión y temperatura, con el objetivo de obtener hidrocarburos saturados cíclicos y alifáticos (Figura 1.1). Efectos colaterales de este tipo de procesos es la obtención de sulfuro de hidrógeno, amoniaco y agua, como consecuencia de la reacción que se lleve a cabo y como resultado de la sustitución del heteroátomo presente en el crudo, en la que por hidrogeno se reducen las insaturaciones. Este tipo de reacción se conoce como hidrogenólisis (ver figura 1.1)

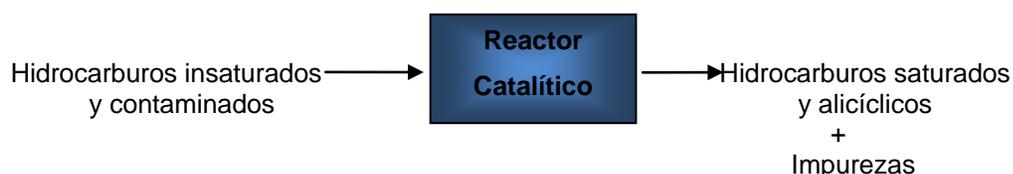


Figura 1.1 Diagrama fundamental de proceso de hidrotratamiento.

Particularmente el equipo de tipo de catálisis del laboratorio de FACYT está compuesto por tres etapas principales (Figura 1.2):

- **Alimentación:** consta de una bomba ISCO modelo 314, la cual puede operar de forma manual y automática; esta se encarga de alimentar al tope del reactor la mezcla reactante.

- **Reacción:** se lleva a cabo en un reactor de flujo continuo y lecho fijo, hecho con un material de acero inoxidable de 50 cm de largo, el cual tiene tres chaquetas de calentamiento dispuestas a lo largo del mismo. La reacción se realiza a alta presión y temperatura, cuyas mediciones son censadas mediante una termocupla y manómetros instalados en el tope y fondo del reactor.
- **Recolección:** posee un condensador, donde se realiza el intercambio térmico entre el destilado y el agua de enfriamiento, la cual proviene de un sistema de enfriamiento promovido y controlado por una bomba LAUDA-THERMOSTAT tipo NS15/12. Por último, una válvula manual controla el flujo de descarga del condensado.

Este equipo posee un lazo de control cerrado, el cual utiliza como variable a controlar, la temperatura (Figura 1.3); este consta de tres controladores de tipo proporcional integral derivativo (PID).

El suministro de gas nitrógeno e hidrógeno para que la reacción se lleve a cabo es a través de cilindros contenedores de los gases antes mencionados, los cuales están conectados al tope del reactor.

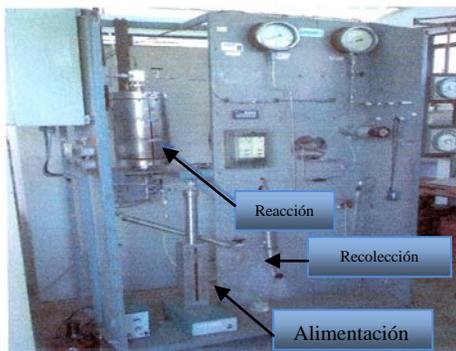


Figura 1.2 Reactor de lecho fijo



Figura 1.3 Controladores de temperatura



Adicionalmente, hoy en día la investigación en este campo está dirigida al desarrollo de una nueva generación de catalizadores, basada en los sulfuros másicos de metales de transición, para así sustituir o mejorar los catalizadores corrientes. Algunos de los elementos que se busca mejorar con este tipo de investigación son la alta actividad, estabilidad y selectividad hacia los compuestos deseados.

Bajo el principio de una nueva era de investigación en este campo, y tomando como piedra angular la idea de incorporar nuevos catalizadores, que sean capaces de maximizar la producción y/o calidad de los derivados del petróleo a bajo costo, el Laboratorio de Catálisis se ha propuesto evaluar las tres características principales de un catalizador conformado por cobalto y molibdeno, soportado en un material mesoporoso a base de sílice conocido como MCM-41.

El MCM-41 viene de una familia de sólidos mesoporosos ordenados M41S, los cuales fueron descubiertos y caracterizados en 1992, tienen grandes canales (1,5-10)nm. Esta familia la forman tres tipos de arreglos: hexagonal (MCM-41), cúbico (MCM-48) y laminar (MCM-50); en el proceso de síntesis de este tipo de materiales es de suma importancia la velocidad de calcinación, esto con el objetivo de una obtener de forma satisfactoria el material mesoporoso.

Este soporte se caracteriza por tener un gran potencial de adsorción y cuando posee metales de transición, adquiere alto potencial de aplicación en la catálisis, en donde sus poros suministran heterogeneidad y estabilización de numerosas especies catalíticas,

Debido a la gran cantidad de compuestos contaminantes presentes en los fracciones de destilado es necesario restringir la presencia de compuestos a utilizar en el desarrollo de esta experiencia, ya que el propósito es estudiar el comportamiento catalítico del catalizador CoMo/MCM-41 en las reacciones de hidrotratamiento.

Para llevar a cabo esta investigación, se utilizarán compuestos modelos, los cuales tienen mecanismos de reacción conocidos, como 2-metil-naftaleno (2MN),



dibenzotiofeno (DBT) y anilina, ya que su presencia en los cortes de crudo es muy frecuente, esto con la finalidad de establecer un comportamiento catalítico con respecto al tipo de reacciones de hidrogenación que presentan estos compuestos.

1.2 FORMULACIÓN DEL PROBLEMA

El Laboratorio de Catálisis de FACYT posee una serie de catalizadores de cobalto-molibdeno, los cuales se obtuvieron a diferentes velocidades de calcinación en el proceso de síntesis. Las condiciones de calcinación en la síntesis de estos catalizadores es lo que los diferencia uno del otro.

Se plantea la idea de investigar bajo que velocidad de calcinación el comportamiento catalítico de estos catalizadores de cobalto-molibdeno soportados en MCM-41 en reacciones de hidrotratamiento, y utilizando como reactivos a compuestos modelos, es capaz de aportar beneficios en la producción y/o calidad del crudo procesado, mediante el aporte de una mayor actividad, selectividad y estabilidad.

1.2.1 SITUACIÓN ACTUAL

En la actualidad los catalizadores utilizados limitan la producción y la calidad del producto, el cual debe cumplir ciertas restricciones internacionales para poder ser comercializado. Es por ello que la etapa de hidrotratamiento en la producción de los derivados del petróleo es una etapa controlante en el proceso.

Por otra parte se dispone de una serie de catalizadores soportados en MCM-41 con una composición 3% de cobalto y 12% molibdeno obtenidos a diferentes velocidades de calcinación, los cuales hasta ahora no han sido investigados desde el punto de vista catalítico. Estos catalizadores pudieran presentar comportamientos catalíticos provechosos en el campo del hidrotratamiento.



La velocidad de calcinación en el proceso de síntesis para estos catalizadores, fue variada para cada uno de ellos; los cuatro tipos de catalizadores se obtuvieron a 0,5; 1,0; 2,0 y 3,0 °C/min respectivamente hasta alcanzar una temperatura de 500°C.

Al no investigar el comportamiento de estos catalizadores de CoMo/MCM-41 desde el punto de vista técnico se cierra las puertas para el desarrollo de nuevos caminos de investigación en este campo. Finalmente, desaprovecha una posible herramienta que agilice el proceso de hidrotratamiento a nivel industrial, esto a su vez se ve reflejado de forma directa en la reducción de los costos de operación y un aumento de la producción y/o la calidad del producto final.

1.2.2 SITUACION DESEADA

El Laboratorio de Catálisis de FACYT requiere disponer de un estudio que determine las propiedades catalíticas de una serie de catalizadores de cobalto–molibdeno, los cuales en su proceso de síntesis fueron calcinados a diferentes velocidades de calcinación (0,5; 1,0; 2,0 y 3,0) °C/min y que se encuentran soportados en MCM-41.

Para estos fines, se propone determinar si la actividad, selectividad y estabilidad de estos catalizadores responde a los estándares requeridos en la actualidad en función de la velocidad de calcinación a la que fueron calcinados; utilizando como proceso determinístico de estas características, las reacciones de hidrotratamiento tales como HYD, HDS, competitivas y HDN, y empleando para esto compuestos modelos el 2MN, DBT y la anilina respectivamente.



1.3 OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

1.3.1 Objetivo general

Evaluar el comportamiento catalítico del sistema cobalto-molibdeno soportado sobre la zeolita MCM-41 en reacciones de hidrotratamiento.

1.3.2 Objetivos específicos

1. Llevar a cabo reacciones de hidrotratamiento del 2-metil-naftaleno, dibenzotiofeno y anilina, sin el empleo de catalizadores para conocer el porcentaje de conversión como función del tiempo de reacción a fin de elaborar un patrón de comparación.
2. Activar los catalizadores sintetizados mediante sulfuración *in situ* con flujo de H_2/H_2S para promover la forma activa de los catalizadores.
3. Realizar reacciones de hidrotratamiento utilizando el 2-metil-naftaleno, dibenzotiofeno y anilina como compuestos modelos en 4 catalizadores CoMo/MCM-41 a fin de evaluar su comportamiento catalítico.
4. Caracterizar los catalizadores después de las reacciones de hidrotratamiento, para determinar los cambios fisicoquímicos después de las mismas.
5. Comparar la actividad, selectividad y estabilidad catalítica de los catalizadores empleados con los comportamientos reportados en la bibliografía a fin de determinar efecto de la velocidad de calcinación en su síntesis.



1.4 JUSTIFICACIÓN

El estudio de los catalizadores es necesario para entender a fondo su comportamiento; poder encontrar nuevas formulaciones que sean competitivas a las existentes en el mercado petrolero, y para la idea principal de investigación que es poder cerrar el ciclo planteado en este proyecto con respecto a la caracterización de los catalizadores de CoMo/MCM-41.

Debido a los altos costos de operación y composición de los catalizadores tradicionales empleados en la industria petrolera. Se están realizando estudios para una nueva generación de catalizadores para el hidrot ratamiento basados en sulfuros de metales de transición que sean capaces de reducir estos costos, aumentar la producción y/o calidad del crudo, y prolongar el tiempo de vida útil de los antes mencionados.

La investigación se sustenta en el requerimiento que de forma inmediata, presenta la distribución de las actividades en la cual esta se lleva a cabo; a fin de generar la caracterización necesaria de los catalizadores de CoMo/MCM-41 para formular nuevas propuestas con respecto al uso de los mismos en el área del hidrot ratamiento en los procesos de refinación de crudo.

Además que los problemas de contaminación ambiental y las nuevas regulaciones a nivel nacional e internacional, hacen que el proceso de hidrot ratamiento tome mayor relevancia a fin de cumplir con los niveles permitidos para así lograr la comercialización del petróleo y sus derivados.

Finalmente, desde el punto de vista teórico, es de gran relevancia para la Universidad de Carabobo, en especial para el Laboratorio de Catálisis de FACYT, ya que permitirá ampliar conocimientos referentes a comportamientos catalíticos, en particular el formado por sistemas de cobalto-molibdeno.



1.5 LIMITACIONES

La presente investigación pudiera presentar algunas condiciones y restricciones que pudieran limitar la correcta y satisfactoria realización de la misma. Como el tiempo establecido para su culminación, el cual pudiera prolongarse debido a la disponibilidad de las instalaciones, equipos y herramientas de trabajo necesarios, así como también, los problemas a nivel instrumental que se puedan presentar a lo largo de la experiencia, como fugas, aislamiento de de piezas y/o conexiones, obstrucciones en los tramos de tubería o accesorios para así llevar a cabo las pruebas de caracterización de los catalizadores de CoMo/MCM-41.

1.6 ALCANCE

Con el método de evaluación planteado para los catalizadores, se busca determinar cuál es el efecto de la velocidad de calcinación en el proceso de síntesis sobre las propiedades catalíticas de los mismos y establecer la velocidad de calcinación bajo las cuales estas propiedades mejoran las reacciones de hidrotratamiento.



CAPITULO II

MARCO TEÓRICO

A continuación se presentan los antecedentes y las bases teóricas que sustentan la investigación y facilitan la comprensión del Trabajo Especial de Grado.

2.1 ANTECEDENTES

Uzcanga, I., (2000). **“Sulfuros máscicos mixtos de hierro-niobio síntesis, caracterización y comportamiento en reacciones de hidrotratamiento”**.

Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología (FACYT) de la Universidad de Carabobo. Trabajo especial de grado.

En este trabajo se sintetiza mediante diferentes técnicas fisicoquímicas conocidas, catalizadores máscicos de sulfuros de hierro-niobio, variando la relación atómica $Fe/(Fe+Nb)$, en los mismos se estudia el comportamiento catalítico de cada uno de ellos en reacciones de hidrotratamiento (HDT), específicamente en hidrodesulfuración (HDS) del dibenzotiofeno (DBT) e hidrodessorifinización (HDP) de la vanadil octaenil porfina (VOOEP). Con esta investigación se concluye que el método empleado para la síntesis de los sulfuros máscicos mixtos, con relaciones atómicas definidas de $Fe/(Fe+Nb)$, es óptimo en cuanto a la producción de sólidos bien definidos. Además se observa una fuerte sinergia en los sulfuros mixtos de Fe-Nb para las reacciones de HDS y HDP.

Esta investigación difiere de la presente, fundamentalmente en el catalizador sintetizado usado en las reacciones de hidrotratamiento (HDT). Ya que se está probando con catalizador soportado en MCM-41, no obstante se asemeja en el estudio en cuanto a la utilización de metales de transición para el HDT, utilizando compuestos modelos para tales fines.



Lippolis, L., (2003). **“Comportamiento catalítico de sulfuros máxicos mixtos de hierro-niobio frente a reacciones de hidrotratamiento”**. Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología (FACYT) de la Universidad de Carabobo. Trabajo especial de grado.

En este trabajo se prueba la reproducibilidad de los resultados obtenidos para la hidrodesulfuración (HDS) del dibenzotiofeno (DBT), utilizando los mismos catalizadores por Uzcanga. Además, del comportamiento catalítico frente a reacciones de hidrotratamiento (HDT) tales como: hidrodesnitrogenación (HDN) de la anilina, hidrogenación (HYD) del 2-Metil naftaleno (2MN), así como también la competitividad entre la HYD y la HDS bajo condiciones menos severas que las empleadas en la industria petrolera, con el fin de abaratar costos operativos y de materia prima. Con el desarrollo de este estudio se observa el efecto promotor del hierro (sinergia) sobre el sulfuro de niobio para las reacciones estudiadas.

Entre las diferencias más resaltantes con el trabajo en desarrollo, es el catalizador empleado, sin embargo, se utilizan los mismos compuestos modelos a estudiar en las reacciones de hidrotratamiento.

Díaz, G. y La Verde, G., (2002). **“Evaluación de un potencial mesoporoso (MCM-41) para la adsorción de iones cromo tri y hexavalentes en solución acuosa”**. Facultad de Ingeniería de la Universidad de Carabobo. Trabajo especial de grado.

En este trabajo se sintetiza MCM-41 mediante variaciones de pH, tiempos de contacto en la etapa de calcinación, y al cual se le evaluó la capacidad de absorción de metales pesados, y se determinó que este tipo de material tiene gran potencialidad de adsorción dependiendo del pH al cual se encuentren los iones de cromo tri y hexavalentes.

En ambas investigaciones se busca estudiar el efecto del MCM-41 como material absorbente. Aunque en la investigación actual se investigará que beneficios tiene el empleo de éste material en sulfuros mixtos para reacciones de hidrotratamiento.



Moller, K. y Bein, T., (1998). **“Inclusion chemistry in periodic mesoporous hosts”**. Departamento de Química de la Universidad de Purdue.

Para esta investigación se estudiaron los aspectos de la inclusión en la química de materiales mesoporosos como el MCM-41, conteniendo materiales de transición en donde determinaron que los metales de transición proporcionan al material alto potencial de aplicación para la catálisis.

En el trabajo actual también se busca evaluar el efecto de los metales de transición presentes en el MCM-41, empleándolos en el área de hidrotratamiento.

Velázquez, Lorena., (2003). **“Silica mesoporosa tipo MCM-41 como soporte de catalizadores Pt y Pd para la hidrodechloración del 1,2-dicloroetano”**. Universidad Autónoma Metropolitana. Iztapalapa- Mexico.

En esta investigación, las reacciones se realizaron en un sistema de flujo continuo a presión atmosférica en un reactor de lecho fijo, con una masa de catalizador de 50 mg. Previo a la reacción, el catalizador fue activado *in situ* con flujo de H₂S de 10 mL/ s, a una temperatura de 400 °C durante 1 h, posteriormente se lleva a la temperatura de reacción (250 °C). El análisis de los productos de la reacción se realiza por cromatografía de gases, con un detector de ionización de flama y una columna capilar.

La metodología bajo la cual se llevan a cabo las pruebas catalíticas para ambas investigaciones se requiere un reactor de flujo continuo y lecho fijo, así como también en necesario una activación de catalizadores, utilizando para ello gas hidrógeno. Lo que cambia en este estudio es que la temperatura de las reacciones de hidrotratamiento se lleva a 300°C y la activación tiene un lapso de 4 h debido a que la cantidad de catalizador a utilizar es mayor (300mg). Otro aspecto que los diferencia, es el hecho que los catalizadores actuales son de cobalto y molibdeno y se calcinaron a diferentes velocidades de calcinación (0,5; 1,0; 2,0; 3,0)°C/min, mientras que los catalizadores de Pt y Pd se calcinaron a 1°C/min.



2.2 BASES TEÓRICAS

2.2.1 CATÁLISIS

Es un fenómeno químico, el cual agrupa al conjunto de procedimientos y conocimientos que permiten que la velocidad con la que ocurre una reacción se incremente in-situ.

W. Ostwald fue el primero en señalar que la presencia de un catalizador en el sistema de reacción se limita a modificar la velocidad de la transformación, incrementando la velocidad con la que la reacción se aproxima al equilibrio. El catalizador no se considera ni reactivo ni producto en la reacción, si no que se regenera en el último paso de la misma.

Otras definiciones de catalizador son:

- Un catalizador es una sustancia que sin estar permanentemente involucrada en la reacción, incrementa la velocidad de la reacción con la que una transformación química se aproxima al equilibrio.
- Un catalizador es una sustancia que químicamente altera el mecanismo de la reacción así como la velocidad total de la misma, regenerándose en el último paso de la reacción.

El principio de reacción parte del hecho que una reacción puede llevarse a cabo en una, dos o tres etapas denominadas elementales, durante las cuales participan moléculas de los reactivos. En términos generales, existe una etapa más lenta que otras, y como consecuencia de este fenómeno, será dicha etapa la que determine la velocidad global de la transformación. Catalizar una reacción implica reemplazar éste paso por varias etapas más rápidas que se llevan a cabo en presencia del catalizador. Esto significa que la intervención del catalizador abre camino nuevo a la reacción, compuesto de reacciones elementales con sinergia de activación menor (figura 2.1). (Alaña, 2002).

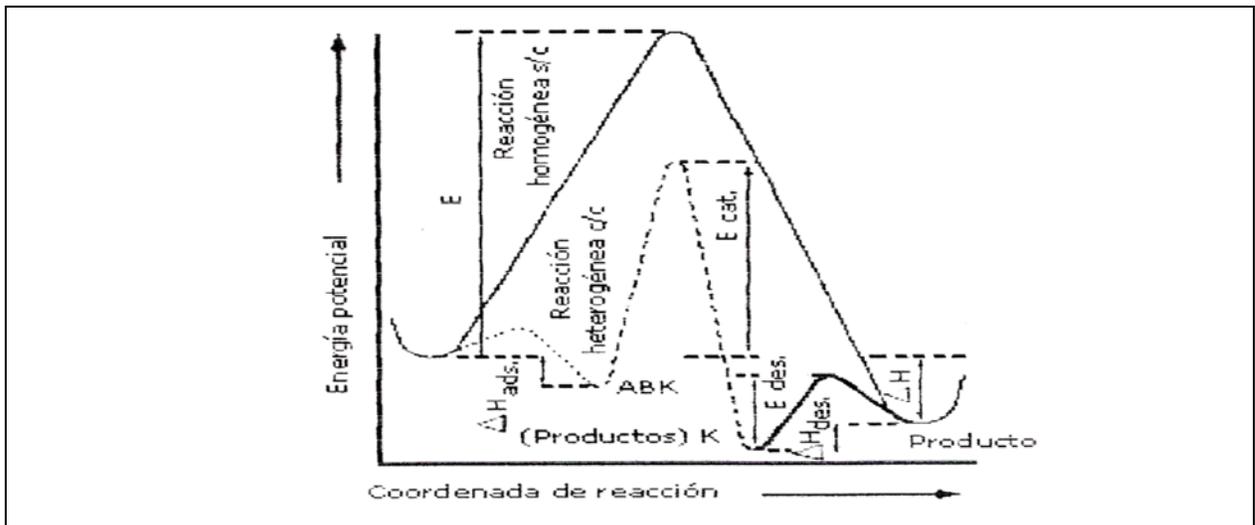


Figura 2.1 Curva de la energía a lo largo de la coordenada de la reacción para un proceso catalítico heterogéneo.

Fuente: Fuentes (1997).

El desarrollo y uso de los catalizadores es una parte importante de la búsqueda constante de nuevas formas de incrementar el rendimiento del producto y la selectividad de las reacciones químicas. Puesto que un catalizador hace posible obtener un producto final por un camino distinto. Normalmente cuando se habla de un catalizador se refiere a uno que acelera una reacción, aunque en términos estrictos un catalizador puede acelerar o desacelerar la formación de una especie en particular. Un catalizador modifica sólo la velocidad de una reacción, no afecta el equilibrio.

La catálisis se puede clasificar en:

- a) **Catálisis homogénea:** donde todas las especies cinéticamente activas, comprendido el catalizador, constituyen una misma fase, con una velocidad de reacción similar en todos los puntos. Se considera también en esta rama el caso en que uno de los reactivos es un gas y que los otros, con el catalizador, pertenecen a una misma fase líquida. Debido a que la solubilidad del gas, la transformación se produce en todo el líquido y no en la interfase gas líquido. La naturaleza de los productos tampoco influye.



b) Catálisis heterogénea: en la catálisis heterogénea el catalizador se encuentra en una fase diferente a la de los reactivos y se denomina catalizador heterogéneo o de contacto, por lo tanto, el fenómeno catalítico se relacionan con las propiedades químicas de la superficie del sólido que se ha elegido como catalizador, siendo por supuesto estas propiedades un reflejo de la química del sólido. La mayor parte de catalizadores sólidos son metales, sulfuros metálicos o sales (sulfatos, silicatos, fosfatos) con alta energía reticular.

Una reacción heterogénea ocurre en la interfase fluido-sólido, o muy cerca de ella. Los principios que gobiernan las reacciones catalíticas heterogéneas se pueden aplicar a las reacciones fluido-sólido, tanto catalíticas como no catalíticas. Estos otros dos tipos de reacciones catalíticas implican sistemas gas-líquido y gas-líquido-sólido. Las reacciones entre gases se limitan por la transferencia de masa.

Para que ocurra una reacción catalítica, en fase gaseosa catalizada por una superficie sólida al menos uno y a menudo todos los reactivos deben unirse a la superficie. Esta unión se denomina adsorción y ocurre por dos procesos distintos: adsorción física y quimisorción. La diferencia entre ellas radica en el tipo de interacciones entre el adsorbente y el adsorbato. En la adsorción física las interacciones predominantes son de tipo van der Waals, estas son débiles entre las moléculas de gas y la superficie sólida, mientras que en la adsorción química las interacciones semejan enlaces químicos. Esto da lugar a entalpías de adsorción muy diferentes: alrededor de -20 kJ/mol para la fisisorción y cerca de -200 kJ/mol para la quimiadsorción.. Las químicas consisten en interacciones entre dipolos permanentes, entre un dipolo permanente y un dipolo inducido, y/o entre átomos y moléculas neutras.

El tipo de adsorción que afecta la velocidad de una reacción química es la quimisorción. Aquí los átomos o moléculas adsorbidos entran a la superficie por fuerzas de valencia del mismo tipo que las que ocurren entre átomos unidos en las moléculas. El resultado es que la estructura electrónica de la molécula quimisorbida se perturba de forma importante, y se vuelve en extremo reactiva.



La catálisis heterogénea se limita al estudio de las reacciones provocadas en las moléculas por el campo de fuerza del sólido y se limita a algunos angstrom. Debe hacerse notar que la mayor parte de catalizadores sólidos son metales, óxidos, sulfuros metálicos o sales (sulfatos, silicatos y fosfatos). (Díaz, G y La Verde, G., 2002).

En una contribución notable a la teoría catalítica. Taylor, sugirió que una reacción no se cataliza en toda la superficie del sólido sino en ciertos centros o centros activos. El visualizó estos sitios como átomos insaturados del sólido que son el resultado de irregularidades de la superficie. Los sitios activos también pueden verse como lugares donde los intermediarios muy reactivos (especies quimisorbidas) se estabilizan el tiempo suficiente para reaccionar.

El proceso global por el cual proceden las reacciones catalíticas heterogéneas se puede desglosar para dar la sucesión a pasos individuales que se muestran a continuación:

1. Transferencia de masa (difusión) de los reactivos (p. el., especie A) desde el seno del fluido hasta la superficie externa de la partícula del catalizador.
2. Difusión del reactivo desde la boca del poro, a través de los poros del catalizador hasta las inmediaciones de la superficie catalítica interna.
3. Adsorción del reactivo A en la superficie del catalizador.
4. Reacción en la superficie del catalizador (p. ej., $A \longrightarrow B$).
5. Desorción de los productos (p. ej., B) de la superficie.
6. Difusión de los productos desde el interior de la partícula hasta la boca del poro en la superficie exterior.
7. Transferencia de masa de los productos desde la superficie externa de la partícula hasta el seno del fluido.

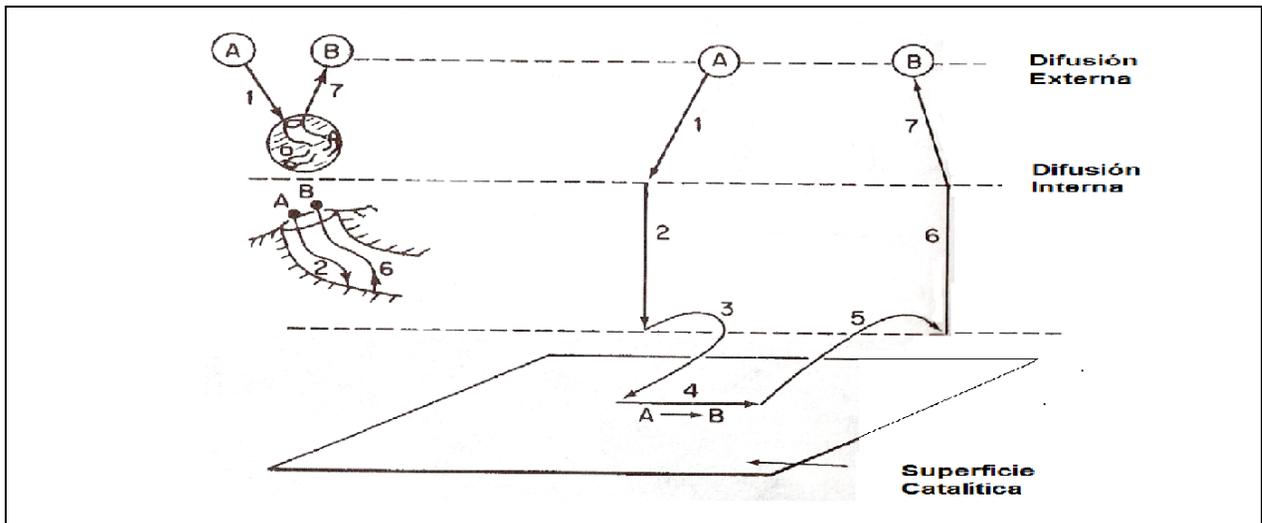


Figura 2.2 Pasos de una reacción catalítica heterogénea.

Fuente: Fogler (2001).

La velocidad de reacción global es igual a la velocidad del paso más lento del mecanismo. Si los pasos de difusión (1, 2, 6 y 7) son muy rápidos en comparación con los pasos de reacción (3, 4 y 5), las concentraciones en las inmediaciones de los sitios activos no se pueden distinguir de las concentraciones en el seno del fluido (figura 2.2). En esta situación, los pasos de transporte o difusión no afectan la velocidad de reacción global. En otras situaciones, si los pasos son muy rápidos en comparación con los pasos de difusión, el transporte de masa sí afecta la velocidad de reacción. En el caso de catalizadores porosos, la difusión dentro de los poros de catalizador podría limitar la velocidad de reacción. En estas circunstancias, las variaciones de flujo externo no afectarán la velocidad global aunque la difusión afecte la velocidad de reacción global.

2.2.2 CATALIZADORES

Los primeros catalizadores de los que se tiene conocimiento se utilizaron en la elaboración de vino, queso y pan. Se observó que siempre era necesario añadir pequeñas cantidades del lote anterior para elaborar un nuevo lote. Sin embargo, no fue hasta 1835 que Berzelius comenzó a atar los cabos de las observaciones de químicos anteriores, sugiriendo que pequeñas cantidades de una sustancia ajena podían afectar



considerablemente el curso de las reacciones químicas. Esta misteriosa fuerza atribuida a la sustancia la llamó “catalítica”. En 1894, Ostwald expandió la explicación de Berzelius, diciendo que los catalizadores eran sustancias que aceleran las reacciones sin consumirse. En los más de 150 años transcurridos desde los trabajos de Berzelius, los catalizadores desempeñan un papel económico muy importante en el mercado mundial. Solo en Estados Unidos, las ventas de los catalizadores de procesos en 1996 ascendieron a más de mil millones de dólares, con aplicaciones principalmente en la refinación del petróleo y la producción de sustancias químicas. En la tabla 2.1 se muestran algunas aplicaciones que tienen los catalizadores a nivel industrial.

TABLA 2.1
ALGUNOS PROCESOS CATALÍTICOS DE GRAN APLICACIÓN INDUSTRIAL

PROCESO	CATALIZADOR	FASE
Síntesis de amoníaco	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$	Heterogénea
Polimerización de etileno	Ti-AlR_3	Homogénea
Oxidación del etileno	$\text{PbCl}_2/\text{CuCl}_2$	Homogénea
Carbonilación de metanol a ácido acético	RhCl_3/HI	Homogénea
Deshidratación de alcoholes	$\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Heterogénea
Hidrodeshidrosulfuración	$\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Heterogénea
Hidroformilación	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	Homogénea
Reformación de gasolinas	$\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$	Heterogénea

Fuente: Amezqueta, 2000.

Una de las particularidades que tienen los catalizadores y por la que son tan útiles, es la gran área superficial que ofrece para que se lleve a cabo la reacción.

Puesto que la reacción catalítica ocurre en la interfase fluido-sólido, un área de interfase extensa puede ser útil o incluso indispensable para alcanzar una velocidad de reacción significativa. En el caso de muchos catalizadores esta área se debe a una



estructura porosa; el sólido contiene muchos poros finos, la superficie de esos poros proporciona el área que se necesita para tener una velocidad de reacción elevada. El área que tienen algunos materiales porosos es sorprendentemente grande. Un catalizador de sílice-aluminio típico para pirólisis tiene un volumen de poros de $0.6 \text{ cm}^3/\text{g}$ y un radio medio de los poros de 4 nm . El área superficial correspondiente es de $300 \text{ m}^2/\text{g}$.

En algunos casos, un catalizador consiste en diminutas partículas de un material activo disperso en una sustancia menos activa llamada soporte. El material activo suele ser un metal puro o aleación. Esos catalizadores se denominan *catalizadores soportados* para distinguirlos de los *catalizadores no soportados* cuyos ingredientes activos son cantidades importantes de otras sustancias llamadas *promotores* los cuales incrementan la actividad. Como ejemplo de estos catalizadores soportados se puede citar los catalizadores de mofles o convertidores catalíticos de automóvil, el catalizador de platino sobre alúmina que se usa en la reformación del petróleo y el pentóxido de vanadio en sílice que se usa para oxidar el dióxido de azufre en la fabricación del ácido sulfúrico.

La aplicación industrial de un catalizador heterogéneo requiere de la optimización de las tres principales características de un catalizador: actividad, selectividad y estabilidad.

La actividad es la consecuencia directa del efecto acelerador, y se define como una velocidad de reacción en moles transformados por segundo y por gramo de catalizador. Un catalizador que presenta una actividad elevada, permitirá llevar a cabo la reacción a temperaturas bajas, presión conveniente y poco tiempo de contacto, como resultado se minimizan posibles degradaciones térmicas, disminuye el aporte de la energía.

La selectividad de un catalizador se puede definir como la cantidad de producto constituido en función del reactivo transformado y se relaciona con el efecto orientador de la reacción preferente. Esta cualidad debe a que el catalizador abre nuevos caminos

de reacción con menor energía de activación, los cuales conducen a una mayor cantidad de producto o en nuevos productos. Un catalizador es más selectivo mientras mayor sea la cantidad de producto deseado.

La estabilidad de un catalizador es la variable final a optimizar en su aplicación industrial y la que se relaciona directamente con la vida útil del catalizador, se debe evaluar en función de la cantidad de productos formados, de manera que en el mínimo tiempo debe permitir amortizar el costo del catalizador y la operación del proceso. Si bien en las condiciones de uso de los catalizadores en la actualidad la mayoría de estos sobrepasa largamente el mínimo de vida útil, se requiere una serie de prevenciones para evitar que el catalizador se desactive prematuramente.

El fenómeno de desactivación se liga íntimamente con la estabilidad del catalizador. Tal como el envenenamiento de la superficie catalítica por una molécula que se adsorbe fuertemente, bloqueando los centros activos del sólido, reduciendo así el número de sitios disponibles para la reacción principal (figura 2.3).

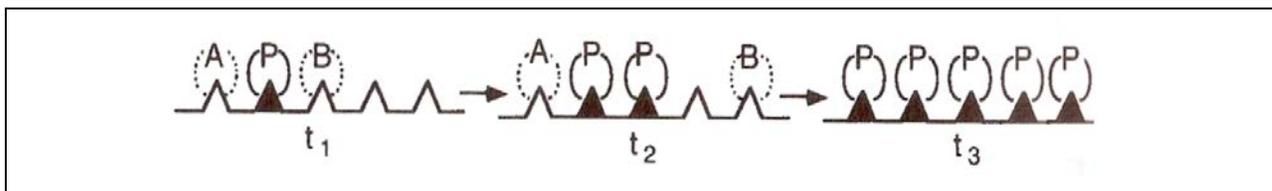


Figura 2.3 Desactivación por envenenamiento.

Fuente: Fogler (2001).

La coquificación (formación de carbón) de la superficie por deshidrogenación de algunos hidrocarburos cíclicos es un tipo de mecanismo de desactivación es muy común en reacciones en la que intervienen hidrocarburos (figura 2.4).

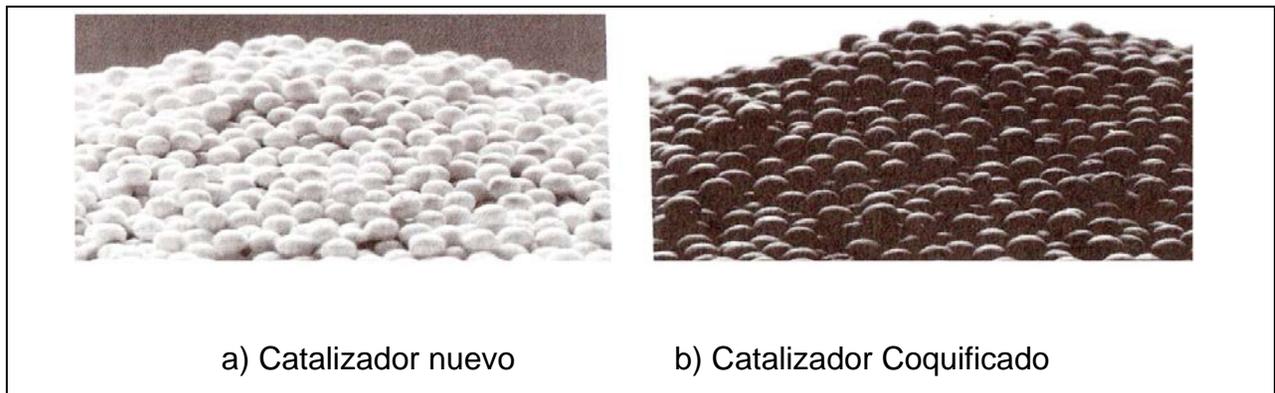


Figura 2.4 Fotografías de desactivación por coquificación.

Fuente: Fogler (2001).

Por último, la pérdida de la fase activa por desgaste del catalizador, es la consecuencia de superar el tiempo de vida útil del mismo.

Es posible regenerar algunos catalizadores para recuperar sus propiedades (totalmente o en parte).

2.2.3 MATERIALES MESOPOROSOS

Grandes avances en esta área se han logrado a partir del descubrimiento de la familia de materiales mesoporosos M41S por parte de Mobile a principios de los años 90.

A continuación se definen algunos términos asociados con la caracterización de la superficie de sólidos porosos (tabla 2.2)



TABLA 2.2
DEFINICIONES DE LOS TERMINOS ASOCIADOS CON SÓLIDOS POROSOS
SEGÚN LA IUPAC

TÉRMINO	DEFINICIÓN
Sólido poroso	Sólido con cavidades o canales más profundos que anchos
Poros Abierto	Cavidad o canal con acceso a la superficie
Poros interconectado	Poros con comunicación con otros poros
Poros cerrado	Cavidad no conectada a la superficie
Hueco	Espacio entre partículas
Microporo	Poros con diámetro menor que 2nm
Mesoporo	Poros con diámetro mayor que 50nm
Macroporo	Diámetro de poros (dimensión mínima)
Volumen de poros	Volumen de poros determinado por métodos estático o volumétrico
Porosidad	Razón entre volumen de poros y el volumen aparente de la partícula
Área superficial	Extensión del área total de la superficie
Área superficial específica	Área superficial por unidad de masa
Área superficial externa	Área de la superficie fuera de los poros
Área superficial interna	Área de las paredes de los poros

Fuente: Gomez, Sergio.2006.

La figura 2.5 presenta los diferentes tipos de materiales mesoporosos pertenecientes a la familia M41S.

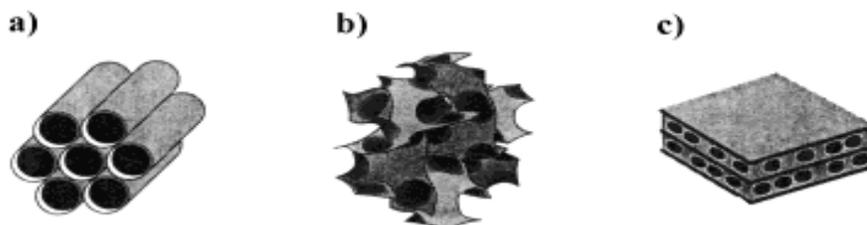


Figura 2.5 Representación gráfica de los materiales mesoporosos a) MCM-41, b) MCM-48, c) MCM-50.

Fuente: Lei (2005).

Además de poseer áreas superficiales cerca de $700\text{m}^2/\text{g}$. La síntesis de estos abre nuevas posibilidades para la preparación de catalizadores con poros uniformes en la región mesoporosa. La fisiorción de gases tales como nitrógeno, oxígeno y argón es empleado para caracterizar la porosidad de las muestras de M41S y más específicamente las de MCM-41.

El material mesoporoso MCM-41 se concibe para nuevos soportes, ya que estos poseen diámetros de poros homogéneos desde 4 a 100 \AA , alta estabilidad térmica e hidrotérmica y grandes áreas de superficie específica, lo cual favorece a una mayor dispersión de la fase activa, además que es posible controlar el tamaño del poro. Es por eso, que hoy en día estas características lo haga un material prometedor en el área de la catálisis y/o soportes, para usarlo en procesos industriales de adsorción, intercambio iónico y control ambiental.

2.2.4 SÍNTESIS DE MCM-41

Se denomina síntesis al proceso de obtención de un compuesto a partir de sustancias más sencillas.

En la figura 2.6 se representa la secuencia de fases en sistemas binarios de surfactantes de agua para la obtención de la familia M41S. Evidenciándose la influencia del surfactante para la obtención de un material específico de la familia M41S.

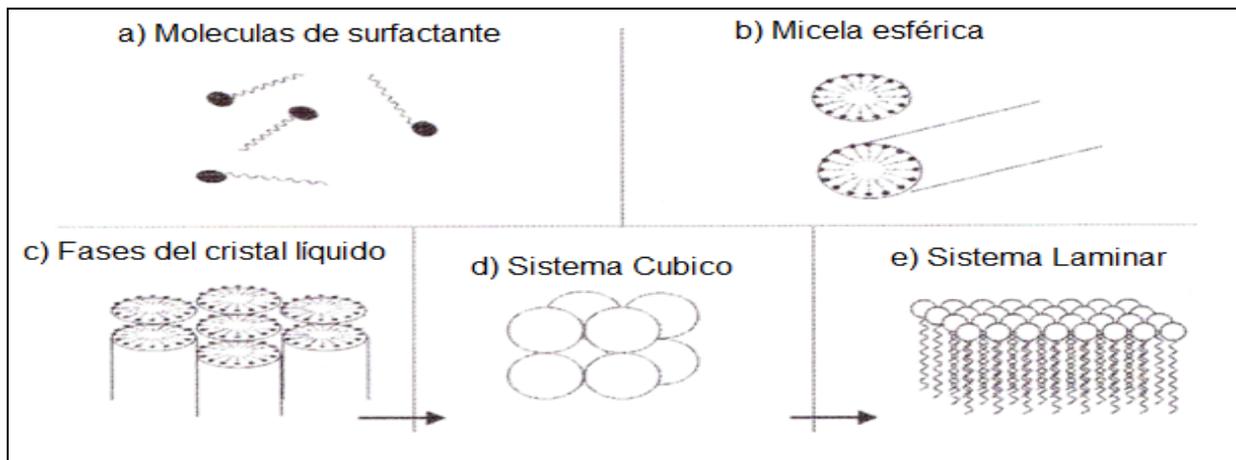


Figura 2.6 Secuencia de fases en sistemas binarios de surfactante agua.

Fuente: Miranda (2001).

Existen diversos modelos que tratan de explicar la formación de materiales mesoporosos y así generar las bases para las diferentes rutas de síntesis. Estos modelos tratan de encontrar cómo los precursores inorgánicos interactúan con los surfactantes.

El primer mecanismo fue el de templado de cristal líquido (LTC) propuesto por los investigadores de Mobile, basado en la similitud entre el surfactante líquido cristalino y el MCM-41. En este mecanismo, la estructura de sílica se forma alrededor de los surfactantes agregados para removerlos por calcinación o extracción. La mesoestructura depende del largo de la cadena hidrocarbonada perteneciente al grupo de los surfactantes, de la cantidad y de la naturaleza del surfactante.

El arreglo micelar de la figura 2.6.b se forma por condensación de los grupos silanolos alrededor de la molécula orgánica del surfactante, para formar la interfase compuesta por polímeros de silíceos (siloxanos)

En la figura 2.7 se muestra la micela del surfactante, en cuya superficie el silicato se condensa armando así la red cristalina de la nueva estructura.

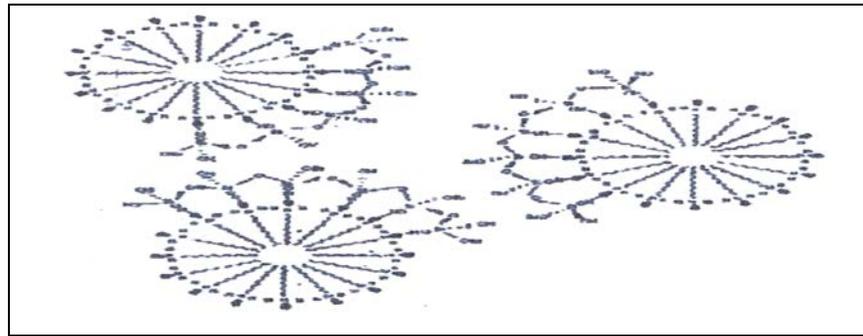


Figura 2.7 Representación esquemática del mecanismo LTC.

Fuente: Díaz y La Verde (2002).

Los caminos propuestos por estos investigadores de Mobile para la síntesis de MCM-41 se presentan en la figura 2.8, donde el primer paso de la síntesis corresponde a la formación de un centro micelar alrededor de las micelas del surfactante, el cual en un segundo paso producirá un arreglo hexagonal, seguido por la incorporación de un arreglo inorgánico (sílica, sílica-alúmina) alrededor de la estructura.

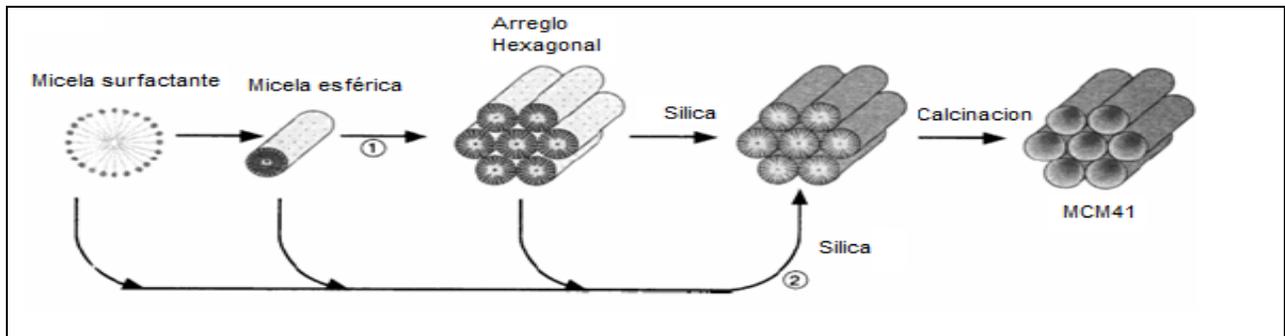


Figura 2.8 Vías de síntesis propuestas por Mobile.

Fuente: Lei (2005).

Corma (1997) afirma que existen cuatro vías empleadas para la síntesis de estructuras mesoporosas con diferentes tipos de surfactantes.

- **Ruta 1:** involucra la condensación directa de especies inorgánicas aniónicas conocidas como precursores y un surfactante catiónico (S^+ y I^-); Ejemplos típicos de síntesis por esta ruta son el MCM-41 y MCM-48.

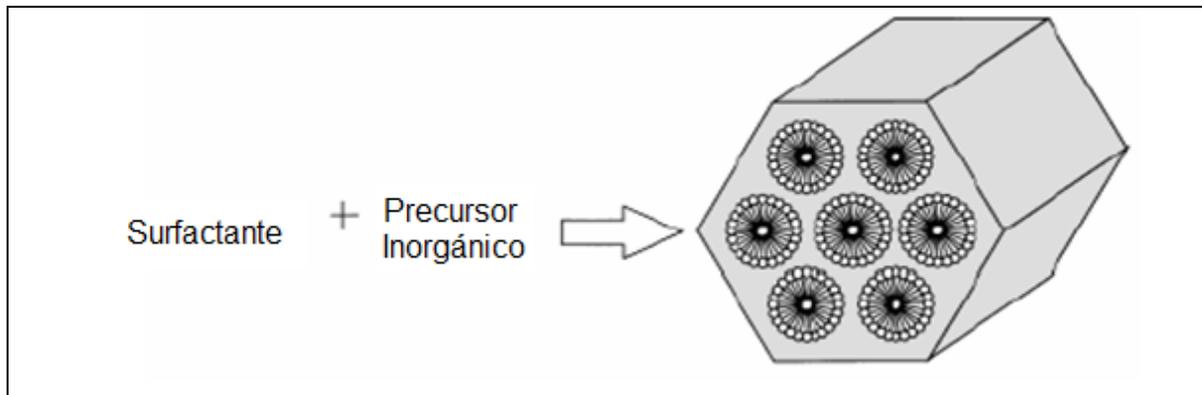


Figura 2.9 Representación esquemática general para la formación de MCM-41.

Fuente: Lei 2005.

- **Ruta 2:** esta implica una condensación cooperativa entre especies inorgánicas catiónicas con surfactantes aniónicos (S^- y I^+).
- **Rutas 3 y 4:** consisten en la utilización de especies inorgánicas iónicas en presencia de moléculas de surfactantes de igual carga que la especie inorgánica. Estas vías necesitan un contra ion de carga opuesta a la carga del surfactante (especies en solución, S^+ , X^- y I^+) donde $X^- = Cl^-, Br^-$ o ($S^- M^+$ y I^-) donde $M^+ = Na^+, K^+$.

Para que el proceso de síntesis según la primera ruta se lleve a cabo, es necesario cumplir con las siguientes etapas

❖ **Impregnación del soporte:**

Los catalizadores heterogéneos se preparan tradicionalmente por impregnación con soluciones acuosas, seguida por un secado, calcinación y en ocasiones, activación. La



impregnación ha sido muy estudiada, teniéndose un conocimiento razonable de las especies presentes en solución y de su interacción con los grupos superficiales, así como del equilibrio líquido-sólido.

Consiste en colocar la solución precursora en contacto con el soporte, así que por el efecto de las fuerzas capilares la solución se introduce y distribuye en los poros del soporte. En este caso el soporte solamente influye en la forma, textura y resistencia mecánica del catalizador sin participar en la actividad catalítica del mismo.

La escogencia de los precursores determina en gran proporción las características que tendrá el catalizador preparado. Los principales parámetros que se toman en cuenta para la elección de los precursores.

- Los precursores deben ser suficientemente solubles en el solvente impregnante.
- Las sales metálicas de los precursores deben descomponerse fácilmente durante la calcinación en la que se convierten en sus óxidos sin producir precipitaciones colaterales que puedan obstruir los poros o dejar residuos que influyan negativamente en la actividad del catalizador.

❖ **Secado de los soportes impregnados:**

Consiste en hacer que el precursor cristalice en los poros del soporte a través de una solución sobresaturada, generalmente por medio de una evaporación simple. La evaporación del solvente se debe realizar rápidamente para favorecer la velocidad de nucleación sobre la de crecimiento de los cristales y así obtener una fase dispersa de partículas pequeñas.

❖ **Calcinación de los soportes impregnados:**

Permite eliminar los componentes indeseables de sal de partida y obtener la fijación de precursores en forma oxidica. Este proceso se lleva a cabo a temperaturas elevadas



y en atmosfera de aire para darle a los precursores la estructura química que necesitan antes de su activación final, justo antes de su uso. Por otra parte, la calcinación ajusta la superficie y textura del catalizador, confiriéndole propiedades catalíticas específicas. Este proceso se debe efectuar con estricto control, debido a las altas temperaturas, el soporte puede interaccionar con ciertos precursores del agente activo cuyas descomposiciones son altamente exotérmicas, liberándose oxalatos, acetatos y citratos, causando el rompimiento de poros afectando la superficie del catalizador. Por lo tanto, es preferible llevar a cabo la calcinación en dos etapas: una primera etapa de calcinación lenta con un bajo contenido de oxígeno en gases y una segunda etapa de calcinación convencional.

Algunos factores de influencia en el proceso de síntesis son:

❖ **Efecto del Surfactante en la síntesis de materiales mesoporosos:**

La especie orgánica en el mecanismo de síntesis influye directamente en la formación de la estructura del producto, para alguno de los casos esta condensación inorgánica se lleva a través de la molécula orgánica. La formación orgánica e inorgánica de algunas estructuras mesoporosas se encuentran en la interfase de la superficie. La interfase está energicamente definida para optimizar la interacción entre las cargas de repulsión de Van Der Waals. La fase de transición se asocia a los cambios en la curvatura de la interfase, lo que se entiende fenomenológicamente como la competencia entre la energía elástica de la interfase y la energía resultante de las fuerzas interfaciales (Qisheng, 1996).

La clásica y contemporánea descripción molecular de la organización del surfactante en arreglo de los cristales líquidos se describe en términos de los parámetros efectivos de empaquetamiento, “g”, locales del surfactante, este se define como:



$$g = \frac{V}{a_0 l} \quad (I)$$

Donde:

V: Volumen de la cadena alquílica asociada al surfactante.

a_0 : Área efectiva de los polos del surfactante en la superficie de la micela.

l: Energía elástica de curvatura.

❖ Efecto del sustrato en la síntesis de materiales mesoporosos:

En investigaciones recientes, se ha determinado que al incorporar hierro y niobio al MCM-41 ocurre una reducción del tamaño del cristal y de la estructura tubular, aunque la morfología del mismo permanece constante (Amezqueta, 2000).

Otros estudios sobre la estabilidad térmica y mecánica que han presentado estructuras mesoporosas, ocasionada por la fácil hidrólisis de Si-O-Si y Si-O-Al, constituyen una limitante en los procesos de refinación de hidrocarburos. Esta estabilidad despierta gran interés hacia el campo del mejoramiento de silicatos. (Kim, 1999).

❖ Efecto de la estructura porosa sobre el comportamiento del catalizador

La estructura porosa puede afectar la energía de activación, el orden de reacción y la selectividad de un proceso catalítico.

El efecto sobre la selectividad puede visualizarse con apoyo de un esquema muy simple. Si la reacción $A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C$, se lleva a cabo en un catalizador de poros grandes, es más probable la obtención del producto B que si los poros son finos. Las moléculas A entrarán en contacto con la pared del poro grueso para formar B. Si los poros son finos, el número de contactos con la superficie del mismo será mayor y, en consecuencia, la selectividad al producto C, aumentará. (Amezqueta, 2000)



En general, una mayor superficie del catalizador supone una mayor actividad del mismo y un menor radio promedio de poro provoca la disminución de los valores de la selectividad a productos intermedios.

A veces, para eliminar los poros de diámetro pequeño, se trata térmicamente el soporte. Este tratamiento debe realizarse con las debidas precauciones, pues aparte del efecto buscado puede alterarse la composición química de la superficie del material.

Otro aspecto interesante de este efecto es el relacionado con los catalizadores que actúan selectivamente en función de la geometría de su estructura cristalina. En estos sistemas es fundamental de la relación entre las dimensiones de las moléculas del reactante y las correspondientes al espaciado atómico del catalizador.

❖ Efecto del grado de dispersión (tamaño del cristal):

El modo exacto de conocer esta variable sería la determinación del tamaño y orientación de los cristales que se forman en la superficie del soporte. Esto no es siempre posible, e incluso existen catalizadores donde la fase activa está presente en concentraciones tan pequeñas que no llega a formar agrupamientos. (Amezqueta, 2000).

Escasos estudios realizados sobre éste tema son bastante recientes y se centran en su mayoría en catalizadores formados por metales soportados.

En general, el grado de dispersión se define como el porcentaje de átomos o moléculas de fase activa, situadas en la superficie del catalizador, respecto al total presente en toda la masa catalítica.

Parece evidente que si el tamaño del cristal influye sobre las características del catalizador, éste efecto se limita a cristales inferiores a 50Å.



2.2.5 HIDROTRATAMIENTO CATALÍTICO (HDT).

Es un proceso que tradicionalmente se ha venido utilizando en la industria del petróleo, y particularmente en el procesamiento de fracciones derivadas de la destilación atmosférica y al vacío (figura 2.10), con el fin de reducir la concentración de contaminantes tales como azufre, nitrógeno, metales, y de esta forma evitar daños ambientales. El proceso de HDT se lleva a cabo por el contacto de la carga con un catalizador adecuado en presencia de un gas rico en hidrógeno, bajo condiciones de alta presión y temperatura. (Lippolis, 2003).

El hidrogeno reacciona con el azufre presentes en los hidrocarburos para formar ácido sulfhídrico y en un procesamiento posterior conocido como reacción de Claus, éste compuesto se convierte en azufre elemental sólido que tiene una importante aplicación industrial. Adicionalmente, en las reacciones de HDT se obtienen hidrocarburos saturados cíclicos y alifáticos, conjuntamente con el sulfuro de hidrogeno y amoniaco, por medio de las reacciones de hidrogenólisis donde se sustituyen los heteroátomos presentes en el crudo por hidrogeno y se reducen las insaturaciones. (Díaz y La Verde, 2002).

Las aplicaciones del hidrotratamiento son numerosas y las materias primas utilizadas varían de fracciones ligeras de gasolina a residuos pesados, como lo denotan los objetivos del hidrotratamiento. Entre ellos se incluye: 1) Pretratamiento de nafta para unidades de reforma catalítica; 2) desulfuración de combustibles destilados; 3) mejoramiento de la calidad de quemado de los combustibles para aviones a reacción, queroseno y combustibles diesel; 4) mejoramiento de color, olor y estabilidad en almacenamiento de combustibles y productos de petróleo; 5) Pretratamiento de materia prima para desintegración catalítica y aceites de ciclo por eliminación de metales, azufre y nitrógeno, y reducción de compuestos aromáticos policíclicos; 6) mejoramiento de la calidad de aceites lubricantes; 7) Purificación de productos aromáticos ligeros de las operaciones de pirolisis y 8) Reducción del contenido de azufre en combustibles residuales.

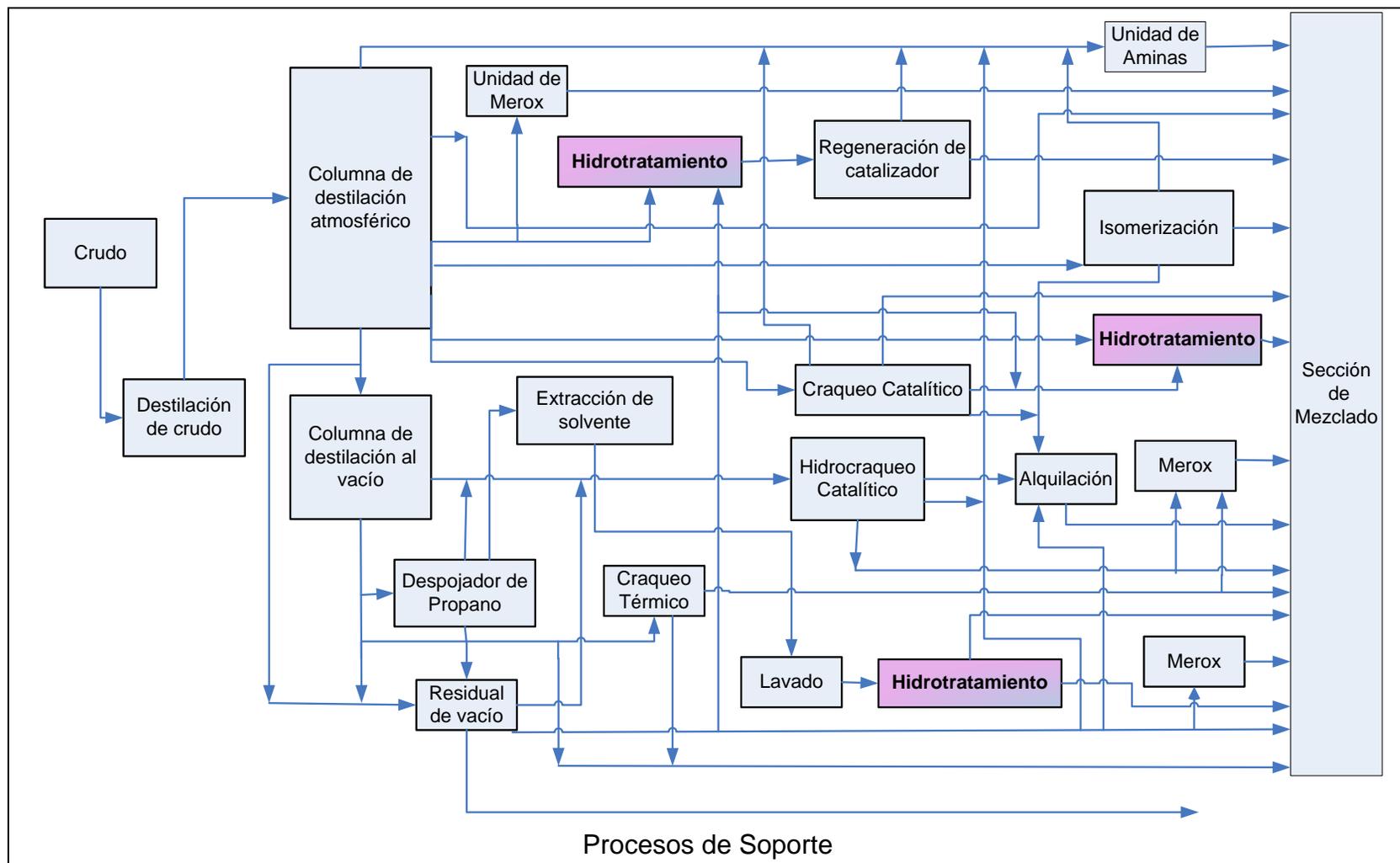


Figura 2.10 Unidades de hidrot ratamiento en el proceso de refinación de petróleo.

Fuente: Wakefield (2007).

Una representación generalizada de la mayoría de los procesos de hidrotratamiento se muestra en la figura 2.11.a en contraste con la figura 2.11.b donde se aprecia una esquematización del proceso de hidrotratamiento a escala piloto.

1. Hornos de calentamiento y equipos de intercambio de calor.
2. Sección del reactor de lecho fijo, que contiene el catalizador y funciona a presiones que varían de 100 a 3000Psi, dependiendo de las necesidades del tratamiento.
3. Sección separador de gas y líquido.
4. Sistema de reciclaje de hidrógeno
5. Separador o estabilizador del producto líquido.

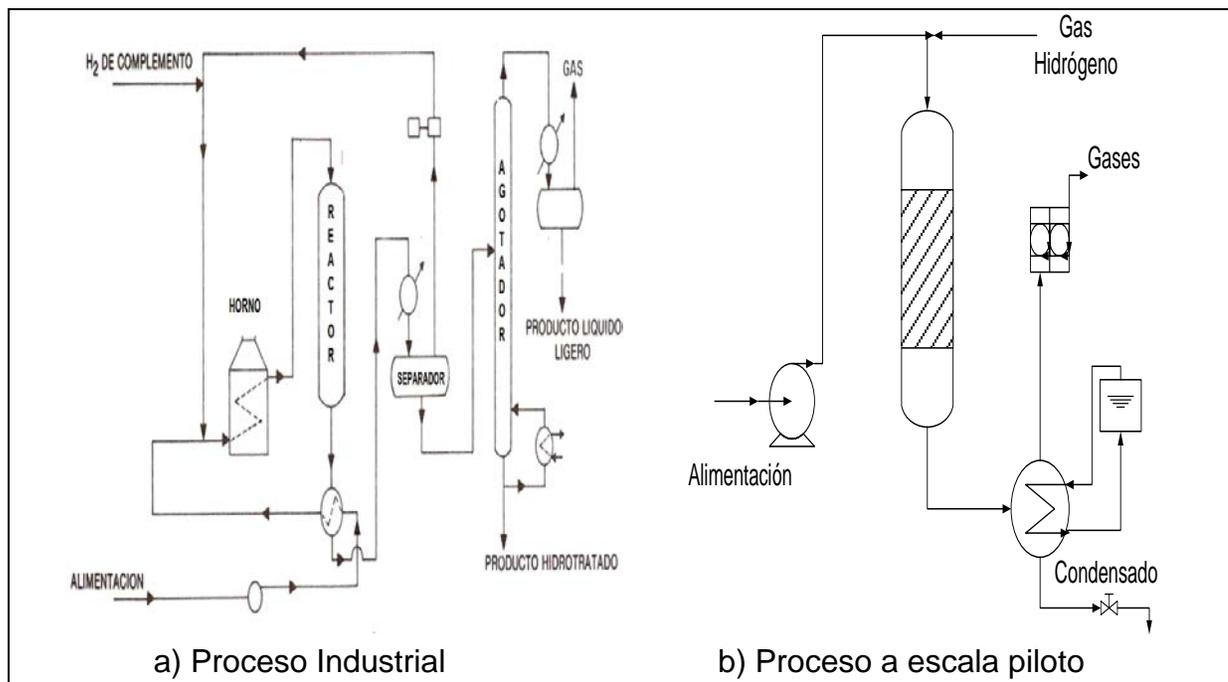


Figura 2.11 Proceso de hidrotratamiento.

Fuente: Consedine (1986).

El estudio de los metales de transición para la obtención de catalizadores para el hidrotratamiento se realiza con la finalidad de reducir la cantidad de aromáticos y de



azufre a niveles internacionales previstos para la comercialización de combustibles y otros compuestos de alto valor agregado.

2.2.6 REACCIONES DE HIDROTRATAMIENTO

El hidrotratamiento involucra reacciones de hidrosulfuración (HDS), y la hidrogenación (HYD) e hidrosnitrogenación (HDN), utilizados principalmente como procesos de pretratamiento de fracciones del petróleo o para mejorar la calidad de los productos finales. (Rosal, 1993).

Los catalizadores empleados con mayor frecuencia en cualquiera de los procesos de HDT son los sulfuros metálicos de los grupos VIB (Mo,W) promovidos por los sulfuros metálicos del grupo VIIIB (Co, Ni, Fe), soportados sobre alúmina, sílice o zeolitas de alta superficie específica. (Shulz, 1992)

La combinación de los pares de sulfuros en forma adecuada, garantizan distintas actividades de acuerdo a la reacción que se desea llevar a cabo, así para las reacciones de HDS los catalizadores tradicionales empleados están basados en sulfuros de cobalto- molibdeno, las reacciones HDN se basan en níquel-molibdeno y para HYD níquel-tungsteno. Esto se debe principalmente al efecto sinérgico. (Lippolis, 2003).

Para explicar este fenómeno de sinergia es necesaria una investigación profunda de los cambios que una fase activa adicional induce en la estructura de la superficie de otra fase activa, y la influencia mutua de los sulfuros sobre la coordinación de los metales en la superficie. La forma sulfurada promueve el carácter activo de los catalizadores, constituyendo, la reducción-sulfuración de las formas oxidadas.

La actividad de un par de composición dada, no solo dependerá del par en sí, sino también de tipo de soporte (cuando se trata de catalizadores soportados). (Le Page, 1978)



❖ Hidrodesulfuración (HDS)

El azufre es el heteroátomo más abundante en los crudos y su concentración varía de acuerdo con su origen.

Con el proceso de HDS se reduce la cantidad de azufre en las fracciones de petróleo para llevarlo a niveles aceptables.

El contenido de azufre se debe reducir por varias razones, entre las que se encuentran:

- Las normas medio ambientales requieren remover en muchos casos, el 80% o más del azufre presente en los combustibles.
- Muchos sulfuros en el gasoil alimentado para el craqueo catalítico se puede depositar en forma de coque, este contenido de azufre se convierte a dióxido de azufre por el regenerador y se emite como gases de combustión contaminando así a la atmosfera.
- El contenido de azufre orgánico en la alimentación de hidrocraqueo produce el envenenamiento de los catalizadores.
- La reducción del contenido de azufre, reduce la corrosión de las tuberías y de los equipo y mejora el color del producto.

El proceso usado para este propósito es un tratamiento catalítico con hidrógeno para convertir los compuestos organosulfurados en sus correspondientes hidrocarburos saturados y sulfuro de hidrógeno.

El azufre está presente en las fracciones de crudo en forma de tioles (mercaptanos), sulfuros, disulfuros, tioles, benzotiofenos y dibenzotiofenos.

La reactividad de las reacciones de HDS depende del tamaño molecular y de la estructura que contiene el átomo de azufre, por lo tanto el orden de reactividad es el siguiente: (Nag, 1980).

Tioles>Disulfuro>Sulfuro>Tiofeno>Benzotiofeno>Dibenzotiofeno

La cinética de hidrogenación de los compuestos organosulfurados depende en gran medida de su estructura. Con el aumento de los anillos aromáticos y alicíclicos en la molécula de un compuesto organosulfurado individuales con el hidrogeno se desarrolla como una reacción de primer orden. (Lippolis, 2003).

Esquema reaccional para la HDS del Dibenzotiofeno (DBT)

Para la HDS del dibenzotiofeno se proponen dos vías concertadas, por la vía 1 la hidrogenación del DBT para dar hexahidrodibenzotiofeno seguido de la hidrogenólisis, resultando como producto minoritario en ciclohexilbenceno; por la vía 2, la ruptura del enlace C-S para dar bifenilo como producto principal, el cual contribuye de igual forma a la producción del ciclohexilbenceno como se muestra a continuación.

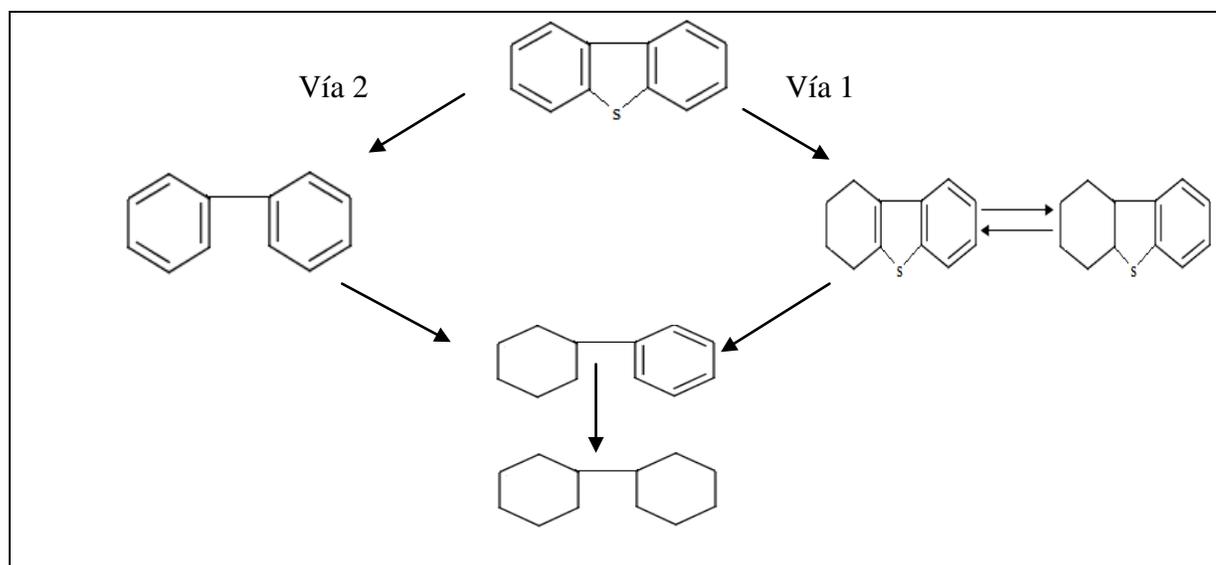


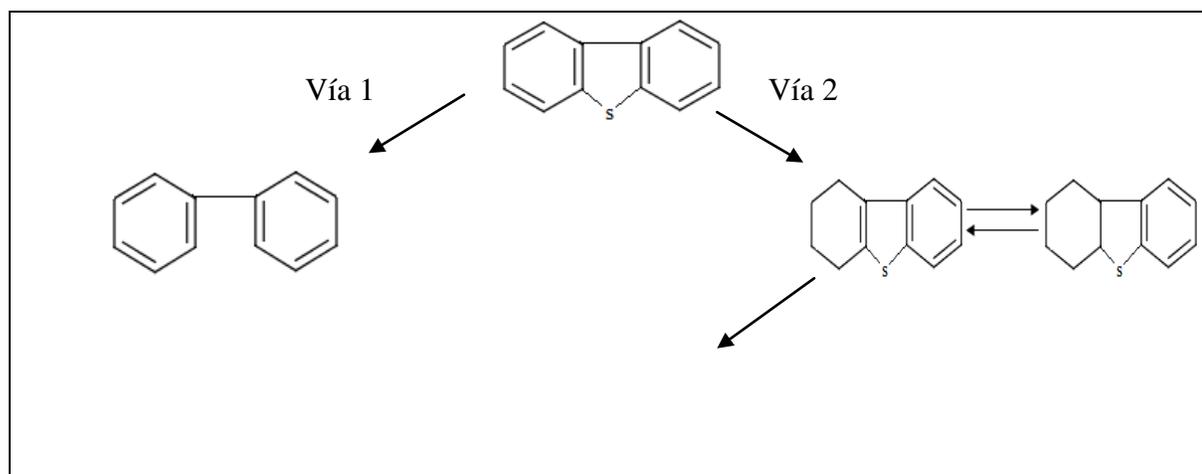
Figura 2.12 Esquema para la HDS de DBT

Se propone otro mecanismo para la HDS del DBT en el cual se sugiere que en general hay dos vías posibles para remover el azufre del DBT y de dibenzotiofenos como se muestra en la figura 2.13. (Knudsen, 1999).

La primera vía es la extracción directa (hidrogenólisis) de átomos de azufre para obtener como único producto el bifenilo. La segunda vía es una pre-hidrogenación de uno de los anillos aromáticos seguida por la extracción de los átomos de azufre para dar como resultado la formación Ciclohexilbencilo.

Se observada que en aquellos casos donde los compuestos sulfurados poseen mayor tamaño molecular, los pasos de pre-hidrogenación se hacen más importantes y competitivos. (Nag, 1980)

Esto se atribuye principalmente al hecho de que cuando la densidad electrónica está sobre el átomo de azufre, ocurre con mayor facilidad la extracción del mismo; sin embargo, cuando la densidad de carga se encuentra deslocalizada, como es el caso de grandes sistemas aromáticos, es más propensa la reacción de hidrogenación previa.



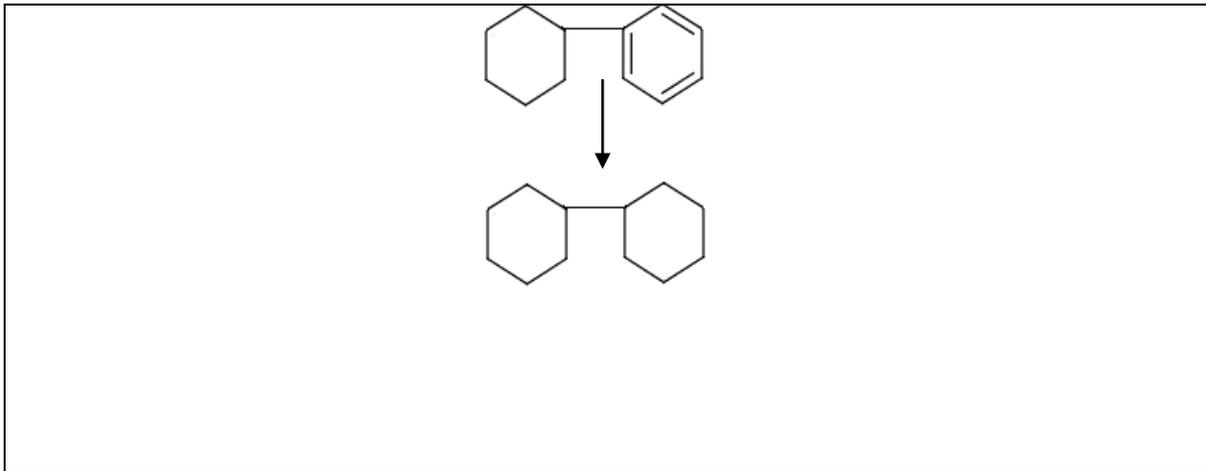


Figura 2.13 Mecanismo para HDS de DBT.

Fuente: Knudsen (1999).

Cuando los compuestos sulfurados poseen mayor tamaño molecular, los pasos de prehidrogenación se hacen más importantes y competitivos. (Nag, 1980)

Otros estudios sugieren que en toda reacción de HDS ocurre siempre una hidrogenación previa a la hidrogenólisis del enlace C-S. (POkorný. 1981).

Es importante destacar que las condiciones experimentales bajo las cuales se realizaron estas observaciones son distintas y esto afecta lógicamente el mecanismo de las reacciones involucradas especialmente la presión del hidrógeno empleada para llevar a cabo la HDS. Ejemplo de esto puede observarse a continuación. (Smith, G., 1973).

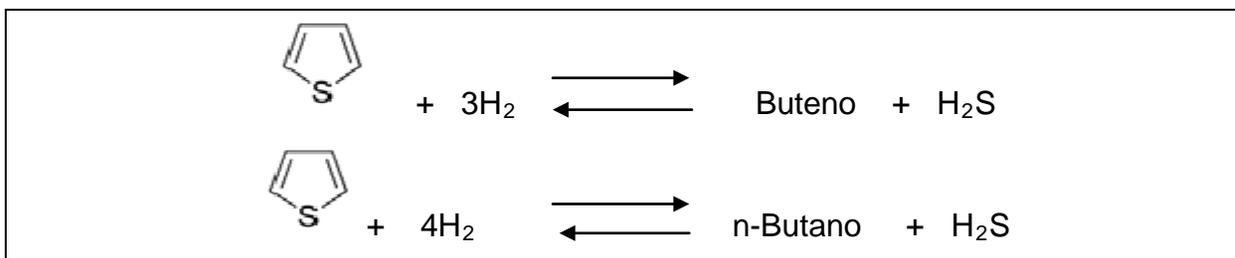


Figura 2.14 Reacciones de HDS del tiofeno.



❖ Hidrogenación (HYD).

Los procesos de hidrogenación se usan para remover olefinas no deseadas y diolefinas de las corrientes de refinería, dado que estas tienden a polimerizarse en los productos. Así mismo, eliminar los poliaromáticos, los cuales tienden a formar coque sobre la superficie de los catalizadores. Estos aromáticos parcialmente hidrogenados a hidroaromáticos se encuentran generalmente en el rango gasolina/diesel. (Alaña, 2002).

Las reacciones de HYD son muy importantes ya que a través de ellas se puede reducir el contenido de aromáticos en las gasolinas y otros combustibles. Entre los compuestos aromáticos más comunes presentes en las fracciones del petróleo se encuentran el benceno, antracenos, fenantrenos, naftenos, pirenos y bifenilos.

La HYD es una reacción reversible y exotérmica, por tanto la limitan los factores termodinámicos. Se ha observado que a presiones parciales típicas de hidrotratamiento ($P=100$ atm) el incremento de temperatura de 370 y 380°C aumenta la saturación hasta un máximo, mientras que para temperaturas mayores a 380°C ocurre una disminución de la hidrogenación. (Pokorný, 1981).

La hidrogenación de olefinas sobre catalizadores de Mo sulfurados es relativamente fácil. La reactividad decrece con el incremento en la longitud de la cadena de las olefinas y de los grupos sustituyentes cercanos al doble enlace.

Contrariamente a la olefinas, la HYD de aromáticos requiere de altas presiones de hidrogeno de manera de lograr la saturación, la cual es posible debido a la baja reactividad de la estructura aromática dada la estabilización resonante del sistema conjugado y en parte debido a las restricciones de presión y temperaturas utilizadas. La magnitud del efecto de la presión depende del número de moles involucrados en la hidrogenación. El porcentaje de hidrogenación generalmente se incrementa con el

número de anillos aromáticos presentes en el compuesto siendo particularmente bajo para el benceno.

Se propone un esquema reaccional para la hidrogenación del 2-Metil-Naftaleno (2MN), donde la hidrogenación de los aquil-naftalenos procede en dos pasos, es decir, una formación selectiva de derivados tetrahíricos y una recurrente hidrogenación a productos decahídricos. Los datos cualitativos para la hidrogenación de monoalquil-naftaleno sobre varios catalizadores según la variedad de condiciones, demuestran que el anillo no sustituido es preferiblemente hidrogenado, dando como resultado una selectividad mayor. (Cedeño, 1998).

La hidrogenación del 2-metil-naftaleno (2MN) fue estudiada por Chung Ho y col. Blake, M., Eyre, M., Moyes, R., en forma competitiva e individual con la 2,4 lutidina a temperaturas entre 280-360°C, bajo presión de hidrógeno de 70atm, empleando un catalizador de NiMo/Al₂O₃. De los resultados, se pudo deducir que la relación de la 6-metil-tetralina (6MT) y la 2-Metil tetralina (2MT) es aproximadamente 1.4. El esquema propuesto se presenta en la figura 2.15.

Trabajos recientes demuestran que el comportamiento cinético para la hidrogenación del 2MN es de primer orden con respecto al hidrocarburo si su concentración no excede 30×10^{-3} y degenera en una cinética de pseudo-orden cero para una concentración mayor de 100×10^{-3} . (Le Page, 1978).

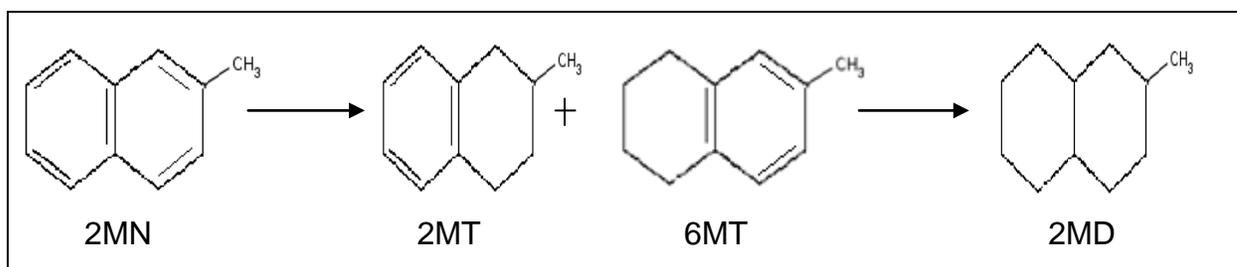


Figura 2.15 Esquema reaccional de la hidrogenación del 2-metil-naftaleno.



❖ Reacciones competitivas de HDS e HYD.

Las reacciones competitivas se definen como aquellas reacciones de estequiometría no sencilla que requiere de más de un parámetro de conversión para caracterizar su evolución. Las reacciones catalíticas heterogéneas de acuerdo a una serie de etapas elementales de adsorción, reacción superficial y desorción. Si los intermediarios de estas etapas son inestables o no pueden resorberse, la reacción aparenta ser de estequiometría sencilla con respecto a la concentración de la fase homogénea. Por el contrario, si los intermediarios son estables y capaces de resorberse hacia la fase homogénea, la transformación catalítica es de estequiometría no sencilla y la reacción puede obedecer a reacciones consecutivas o paralelas con respecto a la especie presente en la fase homogénea. (Le Page, 1978).

Uno de los aspectos más importantes en las reacciones competitivas, se presenta en un sistema reaccionante, ambos reactivos compiten por el mismo sitio de la superficie del catalizador, en donde la velocidad de reacción en tal sistema depende de la concentración de todas las especies presentes. Esto significa que las reacciones individuales están cinéticamente unidas a través de los sitios activos del catalizador. (Ortega, 2002)

❖ Hidrodesnitrogenación (HDN).

El creciente interés en el procesamiento de crudos pesados ha originado un incremento en los estudios de reacciones de HDN con moléculas modelo. Los catalizadores industriales usualmente empleados son aquellos que contienen níquel por ser generalmente más activos que los que poseen cobalto como promotor. Esto es especialmente cierto cuando el compuesto aromático necesita ser hidrogenado antes de la ruptura del enlace C-N. (Lippolis, 2003).

El carácter aromático de las moléculas nitrogenadas afecta las velocidades de hidrogenación y de hidrogenólisis, es decir, al disminuir el carácter aromático del anillo

nitrogenado (aminoantraceno, piridina, quinolina y acridina) la donación de electrones del nitrógeno al anillo disminuye aumentando así las rupturas de enlaces C-N.

En la reacción de hidrogenación la estructura de la molécula nitrogenada juega un papel importante en el mecanismo de eliminación del grupo amino. Se estudio la reactividad de ciertas aminas alifáticas en donde la influencia de la disminución de la cantidad de hidrogeno en las posiciones β de cada molécula proponía ciertas diferencias. Se observó que a medida que aumenta el número de átomos de hidrogeno en dicha posición la HDN se lleva a cabo vía la eliminación de Hofman. Portefaix, J., Cattenot, M., Guerriche, M., 1991 Sin embargo para las aminas aromáticas heterocíclicas o alicíclicas el mecanismo se desarrolla de manera diferente y se deben hacer otras consideraciones. Debido a la ausencia de átomos de hidrogeno presentes en la posición β en estos compuestos Gestel (2001) propone dos vías alternas para la desnitrogenación de la 2,6 dimetilnilina y una vía de desproporcionación como se representa en la figura 2. 16.

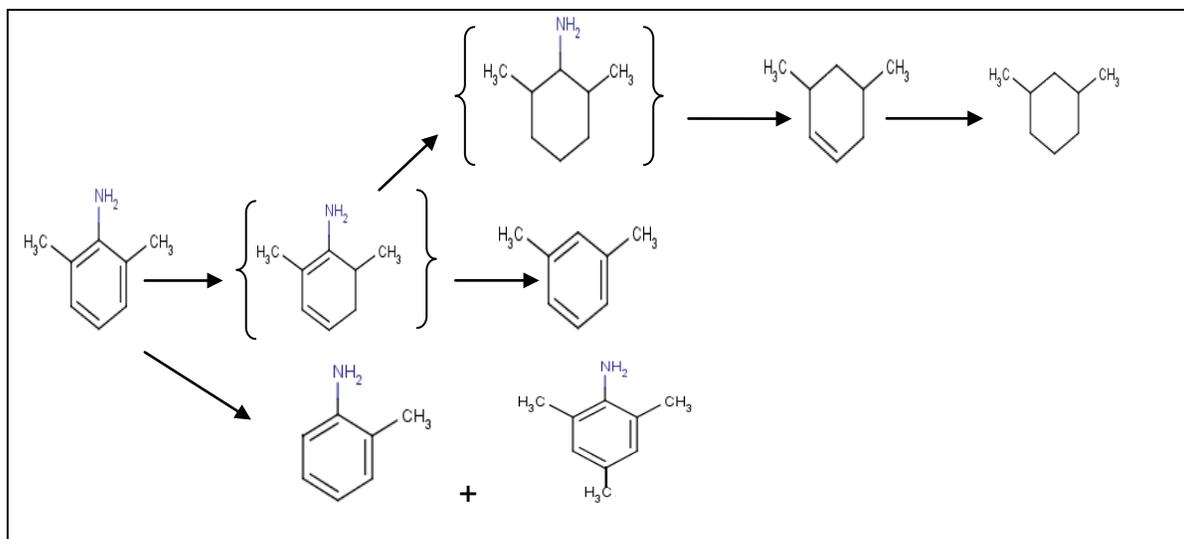


Figura 2.16 Esquema reaccional para la HDN de la 2,6-dimetilanilina

A diferencia del esquema reaccional para la anilina, en el cual no existe una vía de desproporción dado que no posee grupos metilos. Una de las vías de deshidrogenación muestra la remoción directa del heteroátomos mientras otra vía propone una desaromatización. El sitio de adsorción (hidrogenación) lo promueve el átomo metálico de Mo con una o más vacancias. La especie activa para la dearomatización se genera por la disociación del hidrogeno, produciendo un hidruro sobre una vacancia aniónica y un protón asociado a una especie S^{-2} vecino. El paso limitante es la adición del ion hidruro o del protón. Legise, (1999) y Van Gestel (2001). Con respecto a la eliminación el requerimiento de un sitio básico envuelto en el mecanismo E_2 proviene del grupo S^{-2} en cada capa. En ausencia de H_2S , la concentración de vacancias aumenta como también la actividad para la dearomatización. (figura 2.17)

El sitio de adsorción para la dearomatización lo promueve por un átomo metálico con una o más vacancias (Mo).

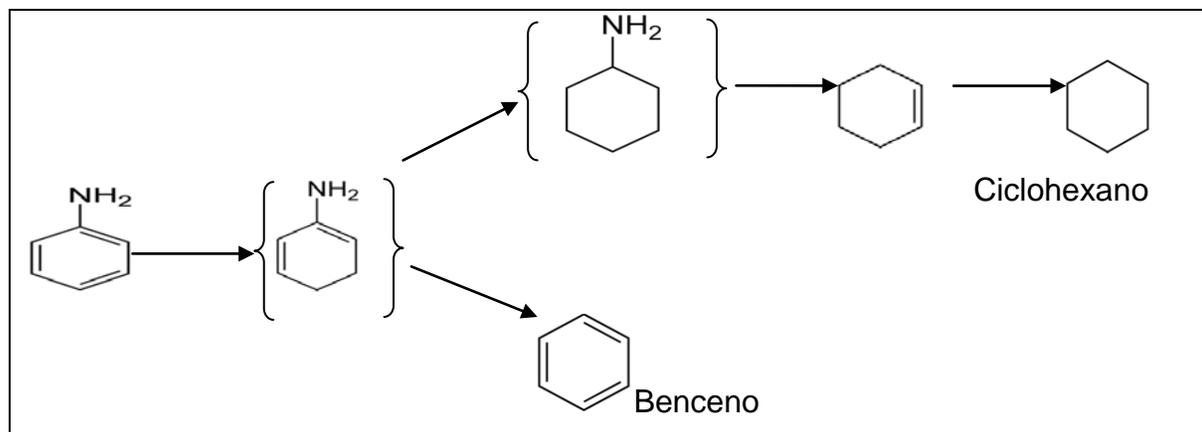


Figura 2.17 Esquema reaccional para la HDN de la anilina.

La HDN puede llevarse a cabo tanto por la vía de hidrogenólisis como por sustitución nucleofílica a través de hidruros. Los hidruros formados por la disociación del hidrogeno pueden reaccionar por dos vías: por sustitución nucleofílica favoreciendo la remoción



directa del heteroátomos o la adición de un protón al anillo aromático como primer paso para la hidrogenación. Estudios realizados indican que catalizadores no soportados de diferentes metales de transición, concluyen que la ruptura del enlace C-heteroátomos se da vía sustitución nucleofílica por hidruros.

2.2.7 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL MESOPOROSO

El proceso de caracterización es de gran importancia para la determinación de las propiedades fisicoquímicas de los materiales.

Existen varios métodos por medio de los cuales los catalizadores, se caracterizan, a fin de determinar sus propiedades textuales y estructurales. Las técnicas que comúnmente se emplean para la caracterización de un material son:

❖ Difracción de Rayos-X (DRX):

El análisis de Rayos X es una técnica de análisis estructural, la cual permite conocer la naturaleza de las fases presentes en el material, de igual manera proporciona la más detallada y precisa información acerca de la posición de los átomos que constituyen la estructura de un material cristalino. Este análisis demuestra, un ensanchamiento de las líneas de difracción y la aparición de un pico central de difusión vecino al haz directo. Estos dos fenómenos constituyen la base de dos métodos que permiten tener acceso al tamaño del grano.

La figura 2.18 muestra un ejemplo de DRX de sólidos mesoporosos pertenecientes a la familia M41S, donde se observa como para la MCM-41 existen reflexiones entre $2^\circ < 2\theta < 5^\circ$.

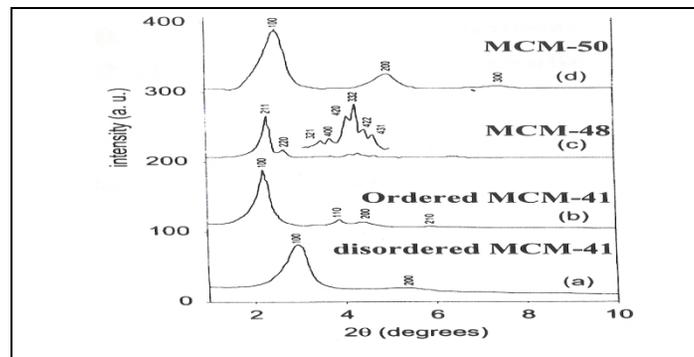


Figura 2.18 Difracción de Rayos-X MS41S. a) MCM-41 ordenada. b) MCM-41 desordenada. c) MCM-48. d) MCM-50.

Fuente: González (2001).

Toshinori M. (2001) estudio la preparación de MCM-41 al realizar variaciones de horas de calcinación a 600 K, obteniendo una buena cristalinidad, análisis el cual se realizo a travez de la difracción de Rayos-X del material.

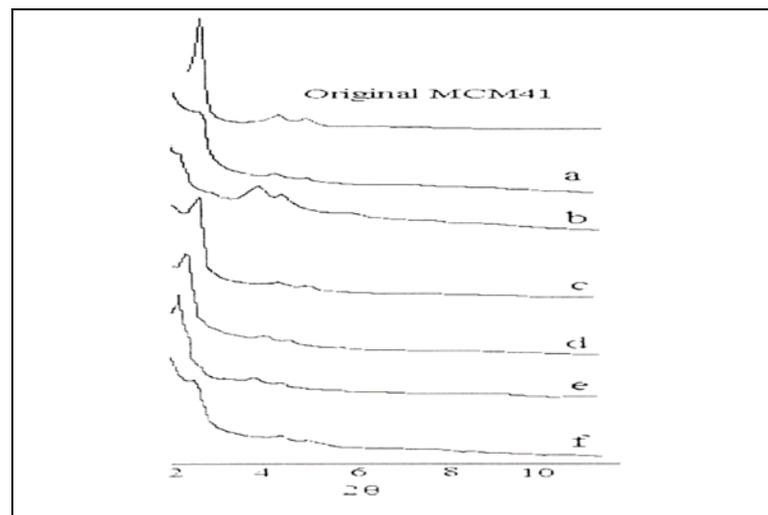


Figura 2.19 Espectroscopia de difracción de Rayos-X (DRX) para diferentes muestras de MCM-41soportado: (a) Mo. (b) FeMo. (c) NiMo. (d) Fe15MoNi. (e) Fe25MoNi. (f) Fe35MoNi.

Fuente: Amezqueta, 2008.



Linares, (2006) evaluaron los patrones característicos de materiales MCM-41 a partir de muestras calcinadas a diferentes composiciones. En las que observaron agudos y intensos picos a 2.3° (2θ) y dos menos intensos seguidos. (ver figura 2.19)

❖ **Método de Brunauer, Emmett y Teller:**

Este método permite determinar el área superficial específica (m^2/g) del material, por medio de una absorción física de un gas a temperatura constante. Esta adsorción física en sólidos mesoporosos es probablemente la más comprendida, ya que este tipo de materiales puede analizarse con criterios de medio continuo. Se caracteriza por una isoterma de tipo IV, la cual presenta un lazo de histéresis. Esto indica que el llenado de mesoporoso con adsorbato involucra condensación capilar. Esta es similar el proceso de condensación en una superficie.

Esta técnica consiste en obtener el punto en el cual una monocapa de gas cubre la superficie del material. El fenómeno de adsorción es una consecuencia de la fuerza de atracción no compensada de la superficie (adsorbente), atrayendo así a las moléculas de gas o vapor (adsorbato). Brunauer, Emmett y Teller, desarrollaron una teoría descrita por Langmuir. Este consideró que la superficie de un sólido como un arreglo del sitio de adsorción, siendo cada sitio capaz de adsorber una molécula.

Langmuir hizo referencia a que el fenómeno de evaporación-condensaciónse podría aplicar a la segunda capa molecular e incluso a las capas más altas, en donde una molécula podría condensar en una molécula ya condensada, pero el enfoca su interés a los casos donde la absorción se limita la monocapa (Gregg, 1967).

Brunauer, Emmett y Teller (1938) concentraron su atención en desarrollar el mecanismo de Langmuir para capas moleculares más altas (multicapas) de la siguiente manera; cada especie adsorbida en la primera capa sirve como sitio para la adsorción

de la segunda capa y cada especie en la segunda a su vez sirve como sitio para la adsorción de la tercera capa y así sucesivamente.

La grafica se puede representar de la siguiente forma:

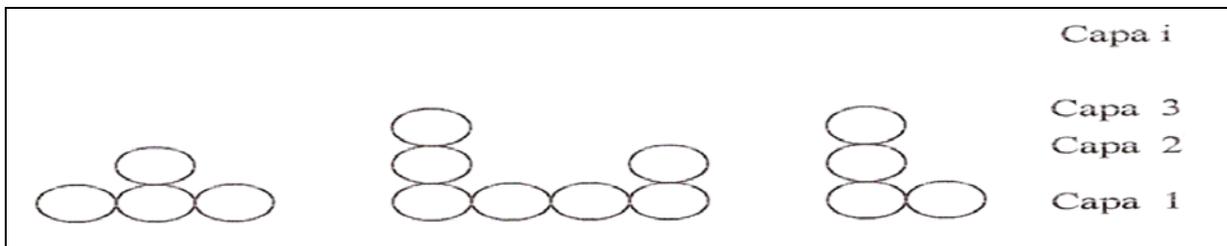


Figura 2.20 Modelo de BET para multicapas.

Fuente: Díaz, y La Verde (2002).

Dando como consecuencia, que en cada capa se establezca un equilibrio dinámico, en donde el porcentaje de condensación (adsorción) en la superficie lisa es igual al porcentaje de evaporación (desorción) de la primera monocapa.

Planteando los equilibrios de adsorción en las multicapas, se puede establecer la ecuación siguiente:

$$V = \frac{V_m \cdot C \cdot P}{(P_0 - P) \cdot \{1 + (C - 1) \cdot P\} \cdot P / P_0} \quad (II)$$

Donde:

V= Masa del gas adsorbido por un gramo de catalizador

V_m= Cantidad requerida de adsorbato para formar la monocapa.

C= Constante física de característica del sistema gas-sólido.

P₀= Presión de vapor de adsorbato a la temperatura de la isoterma.

P= Presión del equilibrio de la adsorción.

$$C = \exp[(Q_1 - Q_2)/RT]$$

Q₁= Calor de adsorción del vapor en el sólido.

Q₂= Calor latente de licuefacción.



R= Constante de los gases.

T= Temperatura de la isoterma.

(Q_1-Q_2) = Calor neto de la adsorción.

La ecuación II se puede transformar en otra ecuación:

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C-1)}{V_m \cdot C} * \frac{P}{P_0} \quad (\text{III})$$

La cual se reduce a la ecuación de Langmuir cuando P/P_0 es muy bajo y C es grande. Si la ecuación de BET es aplicable, una representación de la gráfica de $P-V(P_0-P)$ vs P/P_0 debería ser una línea recta.

A partir de la pendiente y la intersección obtenidas de la regresión lineal, se obtiene C, cuyo valor puede confirmar el tipo de isoterma de adsorción y el orden de magnitud de las interacciones adsorbato-adsorbente, y la capacidad de la monocapa (N^{ads}).

Posteriormente, el área (A_{BET}) se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$A_{\text{BET}} = N^{\text{ads}} \cdot N \cdot A_M \cdot 10^{-20} / M \quad (\text{IV})$$

Donde N es el número de Avogadro, A_M es el área ocupada por una molécula de adsorbato y M es el peso molecular del adsorbato. (Brunauer, Emmett y Teller, 1938).

Existen muchos métodos experimentales por los cuales se puede determinar el valor "Vm" entre los cuales los más empleados son: termogravimetría y volumetría.

Kruk M (1999) estudió las isotermas de adsorción del material mesoporoso MCM-41 utilizando argón como adsorbato variando las presiones relativas (figura 2.21).

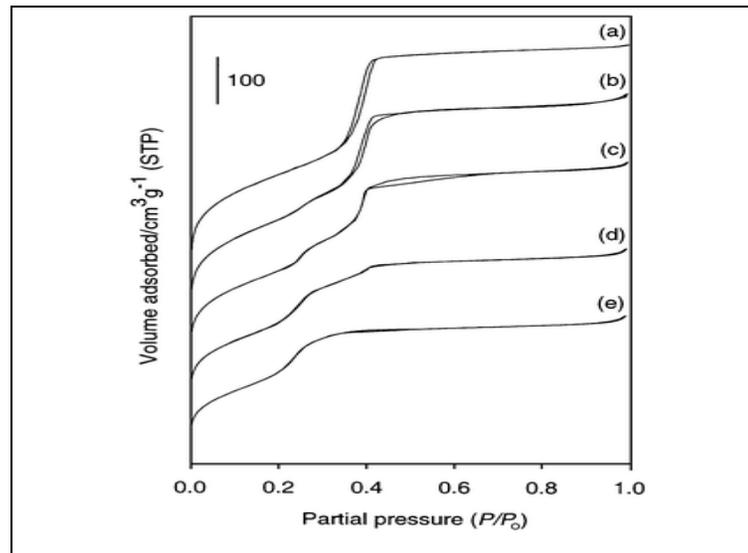


Figura 2.21. Isothermas de adsorción para MCM-41.

Fuente: Díaz, y La Verde (2002).

Toshinori M (2001) utilizó la técnica de caracterización del MCM-41, de esta manera se determinó que el área superficial de la misma y el tamaño del diámetro del poro (figura 2.22).

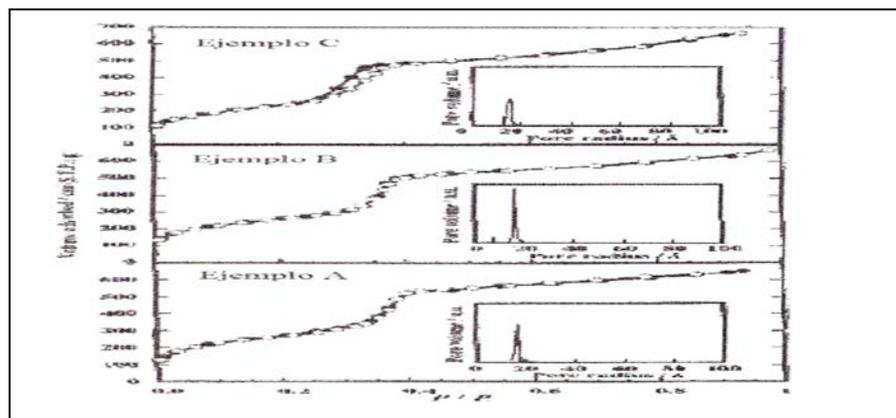


Figura 2.22 Isothermas de adsorción de nitrógeno de MCM-41.

Fuente: Díaz, y La Verde (2002).

Otra información que se obtiene de este tipo análisis se refiere al tamaño y volumen del poro por lo que se presenta a continuación la forma en que están asignados los sólidos porosos según el diámetro de poro, en especial el MCM-41.



Figura 2.23. Clasificación del material según diámetro de poro.

Fuente: González (2001).

❖ Espectroscopia de infrarrojo (IR):

Esta técnica se emplea comúnmente para identificar de forma cualitativa la presencia de distintas sustancias en un material o solución. La identificación de un compuesto se basa en la existencia de las frecuencias características de ciertos grupos de átomos que tiene aproximadamente el mismo valor sin importar el compuesto en el que aparece este grupo. La vibración de una molécula constantemente, genera el alargamiento y la contracción de sus enlaces. Las partes específicas del espectro infrarrojo se denotan por su longitud de onda o por su frecuencia.

La frecuencia se expresa en números de onda, cm^{-1} , el numero de onda es simplemente el numero de ondas por centímetro, y es igual al recíproco de la longitud de onda en centímetros.

La interpretación de un espectro infrarrojo no es sencilla; ciertas bandas se pueden enmascarar por el solapamiento de otras. Pueden aparecer sobretonos a frecuencias exactamente el doble que la banda fundamental. La banda de absorción de un grupo en

particular puede desplazarse por vías características estructurales, como conjugación, atracción de electrones por sustituyente vecino, tensión angular o de Van der Waals, puentes de hidrogeno, y puede confundirse con una banda de un grupo totalmente diferente. Es una de las técnicas más comunes para la caracterización de los catalizadores. Esta caracterización se debe a la correcta identificación de grupos funcionales de los hidrosilicatos.

Entre muchas caracterizaciones del MCM-41 por espectroscopia infrarroja, Díaz, G y La Verde (2002), sintetizaron MCM-41 para utilizarlo en la adsorción de cromo tri y hexavalente (figura 2.24).

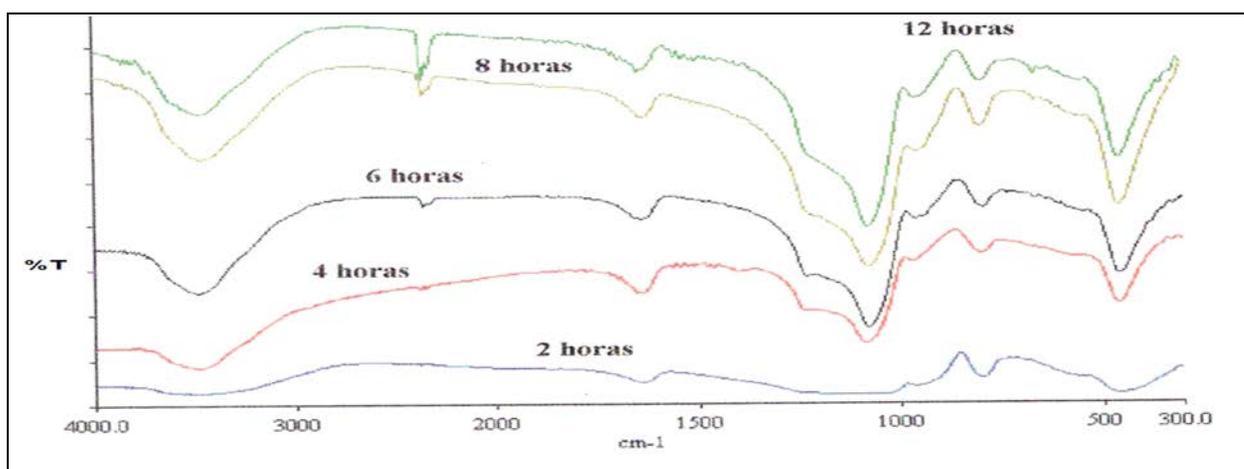


Figura 2.24 Espectro IR de los sólidos calcinados.

Fuente: Díaz, y La Verde (2002).

2.2.8 TECNICA DE CARACTERIZACION DE MUESTRAS

❖ Cromatografía (Cortez, 2000).

Keulemans definió la cromatografía como un método físico de separación en el cual los componentes a separar se distribuyen entre dos fases, una de las cuales constituye la fase estacionaria, de gran área superficial, y la otra es un fluido (fase móvil) que pasa a través o a lo largo de la fase estacionaria.



La fase estacionaria puede ser un sólido o un fluido dispuesto sobre un sólido que actúa como soporte, de gran área superficial. La fase móvil es un fluido (puede ser gas, líquido o fluido supercrítico que se usa como portador de la mezcla).

En la cromatografía ocurren dos fenómenos muy importantes y que son prácticamente los rectores del proceso de separación: la adsorción y la absorción.

Esta retención superficial puede ser física o química. La adsorción depende de la naturaleza de la sustancia adsorbida, de la temperatura, de la naturaleza y estado de subdivisión del adsorbente, y de la concentración.



CAPITULO III

MARCO METODOLÓGICO

En este capítulo se presenta de manera sintetizada el desarrollo metodológico del presente estudio, se expone el enfoque metodológico; se establece el tipo de investigación desde el punto de vista del diseño experimental y por su nivel de profundidad

3.1 TIPO DE INVESTIGACIÓN

El presente estudio se fundamenta como una investigación descriptiva de tipo documental, definida como “el estudio de problemas con el propósito de ampliar y profundizar el conocimiento de su naturaleza, con apoyo, principalmente en trabajos previos, información y datos divulgados por medios impresos, audiovisuales o electrónicos”.

Del mismo modo se ha considerado como una investigación de campo del tipo experimental definida según Sabino (1992) como “someter el objeto de estudio a influencias de ciertas variables, en condiciones controladas y conocidas por el investigador, para observar los resultados que cada variable produce en el objeto”.

De forma general se considera como una investigación de campo de tipo **experimental descriptiva**.

3.2 METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

A continuación se presentan la serie evolutiva de pasos que describen la metodología empleada, por medio de fases, para la realización del presente trabajo especial de grado, con la finalidad de cumplir con los objetivos establecidos.



- **Fase 1:** se realizó una revisión de manuales y consultas con personal especializado para conocer en qué consiste la técnica de activación de los catalizadores por medio de la sulfuración. De esta forma se determinaron las condiciones de operación que requiere éste proceso, para que los catalizadores posteriormente se sometieron a reacciones de hidrotreatmento (HYD, HDS, competitivas y HDN). Todo esto, aunado a la realización de diversos recorridos dentro de las instalaciones del laboratorio, en donde se identificaron los equipos involucrados en el proceso siendo éstos, todos los que son componen al reactor de flujo continuo y lecho fijo, para su buen funcionamiento, permitiéndose la exploración de las características del proceso y una concepción más clara del sistema.
- **Fase 2:** para llevar a cabo esta fase se realizó una revisión bibliográfica a fin conocer el patrón de las reacciones que describen cada una de procesos de hidrotreatmento (HYD, HDS, competitivas y HDN) realizados. Inicialmente se hicieron corridas de estas reacciones sin involucrar al catalizador, con el propósito de lograr establecer el efecto catalítico sobre las reacciones de HDT. Tanto las corridas en blanco como el ensayo catalítico consistieron en la hidrogenación individual de 2-metil-naftaleno (2MN), la hidrosulfuración del dibenzotiofeno (DBT) y la hidrosnitrogenación de la anilina, además se realizó la reacción competitiva de 2-metil-naftaleno con el dibenzotiofeno. Si bien la sulfuración se concibe para lograr la forma activa de los catalizadores, en la pruebas de blancos también se realizó este proceso, con el fin de garantizar la igualdad de condiciones en todas las reacciones.

La recolección de muestras se llevó a cabo en periodos de tiempo previamente establecidos y posteriormente se analizaron mediante una cromatografía de gases. La cual permitió evaluar la composición y el porcentaje molar de cada componente en la mezcla obtenida durante la reacción.



Los resultados arrojados por la cromatografía y su análisis posterior sirvieron de ayuda para determinar el efecto la velocidad de calcinación y bajo cual se presenta una mejor actividad de los catalizadores en las reacciones modelo.

Luego de las reacciones de hidrotratamiento, se recuperó el catalizador empleado en estas, para su posterior análisis.

- **Fase 3:** se caracterizó la cristalinidad, estructura y morfología del material obtenido después de las pruebas catalíticas a fin de determinar el estado de los catalizadores CoMo/MCM-41, a través de técnicas espectroscópicas conocidas como DRX, BET e IR. A fin de establecer comparaciones entre antes y después para cada unos de los catalizadores y se determinó bajo qué condiciones de calcinación sufre menor desgaste la superficie mesoporosa.
- **Fase 4:** mediante la comparación de los resultados alcanzados en las fases anteriores y la información bibliográfica recopilada, se determinó en qué puntos ambas coinciden y en cuales discrepan. Haciendo posible establecer conclusiones sustentadas con respecto a los comportamientos obtenidos en la investigación.

3.3 DISEÑO EXPERIMENTAL DE LA INVESTIGACIÓN

A continuación se explica detalladamente el diseño experimental para dar cumplimiento a cada una de las fases que comprende la investigación realizada.

3.3.1 Reactivos utilizados

En las tablas 3.1 y 3.2 se presentan los reactivos empleados para la sulfuración de los precursores catalíticos y para llevar a cabo las reacciones de hidrotratamiento.



TABLA 3.1
REACTIVOS EMPLEADOS EN LA REACCIÓN DE SULFURACIÓN
PARA ACTIVAR LOS CATALIZADORES

Nombre	Fórmula Química	Casa Fabricante	Peso molecular (g/gmol)	Densidad (g/mL)	Pto de ebullición (°C)
Disulfuro de Carbono	CS ₂	Riedel-de Haën	76,13	1,263	46-47
n- heptano	n-C ₇ H ₁₆	EM-Science	100,21	0,684	98,42

TABLA 3.2
REACTIVOS EMPLEADOS EN LA REACCIÓN DE HIDROGENACIÓN
DE AROMÁTICOS (HYD), HIDRODESULFURACIÓN (HDS)
COMPETITIVAS Y HIDRODESINITROGENACIÓN (HDN)

Nombre	Fórmula Química	Casa Fabricante	Peso molecular (g/gmol)	Densidad (g/mL)	Pto de ebullición (°C)	Reacción	Concentración (M)	Fracción Molar
2-metil-naftaleno	C ₁₁ H ₁₀	Merck-Schuchardt	142,20	0,994	241-242	HYD y competitivas	6,8x10 ⁻³	1x10 ⁻³
Dibenzotiofeno	C ₁₂ H ₈ S	Aldrich-Chem	184,26	-	332-333	HDS y competitivas	6,8x10 ⁻³	1x10 ⁻³
Anilina	C ₆ H ₇ N	Riedel-de Haën	93,126	1,0217	184	HDN	6,8x10 ⁻³	1x10 ⁻³
Disulfuro de Carbono	CS ₂	Riedel-de Haën	76,13	1,263	46-47	HYD, HDS, competitivas y HDN	-	1x10 ⁻³



n- heptano	n-C ₇ H ₁₆	EM- Science	100,21	0,684	98,42	HYD, HDS, competitivas y HDN	-	0,998
------------	----------------------------------	----------------	--------	-------	-------	------------------------------------	---	-------

3.3.2 Equipos utilizados

A continuación se presentan los equipos, catalizadores e instrumentación utilizada en la investigación. Igualmente se presentan las condiciones de operación a las que se sometieron.

TABLA 3.3
EQUIPOS DE SEGURIDAD

EQUIPO	APLICACIÓN
Bata de laboratorio	Evita la absorción por medio cutáneo
Guantes de neopreno	Evita el contacto directo con soluciones e instrumentos manipulados
Mascara de gases	Impide la inhalación de gases y vapores orgánicos e inorgánicos
Lentes	Evita el contacto de vapores y gases en la región ocular





a) Instrumental y Reactivos



b) Balanza Analítica

Figura 3.1 Instrumentación y reactivos empleados para la preparación de soluciones de Hidrotratamiento.

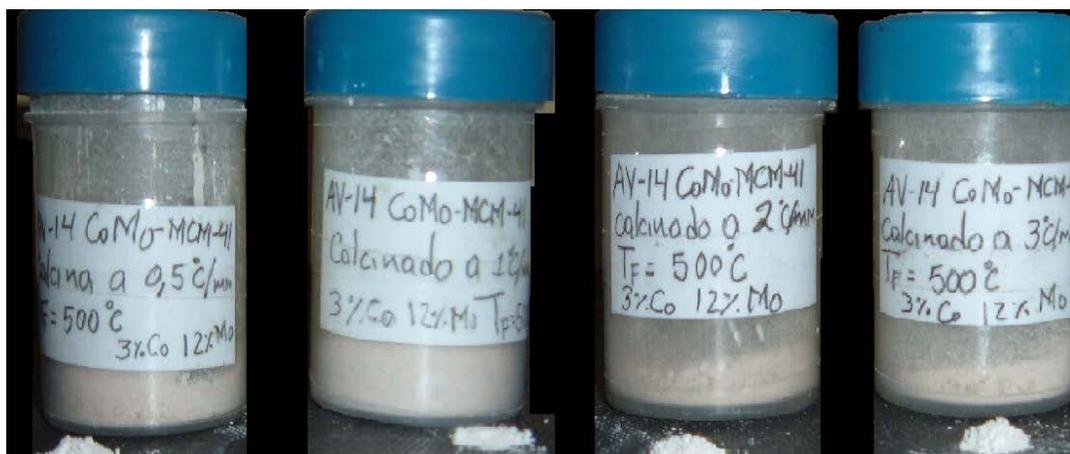


Figura 3.2 Catalizadores empleados en reacciones de hidrotratamiento.

TABLA 3.4
EQUIPOS UTILIZADOS

EQUIPO	MARCA	MODELO
Reactor de flujo continuo y lecho fijo	-	-
Bomba hidráulica	ISCO	314
Cromatógrafo	Varian	3800
Balanza Analítica	Denver Instrument	Tb-224A
Infrarrojo	Shimadzu	FTIR8004S
Difractor de Rayos X	-	PW3710 Based
Equipo de BET	Beckman Coulter	SA3100

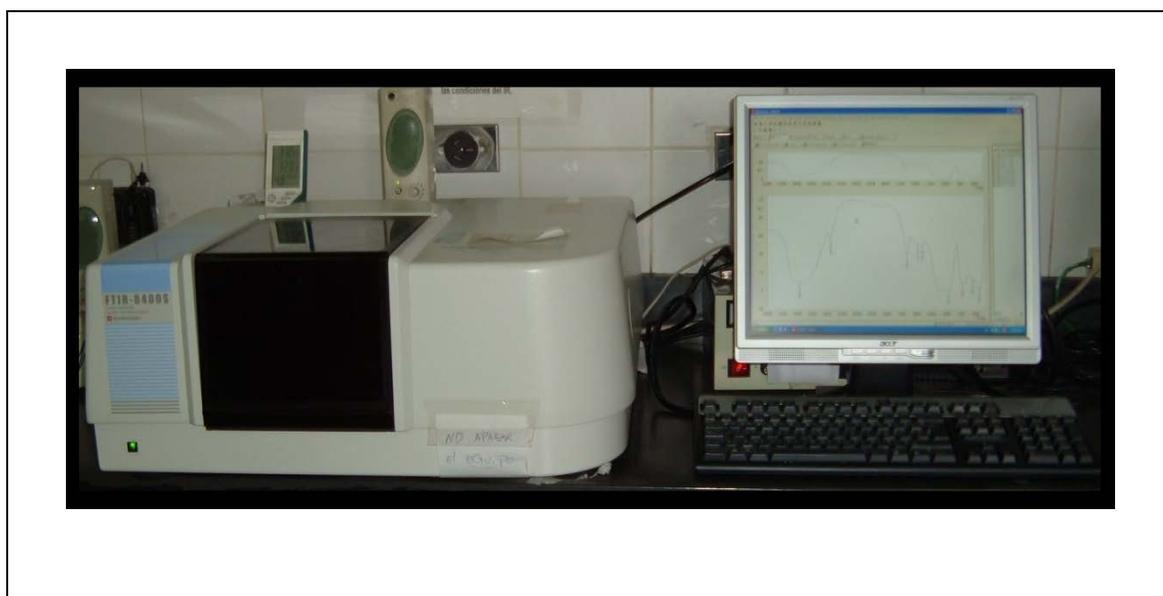


Figura 3.3. Equipo de espectroscopia de infrarrojo de FACYT.

TABLA 3.5



CONDICIONES DE OPERACIÓN PARA SULFURACIÓN DE CATALIZADORES

VARIABLES DE CONTROL	CONDICIONES DE OPERACIÓN
Presión (Psia)	160
Temperatura (°C)	400
Velocidad Espacial (1/h)	3
Agente sulfurante	Disulfuro de carbono en heptano
Flujo de alimentación (mL/h)	10,5
Flujo de Hidrógeno (mL/s)	2,5
Volumen del lecho catalítico (mL)	3,5
Tiempo de reacción (h)	4

TABLA 3.6
CONDICIONES DE OPERACIÓN PARA REACCIONES DE
HIDROTRATAMIENTO

VARIABLES DE CONTROL	CONDICIONES DE OPERACIÓN
Presión (Psia)	160
Temperatura (°C)	300
Velocidad Espacial (1/h)	3
Flujo de alimentación (mL/h)	10,5
Carga de Catalizador (mg)	300
Alúmina (mg)	1.500
Flujo de Hidrógeno (mL/s)	2,5
Volumen del lecho catalítico (mL)	3,5
Tiempo de reacción (h)	5

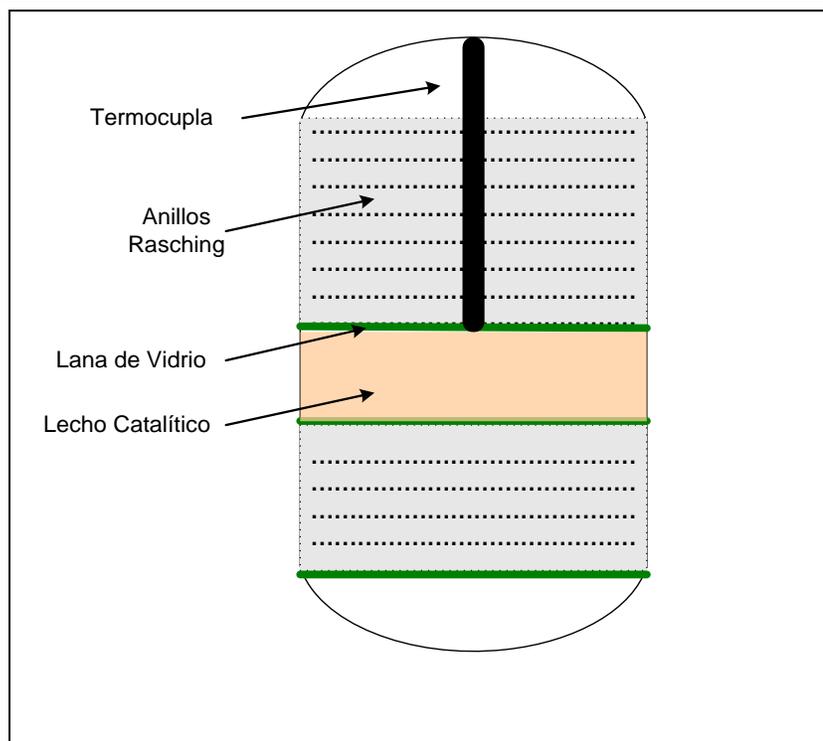


Figura 3.4 Corte transversal de reactor de lecho fijo empacado para reacciones de hidrotratamiento.

TABLA 3.7

CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL CROMATÓGRAFO

VARIABLES DE CONTROL	CONDICIONES DE OPERACIÓN
Columna Capilar	Polidimetilsiloxano
Diámetro interno (mm)	30 x 0,25
Presión (PSI)	10
Temperatura inicial del horno (°C)	40
Temperatura final del horno (°C)	150
Temperatura FID (°C)	300
Flujo de gas de arrastre (mL/min)	0,2
Volumen Alimentado (µL)	2
Tiempo de Análisis (min)	15

Rampa de Temperatura (°C/min)

10



Figura 3.5 Equipo para cromatografía de gases.

3.3.3 Proceso de sulfuración

3.3.3. A Empaque del reactor

El empaque del reactor se realizó con anillos rasching, con un arreglo no estructurado hasta la altura de la termocupla que indica la temperatura de la reacción, debido a que se encuentra al comienzo del lecho catalítico, luego se colocó una base de lana de vidrio en donde se ubicó al catalizador correspondiente al ensayo catalítico (Figura 3.2), este se encuentra mezclado con alúmina en una relación de 1:5 para que alcanzara un volumen de 3,5mL (volumen del lecho); en caso de las reacciones de HDT del objetivo 1 sólo se colocó alúmina en el lecho, el mismo se cubrió con lana de vidrio y se completó el empaque con anillos, por último se colocó un pequeño lecho de lana de vidrio para evitar que los anillos obstruyan el flujo a la salida del reactor (ver Figura 3.4).

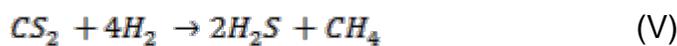


3.3.3. B Puesta en marcha

Para lograr un mejor entendimiento del procedimiento para la activación de los catalizadores descrito a continuación, se encuentran las Figuras 3.6 y 3.7, en las que se puede apreciar el diagrama de instrumentación y tuberías y el diagrama de flujo del proceso que se lleva a cabo en el equipo ubicado en la Facultad Experimental de Ciencias y Tecnología (FACYT), específicamente en el Laboratorio de Catálisis del departamento de Química.

La activación se hizo in situ bajo las condiciones de operación reportadas en la Tabla 3.5, donde se preparó la solución sulfurante al 10%v/v de CS₂ según la Tabla 3.2, el CS₂ se descompone en presencia de hidrógeno (H₂) para formar sulfuro de hidrógeno (H₂S) y metano (CH₄) como productos. La solución es alimentada a la bomba dosificadora (PUMP-01) de forma manual a través de la válvula HV-09. El volumen alimentado se determinó según el tiempo de reacción y el flujo de operación (ver Apéndice A).

El H₂S se forma según la siguiente reacción.



El reactor donde se realizó la sulfuración es de flujo continuo y lecho fijo. La temperatura de operación se estableció mediante 3 controladores (TIC-01, TIC-02 y TIC-03); el flujo de gas se controló mediante una válvula manual HV-07 y con la ayuda de un medidor de flujo a la salida de esta, la presión del reactor se evalúa continuamente por medio de manómetros (PI-01 y PI-02) instalados a la entrada y salida del mismo.

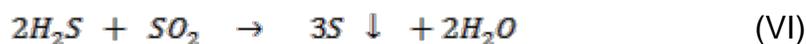
Abriendo lentamente la válvula HV-03 y posteriormente las válvulas HV-04, HV-02, HV-05, HV-06, y HV-07 se define el recorrido de los gases y de la solución para el



proceso, se requiere la verificación de la existencia de fuga de gases por todas las conexiones involucradas en el proceso, para lo que se prepara una solución jabonosa con el fin de aplicarla en cada una de las conexiones del equipo; en caso de presentarse burbujeo se hizo el ajuste correspondiente o se efectuó cambio del accesorio. Para comenzar con el proceso de sulfuración se suministró nitrógeno (N_2) a lo largo una rampa de calentamiento, esto con la ayuda de los controladores de temperatura TIC-01, TIC-02 y TIC-03, los cuales envían una señal eléctrica a las 3 chaquetas dispuestas a lo largo del reactor para aumentar la temperatura; éste inicialmente se encuentra a temperatura ambiente, la rampa comienza con un SET POINT de 40°C y se aumenta hasta los 200°C , una vez alcanzada ésta temperatura se hace el cambio a gas H_2 y se continua con el calentamiento hasta los 400°C (temperatura de sulfuración), a esta temperatura se da inicio al suministro de la solución mediante la bomba PUMP-01; para que sea mezclada con el H_2 , a fin de obtener una corriente gaseosa de H_2/H_2S al 10%v/v en H_2S , el flujo de la solución se determinó tomando en cuenta la velocidad espacial del reactor y el volumen del lecho (Apéndice A).

El sistema refrigerante para condensar los gases provenientes del reactor, consiste en un condensador de contracorriente (C-01), que utiliza como líquido refrigerante agua a baja temperatura, la cual proviene del tanque cerrado WT-01, el cual tiene un sistema motriz acoplado para que se pueda enviar al condensador y recircular al mismo tiempo. La salida del medidor de flujo se conecta a trampas intercaladas VW-01 de hidróxido de sodio (NaOH) saturado e hipoclorito respectivamente, por la que pasan los gases para lavarlos, antes de ser desprendidos al ambiente, eliminando de esta forma el exceso de H_2S .

El H_2S se separa rápidamente y se convierte en sulfuro elemental por el proceso de Claus, tal como se muestra en la ecuación siguiente:





Al cabo de 4 horas se detuvo el suministro de energía a las chaquetas de calentamiento, colocando STOP a los controladores de temperatura (TIC-01, TIC-02 y TIC-03). Se fijó un nuevo SET POINT de 40°C y posteriormente se apagaron. Después se hizo el cambio de gas H₂ a gas N₂, ya que este último se considera un gas inerte y de arrastre y el H₂ es propenso a reaccionar y hacer combustión. Por último se cerraron todas las válvulas que establecen el recorrido de gases y de la solución y por medio de la válvula HV-08, la cual se encuentra en el fondo del separador de fases SF-01, se extraen los residuos de la reacción (en estado líquido), así como también se retira el exceso de solución contenido en la bomba y se deposita en un recipiente con tapa debidamente identificado.

3.3.4 Reacciones de hidrogenación de aromáticos (HYD)

Para esta reacción se preparó una solución con los reactivos y composiciones reportadas en la Tabla 3.2, para ello se utilizó una balanza analítica en orden de obtener la cantidad estipulada de 2MN, mientras que la adición del CS₂ fue hecha a través de una micropipeta debido a lo pequeño del volumen a manipular (ver Figura 3.1).

El volumen y las cantidades añadidas en la solución reactante se pueden apreciar en el Apéndice B.

La reacción se llevó a cabo bajo las condiciones de operación reportadas en la Tabla 3.6. El procedimiento para alimentar la solución reactante, instalación de los recorridos (solución reactante y gases), chequeo de fugas a lo largo del sistema de tuberías y accesorios del reactor, rampa de calentamiento y el uso de los gases, es el mismo descrito en el proceso de sulfuración; una vez alcanzados los 200°C e instalado el suministro de H₂ se llevó la temperatura del reactor a 300°C (temperatura de reacción) y se dió inicio al suministro de la solución por medio de la bomba PUMP-01. Una vez



iniciada la alimentación de la solución, a través la HV-08 se tomaron muestras del condensado cada 30 min en diales previamente identificados, hasta finalizar el tiempo de reacción (5h).

El análisis de las muestras de condensado se realizó mediante una cromatografía de gases, cuyo equipo operaba a las condiciones reportadas en la Tabla 3.7. El cromatógrafo se encuentra equipado con un detector de ionización de llama y una columna capilar de vidrio, usando los gases hidrógeno, aire y nitrógeno; siendo este último el usado como gas de arrastre, tal como se puede observar en la Figura 3.5.

Para la inyección de la muestra cromatográfica se utilizó una jeringa de 10 μ L de capacidad, con el fin de obtener resultados cuantitativos de cada uno de los componentes de las mezclas analizadas.

3.3.5 Reacciones de hidrodesulfuración (HDS)

En la solución reactante preparada en esta reacción se utilizó como reactivo al dibenzotiofeno, el cual fue disuelto en n-heptano y en presencia de disulfuro de carbono, tal como se reporta en la Tabla 3.2; una balanza analítica y una micropipeta fueron necesarias para la adición del DBT y del CS₂ respectivamente. La cantidad de los reactivos utilizada en la preparación de la solución se encuentra en el apéndice B.

El proceso de hidrodesulfuración se efectuó bajo el mismo procedimiento descrito para la hidrogenación de aromáticos, así como también el análisis de las muestras obtenidas, se realizó bajo las mismas condiciones descritas anteriormente.

3.3.6 Reacciones competitivas entre el 2-metil naftaleno y dibenzotiofeno



En la solución reactante preparada en esta reacción se utilizaron como reactivos el DBT y el 2MN, los cuales fueron disueltos en n-heptano y en presencia de disulfuro de carbono, tal como se reporta en la tabla 3.2; el procedimiento y la instrumentación utilizada para la preparación de esta solución es la misma descrita anteriormente, así como también el procedimiento para llevar a cabo la reacción y el análisis de las muestras recolectadas; las cantidades empleadas de los reactivos se pueden apreciar en el Apéndice B.

3.3.7 Reacción de hidrodeshidrogenación (HDN)

Para la solución reactante preparada en esta reacción se utilizó como reactivo la anilina, la cual fue disuelta en n-heptano, en presencia de disulfuro de carbono, tal como se reporta en la Tabla 3.2; para la preparación de esta solución se utilizó una micropipeta, para la adición de la anilina y del CS_2 . El procedimiento para llevar a cabo la reacción y el análisis de las muestras recolectadas es el mismo empleado para las reacciones anteriores.

Para llevar a cabo cada una de éstas reacciones, así como también la activación de los catalizadores (sulfuración) es necesario el uso del equipos de seguridad para la manipulación de los dispositivos de proceso y reactivos (ver Tabla 3.6), debido a sus altos niveles de toxicidad así como también la de los gases emanados mientras se llevan a cabo las reacciones (anexos), adicionalmente, como protección a las altas temperaturas de operación.

3.3.8 Obtención de los sólidos resultantes de HDT

Una vez llevadas a cabo las reacciones de HDT, se desempacó el reactor y se recuperó los sólidos remanentes. Para lo que se utilizó una pinza, la cual fuera capaz de sustraer la cama de fibra de vidrio sobre la cual reposaba el lecho catalítico, con la finalidad de generar la menor pérdida del mismo en las paredes del reactor.



En el caso de las pruebas de blancos, solo se retiró alúmina restante de las reacciones de HDT.

3.3.9 Caracterización fisicoquímica de catalizadores CoMo/MCM-41

3.3.9. A Espectroscopia Infrarroja (IR):

Se hizo una pastilla con la ayuda de troquel, la cual está compuesta de bromuro de potasio (KBr) y una pequeña cantidad del sólido correspondiente al ensayo, posteriormente se colocó en el espectrómetro con transformada de Fourier ubicado en FACYT y cuyas especificaciones técnicas se encuentran en la Tabla 3.4. Con la ayuda de un computador enlazado al equipo (Figura 3.3), fue posible la obtención del espectro IR que presenta dicho sólido.

3.3.9. B Espectroscopia de difracción de rayos X (DRX):

Esta propiedad fue medida utilizando un equipo de difracción de rayos X ubicado en el Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas (IVIC), cuyas especificaciones se encuentran en la tabla 3.4.

3.3.9. C Método de Brunauer, Emmett y teller (BET):

Este análisis se realizó para determinar las áreas superficiales de los catalizadores después de las reacciones de hidrotratamiento, mediante el método de adsorción de nitrógeno a $-198\text{ }^{\circ}\text{C}$, empleando un equipo SA3100.

3.4 TÉCNICA DE ANÁLISIS DE DATOS

El análisis de los datos se realizó a través de los estudios bibliográficos y técnicos, de los cuales se obtuvo la inducción primordial que estableció y afianzó los conocimientos referentes al tema en cuestión, proporcionando de esta manera las herramientas y las bases necesarias para el desarrollo del estudio de efecto que



tiene la velocidad de calcinación de catalizadores de CoMo/MCM-41 en reacciones de hidrotratamiento.

Los datos obtenidos a lo largo de la experimentación del trabajo de investigación se presentan las tablas y los gráficos, donde estos últimos representan la interpretación visual de los datos recolectados en el laboratorio, estos resultados permiten realizar un análisis cualitativo y cuantitativo en cuanto a:

- ❖ **Datos cuantitativos:** todos los datos obtenidos en la fase 2 de la experimentación se interpretan a través de éste análisis, donde a su vez se aplican las técnicas de comparación con los datos teóricos sustentados en el marco teórico.

Para el análisis de las muestras de los condensados obtenidos a lo largo de las reacciones de hidrotratamiento, se utilizaron muestras patrón, las cuales sirvieron de gran ayuda en la identificación de los componentes presentes en los mismos (ver Apéndice C). Otro método de identificación de compuestos fue el realizado mediante el estudio de la cromatografía y la afinidad que guardan los componentes con la columna del equipo.

Para el procesamiento de estos datos fue necesario determinar términos como:

- **Porcentaje molar (%molar):** determina el porcentaje molar de cada uno de los componentes de la mezcla en las reacciones de hidrogenación e hidrodesulfuración de los hidrocarburos aromáticos evaluados, se determina de la forma siguiente:

$$\%molar\ de\ "i" = \frac{\%A_i / PM_i}{\sum \left[\left(\frac{\%A_i}{PM_i} \right) + \left(\frac{\%A_j}{PM_j} \right) \right]} \times 100 \quad (VII)$$



Donde:

%A: Porcentaje de area del pico cromatográfico en la muestra,

PM: Peso molecular (g/gmol).

i: Producto de reacción

j: Reactante.

- **Conversión total (T):** se obtiene por la sumatoria de los porcentajes molares de cada uno de los productos de la reacción estudiada. Es por esto, la importancia que tiene realizar el análisis cromatográfico a cada una de las muestras obtenidas durante las reacciones.

$$T = \sum_{i=1}^n \%A_i \quad \text{(VIII)}$$

Donde:

T: Conversión total (%).

i: Producto de reacción (%).

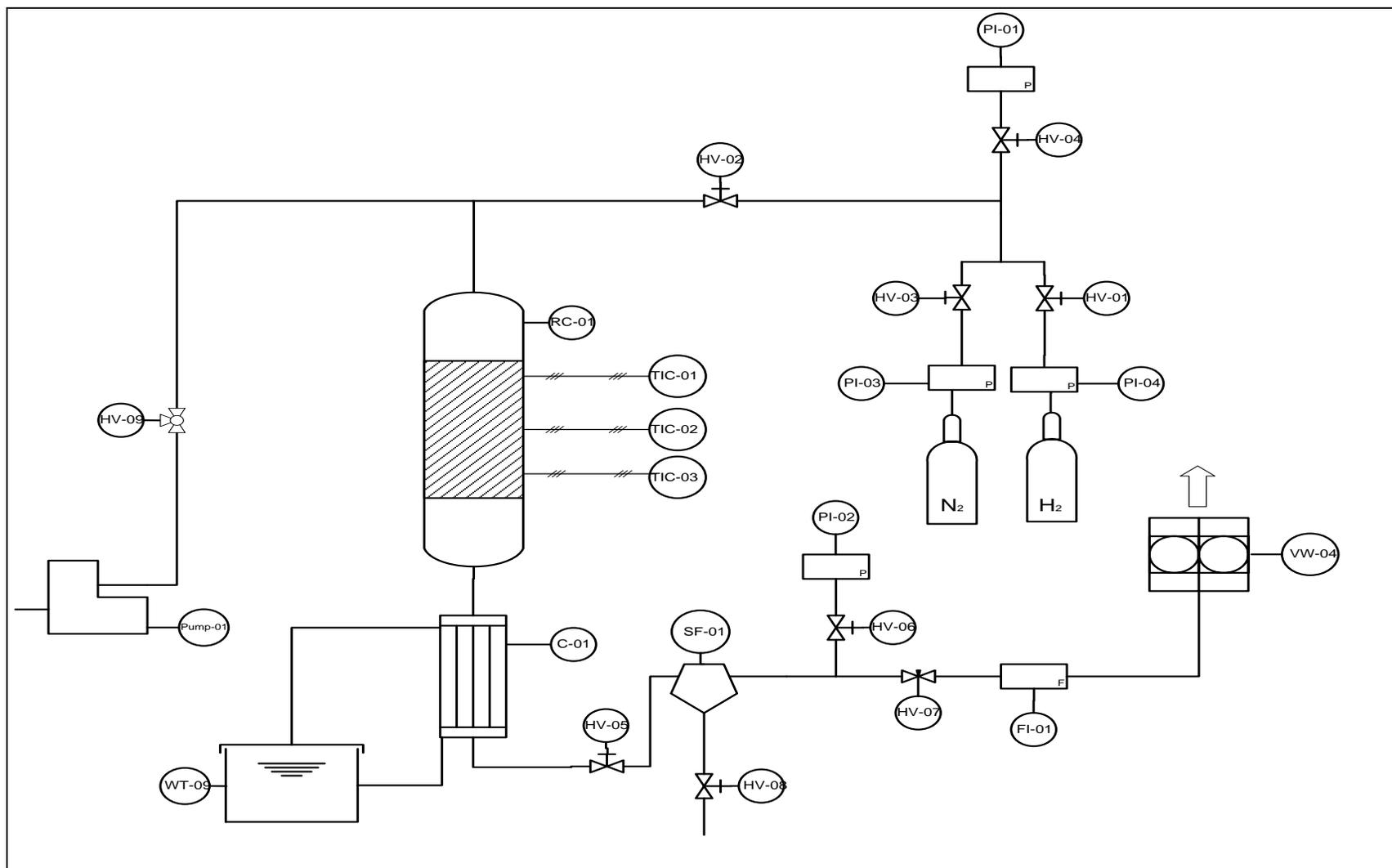


Figura 3.6 Diagrama de instrumentación y tuberías de equipo de ensayos catalíticos a escala piloto del laboratorio de Catálisis de FACYT.

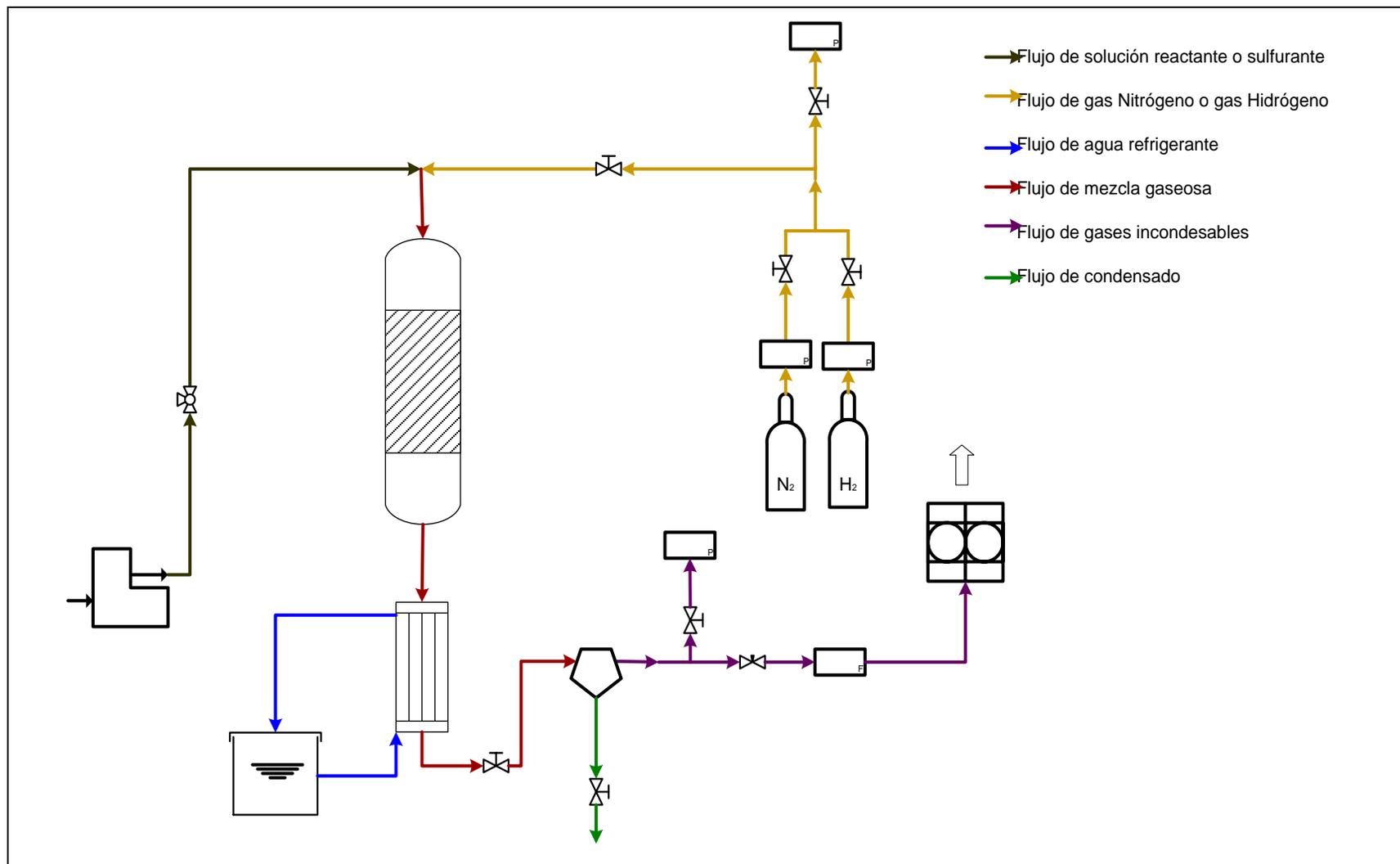


Figura 3.7 Diagrama Flujo para reacciones de hidrot ratamiento equipo de ensayos catalíticos a escala piloto del laboratorio de Catálisis de FACYT.



CAPITULO IV

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En esta sección se presentan los resultados de la investigación y de igual forma se exponen las discusiones planteadas para su análisis.

4.1 Análisis fisicoquímico de los catalizadores:

Este punto corresponde al objetivo 4 del trabajo especial de grado, en que se caracterizó la cristalinidad, estructura y morfología de los catalizadores CoMo/MCM-41 antes de las reacciones de hidrotreamiento mediante DRX, IR y BET. La difracción de rayos X permite conocer la naturaleza de las fases presentes en el material, correspondientes al MCM-41, no fue necesario el análisis de los catalizadores después de las reacciones, ya que las condiciones a las que fueron sometidos no significaban riesgo alguno de cambios en su estructura cristalina. Con el área BET, se pudo confirmar que se está en presencia de un material mesoporoso. A través de la espectroscópica IR, se establecieron los cambios que experimentaron los catalizadores, determinándose bajo qué condiciones de calcinación sufre menor desgaste la superficie mesoporosa y mediante la inspección visual de los catalizadores se identificaron los cambios físicos que sufrieron después de las reacciones de HDT.

4.1.1 Difracción de rayos X:

En la figura 4.1 se muestran los difractogramas antes de ser hidrotreamidos los catalizadores CoMo/MCM-41, luego de impregnados los metales cobalto y molibdeno en el soporte, y calcinados a diferentes velocidades de calentamiento (0,5; 1,0; 2,0; 3,0)°C/min hasta alcanzar la temperatura de calcinación (500°C), se identificaron las reflexiones características de las fases cristalinas presentes. Todos los patrones de DRX para los óxidos evidenciaron la presencia del CoMoO_4 , en las reflexiones de $2\theta =$

23,3- 25,5- 26,5- 28,4- 32,1- 33,7 y 38,9 más una fase minoritaria correspondiente al MoO₃ en las reflexiones de $2\theta = 23,4- 25,7- 25,9- 27,4- 33,1- 33,8- 46,4$ y 55,5 que probablemente se encuentra disperso en la superficie del MCM-41. Como se observa, no se producen cambios significativos en la cristalinidad del sólido.

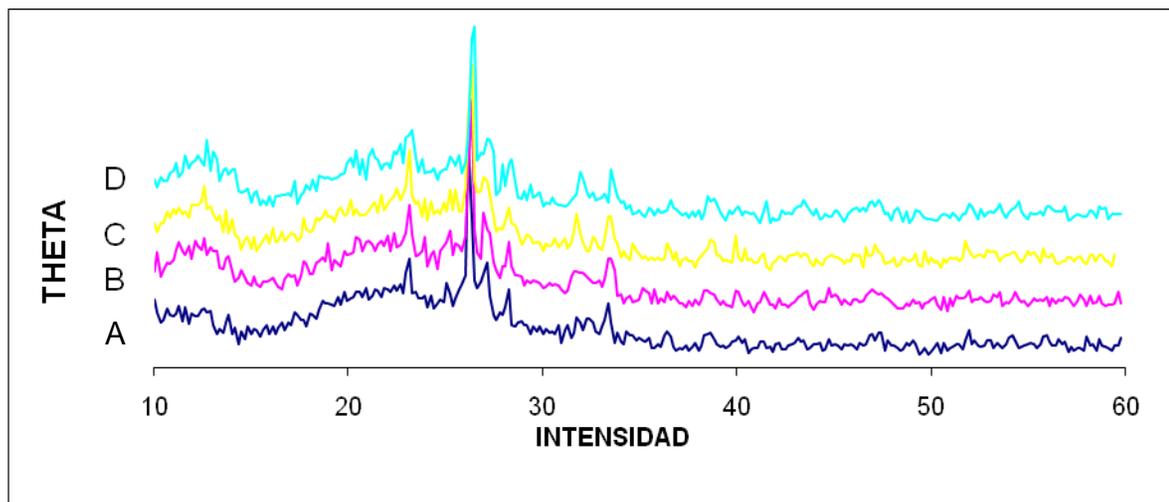


Figura 4.1 Difractogramas antes de hidrotatamiento de CoMo/MCM-41. A) 3°C/min. B) 2°C/min. C) 1°C/min y D) 0,5°C/min.

4.1.2 Método de Brunauer, Emmett y Teller:

En la Tabla 4.1 se muestran las áreas superficiales relativas que presentan los materiales obtenidos, el área superficial de los soportes después de impregnados los metales molibdeno y cobalto, oscilan entre 69 y 72 m²/g, con un máximo teórico de área superficial de 1117 m²/g, decreciendo de forma progresiva a medida que la velocidad de calentamiento es mayor, hecho atribuido a un bloqueo por la migración de algunas de las fases metálicas hacia la boca del poro especialmente a los microporos o al colapso parcial que sufre los mismos por efecto del calentamiento del agua adsorbida (“steaming”). Además, de ser congruente con lo esperado, en donde existe mayor área superficial a velocidades de calentamiento más baja (las fases metálicas se aglomeran



menos o el steaming es menos violento). Sin embargo, cuando se aumenta la velocidad de calentamiento en el calcinado 6 veces con respecto a $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ se observa que el área aumenta hasta alcanzar un valor similar a la referencia.

Como se observa en la tabla 4.1 el diámetro de los poros en cada uno de los catalizadores es superior a 4nm ($10\text{Å} = 1\text{nm}$) por lo que la isoterma de adsorción correspondiente a estos es de tipo 4, estas se encuentran en el apéndice C.

TABLA 4.1
SUPERFICIE DE BET Y POROSIDAD DE CATALIZADORES CoMo/MCM-41 ANTES DE REACCIONES DE HIDROTRATAMIENTO

CATALIZADOR CALCINADO	ÁREA BET (m^2/g)	VOLUMEN DE PORO (cm^3/g)	DIÁMETRO PROMEDIO DEL PORO (Å)
$0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$	69	0,19	109,81
$1,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$	53	0,11	79,12
$2,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$	50	0,08	62,13
$3,0/\text{min}$	71	0,12	67,87

4.1.3 Espectroscopia de infrarrojo (IR):

El espectro infrarrojo de los catalizadores mesoporosos se realizó en dos fases, antes y después de las reacciones de hidrotratamiento, donde se logró evidenciar los grupos pertenecientes al material.

Una vez sintetizado el sólido se separó en cuatro porciones, a las que se les aplicó una velocidad de calcinación diferente ($0,5$; $1,0$; $2,0$ y $3,0$) $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, los resultados de la espectroscopia IR de los sólidos se muestra a continuación, se presentan los espectros

correspondientes a cada catalizador, antes y después de las reacciones de hidrotratamiento.

La figura 4.2 muestra los espectros IR correspondientes al catalizador calcinado a $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, se apreciándose las bandas características de un mesoporoso MCM-41. Este hecho se comprueba al comparar los espectros obtenidos en este trabajo con los obtenidos por Diaz y La Verde (figura 2.24) indicando de esta forma los enlaces químicos,

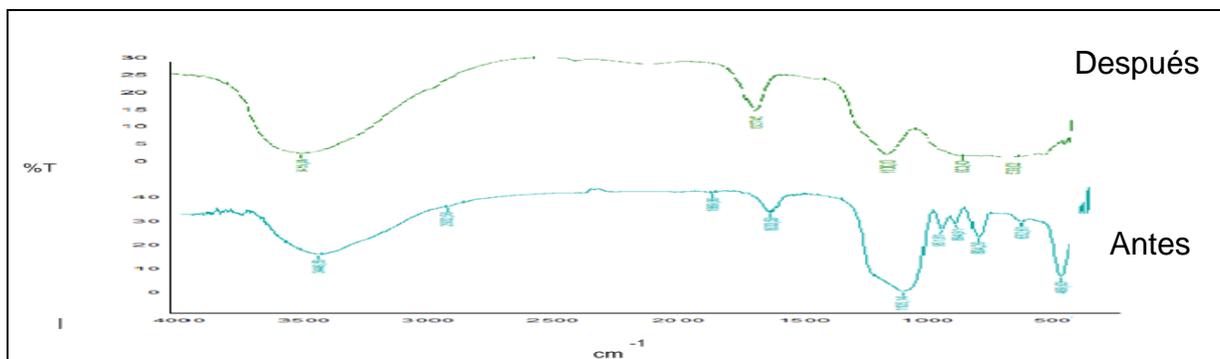


Figura 4.2 Espectro infrarrojo correspondiente al catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ antes y después de Reacciones de hidrotratamiento.

Las bandas características que se observan en ambos espectros son las de 3499 cm^{-1} , pertenecientes al grupo hidroxilo ν_{OH} (Si-OH), es decir los grupos silanoles, las bandas entre 1649 cm^{-1} y 1105 cm^{-1} se pueden atribuir a agua absorbida, estructural o a la torsión del agua, adicionalmente esta la banda correspondiente a los enlaces Si-O-Si a los 1000 cm^{-1} , las señales entre 800 a 455 cm^{-1} también son características de los grupos Si-O-Si, ahora bien, en el IR antes de hidrotratar se observa una pequeña banda a los de 951 cm^{-1} que confirma la presencia de Si-OH, a diferencia del IR después de las HDT que muestra una disminución en la intensidad de las bandas de Si-O-Si. Las diferencias entre 1000 y 400 cm^{-1} de los espectros quiere decir que la estructura del

material sufre un colapso y que los enlaces del MCM-41 se rompen, además de que es en esa zona donde se observan los enlaces oxígeno metal, también puede ser que la estructura del CoMoO_4 se esté rompiendo o sufriendo una transformación producto de la reacción.

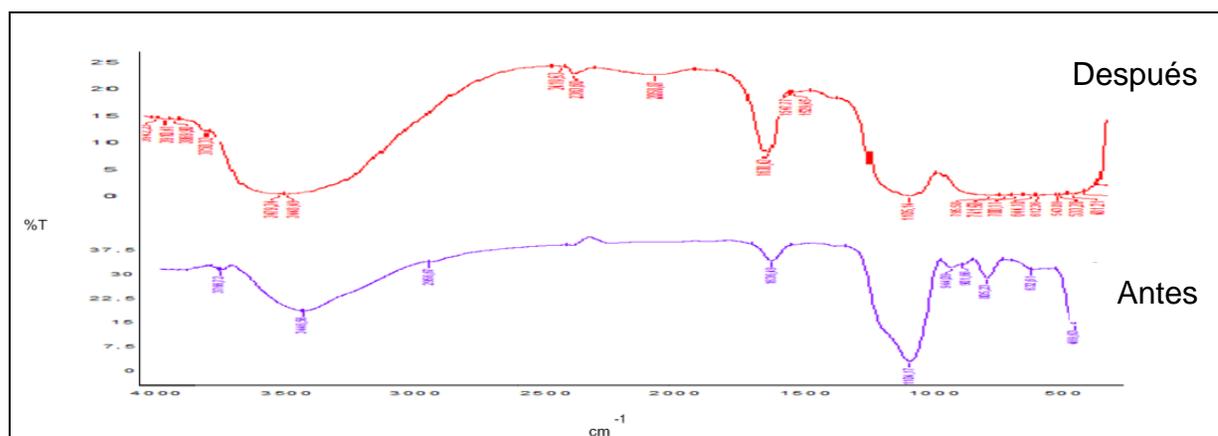


Figura 4.3 Espectro infrarrojo correspondiente al catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a $1,0^\circ\text{C}/\text{min}$ antes y después de Reacciones de hidrotatamiento.

La figura 4.3 muestra los espectros IR del catalizador CoMo-MCM-41 calcinado a $1,0^\circ\text{C}/\text{min}$, las bandas características de los sólidos mesoporosos se presentan de igual forma para este catalizador, la intensidad de los picos es la misma que la de los calcinados a $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$ y $3,0^\circ\text{C}/\text{min}$ antes de hidrotatar, se observa entre los cambios que sufren los sólidos esta la pérdida de la intensidad de las bandas comprendidas entre $800\text{-}400\text{cm}^{-1}$ y la aparición de una banda a los 2360cm^{-1} que insinúa la presencia del dióxido de carbono a la estructura mesoporosa, esto no es de sorprenderse ya que la mayoría de los materiales absorben CO_2 para equilibrar la energía intrínseca que tienen los sólidos en la superficie

A continuación se presentan los espectros IR del catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 2,0°C/min en la figura 4.4. En líneas generales las bandas de este catalizador antes de las reacciones de tratamiento corresponden a sólidos mesoporosos, sin embargo, en la banda de 1121cm⁻¹ se observa un cambio en la forma del pico, esto podría deberse a una falla en el método de análisis al momento de la elaboración de la pastilla, ya que esta debe estar bien diluida en KBr para que el espectrofotómetro sea capaz de analizar el espectro de los sólidos después de hidrotatar siguen el mismo patrón del catalizador anterior, mas la intensidad del pico en 2363cm⁻¹ es más acentuada en este espectro.

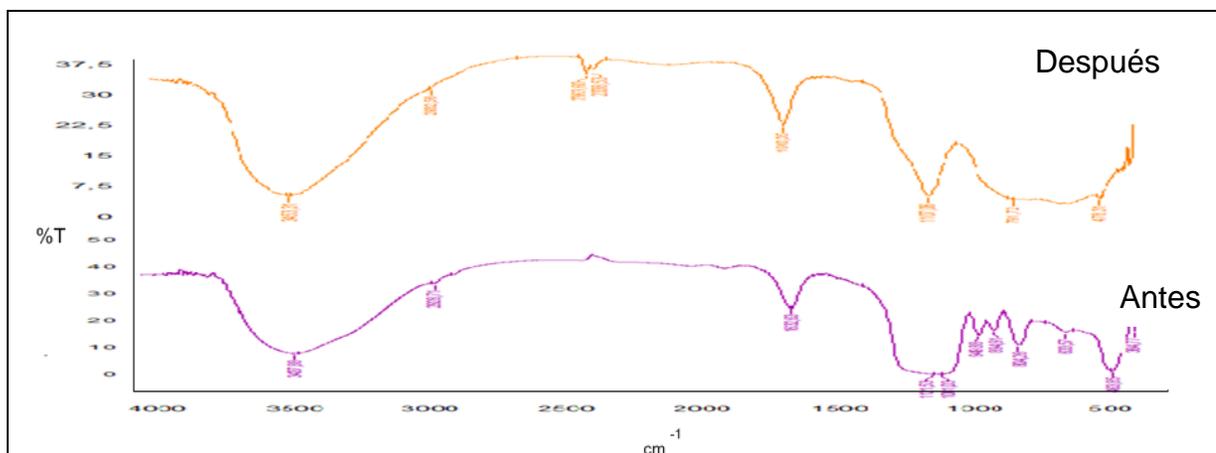


Figura 4.4 Espectro infrarrojo correspondiente al catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 2,0°C/min antes y después de Reacciones de hidrotamiento.

La figura 4.5 muestra el espectro obtenido antes y después de las reacciones de HDT para el catalizador calcinado a 3,0°C/min, nuevamente se observan las bandas características de un mesoporoso, el espectro después del HDT presenta un comportamiento similar al del catalizador anterior, donde el pico a 2364cm⁻¹ en mayor porcentaje indica presencia de CO₂ de forma más significativa en comparación al catalizador calcinado a 2,0°C/min.

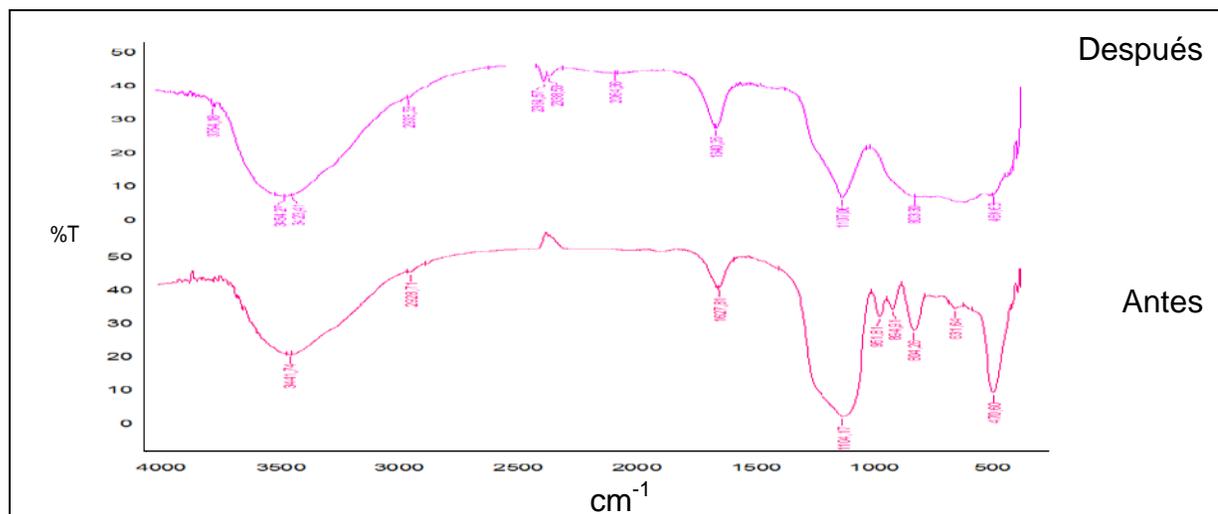


Figura 4.5 Espectro infrarrojo correspondiente al catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 3,0°C/min antes y después de Reacciones de hidrotratamiento.

Generalizando un poco, se puede decir que a medida que aumenta la velocidad de calcinación en los catalizadores se hace más enfática la presencia de CO_2 después de las reacciones de hidrotratamiento en la banda cercana a los 2360cm^{-1} y las bandas entre $800\text{-}455\text{cm}^{-1}$ disminuyen a causa de las HDT.

4.1.4 Inspección visual:

En la tabla 4.2 se presentan la cantidad alimentada de la mezcla de alúmina y catalizador para cada uno de los ensayos catalíticos, de igual forma se puede observar lo que se recuperó de esta mezcla después de las reacciones de HDT. La diferencia entre lo alimentado y lo obtenido se debe a las pérdidas que se sufren a los largo de las reacciones, también debido a que en la colocación de la mezcla en el lecho de fibra de vidrio se presentan pérdidas en las paredes del reactor, evento que se repite en el momento de retirar la mezcla de sólidos, cuyas pérdidas son mayores debido a la dificultad que presenta la extracción de los mismos del reactor.



TABLA 4.2
CANTIDAD DE SÓLIDO RECUPERADO DESPUÉS DE REACCIONES
DE HIDROTRATAMIENTO

LECHO CATALÍTICO	MUESTRA ALIMENTADA ($M_{ALIMEN} \pm 0,0001$)g	RECIPIENTE VACÍO ($RE_{VACÍO} \pm 0,0001$) g	RECIPIENTE LLENO ($RE_{LLENO} \pm 0,0001$) g	MUESTRA RECUPERADA ($M_{SÓLIDO} \pm 0,0002$)g	PORCENTAJE DE PÉRDIDAS DE MUESTRA ($PER_{\pm 0,02}$)%
Catalizador a 0,5°C/min y alúmina	1,8013	5,2523	6,4430	1,1908	34,00
Catalizador a 1,0°C/min y alúmina	1,8007	5,2378	6,7252	1,4874	17,40
Catalizador a 2,0°C/min y alúmina	1,8005	5,2458	6,4298	1,1840	34,20
Catalizador a 3,0°C/min y alúmina	1,8011	5,2400	6,2897	1,0497	41,72

En la figura 4.6 se presenta una comparación del estado físico del catalizador de CoMo/MCM-41 calcinado a 0,5°C/min antes y después de las reacciones de HDT; se aprecia un cambio de color entre los sólidos, confirmando de esta manera el efecto de la sulfuración, caso se repite de una forma más imponente para el catalizador calcinado a 1°C/min (figura 4.7), donde el cambio de un color blanco hueso a un gris plomo es muy bien definido y homogéneo; para el catalizador calcinado a 2°C/min (figura 4.8) existe un pequeño cambio de coloración, no tan intenso como el que se presenta para el catalizador a 1°C/min, es posible apreciar que la mezcla es heterogénea, ya que hay presentes pequeños sólidos cuya coloración gris plomo es más fuerte en comparación al resto de la muestra; el catalizador calcinado a 3°C/min no presenta cambios apreciables, al contrario, permaneció constante después de las reacciones de HDT (figura 4.9).

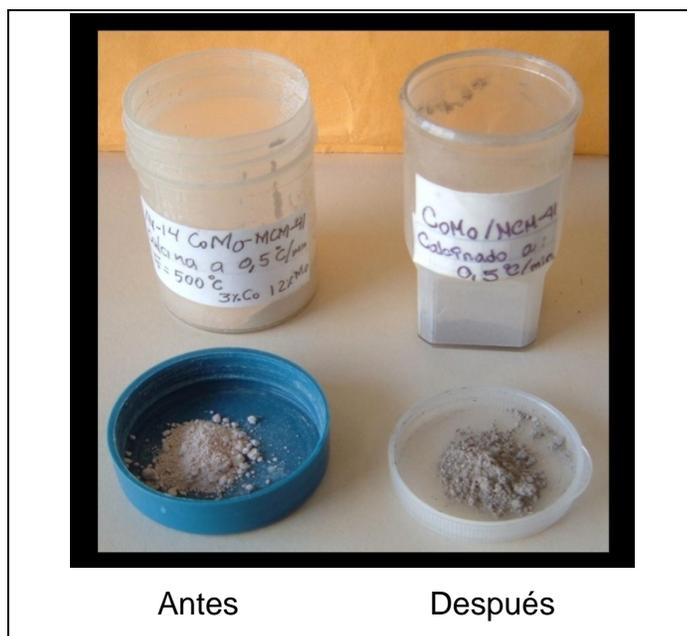


Figura 4.6 Catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 0,5°C/min antes y después de reacciones de hidrotratamiento.



Figura 4.7 Catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 1,0°C/min antes y después de reacciones de hidrotratamiento.

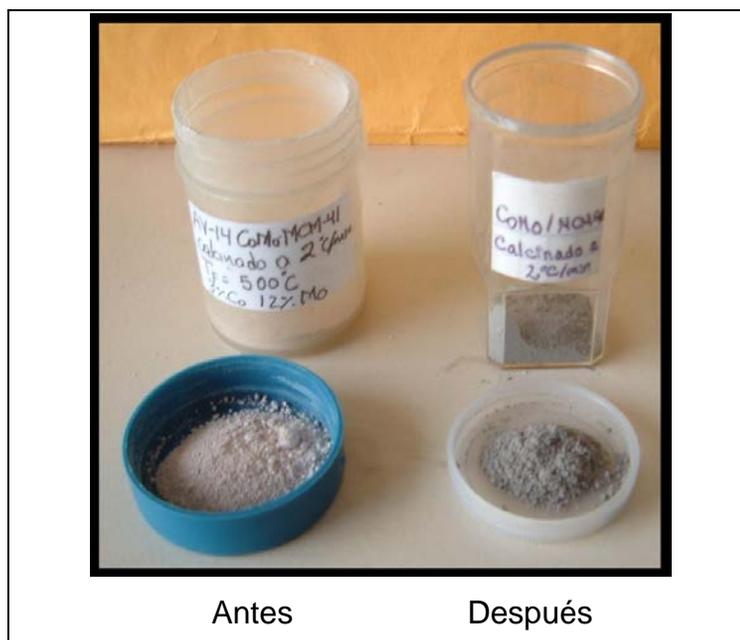


Figura 4.8 Catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 2,0°C/min antes y después de reacciones de hidrotratamiento.



Figura 4.9 Catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 3,0°C/min antes y después de reacciones de hidrotratamiento.



4.2. Reacciones de hidrot ratamiento empleando lecho de alúmina.

Las corridas de reacciones de HDT sin involucrar al catalizador forman parte del objetivo 1, con el propósito de lograr establecer el efecto catalítico del material mesoporoso sobre este tipo de reacciones. Las pruebas consistieron en la hidrogenación individual de 2-metil-naftaleno (2MN), la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno (DBT) y la hidrodesnitrogenación de la anilina, además de la reacción competitiva de 2-metil-naftaleno con el dibenzotiofeno, en este sentido, se obtuvieron conversiones muy bajas (prácticamente nulas) en todas las reacciones, a excepción del de la reacción de HDS, cuyos resultados fueron altos, sin embargo no presentan señales de estabilización a lo largo del tiempo de reacción.

4.2.1 Reacción de hidrogenación de aromáticos (HYD) del 2MN.

La HYD del 2MN se llevó a cabo bajo las condiciones de operación mostradas en la tabla 3.6, para ello se preparó una solución de 2MN en n-heptano en presencia de disulfuro de carbono (CS_2), tal como se muestra en la tabla B.1 del apéndice B, el procedimiento empleado para llevar a cabo la prueba catalítica es el descrito en el capítulo anterior.

La determinación del porcentaje molar de cada uno de los componentes, y la conversión total del reactivo alimentado para las reacciones de HYD del 2MN, utilizando un lecho catalítico compuesto de alúmina, fue posible mediante el análisis de la cromatografía de gases de cada una de las muestras obtenidas a lo largo de la prueba catalítica.

Para el análisis de estas cromatografías fue necesaria la identificación de los productos de la reacción como la del reactivo. Los compuestos fueron identificados mediante el tiempo de retención que presenta cada uno en la señal resultante de la cromatografía de gases, este tiempo es el que se tarda cada compuesto en pasar por la



columna del cromatógrafo. La identificación del 2MN se logró utilizando una muestra patrón de este reactivo, al que se le realizó su respectiva cromatografía, obteniéndose un pico cromatográfico del compuesto en un tiempo de retención de 11,70 min, como se aprecia en la figura C.5 del apéndice C.

Como lo indican las bases teóricas, los productos que resultan de la reacción de HYD del 2MN son dos compuestos semi-hidrogenados, la 2-metiltetralina (2MT) se obtiene cuando se hidrogena el anillo sustituido y la 6-metiltetralina (6MT) cuando se hidrogena el anillo no sustituido. Debido a que estos compuestos son isómeros, su tiempo de retención es muy parecido. Sin embargo, es posible la identificación de estos compuestos gracias a la afinidad con la columna, la 6MN es más a fin con esta en comparación con la 2MT, por lo que su aparición ocurre en primer lugar, se puede observar en las figuras C.10-C.19 del apéndice C que ambos picos cromatográfico están muy próximos el uno del otro. Bajo esta premisa, se identifica la 2MT con un tiempo de retención alrededor de 10,40 min y la 6MT a los 10,30 min, las condiciones del cromatógrafo son mostradas en la tabla 3.7, las señales obtenidas de las cromatografías de esta y del resto de las reacciones de HDT, se pueden apreciar en el apéndice C.

El porcentaje molar de la 2MT y de la 6MT se obtuvo mediante la utilización de la ecuación VII y la conversión total del 2MN se determinó con la ecuación VIII.

La figura 4.10 muestra el comportamiento que describe la conversión total para la hidrogenación (HYD) del 2MN en función del tiempo, utilizando para ello, los valores mostrados en la tabla B.5 del apéndice B.

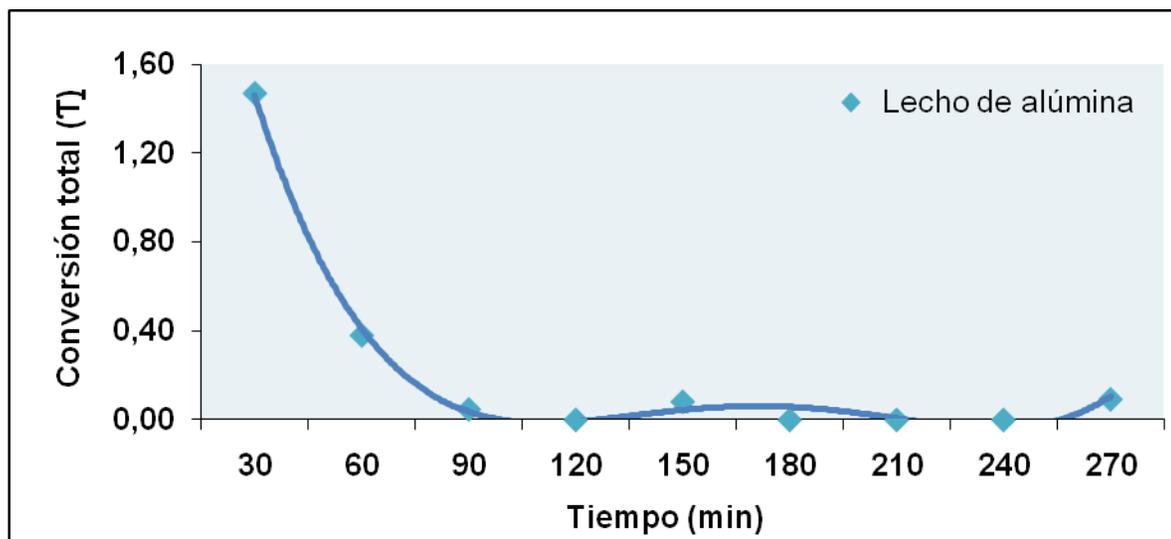


Figura 4.10 Conversión total de HYD del 2MN en función del tiempo empleando lecho de alúmina.

Como se observa, los porcentajes de conversión son muy pequeños y prácticamente despreciables, alcanzando su valor máximo (1,60%) en los primeros 30 min de reacción, luego disminuyen drásticamente hasta valores prácticamente nulos (debajo de 0,10%); se aprecia un régimen estacionario a los 90 min y es evidente que por sí sola la HYD del 2MN no se manifiesta, tal que las conversiones obtenidas no son productivamente aceptables, por esto que surge la necesidad de un factor que favorezca esta reacción, que es lo que se lleva a cabo en la práctica en las reacciones de hidrotratamiento, ya que el 2MN es uno de los componentes que conforma el conjunto de los aromáticos presentes en los cortes de crudo y cuya molécula a pesar de ser estable no está a la par con las grandes cadenas que componen dichos cortes, lo que hace presumir que si para una molécula tan pequeña no se obtienen rangos aceptables de hidrogenación, para compuestos que presenten una resonancia mayor y largas cadenas aromáticas esta reacción queda descartada.

La distribución de productos de la HYD del 2MN en función del tiempo, presentada a continuación (figura 4.11), se aprecia el comportamiento de los productos obtenidos, a pesar que los porcentajes molares obtenidos para cada uno son prácticamente

despreciables, los valores de la 6MT son siempre ligeramente superiores a los obtenidos con la 2MT, esto es un comportamiento que concuerda con lo que las fuentes bibliográficas indican, en donde se afirma que el anillo no sustituido del 2MN es el que tiende a formarse en mayor proporción, siendo este compuesto la 6MT.

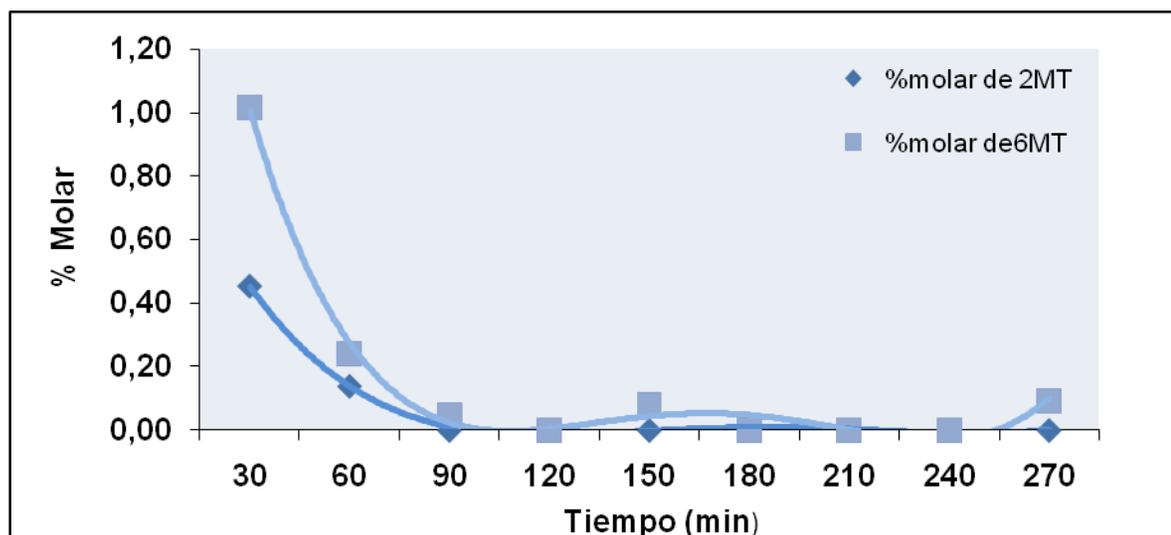


Figura 4.11 Distribución de productos de reacción de HYD del 2MN empleando lecho de alúmina.

La 6MT presenta un máximo a los primeros 30 min de reacción (1,01%), y rápidamente disminuye su porcentaje molar a 0,24% a los 60 min, disminuye a valores menores a 0,10% hasta terminar reacción. Por otro lado, la curva que representa el porcentaje molar de la 2MT tiene también un máximo en los primeros 30 min con un valor de 0,45%, este comportamiento sigue disminuyendo después de 60 min hasta alcanzar valores nulos.

Es evidente que el comportamiento que presenta la conversión total en la figura 4.10, viene representado por el porcentaje molar de la 6MT, ya que son curvas muy similares, se observa en la tabla B.5 del apéndice B que a lo largo del tiempo, la 2MT no se encuentra presente en la mayoría de las muestras analizadas.



4.2.2 Reacción de hidrodesulfuración (HDS) del DBT.

La reacción de hidrodesulfuración (HDS) del DBT se llevó a cabo bajo las condiciones de operación mostradas en la tabla 3.6, para ello se preparó una solución de DBT y n-heptano en presencia de disulfuro de carbono (CS_2) como se muestra en la tabla B.2 del apéndice B. Se realizó el procedimiento descrito en el capítulo anterior. El porcentaje molar de cada uno de los componentes y la conversión total del reactivo alimentado para las reacciones de HDS con lecho catalítico compuesto de alúmina, se determinó utilizando las cromatografías de gases de las muestras obtenidas a lo largo de la reacción como fuente de datos y como herramienta las ecuaciones VII y VIII.

La identificación del DBT se logró utilizando una muestra patrón de este reactivo, a la cual se le realizó su respectiva cromatografía, obteniéndose un pico cromatográfico del compuesto en un tiempo de retención de 14,5 min, tal como se aprecia en la figura C.6 del apéndice C.

La identificación de los productos de la reacción (en la señal que resulta de la cromatografía de cada muestra) se logró mediante la diferencia de pesos moleculares entre cada uno, donde, el bifenilo (BF) pesa 154,20g/gmol y el ciclohexilbenceno (CHB) 160,20g/gmol. Esta pequeña diferencia entre los pesos moleculares permitió identificar que el tiempo de retención para el BF de 11,60 min y para el CHB 11,90min, como se ve en las figuras C.20.-C.29 del apéndice C.

La tabla de resultado de la reacción de HDS del DBT empleando lecho de alúmina, en donde a diferencia de la HYD del 2MN empleando alúmina se encuentra en el apéndice B (tabla b.6), gracias a ésta se graficó conversión total obtenida en función del tiempo de reacción, se presentan valores cercanos al 100% para los primeros 60min, demostrando que el DBT es más reactivo que el 2MN, sin embargo disminuye de forma sostenida hasta alcanzar valores nulos rápidamente, lo que la hace una reacción muy inestable tal como se observa en la figura 4.12.

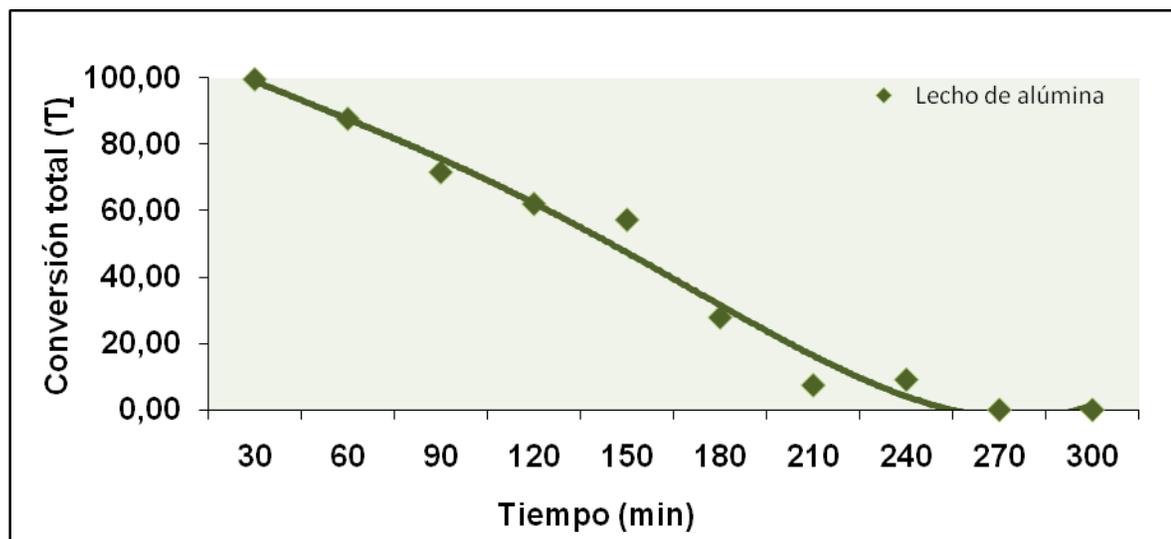


Figura 4.12 Conversión total de HDS del DBT en función del tiempo empleando lecho de alúmina.

El máximo de conversión de DBT se obtiene a los primeros 30 min, siendo este valor 99,62%, pero disminuye progresivamente con el tiempo, sin alcanzar nunca un equilibrio hasta los 240 min, luego parece estabilizarse en conversiones nulas. Este comportamiento demuestra que la catálisis de esta reacción es necesaria para que sea estable y que sus porcentajes de conversión sean elevados, para garantizar la eliminación de los heteroátomos de azufre, los cuales son causa de daños al sistema de tuberías para procesamiento del crudo y medio ambiente.

A continuación, la figura 4.13 muestra la distribución de los productos de reacción de la HDS del DBT empleando alúmina en el lecho catalítico. Se representa como varía el porcentaje molar de BF y el ciclohexilbenceno a lo largo del tiempo, el máximo del BF se presenta a los primeros 30 min, con un valor de 98,46%, este disminuye de forma progresiva hasta valores despreciables; el comportamiento del CHB es más particular, comienza en valores muy bajos, pero va incrementándose hasta alcanzar su máximo de 49,10% a los 150min, cae drásticamente a valores despreciables y no recuperarse de nuevo.

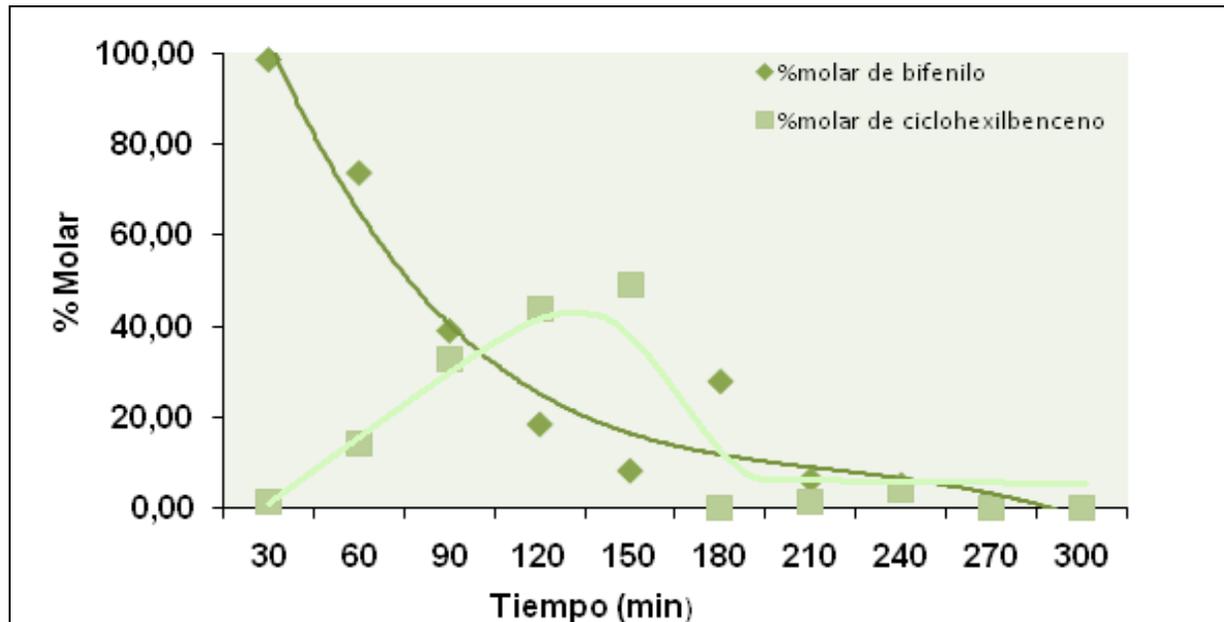


Figura 4.13 Distribución de productos de la reacción de HDS del DBT empleando lecho de alúmina.

Podría ser que la disminución del BF se deba a que este favorece la producción de CHB hasta los 90min, ya que es curioso el hecho de que el mínimo de un comportamiento es el máximo del otro, esto podría concordar con lo expuesto en el esquema de la figura 2.12, donde se propone una hidrogenación que da origen al CHB después de la formación de BF por vía hidrogenólisis; Sin embargo, ambas curvas tienden a alcanzar su estabilidad en porcentajes nulos.

El hecho que el porcentaje molar del BF sea más elevado al obtenido con de CHB (aun en su punto máximo) podría responder al hecho de que la molécula de DBT no es muy grande en comparación a las grandes cadenas que puede tener el crudo, por lo que favorece la hidrogenólisis y no la hidrogenación previa de la molécula, tal como lo explican Nag y Sapre.



4.2.3 Reacción competitiva entre la hidrodesulfuración (HDS) del DBT y la hidrogenación (HYD) del 2MN.

Para la competitiva entre el 2MN y el DBT se llevó a cabo el mismo procedimiento descrito en el capítulo III, se preparó una mezcla de 2MN y DBT, disulfuro de carbono (CS_2) en presencia de n-heptano (tabla B.3 del apéndice B). El porcentaje molar de cada uno de los componente se determinó utilizando las cromatografías de gases de las muestras obtenidas a lo largo de la reacción como fuente de datos y como herramienta las ecuaciones VII y VIII, los productos de reacción son los identificados anteriormente (2MT, 6MT, BF y CHB), por lo que sus tiempos de retención en la columna cromatográfica son conocidos, caso que se repite para los reactivos (2MN y DBT).

En la tabla B.7 muestra el resultado de la reacción de la competitiva entre el 2MN y el DBT empleando lecho de alúmina, como se observa, los resultados obtenidos en esta reacción dejan mucho que desear, ya que a excepción de los productos obtenidos a los 150 min y 180 min (los cuales están presentes de una forma muy baja) a lo largo de la experiencia no se obtuvieron productos tanto de la HYD como de la HDS, lo que a diferencia de la reacción de HDS individual (en la que si se presentaron los productos principales como el CHB y el BF desde la primera muestra de condensado) en este caso no se obtienen de forma significativa ni estable, como consecuencia de estos resultados no se grafica el comportamiento desarrollado en esta reacción. Sin embargo podemos decir que tanto como el DBT el 2MN son compuestos muy estables, debido al efecto resonante de su estructura molecular, efecto inductivo y estérico.

4.2.4 Reacción de hidrodesnitrogenación de la anilina.

Para la reacción de hidrodesnitrogenación (HDN) de la anilina se preparó una solución de anilina en n-heptano en presencia de disulfuro de carbono (CS_2), como se muestra en la tabla B.4 del apéndice B con el procedimiento descrito anteriormente (capítulo III). El porcentaje molar los componentes y la conversión total del reactivo alimentado para las reacciones de HDN con lecho catalítico compuesto de alúmina, se

determinó utilizando las cromatografías de gases de las muestras obtenidas a lo largo de la reacción como fuente de datos y como herramienta las ecuaciones VII y VIII.

La identificación la anilina se logró utilizando una muestra patrón de la misma, a la cual se le realizó su respectiva cromatografía, obteniéndose un pico cromatográfico del compuesto en un tiempo de retención de 6,50 min, apreciándose en la figura C.4 del apéndice C.

La identificación de los productos de la reacción en la señal que resulta de la cromatografía de cada muestra se logró mediante la inyección de patrones de estos compuestos (ciclohexano y benceno) en el cromatógrafo, donde se obtuvo que el tiempo de retención del benceno es 2,5min y el del ciclohexano es 2,6min (figura C.9, apéndice C).

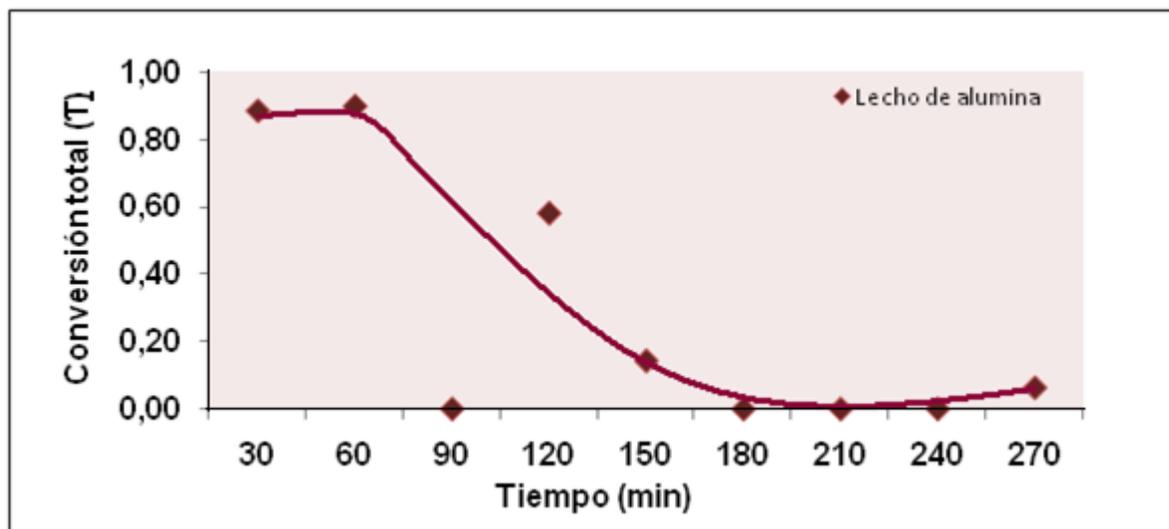
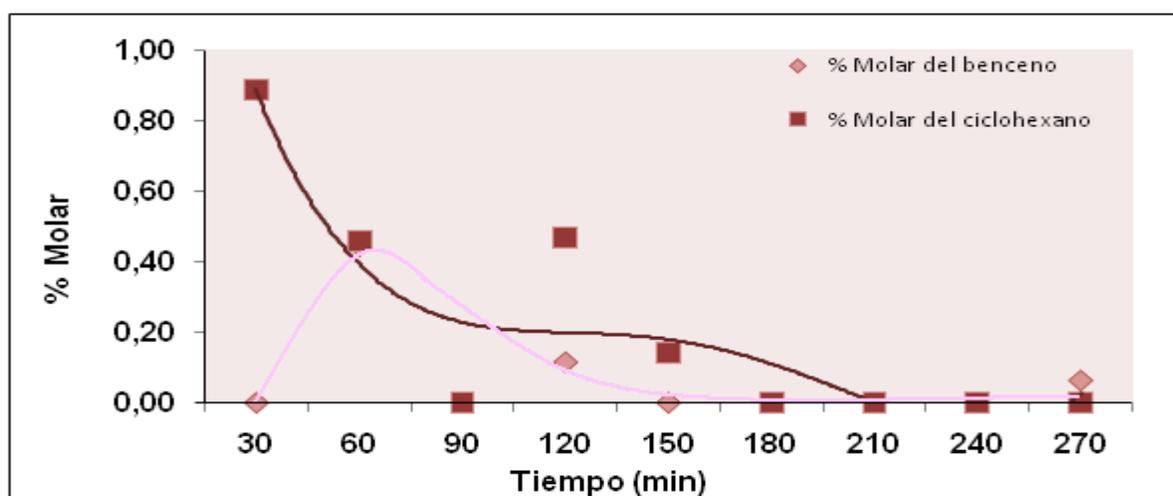


Figura 4.14 Conversión total de HDN de anilina en función del tiempo empleando lecho de alúmina.

La tabla de resultado de la reacción de HDN de la anilina empleando lecho de alúmina se encuentra en el apéndice B (tabla b.8). Los resultados de la conversión total

obtenida a lo largo del tiempo en esta reacción son todas menores al 1%, por lo que es fácil concluir que esta reacción es muy difícil que se produzca sin la presencia de un catalizador y no vale la pena profundizar respecto a su comportamiento, no obstante se presentan las figuras 4.14 y 4.15 en las que se puede apreciar un comportamiento cinético hasta los 180min que no supera el 1% y luego una estabilización alrededor del 0%.



Fi

Figura 4.15 Distribución de productos en función del tiempo de reacción de HDN de anilina empleando lecho de alúmina.

4.3 Pruebas catalíticas a los catalizadores CoMo/MCM-41.

Las reacciones de HDT empleando los catalizadores CoMo/MCM-41 se llevan a cabo para lograr la realización del objetivo 3 de este trabajo especial de grado, cada una de las reacciones esta intrínsecamente ligado al objetivo 2, quien de no ejecutarse no hubiese sido posible los resultados obtenidos, de manera de garantizar en forma adecuada la combinación de los pares de sulfuros para las distintas actividades de acuerdo a la reacciones que se llevan a cabo ya que forma sulfurada promueve el carácter activo de los catalizadores, constituyendo, la reducción-sulfuración de las formas oxidadas.



El grupo de catalizadores mesoporosos presentó mayor actividad ante las reacciones de HDT en comparación a la obtenida en el objetivo 1, en este sentido a lo largo de texto se comprobará como en cada una de las reacciones (HYD, HDS, competitiva y HDN) los catalizadores a pesar de no ser muy estables arrojan conversiones superiores a las obtenidas bajo las mismas condiciones de operación pero empleando lecho de alúmina, demostrándose que la estructura MCM-41 es más activa que los cristales de alúmina, ya que sus poros se envenenan rápidamente.

4.3.1 Reacción de hidrogenación de aromáticos (HYD) del 2MN.

Bajo las condiciones experimentales de reacción de este trabajo (tabla 3.6), para todos los catalizadores se obtuvieron como productos de la HYD del 2MN, la 6MT y la 2MT, la identificación se realizó con la misma técnica empleada y descrita en la HYD del 2MN empleando alúmina; el tiempo de retención de la 6MT es de 10,30 min y el de la 2MT es de 10,40 min en las señales obtenidas de las cromatografía de gases de las muestras recogidas en cada una de estas pruebas catalíticas, mientras que el 2MN tiene un tiempo de 11,70 min, según lo indica la cromatografía del patrón (figura C.5).

Los valores para la construcción de las gráficas mostradas a continuación son tomados de la tabla B.9 del apéndice B, muestran de los resultados obtenidos de la HYD del 2MN empleando el catalizador de cobalto-molibdeno soportado en MCM-41 y calcinados a 0,5C/min, 1,0C/min, 2,0C/min y 3,0°C/min, se obtuvieron resultados superiores a los obtenidos en la HYD del 2MN empleando alúmina, indicando que los 4 catalizadores en un mayor o menor nivel, mejoran de forma notoria la hidrogenación del 2MN; este tipo de comportamiento se puede atribuir al hecho que el Co es un elemento que tiende a incrementar la densidad electrónica y reactividad del Mo hacia las moléculas sulfuradas, logrando de esta forma una disminución de las interacciones existentes entre el Mo y el soporte y por consiguiente un aumento de los sitios catalíticamente activos, a causa de la formación de vacancias múltiples de (Valley-like) sobre la superficie del catalizador.

Se muestra la conversión total obtenida para cada catalizador en función del tiempo en la figura 4.16, con el propósito de lograr una mejor interpretación del comportamiento de los catalizadores ante la HYD. Se observan moderados niveles de conversión, el máximo valor obtenido es del catalizador calcinado a $3,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ cerca del 32% de conversión, sin embargo todos parecen desactivar rápidamente los sitios, ya que su curva indica un decrecimiento agudo y sostenido, de manera que para los 120 min alcanzan el régimen estacionario en valores cercanos al 1%.

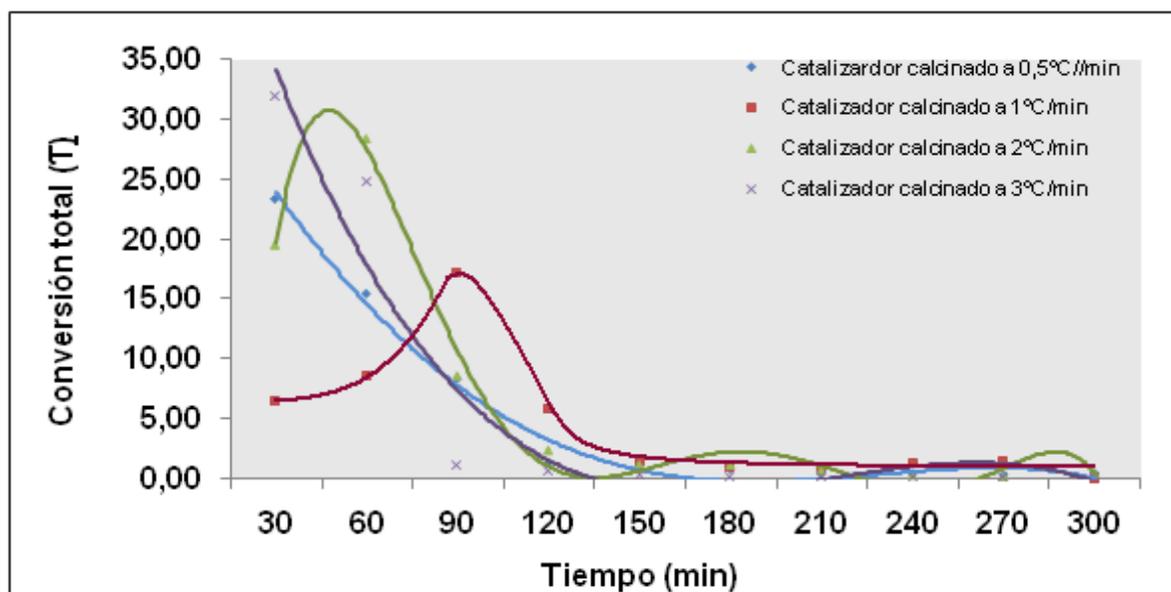


Figura 4.16 Conversión total de HYD del 2MN en función del tiempo en catalizadores de cobalto-molibdeno soportados sobre MCM-41.

El catalizador calcinado a $2,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ presenta un comportamiento muy inestable, se desactiva rápidamente, de forma que a los 120min ya oscila entre valores cercanos al 2% y parece estabilizarse en valores cercanos a 0%, sin embargo el máximo de conversión no se alcanza hasta la primera hora de reacción, este comportamiento no es muy errático debiéndose a la naturaleza del catalizador (CoMo).



A diferencia de los casos anteriores, el catalizador calcinado a $1,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ llega a su máximo a los 90 min de reacción y parece alcanzar un régimen estacionario en conversiones muy bajas, lo que lo hace más estable en comparación al resto del grupo, y por último pero no menos importante el catalizador calcinado a $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ presenta un decrecimiento constante en su curva, lo que pone de manifiesto la inestabilidad propia del catalizador y cuyas conversiones llegan al 0% a la mitad de la reacción, mientras que en calcinado a $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ se mantiene estable alrededor del 1% de conversión.

Este tipo de resultados es de esperarse en estas reacciones, debido a que los componentes de catalizador no lo hacen hidrogenante, la dificultad que generalmente se observa en la reacción de hidrogenación, para la transformación de compuestos aromáticos condensados, proviene de la ruptura del enlace doble del complejo π en las estructuras policondensadas, lo que conduce necesariamente a una demanda de energía suficiente para llevarse a cabo y que por consiguiente la hace una de las reacciones de hidrotratamiento más exigentes a lo que a energía respecta, no es inusual obtener bajas conversiones cuando el catalizador no es el apropiado para este propósito, sin embargo los resultados arrojan que los sólidos si colaboran con la hidrogenación del 2MN ya que pesar de desactivarse muy rápido, las conversiones obtenidas los primeros 120 min son superiores en comparación con las obtenidas para la HYD del 2MN empleando alúmina, la cual a los 30 min ya presenta conversiones cercanas al 1%, comprobando que la HYD empleando catalizadores de Mo posible, pero para lograr conversiones mayores y hacerla más estable, desde el punto de vista del proceso se podrían manipular variables como la presión o flujo de hidrógeno.

En la figuras 4.17 se presenta la distribución de productos en función del tiempo de la reacción de HYD del 2MN empleando el catalizador calcinado a $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Se observa que la 6MT es el producto de mayor formación es esta reacción, con un valor máximo de 22,60% de porcentaje molar, este comportamiento decrece rápidamente, de manera que a para los 120min de reacción ya los porcentajes son similares a los de la 2MT (inferiores a la unidad prácticamente despreciables); la 2MT no presentó valores significativos. Vale la pena destacar que a pesar que el sistema se estabiliza en valores

nulos probablemente debido a la posible desactivación de los sitios activos, el producto mayoritario de formación es la 6MT, lo que se apega a la teoría de la hidrogenación del anillo no sustituido, esto surge del hecho que el naftaleno alquilado se ve desfavorecido por impedimento estérico del grupo metilo, con respecto al no sustituido, por lo que es necesario que el catalizador presente un mayor poder hidrogenante.

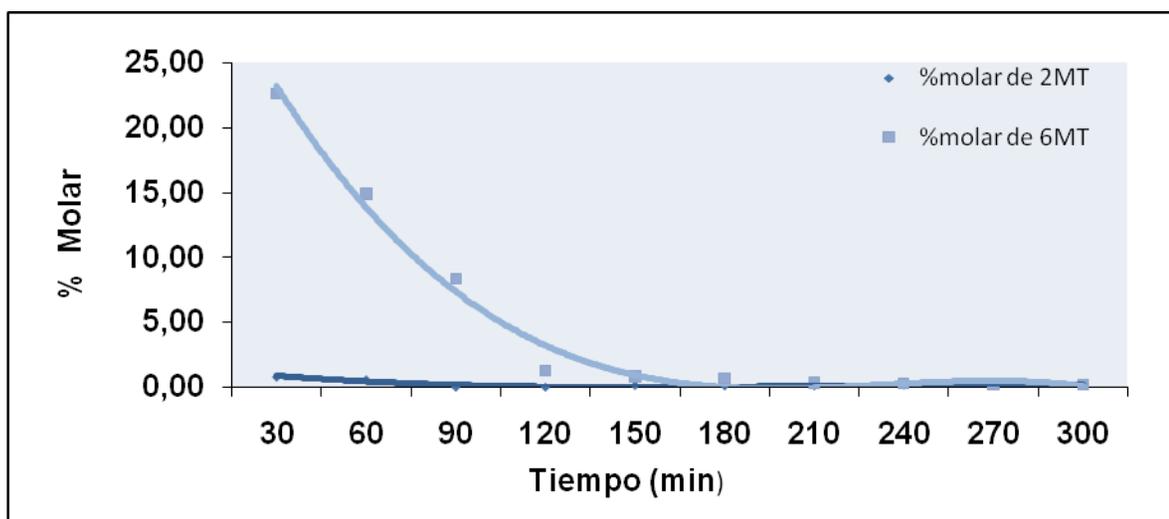


Figura 4.17 Distribución de productos en función del tiempo de reacción de HYD del 2MN para el catalizador de CoMo/MCM-41 calcinado a 0,5°C/min.

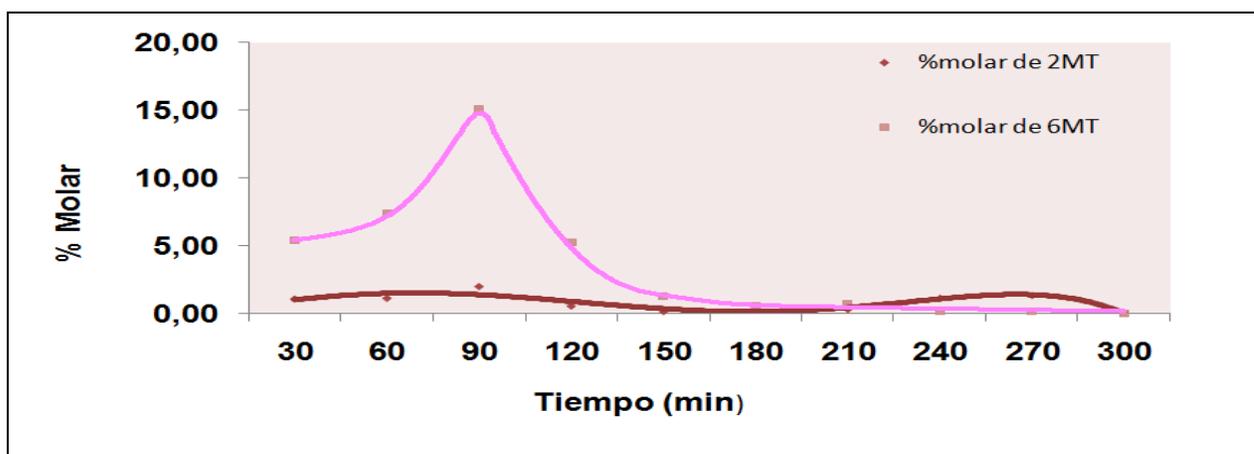


Figura 4.18 Distribución de productos de la reacción de HYD del 2MN para el catalizador de CoMo/MCM-41 calcinado a 1,0°C/min.

La hidrogenación del anillo no sustituido se repite para las distribuciones de productos del resto de los catalizadores, donde el producto mayoritario es la 6MT (como se observa en las figuras 4.18, 4.19 y 4.20) quien a su vez es la responsable del comportamiento en general de las conversiones totales obtenidas para cada uno de estos y representadas en la 4.16, a pesar de estar presente, los valores de la 2MT son despreciables en comparación a la 6MT, y no afecta significativamente las conversiones totales (ver tablas B.10 y B.11 y B.12, apéndice B).

En los catalizadores calcinados a $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ se obtienen máximos porcentajes molares de la 6MT una vez avanzada la reacción (90 y 60min respectivamente), indica que los sitios activos correspondientes a estos catalizadores se sulfuran, en contraste con los calcinados a $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (figura 4.20) los cuales obtuvieron sus máximos al comenzó de la misma, siendo este último el que presentó los valores máximos de conversión.

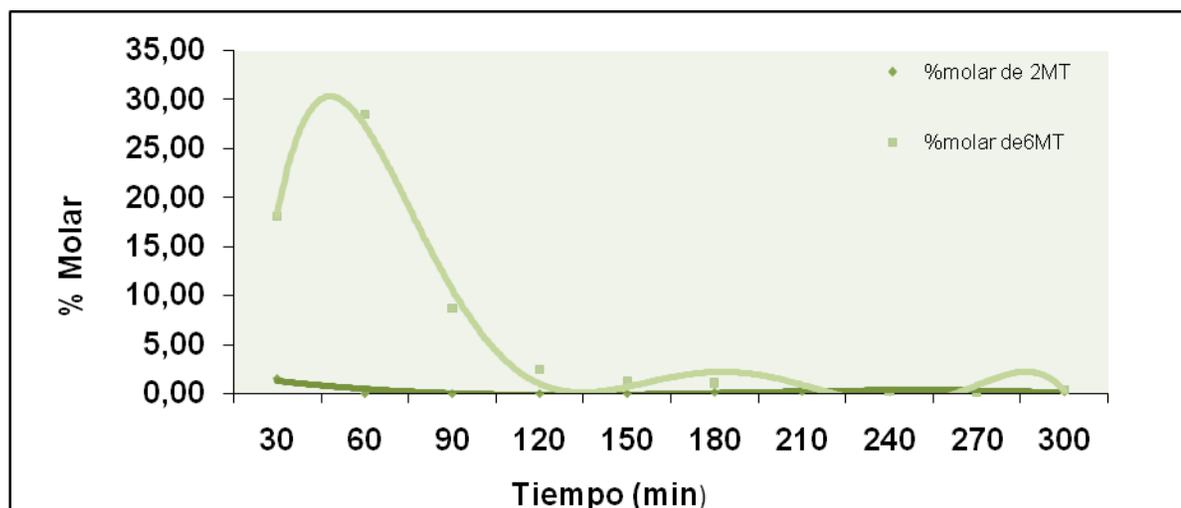


Figura 4.19 Distribución de productos de reacción de HYD del 2MN para el catalizador de CoMo/MCM-41 calcinado a $2,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

La presencia del 2MT en la HYD empleando el catalizador calcinado a $1,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ llama la atención, en la figura 4.18 este se encuentra presente a lo largo de toda la

reacción, lo cual muestra cierto poder hidrogenante por parte de este catalizador, el cual estuvo ausente en el resto de las reacciones. Vale la pena destacar que en todo el grupo este fue el único que se mantuvo estable a lo largo del tiempo, aun cuando las conversiones obtenidas fueron las más bajas en comparación a las de los demás.

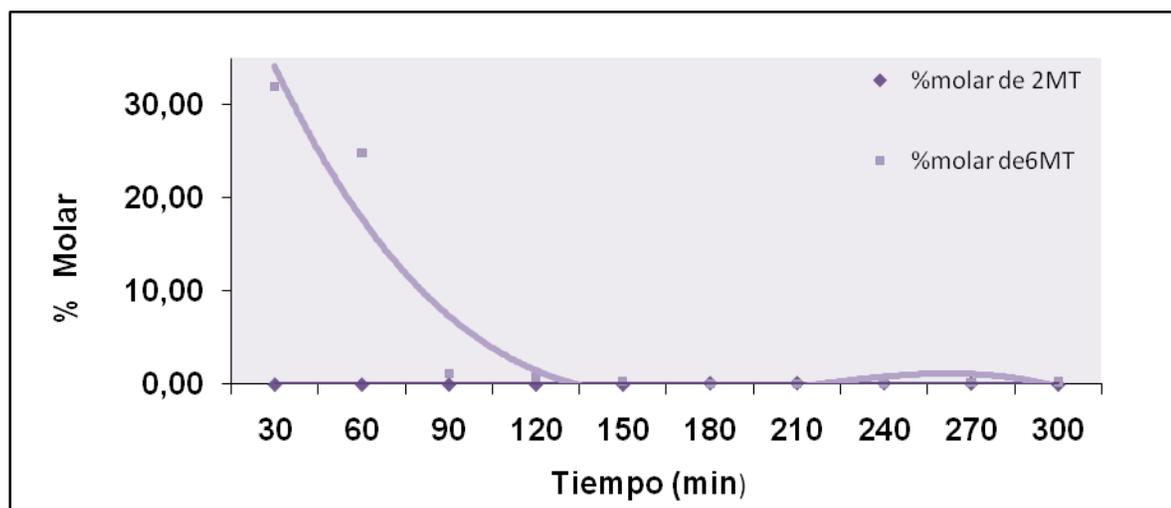


Figura 4.20 Distribución de productos de reacción de HYD del 2MN para el catalizador de CoMo/MCM-41 calcinado a 3,0°C/min.

En cuanto a la selectividad en productos, es decir, la relación molar de la 6MT y la 2MT, se observó que todos los catalizadores condujeron a una conversión a 6MT superior a la de la 2MT, sin embargo, estas conversiones son prácticamente despreciables en el régimen estacionario, por otro lado, la actividad de estos catalizadores deja mucho que desear en las HYD del 2MN.

Analizados todos los resultados, queda en evidencia la capacidad moderada de hidrogenación que poseen los catalizadores soportados, independientemente de la velocidad a la que fueron calcinados y tomando en cuenta la baja presión de hidrógeno empleada, además de la formación de coque en la superficie, se observó la presencia de ambos isómeros de reacción, a pesar de las bajas conversiones reportadas, con

predominio de la 6MT; lo que evidencia nuevamente la dificultad de hidrogenar el anillo monoalquilado del 2MN.

El impedimento estérico generado por el grupo metilo desfavorece la hidrogenación de las posiciones 1 y 3 del anillo (figura 4.21), sitios favorecidos por la resonancia electrónica, debido a que la carga positiva generada por la inserción de un protón en dichas posiciones en el anillo puede ser estabilizada por el efecto inductivo de un grupo dador como lo es el grupo metilo y que a su vez es responsable de la disminución de la velocidad de hidrogenación. Por consiguiente, la hidrogenación del anillo vecino, estará favorecida, en donde los dos sitios activos cumplen con estos requerimientos y no posee impedimento estérico.

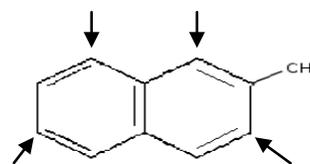


Figura 4.21 Sitios favorecidos por resonancia.

4.3.2 Reacción de hidrodesulfuración (HDS) del DBT.

Las tablas B.13-B.16 del apéndice B, contienen los resultados obtenidos en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) del dibenzotiofeno (DBT), empleando para estos los catalizadores CoMo/MCM-41 calcinados a 0,5°C/min, 1,0°C/min, 2°C/min y 3°C/min; con la finalidad de determinar el comportamiento catalítico y la tendencia que caracterizan a estos sólidos hacia la reacción de hidrodesulfuración.

La HDS puede darse vía hidrogenación previa, donde para la eliminación de las moléculas de azufre (la hidrodesulfuración) aparece precedida por una hidrogenación parcial después de una adsorción horizontal en la superficie del catalizador o a través de la hidrogenólisis directa del heteroátomo, dependiendo de las condiciones experimentales empleadas, como se ve en el esquema reaccional de la figura 2.13 de las bases teóricas.

Durante la realización de este trabajo de grado se estudió la transformación del DBT, incluyendo las reacciones que involucran la ruptura del enlace C-S en presencia de hidrógeno y de sulfuro de hidrógeno.



Bajo las condiciones experimentales de reacción de este trabajo (tabla 3.6), para todos los catalizadores se obtuvieron como productos de la HDS del DBT, el CHB y BF, la identificación de los mismos se realizó con la misma técnica empleada y descrita en la HDS del DBT empleando alúmina; de tal forma, que el tiempo de retención del CHB es de 11,90 min y el del BF es de 11,60 min, éstos para las señales obtenidas de las cromatografía de gases de las muestras recogidas en cada una de estas pruebas catalíticas, mientras que el DBT tiene un tiempo de 14,5 min, según lo indica la cromatografía del patrón (figura C.6).

Se observa que los porcentajes molares de los productos de las tablas B.13 hasta B-16 favorecen la formación del BF para todos los catalizadores excepto el calcinado a 1,0°C/min, estos valores son elevados, por lo que se presume que los catalizadores tienen propiedades hidrogenolizantes gracias a la presencia del cobalto, ya que este tiene la capacidad de reducir al Mo y de originar una mayor cantidad de centros activos, por medio de la ocupación de los huecos o vacancias octaédricas dentro de la estructura del Mo, lo cual origina cambios en la estructura electrónica y en las propiedades físicas del cristal.

Los resultados obtenidos en la HDS del DBT empleando los catalizadores son parecidos para los primeros 30min de reacción a los obtenidos empleando el lecho de alúmina, sin embargo parecen ser más estables a lo largo del tiempo, en su mayoría arrojan conversiones superiores al 50% al final de las reacciones, mientras que la contraparte arroja conversiones prácticamente nulas rápidamente (2horas), otra cosa es que las conversiones de HDS empleando los catalizadores son mayores a los obtenidos en la HYD del 2MN empleando los mismos catalizadores; de esta manera se comprueba una preferencia a la hidrogenólisis y no a la hidrogenación.

Con el uso de tablas de la HDS del DBT empleando los catalizadores de CoMo/MCM-41 (apéndice B), es posible graficar la conversión total obtenida para cada

uno en función del tiempo y presentarlo en la figura 4.22, también la distribución de productos obtenidos se presentan en las figuras 4.23-4.26.

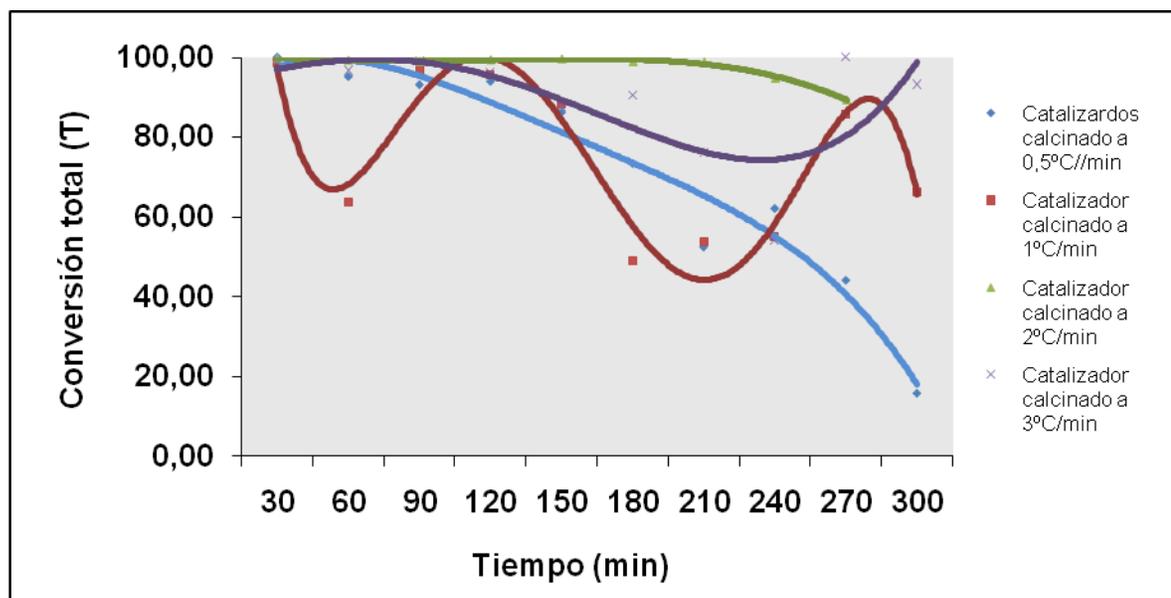


Figura 4.22 Conversión total de reacciones de HDS del DBT en función del tiempo en catalizadores de cobalto-molibdeno soportados sobre MCM-41.

De la figura anterior se observa que el catalizador calcinado a 2,0°C/min presentó el comportamiento más estable en comparación al resto del grupo, con valores que oscilan entre el 90-100%, con un máximo alcanzado a los primeros 30 min de reacción con un valor de 99,90%. La estabilidad de este catalizador es muy promisorio en este tipo de reacción, ya que los valores de conversión son óptimos a lo largo de toda la reacción, a diferencia del comportamiento del mismo catalizador en la reacción de HYD, donde arroja el máximo de conversión una vez avanzada la reacción y tomando un valor relativamente bajo.

El catalizador calcinado a 0,5°C/min es el que presenta la menor conversión al final del tiempo de reacción en comparación al resto, con un valor de 15,76%, si bien tiene un máximo a los primeros 30 min de 100%, se desactiva de forma sistemática sin

presentar un régimen estacionario en todo el tiempo de muestreo, aparte de la formación de una posible coquificación se anuda el hecho de que los catalizadores promovidos por cobalto, proveen una fase del hidrato precursor menos dispersa, reducible y más susceptible a la desactivación.

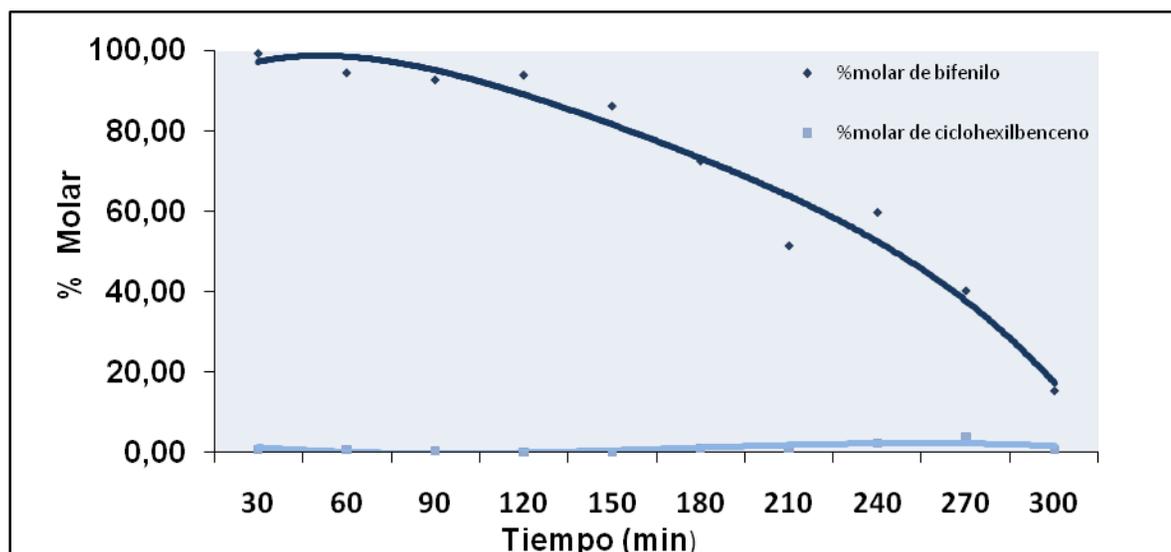


Figura 4.23 Distribución de productos de la reacción de HDS del DBT para el catalizador de CoMo/MCM-41 calcinado a 0,5°C/min

La figura 4.23, muestra la distribución de productos del catalizador de cómo/MCM-41 calcinado a 0,5°C/min, donde éste convierte más DBT en BF que en CHB, lo cual indica una gran capacidad de hidrogenolizar, destacándose el hecho que los valores en los que oscila el CHB son prácticamente nulos, uno de los factores que desfavorece a este tipo de comportamiento es la baja presión empleada en la reacción, lo que afecta negativamente en la hidrogenación, anudado a esto la naturaleza química del catalizador, conocido por sus propiedades hidrogenolizantes.

El comportamiento del catalizador calcinado a 1,0°C/min, muestra que todavía está en orden cinético a lo largo de todo el tiempo de reacción, a las 5 horas que duró la prueba éste no presenta una tendencia clara a la estabilización; esto podría explicarse

con la ayuda de la figura 4.24, donde es notable el decrecimiento del BF y bajas las conversiones de CHB el inicio, cuando de forma abrupta a los 90 min el porcentaje molar del CHB aumenta enfáticamente superando así al BF, como consecuencia se produce una inversión de los comportamientos de ambos productos, esto se puede deber al envenenamiento de los sitios del catalizador como consecuencia de una hidrogenación del BF. Esto pudiese explicarse mediante la figura 2.13, donde Knudsen y Cooper sugieren que en una de las vías de la HDS ocurre siempre una hidrogenólisis y luego una hidrogenación del doble enlace. Otra propuesta es una posible reorganización de los sitios activos de catalizador lo cual promovió la hidrogenación del DBT, tal y como se propone en la vía 2 de la figura 2.13, sin embargo, es de recordar que la HDS empleando alúmina mostró un comportamiento similar, lo que parece indicar que la teoría de la hidrogenólisis seguida de una hidrogenación es la más correcta para explicar este comportamiento del DBT, lo que inclinaría la balanza a la vía 2 de la figura 2.12.

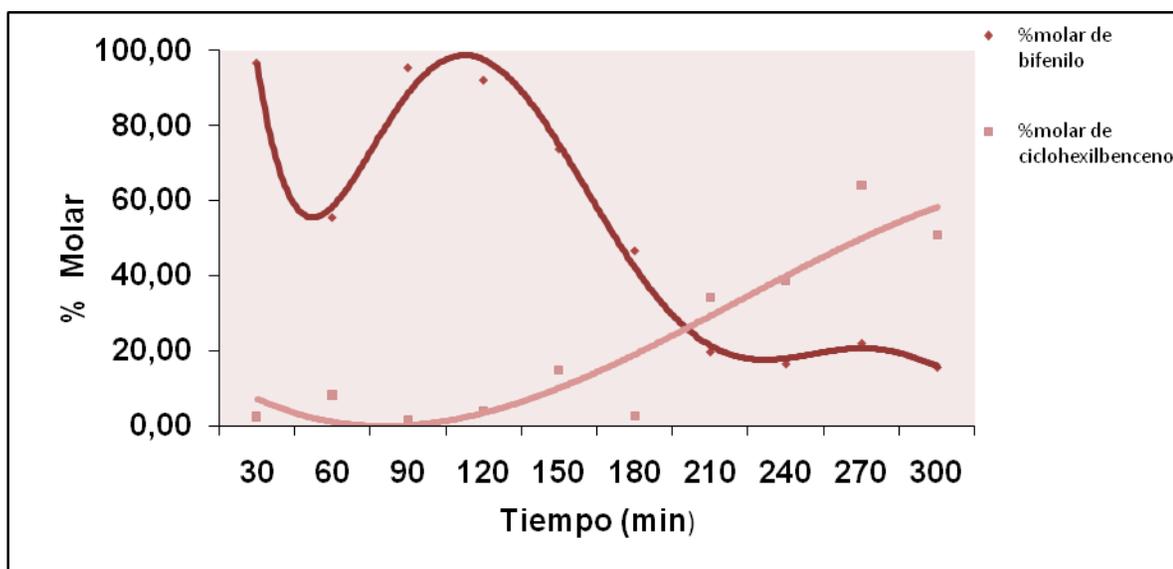


Figura 4.24 Distribución de productos de la reacción de HDS del DBT para el catalizador de CoMo/MCM-41 calcinado a 1,0°C/min.



La distribución de productos del catalizador calcinado a $2,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en función del tiempo, representada en la 4.25 indica un régimen estacionario y muy estable en altas conversiones, para los productos de formación, donde es evidente que el BF es más favorecido que el CHB, lo que pudiera deberse a las propiedades hidrogenolizantes, esto sugiere que la reacción sigue la vía de hidrogenólisis (vía 2 de la figura 2.12), en donde el esquema reaccional muestra que la ruptura del enlace C-S se ve favorecida bajo las condiciones de reacción empleadas (baja presión), una caída del BF al final de la reacción (240min) y un aumento al mismo tiempo del CHB, se presume que se está hidrogenando bien sea el BF o se está en presencia de una hidrogenación previa del DBT, debido a una reorganización de los sitios o una activación del catalizador, de tal forma que de continuar la reacción no sería del todo invalido esperar una inversión de los comportamientos.

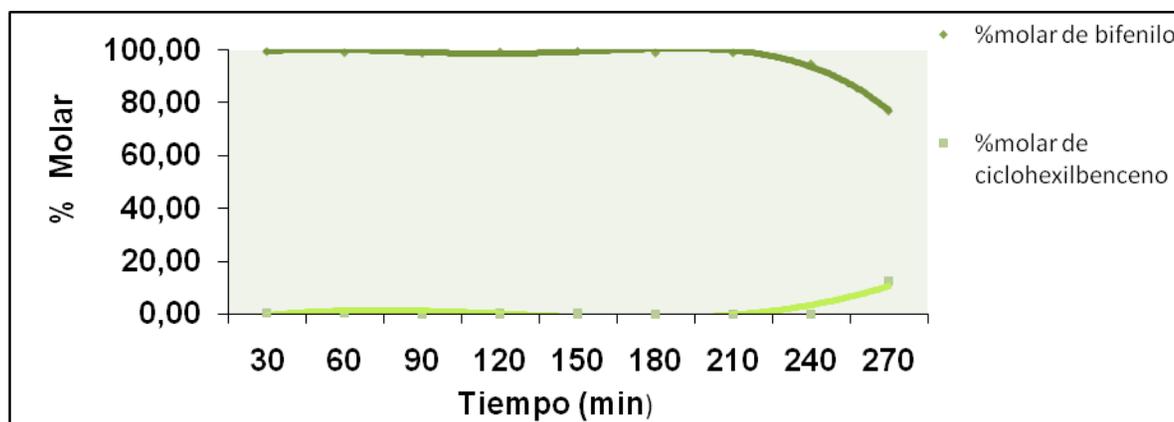


Figura 4.25 Distribución de productos de la reacción de HDS del DBT para el catalizador de CoMo/MCM-41 calcinado a $2,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

El catalizador calcinado a $3,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a pesar de todo, presenta un comportamiento relativamente estable, con conversiones altas, parece desactivarse de forma parcial a las 3 horas y medias, sin embargo mantiene conversiones elevadas, luego aparentemente se activan nuevamente los sitios activos y aumenta la conversión hasta

un 100%, a pesar que no es tan estable como el calcinado a 2,0°C/min, su comportamiento es aceptable.

Los productos de reacción correspondientes al catalizador calcinado a 3,0°C/min muestran un comportamiento relativamente estable en relación al BF, no muy diferente al mostrado al catalizador anterior, lo que sugiere nuevamente una vía de hidrogenólisis (vía 2) para obtener el bifenilo como producto mayoritario lo que demuestra nuevamente el poder hidrogenolizante del cobalto, sin embargo, el CHB aumenta de forma sostenida a partir de los 150 min, tal y como lo hace el catalizador calcinado a 1,0°C/min de tal forma que toman peso las premisas expuestas anteriormente.

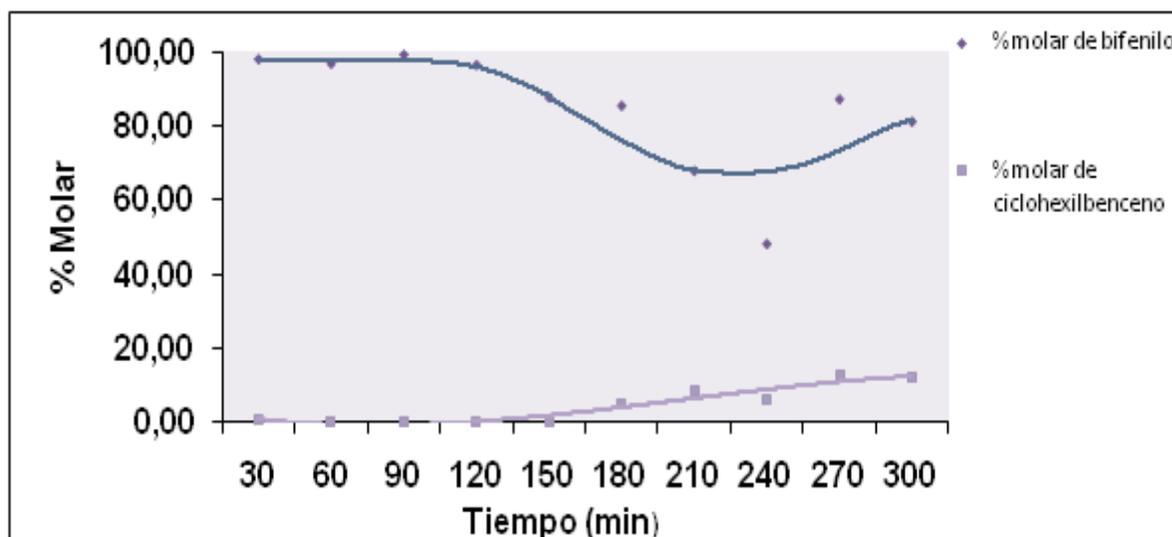


Figura 4.26 Distribución de productos de reacción de HDS del DBT para el catalizador de CoMo/MCM-41 calcinado a 3,0°C/min.

Los 4 catalizadores reportaron valores de conversiones superiores y relativamente más estables que las obtenidas en la HYD del 2MN, demostrando de esta forma el porqué la preferencia de este tipo de sólidos para reacciones de HDS.



Los cromatogramas obtenidos muestran diferentes señales que no pudieron ser identificadas y que posiblemente se traten de productos de craqueo, ya que la literatura reporta la elevada capacidad de los catalizadores de cómo de producir este tipo de especies

De forma generalizada, para las reacciones de HDS los catalizadores tradicionales empleados están basados en sulfuros de cobalto- molibdeno, de tal manera que no es de extrañarse que las conversiones obtenidas sean altas, en la reacción de HDS influyen 2 factores determinantes en el comportamiento de estos catalizadores, tal como lo es la presión de operación, la cual no permite que se favorezca la hidrogenólisis y de acuerdo con las observaciones experimentales están en concordancia con la presión parcial del H_2S utilizada en la prueba catalítica, debido a que la etapa determinante obtenida es una reacción de eliminación; lo cual indica que la presión es lo suficientemente alta para que se produzca el bifenilo, mas no lo es para la producción del ciclohexilbenceno vía hidrogenación previa, el otro factor que influye de forma significativa es el poder hidrogenolizante del los catalizadores, debido a la presencia de cobalto, de tal forma que la formación del BF se ve favorecida en la mayoría de los catalizadores.

El régimen estacionario de las pruebas catalíticas aumenta a medida que aumenta la velocidad de calcinación, en las figuras 4.25 y 4.2 presentan comportamientos mucho más estables que las dos primeras, oscilando en conversiones optimas de BF que oscilan entre el 80-100%. Sin embargo, se obtuvieron comportamientos muy interesantes con respecto a la formación de CHB una vez avanzada la reacción. Lo cual propone vías de hidrogenación con un mecanismo alternativo.

4.3.3 Reacción competitiva entre la hidrodeshulfuración (HDS) del DBT y la hidrogenación (HYD) del 2MN.

Las reacciones competitivas producen ciertos cambios en la reactividad de los catalizadores; es decir, la competencia por el mismo sitios activo de la superficie del

catalizador, en donde la velocidad de reacción en tal sistema depende de la concentración de todas las especies allí presentes, lo que produce variaciones de la conversión o selectividad hacia los productos de formación de las reacciones que se llevan a cabo, tal y como se verá más adelante.

El procedimiento bajo el cual se llevó a cabo esta reacción es el mismo descrito en la competitiva empleando lecho de alúmina, en donde los productos de interés son nuevamente el BF, CHB, 2MT y 6MT.

Se muestran en las figuras 4.27 y 4.28 las conversiones totales para la HYD del 2MN y de la HDS del DBT respectivamente, para la competitiva en función del tiempo de reacción para la serie de catalizadores estudiados.

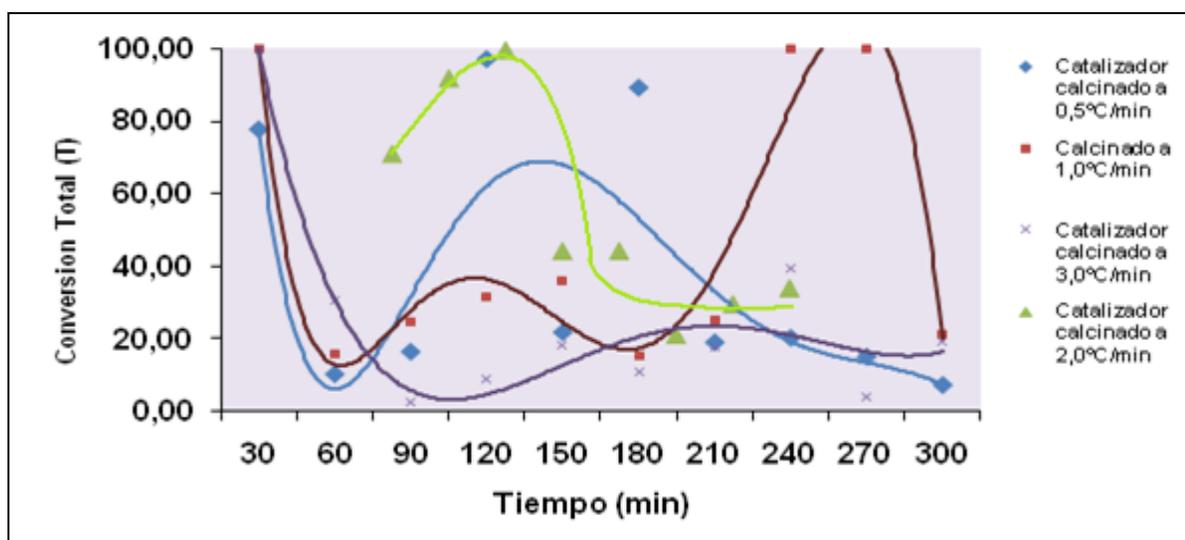


Figura 4.27 Conversión total para HDS del DBT en reacciones competitivas en función del tiempo

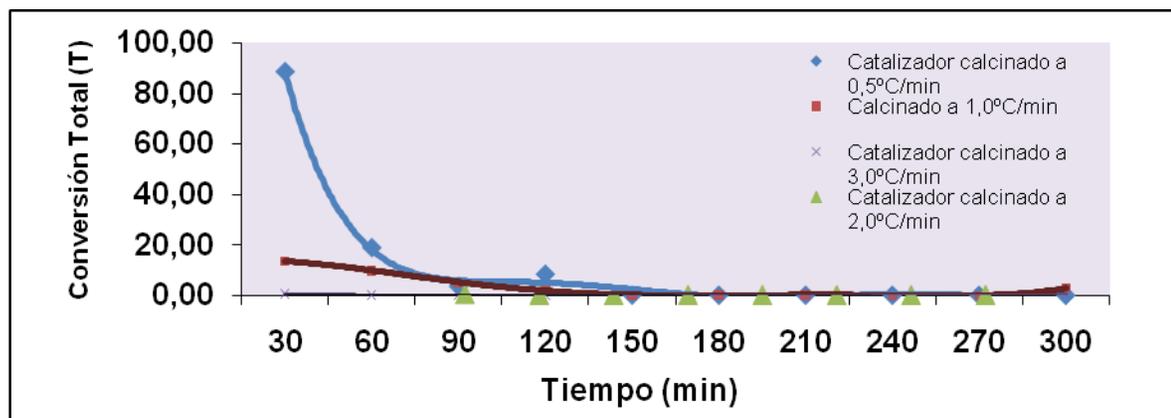


Figura 4.28 Conversión total para HYD del 2MN en reacciones competitivas en función del tiempo

La figura 4.27 muestra conversiones obtenidas son por encima del 70% a partir del inicio de la reacción, a excepción del catalizador calcinado a 3,0°C/min con el máximo de toda la serie con un valor de 100% y muestra cierta tendencia a la estabilización a partir de los 150min al igual que el calcinado a 2,0°C/min al final del tiempo de estudio, mientras que el resto del grupo presenta un comportamiento cinético a lo largo de la experiencia.

En la figura 4.28 se representa la conversión total para la hidrogenación del 2MN, donde el calcinado a 0,5°C/min se muestra más activo con respecto al resto del grupo y cuyo máximo es de 88,60%, este registro un de los valores más altos en la individual, podría deberse a que en la etapa de sulfuración de los sólidos este catalizados lo hacen con mayor facilidad, ya que también presenta valores elevados en la HDS, al igual que la serie de catalizadores no es un buen hidrogenante de manera que se desactivan rápidamente, sin embargo es el que tarda más en arrojar valor nulos al igual que el calcinado a 1,0°C/min. Todo esto evidencia que debido a la estructura menos compleja del DBT que la del 2MN, el catalizador lo hace prefiere una HDS ante la HYD del 2MN.

Las figura 4.29 representa el comportamiento descrito por las reacciones de HDS y HYD utilizando el catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, surge del uso de la tabla B.17 del apéndice B, ambas reacciones se generan en el experimento, sin embargo la proporción en que se encuentran es muy diferente, mientras que la HDS presenta un comportamiento cinético de conversiones altas y moderadas a lo largo del tiempo, el cual discrepa de forma significativa al presentado en la HDS individual (quien decreció de forma continua); la HYD a pesar de presentar inicialmente una conversión (88,60%) superior a la HDS competitiva (77,70%) decrece rápidamente para finalmente estabilizarse en valores nulos, lo que indica que hasta los 90min de reacción, la HYD y la HDS tienen sitios activos diferentes, hecho que cambia a partir de este punto y que hace presumir que existe una competencia de los sitios activos del catalizador o que es el resultado del avance de la HDS, la cual podría ser la causante del bloqueo en la superficie del catalizador por parte del azufre, desplazando de esta forma a la HYD.

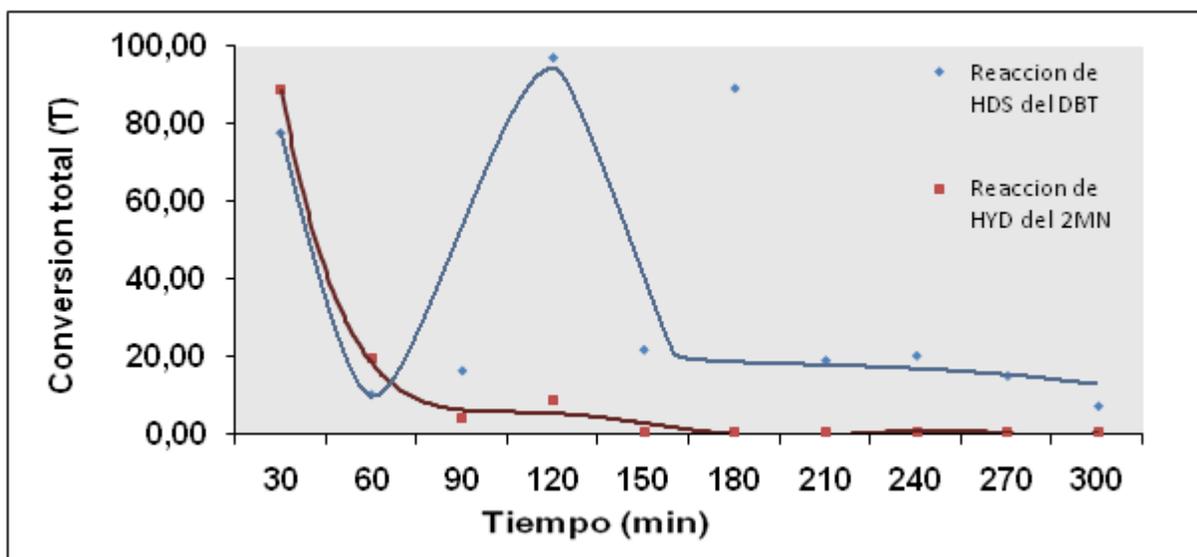


Figura 4.29 Conversión total de reacción competitiva entre HDS del DBT y HYD del 2MN en función del tiempo del DBT y 2MN en catalizadores de cobalto-molibdeno soportados sobre MCM-41 calcinado a $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Ahora bien, conocido la naturaleza del catalizador, este resultado es lógico, de tal forma que la HDS es la favorecida, caso comprobado anteriormente con las

conversiones obtenidas en estas reacciones de forma individual la HDS y la HYD, sin embargo al comparar la HDS individual con la HDS competitiva es evidente que de alguna manera la presencia del 2MN estimula la hidrodesulfuración, en lugar de decrecer de forma tan drástica, ésta mantiene un orden cinético a lo largo de la reacción; en el caso de la HYD competitiva y la individual, se observa el mismo comportamiento decreciente por parte de la presencia de productos derivados de esta reacción, no obstante las conversiones obtenidas de forma competitiva al inicio son ligeramente superiores a las individuales, lo que indica que el catalizador se hace más hidrogenante en presencia de ambas especies.

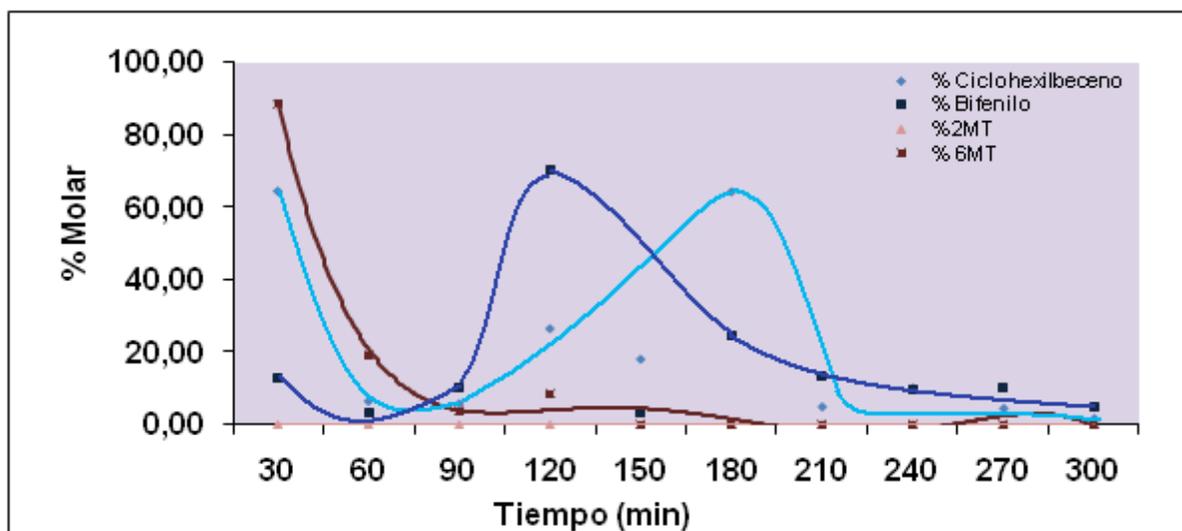


Figura 4.30 Distribución de productos en función del tiempo de la competitiva de HDS del DBT y HYD del 2MN para el catalizador de CoMo/MCM-41 calcinado a 0,5°C/min

En la figura 4.30 se presenta la distribución de productos obtenidos, tanto los que provienen de la HYD (6MT y 2MT) y los de la HDS (CHB y BF), de forma general se puede decir que durante la primera media hora de reacción este catalizador se mostró mas hidrogenante, la 6MT presenta porcentajes superiores a los de su isómero (2MT), lo cual es de esperarse ya que el catalizador CoMo no tiene la capacidad de hidrogenar lo



suficiente como para obtener 2MT, adicionalmente está el impedimento estérico que tiene la 2MT, lo cual lo hace difícil de hidrogenar de tal forma que se evidencia nuevamente la preferencia al anillo no sustituido en este tipo de reacciones, a pesar de disminuir rápidamente se mantiene un poco más de forma competitiva antes de hacerse nula a diferencia de la individual en donde ya a los 90 min arrojaba valores cercanos a la unidad, el máximo de la 6MT (88,60%) es 26 veces superior al obtenido de forma individual (22,60%) a los primeros 30min de reacción, indicando la tendencia que tiene catalizador en presencia de estas especies a ser un poco más hidrogenante; un factor que deja aun más en evidencia esta propiedad hidrogenante, es el comportamiento descrito por el CHB, quien como se puede ver está en competencia con el BF, indica que la hidrogenación se da de forma contundente, ya que a los primeros 30 min de reacción se produce más CHB que BF, sólo que debido a que el catalizador en de Co-Mo, prefiere hidrogenar la molécula de DBT y no al 2MN, de tal forma que la pre-hidrogenación de la molécula de DBT se da primero que la hidrogenólisis, todo esto sugiere que la presencia del 2MN hace invertir la vía reaccional para la HDS, es decir, intervenir en el carácter hidrogenolizante del catalizador y hacerlo más hidrogenante, de tal forma que se tienda a la vía 1 de la figura 2.12.

En este contexto, se podría decir, sin duda, la presencia del 2MN en la reacción de HDS produce cambios significativos y que inicialmente el catalizador presenta distintos sitios activos según el tipo de reacción inicialmente, uno para la HYD del 2MN, quien evidentemente está en un lugar preferencial, luego la hidrogenación del DBT y por último la hidrogenólisis, pero al transcurrir el tiempo tiene sólo a la HDS por medio de la pre hidrogenación, lo cual llama mucho la atención debido a la presencia de un mesoporoso compuesto de cobalto y molibdeno, quien tiende a ser hidrogenolizante.

Al observar la figura 4.31 donde se representan los comportamientos del catalizador calcinado a 1,0°C/min sometido a la competitiva del DBT y del 2MN, se aprecia el orden cinético de la HDS y tiene similitud al obtenido anteriormente respecto a la distribución de productos, más sus conversiones están por encima al del calcinado a 0,5°C/min. Se obtuvo conversiones menores en comparación a la individual, mas su comportamiento

es similar, ambas presentan máximos al inicio de la reacción con una diferencia depreciable entre ellas (98,82% individual vs 99,76% competitiva), pero los mínimos de la individual son notablemente superiores a los de la competitiva.

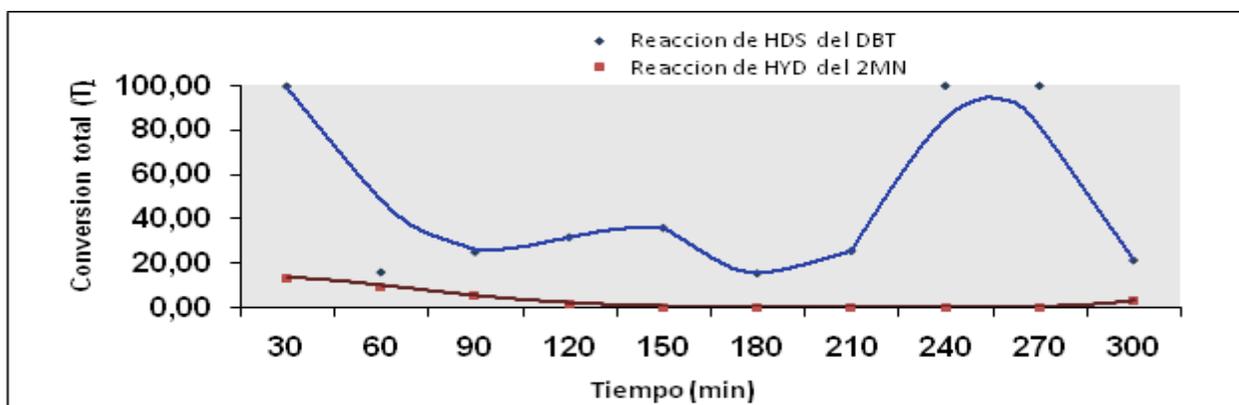


Figura 4.31 Conversión total de reacción competitiva entre HDS del DBT y HYD del 2MN en función del tiempo del DBT y 2MN en catalizadores de cobalto-molibdeno soportados sobre MCM-41 calcinado a 1,0°C/min.

Por otra parte la HYD en competitiva presenta su máximo de 13,37% al inicio de la reacción (ver tabla B.18 del apéndice B) y disminuye de forma paulatina hasta hacerse nula ya a mitad del tiempo de reacción, a diferencia de la individual quien presenta un máximo de 17,12% a los 90min y alcanza valores del 1% al estabilizarse, evidentemente el catalizador tiende a la HDS y el 2MN no está en competencia con el DBT.

La figura 4.32 muestra al inicio de la reacción el producto mayoritario es el CHB, el cual decae rápidamente dando paso la formación del BF sin tomar en ningún momento conversiones nulas, se observa cierta competencia entre estos dos compuestos que hace presumir que la hidrogenación si está presente pero se da en el DBT en forma de la vía 1 de la figura 2.12, este comportamiento es contrario al observado de forma individual, quien a pesar de dar grandes muestras de su capacidad hidrogenante se

mostró más hidrogenolizante desde el inicio de la reacción, en la HYD, la 6MT se ubicó por encima, sin mostrar cambios significativos en relación a la individual, donde la participación de la 2MT fue prácticamente nula a lo largo de la reacción, todo esto hace presumir que la presencia del 2MN modifica el comportamiento del catalizador y lo hace más hidrogenante.

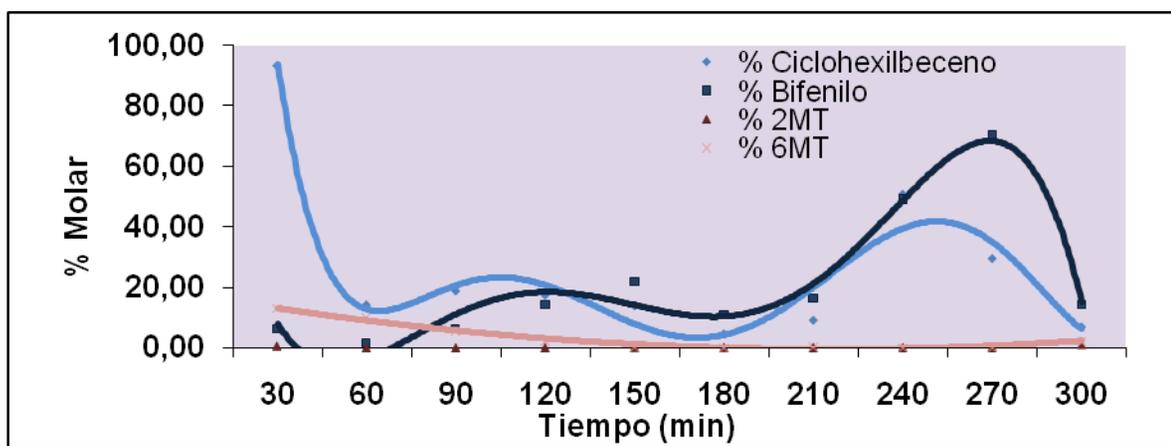


Figura 4.32 Distribución de productos en función del tiempo de la competitiva de HDS del DBT y HYD del 2MN para el catalizador de CoMo/MCM-41 calcinado a 1,0°C/min.

De forma general este catalizador se mostró más activo que el calcinado a 0,5°C/min, menos con respecto a la HDS individual pero más hidrogenante que hidrogenolizante en esta misma reacción y finalmente el 2MN no es competitivo con respecto al DBT.

La figura 4.33 muestra el comportamiento de la competitiva entre el DBT y el 2MN empleando el catalizador calcinado a 2,0°C/min, se observa un orden cinético por parte de la HDS y muestra una tendencia a la estabilización a partir de los 210min, mientras que HYD no tiene participación a lo largo de toda la reacción, lo cual demuestra que no hay competencia por los sitios entre el 2MN y el DBT, con respecto a los resultados obtenidos en la individual de HDS, se representa un cambio dramático entre ambos

comportamientos, la competitiva arroja valores que no demuestran la estabilidad obtenida en la individual y como producto mayoritario al CHB (figura 4.34) cuando anteriormente se obtuvo al BF como el compuesto que marcó el comportamiento de la reacción individual (figura 4.25 y 4.26), esto sugiere nuevamente que el 2MN reorganiza los sitios del catalizador haciéndolo más hidrogenante.

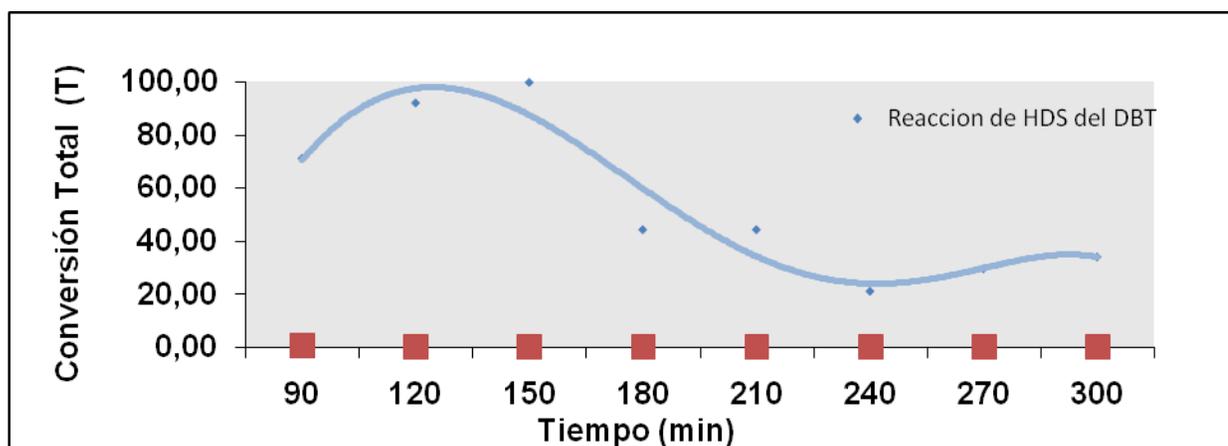


Figura 4.33 Conversión total de reacción competitiva entre HDS del DBT y HYD del 2MN en función del tiempo del DBT y 2MN en catalizadores de cobalto-molibdeno soportados sobre MCM-41 calcinado a 2,0°C/min.

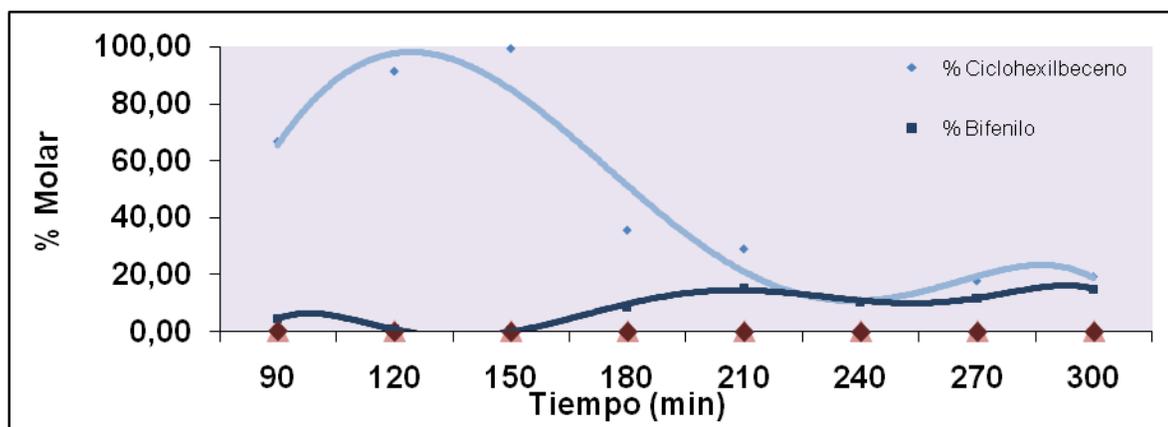


Figura 4.34 Distribución de productos en función del tiempo de la competitiva de HDS del DBT y HYD del 2MN para el catalizador de CoMo/MCM-41 calcinado a 2,0°C/min.

La competencia entre el CHB (quien representa pre-hidrogenación del DBT) y el BF (quien representa a la hidrogenólisis) no es tan marcada como la obtenida en los catalizadores discutidos anteriormente, ya que existe una clara preferencia al mencionado inicialmente, quien presenta un máximo de 99% (ver tabla B.19 del apéndice B) y cuyo valor es el mismo para el BF en la reacción individual, se observa entonces una inversión de las vías de reacción entre la HDS competitiva y la individual.

En la figura 4.35 se observa la competitiva entre el 2MN y el DBT para el calcinado a $3,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$, al igual que el caso anterior, la HYD no muestra participación, mientras que la HDS muestra un orden cinético moderado que tiende a estabilizarse a partir de los 180min de reacción, como ya se dijo anteriormente esta preferencia por la HDS es lógica debido a la naturaleza de los reactivos, sin embargo esta arroja valores muy elevados al inicio de la reacción, pero se desactiva rápidamente y se estabiliza en valores relativamente bajos (alrededor del 20%) nuevamente se presenta el caso que en la HDS del DBT, el dominio de la pre-hidrogenación de la molécula, lo cual va en contra de la naturaleza del catalizador, de tal manera que es el CHB quien tiene mayor participación en esta reacción y cuyas conversiones al inicio son bastante altas (ver 4.36). Estas gráficas son la representación de las tablas B.20 que se encuentran en el apéndice b.

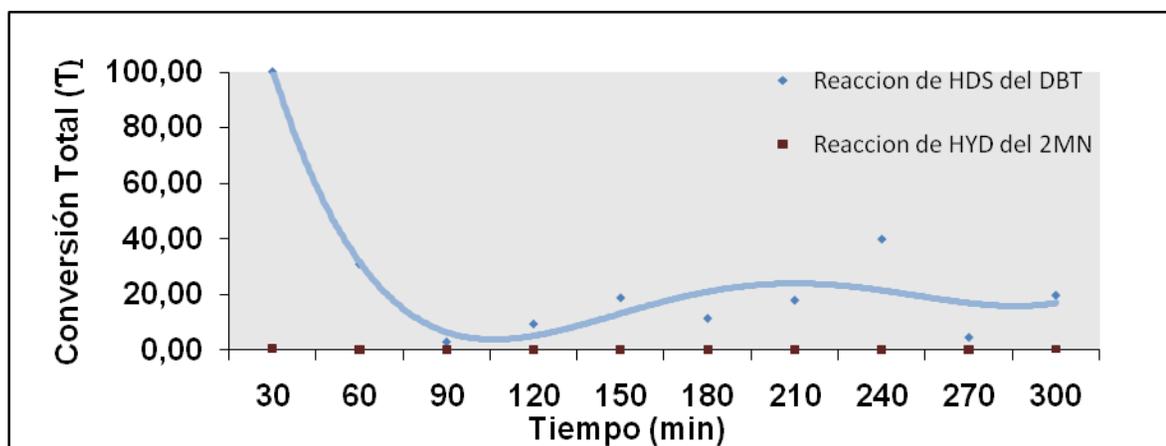


Figura 4.35 Conversión total de reacción competitiva entre HDS del DBT y HYD del 2MN en función del tiempo del DBT y 2MN en catalizadores de cobalto-molibdeno soportados sobre MCM-41 calcinado a $3,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

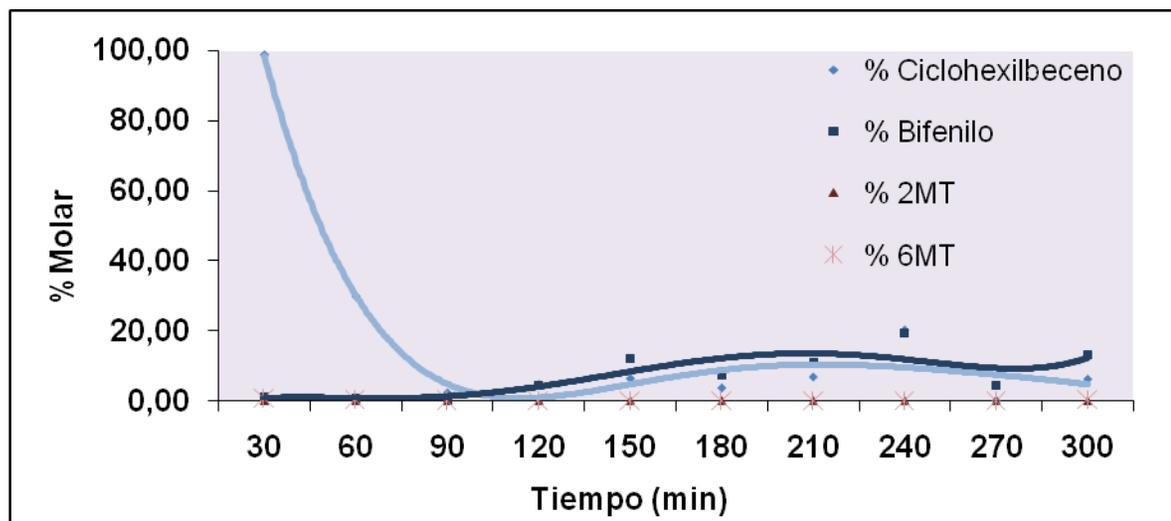


Figura 4.36 Distribución de productos en función del tiempo de la competitiva de HDS del DBT y HYD del 2MN para el catalizador de CoMo/MCM-41 calcinado a 3,0°C/min.

La HYD del 2MN no tiene competencia con respecto a la HDS del DBT, pero la presencia de dicho compuesto modifica el carácter reactivo del catalizador.

Tal y como se observó, llevar a cabo esta reacción competitiva empleando catalizadores arroja mayor actividad que empleando alúmina, por lo que el uso de los mismos en reacciones donde intervengan una mayor número de compuestos, tales como crudo pesado o asfaltenos es recomendable en orden de obtener los productos de reacción deseados.

4.3.4 Reacción de hidrodesnitrogenación de la anilina.

El tipo de adsorbato y las características del catalizador son factores determinantes en el comportamiento de la reacción de HDN, ya que por este se rige el mecanismo de esta reacción, anudado a esto se encuentra la sensibilidad de los centros activos de los catalizadores, para soportar el envenenamiento por la inserción de compuestos

nitrogenados. En la hidrodesnitrogenación de la anilina sobre los catalizadores de CoMo/MCM-41 se observa el comportamiento mostrado en la figura 4.37 es evidente la gran fluctuación que muestran todos los catalizadores, esto pudiera deberse a que todavía se encuentran en orden cinético o a una posible obstrucción en la línea del reactor, producto del taponamiento por la formación de sólidos formados por la liberación de amoniaco proveniente de la HDN.

El catalizador calcinado a $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ inicialmente presenta la conversión más alta de la serie, pero se desactiva de forma inmediata y reporta valores nulos hasta los 270 min de reacción, el calcinado a $1,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ con un máximo de 52% alcanzado una vez avanzada la reacción, éste presenta una fluctuación que progresivamente se acerca a valores bajos, lo que hace presumir que de extender el tiempo de reacción este finalmente se estabilizaría en valores despreciables, este patrón se repite para el calcinado a $2,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$ con un máximo cercano a 50%, y finalmente el calcinado a $3,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$, quien de la serie presenta la mayor actividad, tiene un máximo de 84% alcanzado al inicio de la reacción.

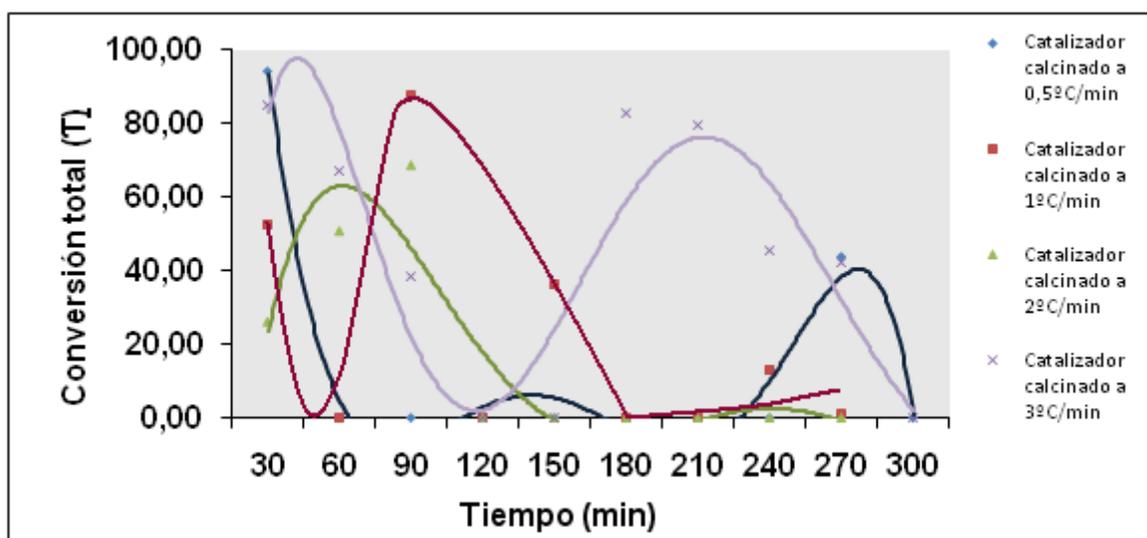


Figura 4.37 Conversión total de reacciones de HDN de anilina en función del tiempo de la anilina en catalizadores de cobalto-molibdeno soportados sobre MCM-41.

Para esta reacción se aprecia sólo dos productos de la HDN, identificados por el método descrito anteriormente empleando lecho de alúmina, tal y como se esperaba, por ser una serie de catalizadores soportados en todos predomina la presencia del ciclohexano, como consecuencia de la adición de un protón al anillo aromático para favorecer la hidrogenación, ahora bien, esta combinación de catalizadores, no es la recomendada para llevar a cabo este tipo de reacciones, por ello se explica su inestabilidad y los que tienen pequeñas tendencias de estabilización lo hacen en conversiones muy bajas.

La figura 4.38 muestra la distribución de productos para la HDN del catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en función del tiempo, el Ciclohexano es el producto principal con un máximo de 93% al inicio de la reacción, más disminuye drásticamente lo que puede atribuirse a la desactivación del catalizador o a la obstrucción de las líneas del proceso por parte de sólidos tal y como se mencionó anteriormente

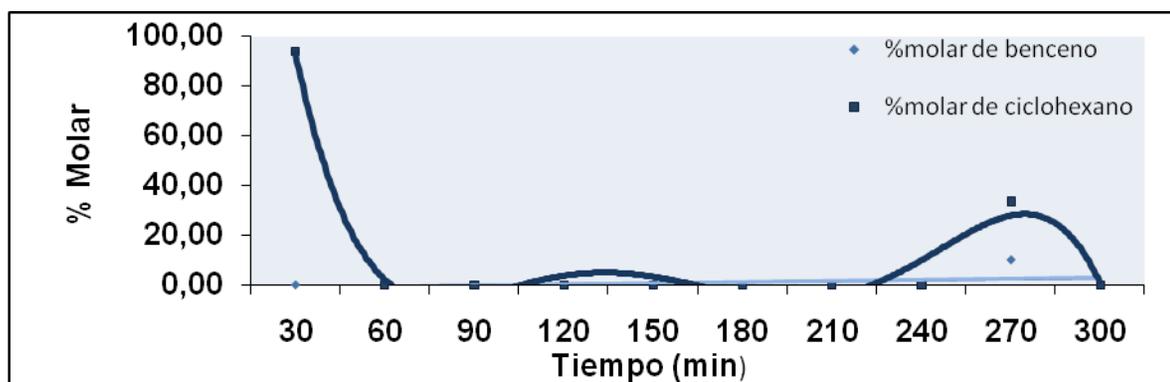


Figura 4.38 Distribución de productos de reacción de HDN de anilina para el catalizador de CoMo/MCM-41 calcinado a $0,5^{\circ}\text{C}/\text{min}$

En la figura 4.39 se observa el comportamiento de la HDN ante el catalizador calcinado a $1,0^{\circ}\text{C}/\text{min}$, es evidente que el orden cinético de la misma se debe a la producción de CH, ya que el benceno está presente en cantidades despreciables, aparentemente el catalizador se activa y desactiva continuamente, pero siempre en una

menor proporción, por lo que es de presumir eventualmente este se estabilizará en conversiones muy bajas, ya que el ultimo máximo que presenta es de 13%, cuando inicialmente partió en un 52%, esto se extiende para el catalizador calcinado a 2,0°C/min (figura 4.40).

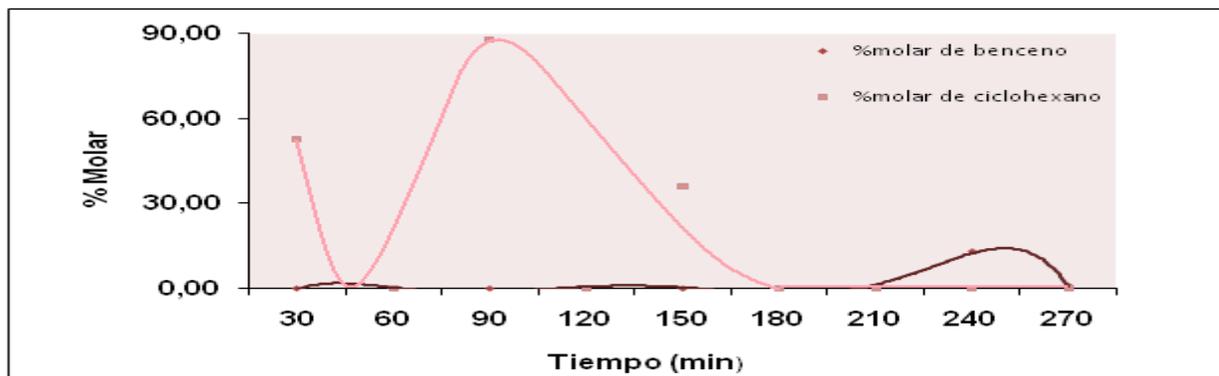


Figura 4.39 Distribución de productos de reacción de HDN de anilina para el catalizador de CoMo/MCM-41 calcinado a 1,0°C/min.

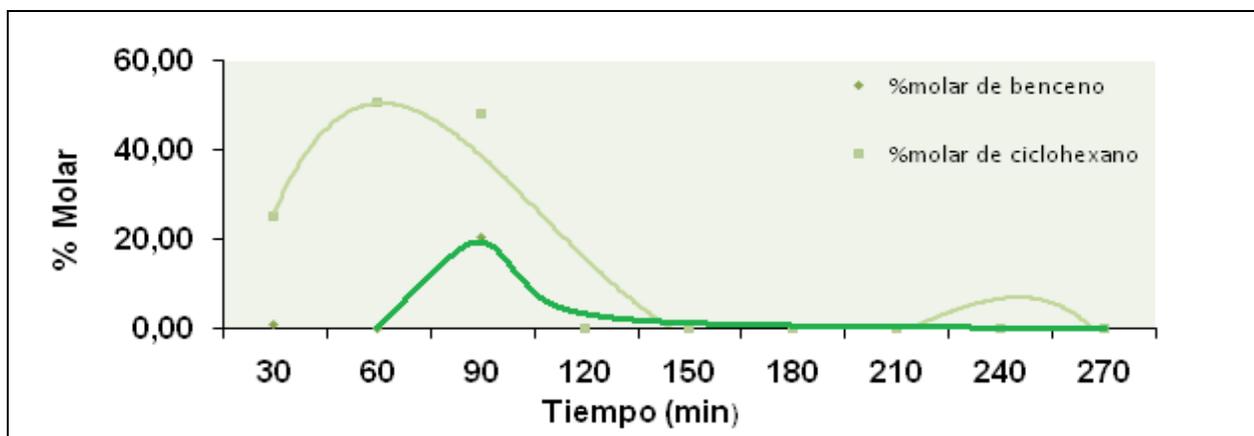


Figura 4.40 Distribución de productos de reacción de HDN de anilina para el catalizador de CoMo/MCM-41 calcinado a 2,0°C/min.

Finalmente se encuentra la HDN del catalizador calcinado a 3,0°C/min (figura 4.41), quien resulto ser el más activo de todos y llego a producir benceno, no en la proporción en que se da el ciclohexano, pero indica que se da la sustitución

nucleofílica, indicando que este catalizador permite vías alternas de reacción adicionales a la tradicional propuesta por su carácter mesoporoso.

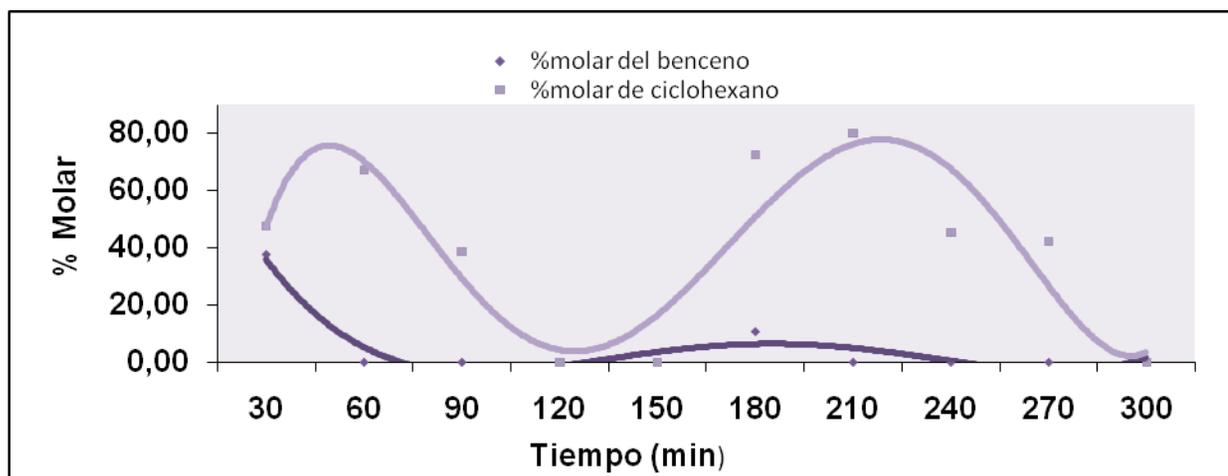


Figura 4.41 Distribución de productos de la reacción de HDN de anilina para el catalizador de CoMo/MCM-41 calcinado a 3,0°C/min.

4.4 Selección de catalizador CoMo/MCM-41 para hidrotratamiento.

Partiendo de la aplicación de una matriz de selección con los catalizadores utilizados como sólido a seleccionar, en donde se establecerá una puntuación asociada a cada uno, respecto a su comportamiento en las reacciones de HDT, los cambios fisicoquímicos observados y los beneficios que representa su implementación en el área de mejoramiento de crudo, cuya escala está comprendida entre 0 y 10 puntos, donde cero (0) representa la peor condición o condición indeseable; 2 sería catalogado como deficiente; 4 no recomendable; 6 poco atractiva; 8 apropiado o aceptable y 10 puntos representa la condición más favorable, atractiva o recomendable. Y para la asignación de la misma, en cada criterio, se establece como estatus de la evaluación, el que le otorgada el investigador en función a la información manejada por cada catalizador, según las expectativas teóricas planteadas.



Se hace importante destacar que el asesoramiento de personal calificado, con trayectoria y experiencia en el ramo de catálisis jugó un papel determinante en el mismo. Así, se establecen criterios evaluativos que permiten guiar la evaluación de acuerdo a las necesidades del catalizador, y los requerimientos expresados por área de HDT para una mejora continua del procesamiento del crudo, los cuales cuentan con una ponderación asociada a su importancia dentro de la evaluación, cuyo cruce con la puntuación otorgada a cada catalizador, genera una calificación final para cada sólido, que permite la escogencia del más adecuado.

4.4.1 Establecimiento de criterios de comparación

En ésta sección para lograr el objetivo 5 se presentan de forma desglosada los criterios de selección estudiados y establecidos como parámetros claves para la escogencia del catalizador, basado en la investigación, documentación y consultas a personal calificado y con basta experiencia en el tema. Estos son:

- **Reacción de hidrogenación de aromáticos (HYD):** viene dado por el desempeño que tuvo el catalizador al hidrogenar la molécula del 2MN, se califica según la estabilidad, actividad y conversiones obtenidas, debido a que es una de las tres reacciones evaluadas tendrá una ponderación de: 2,0 puntos.
- **Reacción de hidrodesulfuración (HDS):** corresponde al desempeño que tuvo el catalizador eliminar el heteroátomo de azufre del DBT, se califica según la estabilidad, actividad y conversiones obtenidas, tendrá una ponderación de: 2,0 puntos.
- **Reacción competitiva entre la hidrodesulfuración (HDS) del DBT y la hidrogenación del 2MN:** representa el comportamiento del catalizador ante la presencia del 2MN y DBT compitiendo por los sitios activos del mismo para llevar a cabo su medio de reacción (HYD o HDS) se califica según la estabilidad, actividad y conversiones obtenidas, ya que están presentes dos especies y definir una tendencia es más complejo tendrá una ponderación de: 3,0 puntos.



- **Carácter hidrogenante:** se refiere a la tendencia que tiene el catalizador a tomar vías de hidrogenación dentro de los mecanismos de reacción. Como es consecuencia de un medio de reacción pero tiene importancia por si sólo y es un buen criterio de selección tendrá 0,5puntos.
- **Carácter hidrogenolizante:** se refiere a la tendencia que tiene el catalizador a tomar vías de hidrogenólisis dentro de los mecanismos de reacción. Como es consecuencia de un medio de reacción pero tiene importancia por si sólo y es un buen criterio de selección tendrá 0,5puntos.
- **Cambios fisicoquímicos:** se refiere a los posibles cambios que sufrió el catalizador después de las reacciones de hidrotratamiento, por ser una consecuencia de las condiciones experimentales tendrá una ponderación de 1,0 puntos.

De la tabla 4.3 se destaca el catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 2,0°C/min, este presentó con respecto al resto del grupo y forma general mayor estabilidad y conversiones en las reacciones de hidrotratamiento, hay que destacar, que las puntuaciones otorgadas a cada uno de ellos (incluyendo al calcinado al calcinado a 2,0°C/min) son relativamente bajas, esto se debe a que ninguno presentó un comportamiento óptimo ante las condiciones de operación, ya que mientras unos tenían problemas de estabilidad, otros los presentaban en la conversión, de tal forma que los comportamiento obtenidos no forman una base sólida para emitir un criterio, sería necesario modificar las condiciones de operación y realizar pruebas con otro tipo de reactivos (crudo, asfaltenos o compuestos modelos más complejos) para así tener una visión más amplia de la eficiencia de estos catalizadores.



TABLA 4.3
MATRIZ DE SELECCIÓN DE CATALIZADOR CoMo/MCM-41, PARA EL ÁREA DE
HIDROTRATAMIENTO

Criterios	Peso del criterio		CoMo/MCM-41 calcinado a 0,5°C/min		CoMo/MCM-41 calcinado a 1,0°C/min		CoMo/MCM-41 calcinado a 2,0°C/min		CoMo/MCM-41 calcinado a 3,0°C/min	
	(%)	Ponderado	Puntos	CF	Puntos	CF	Puntos	CF	Puntos	CF
HYD	20	2,0	0	0	8	16	6	12	0	0
HDS	20	2,0	2	4	4	8	8	16	6	12
Competitiva	30	3,0	4	12	4	12	4	12	6	18
HDN	10	1,0	0	0	4	4	2	2	6	6
Carácter hidrogenante	5	0,5	6	3	8	4	2	1	0	0
Carácter hidrogenolizante	5	0,5	4	2	4	2	8	4	2	1
Cambios fisicoquímicos	10	1,0	0	0	2	2	2	2	4	4
Total	100	10		21		48		51		41

Fuente: Propia, 2008

El catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 2,0°C/min en líneas generales se tiene un poder hidrogenolizante muy efectivo en contraste a sus capacidades hidrogenantes, tiende a ser muy estable en reacciones de hidrodesulfuración arrojando porcentajes altos de conversión, mientras que de forma competitiva se comporta relativamente estable en conversiones que oscilan entre el 10-20% y con respecto a su comportamiento frente a reacciones de HDN, se puede decir que no es activo, por lo que no se recomienda, a diferencia del calcinado a 1,0°C/min (2do en la matriz de selección), quien muestra una mayor actividad y es más hidrogenante que el antes mencionado, de tal manera que la escogencia de un catalizador depende mucho del fin para el que se utilice, es por ello que se recomienda un estudio exhausto del entorno y del medio de reacción para la utilización del mismo.

El efecto de la velocidad de calcinación sobre los catalizadores, tiene el comportamiento de una campana de Gauss, en este sentido, en función de los resultados obtenidos en la tabla 4.3 se obtiene la figura 4.41, se observa que a medida que aumenta la velocidad de calcinación aumenta su actividad y estabilidad, hasta llegar a un máximo (2,0°C/min), y luego disminuye.

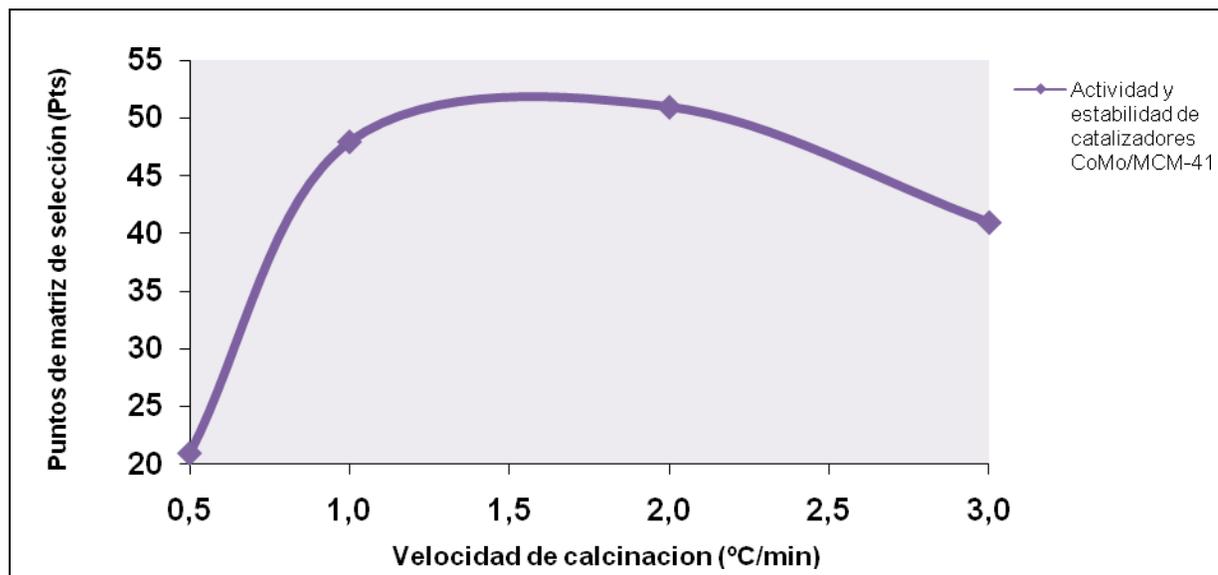


Figura 4.42 Actividad y estabilidad de catalizadores CoMo/MCM-41 en función de efecto de la velocidad de calcinación en su síntesis.



CAPITULO V

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En esta sección se presentan las conclusiones y recomendaciones de este trabajo especial de grado una vez culminada la investigación y haber analizado los objetivos propuestos.

5.1 Conclusiones

- ❖ Las caracterizaciones por espectroscopía de infrarrojo (IRTF), difracción de rayos X (DRX) y área superficial (BET), permiten evidenciar la estructura de un material mesoporoso MCM-41.
 - ❖ La sulfuración se observa mediante un cambio de coloración en la superficie de los catalizadores. Los calcinados a 1,0°C/min y 2,0°C/min presentan mayor evidencia de estos cambios físicos.
 - ❖ Las conversiones de la 2-metil naftaleno, dibenzotiofeno y anilina empleando lecho de alúmina son nulas.
 - ❖ Al comparar la alúmina y el grupo de catalizadores de CoMo/MCM-41, los segundos resultaron ser más activos en reacciones de hidrotratamiento.
 - ❖ Empleando la serie de catalizadores CoMo/MCM-41, calcinados a diferentes temperaturas, la hidrogenación del 2-metilnaftaleno tiene mayor estabilidad en el calcinado a 1,0°C/min.
 - ❖ La hidrogenación del 2metil naftaleno se da en mayor proporción por el anillo no sustituido.
-



- ❖ El catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 2°C/min es el más estable de la serie al someterlos a la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno.
- ❖ El catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 2°C/min tiene carácter hidrogenolizante.
- ❖ La presencia del 2-metilnaftaleno como reactivo en la competitiva con el dibenzotiofeno, promueve la hidrogenación del mismo para ciclohexilbenceno.
- ❖ La competitiva del 2-metilnaftaleno y del dibenzotiofeno para los 4 catalizadores, disminuye las conversiones respecto a las individuales.
- ❖ La hidrodesnitrogenación de la anilina es una reacción difícil de realizar debido a su alto grado contaminante.
- ❖ La presión y la temperatura de operación del reactor no favorecen las reacciones hidrogenación e hidrodesnitrogenación, debido a que las mismas requieren de gran consumo energético.
- ❖ La naturaleza de la serie de catalizadores CoMo/MCM-41 no contribuyen a la formación de productos de hidrogenación e hidrodesnitrogenación.
- ❖ El catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 2°C/min presentó el mejor comportamiento de la serie en cuanto a estabilidad y conversión de productos.
- ❖ En las reacciones de hidrotratamiento empleando 2-metilnaftaleno, dibenzotiofeno y anilina, la actividad y estabilidad de los catalizadores CoMo/MCM-41 se comportan como una curva de Gauss en función de la velocidad de calcinación.



5.2 Recomendaciones:

- ❖ Aumentar la presión y temperatura de reacción a fin de evaluar como varia la conversión de los productos de reacción del 2 metil naftaleno, dibenzotiofeno y anilina, empleando la serie de catalizadores CoMo/MCM-41 calcinados a 0,5°C/min, 1,0°C/min, 2,0°C/min y 3,0°C/min.

- ❖ Evaluar el comportamiento de los catalizadores CoMo/MCM-41 calcinados a 0,5°C/min, 1,0°C/min, 2,0°C/min y 3,0°C/min empleando moléculas más complejas como las asfálticas.



APÉNDICE A

CÁLCULOS TÍPICOS

En el desarrollo de la siguiente sección se presenta en forma de ejemplos los cálculos realizados y relacionados con las reacciones de hidrotratamiento y la caracterización de sólidos.



A.1 CÁLCULOS PARA LA PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN DE ALIMENTACIÓN EN CADA REACCIÓN:

- **Determinación del caudal de la solución de alimentación:**

$$VH = \frac{(Q_{sol})}{Vol_{lecho}} \quad (IX) \quad (\text{Fogler, 2001})$$

Donde:

Q_{sol} : Caudal de la solución (mL/h).

Vol_{lecho} : Volumen de lecho (mL).

De tal forma que de la ecuación se despeja el caudal de la solución y al sustituir los valores correspondientes, los cuales se encuentran en la tabla 3.5, se obtiene que:

$$Q_{sol} = (3h^{-1}) \times (3,5mL) = 10,5mL/h$$

Debido a ser valores teóricos no poseen error.

- **Cálculo del volumen de solución sulfurante para activar los catalizadores de CoMo/MCM-41:**

$$Vol = Q_{sol} \times t \times Fs \quad (X) \quad (\text{Propia, 2008})$$

Donde:

Vol: Volumen de carga a la bomba (mL).

Fs: Factor de seguridad (adim).

Tomando en cuenta la cura de la bomba y el volumen de retención de líquido en las tuberías, se toma un factor de seguridad de 1.4 y mediante la sustitución de los valores correspondientes en la ecuación, los cuales se encuentran en la tabla 3.5 se obtiene:

$$Vol = 10,5 \frac{mL}{h} \times 4h \times 1.4 = 58,8mL$$



Mediante el método de las derivadas parciales es posible estimar el error cometido, por lo que se tiene que:

$$\Delta Vol = \left| \frac{\partial Vol}{\partial Q_{sol}} \right| \cdot \Delta Q_{sol} + \left| \frac{\partial Vol}{\partial t} \right| \cdot \Delta t + \left| \frac{\partial Vol}{\partial Fs} \right| \cdot \Delta Fs$$

$$\Delta Vol = (t \times Fs) \cdot \Delta Q_{sol} + (Q_{sol} \times Fs) \cdot \Delta t + (Q_{sol} \times t) \cdot \Delta Fs$$

Por ser valores teóricos los errores del tiempo y del factor de seguridad no se consideran, de tal forma que se sustituye es el valor del error del caudal de la solución alimentada a la bomba, de tal forma que se obtiene:

$$\Delta Vol = (5 \text{ h} \times 1,4) \cdot 1 \frac{\text{ml}}{\text{h}} = 7 \text{ ml}$$

De tal forma que el volumen de la solución será reportado de la siguiente forma:

$$Vol = (63 \pm 7) \text{ ml}$$

- **Cálculo del volumen de solución reactante a utilizar en las reacciones de HDT:**

Utilizando la ecuación X y mediante la sustitución de los valores correspondientes en la ecuación, los cuales se encuentran en la tabla 3.6 y asumiendo un factor de seguridad de 1,4. Se obtiene:

$$Vol = 10,5 \frac{\text{mL}}{\text{h}} \times 5 \text{ h} \times 1,4 = 73,5 \text{ mL}$$

Como se determinó el error en el punto anterior, el volumen de la solución reactante, será reportado de la siguiente forma:

$$Vol = (77 \pm 7) \text{ ml}$$



- **Cálculo de la masa de 2MN para la reacción de HYD.**

$$m_{2MN} = M_{2MN} \times Vol \times PM_{2MN} \times R_{imp} \times Fc \quad (XI) \quad (\text{Propia, 2008})$$

Donde:

m_{2MN} : Masa de 2MN (g)

M_{2MN} : Molaridad del 2MN (mol/L).

PM_{2MN} : Peso molecular de 2MN (g/gmol).

R_{imp} : Relación de impureza (g totales/g puros).

Fc : Factor de conversión ($\frac{1L}{1000mL}$).

Sustituyendo los valores correspondientes en la ecuación, se obtiene:

$$m_{2MN} = 6,8 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{L} \times 75\text{mL} \times 142,21052 \frac{\text{g}}{\text{gmol}} \times 1,03 \frac{\text{g totales}}{\text{g puros}} \times \frac{1L}{1000\text{mL}} = \dots$$

$$\dots = 0,07252\text{g}$$

Debido a ser valores teóricos, ninguna de las variables posee error, sin embargo al realizar la pesada se tiene el error de la balanza digital, de tal forma que el la masa del 2MN será reportado de la siguiente forma.

$$m_{2MN} = (0,0725 \pm 0,0001)\text{g}$$

Este valor permanece constante para la reacción competitiva.

- **Cálculo para volumen de Disulfuro de carbono para reacción de HYD.**

$$Vol_{CS_2} = \frac{Fm_{CS_2} \times \frac{M_{2MN} \times Vol}{Fm_{2MN}} \times Fc \times PM_{CS_2}}{\rho_{CS_2}} \quad (XII) \quad (Propia, 2008)$$

Donde:

Fm_{2MN} : Fracción molar de 2MN (adim).

Fm_{CS_2} : Fracción molar de CS_2 .

PM_{CS_2} : Peso molecular de CS_2 (g/gmol).

ρ_{CS_2} : Densidad de CS_2 (g/mL).

Fc: Factor de conversión $\left(\frac{1L \cdot \mu L}{1000000 mL^2}\right)$.

Sustituyendo los valores correspondientes en la ecuación, se obtiene:

$$Vol_{CS_2} = \frac{1 \times 10^{-3} \times \frac{6,8 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 75 \text{mL} \times \frac{1L \cdot \mu L}{1000000 \text{mL}^2} \times 76,131 \frac{\text{g}}{\text{gmol}}}{1,263 \frac{\text{g}}{\text{mL}}} = 30 \mu L$$

Debido a ser valores teóricos, ninguna de las variables posee error, sin embargo al realizar la toma volumétrica se tiene el error de la micropipeta, de tal forma que el volumen de CS_2 será reportado de la siguiente forma.

$$Vol_{CS_2} = (30,00 \pm 0,05) \mu L$$

Este volumen permanece constante para las reacciones de HDS, competitivas y HDN.

- **Cálculo de la masa de DBT para la reacción de HDS.**

$$m_{DBT} = M_{DBT} \times Vol \times PM_{DBT} \times R_{imp} \times Fc \quad (XIII) \quad (Propia, 2008)$$

Donde:

M_{DBT} : Masa de DBT (g)

M_{DBT} : Molaridad del DBT (mol/L).



PM_{DBT} : Peso molecular de DBT (g/gmol).

R_{imp} : Relación de impureza (g totales/g puros).

Fc: Factor de conversión ($\frac{1L}{1000mL}$).

Sustituyendo los valores correspondientes en la ecuación, se obtiene:

$$m_{2MN} = 6,8 \times 10^{-3} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \times 75\text{mL} \times 184,26 \frac{\text{g}}{\text{gmol}} \times 1,01 \frac{\text{g totales}}{\text{g puros}} \times \frac{1\text{L}}{1000\text{mL}} = \dots$$
$$\dots = 0,09492\text{g}$$

Debido a ser valores teóricos, ninguna de las variables posee error, sin embargo al realizar la pesada se tiene el error de la balanza digital, de tal forma que el la masa de DBT será reportado de la siguiente forma.

$$m_{DBT} = (0,0949 \pm 0,0001)\text{g}$$

Este valor permanece constante para la reacción competitiva.

- **Cálculo para volumen de Anilina para reacción de HDN.**

$$\text{Vol}_{\text{Anilina}} = \frac{M_{\text{Anilina}} \times \text{Vol} \times PM_{\text{Anilina}} \times Fc}{\rho_{\text{Anilina}}} \quad (\text{XIV}) \quad (\text{Propia, 2008})$$

Donde:

$\text{Vol}_{\text{Anilina}}$: Volumen de anilina (mL).

M_{Anilina} : Molaridad del Anilina (mol/L).

PM_{Anilina} : Peso molecular de Anilina (g/gmol).

Fc: Factor de conversión ($\frac{1L \cdot \mu L}{1000000\text{mL}^2}$).



$$Vol_{Anilina} = \frac{6,8 \times 10^{-3} \frac{mol}{L} \times 75mL \times 93,126 \frac{g}{gmol} \times 1 \frac{1L}{1000mL}}{1,0217 \frac{g}{mL}} = 46,8\mu L$$

Debido a ser valores teóricos, ninguna de las variables posee error, sin embargo al realizar la toma volumétrica se tiene el error de la micropipeta, de tal forma que el volumen de anilina será reportado de la siguiente forma.

$$Vol_{Anilina} = \frac{6,8 \times 10^{-3} \frac{mol}{L} \times 75mL \times 93,126 \frac{g}{gmol} \times \frac{1L \cdot \mu L}{1000000mL^2}}{1,0217 \frac{g}{mL}} = 46,8\mu L$$

Debido a ser valores teóricos no poseen error, sin embargo al realizar la toma volumétrica se tiene el error de la micropipeta, de tal forma que el volumen de CS₂ será reportado de la siguiente forma.

$$Vol_{Anilina} = (46,80 \pm 0,05)\mu L$$

A.2 CÁLCULO PARA DETERMINAR EL PORCENTAJE DE PÉRDIDAS DE MEZCLA DE SÓLIDOS DE LAS REACCIONES DE HIDROTRATAMIENTO:

- Cálculo de cantidad de masa de sólido recuperado

$$m_{sólido} = Re_{Lleno} - Re_{vacío} \quad (XV) \quad (Propia, 2008)$$

Donde:

$m_{sólido}$: Masa de sólido recuperado (g)

Re_{Lleno} : Recipiente lleno (g)

$Re_{vacío}$: Recipiente vacío (g)



Sustituyendo los valores correspondientes en la ecuación para las reacciones de HDT del catalizador calcinado a 0,5°C/min se obtiene:

$$m_{\text{sólido}} = 6,4430\text{g} - 5,2523\text{g} = 1,1907\text{g}$$

Mediante el método de las derivadas parciales es posible estimar el error cometido, por lo que se tiene que:

$$\Delta m_{\text{sólido}} = \left| \frac{\partial m_{\text{sólido}}}{\partial Re_{\text{Lleno}}} \right| \cdot \Delta Re_{\text{Lleno}} + \left| \frac{\partial m_{\text{sólido}}}{\partial Re_{\text{vacío}}} \right| \cdot \Delta Re_{\text{vacío}}$$

$$\Delta m_{\text{sólido}} = 1 \cdot \Delta Re_{\text{Lleno}} + 1 \cdot \Delta Re_{\text{vacío}}$$

Sustituyendo el error correspondiente al de la balanza digital, se obtiene:

$$\Delta m_{\text{sólido}} = 1 \cdot 0,0001\text{g} + 1 \cdot 0,0001\text{g} = 0,0002\text{g}$$

De tal manera que la masa del sólido recuperado correspondiente a las reacciones de hidrotratamiento, empleando el catalizador calcinado a 0,5°C/min será reportada de la siguiente forma:

$$m_{\text{sólido}} = (1,1908 \pm 0,0002)\text{g}$$

Este cálculo se realiza del mismo modo para el resto de los ensayos catalíticos.

- **Calculo de porcentaje de pérdidas de mezcla de sólidos**



$$Per = \frac{M_{sólido}}{M_{Alimen}} \times 100 \quad (XVI) \quad (\text{Propia, 2008})$$

Donde:

M_{Alimen} : Masa alimentada al reactor en el lecho catalítico (g)

Sustituyendo los valores correspondientes, ubicados en la tabla 4.2 del catalizador calcinado a 0,5°C/min , se determina el porcentaje de pérdidas generadas a lo largo del ensayo catalítico.

$$Per = \frac{1,4874g}{1,8007g} \times 100\% = 17,40\%$$

Mediante el método de las derivadas parciales es posible estimar el error cometido, por lo que se tiene que:

$$\Delta Per = \left| \frac{\partial Per}{\partial M_{sólido}} \right| + \left| \frac{\partial Per}{\partial M_{Alimen}} \right|$$

$$\Delta Per = \frac{100\% \times \Delta M}{M_{Alimen}} + \frac{100\% \times M_{sólido} \times \Delta M_{Alimen}}{M_{Alimen}^2}$$

Sustituyendo el error correspondiente los errores de M_{alimen} y de $M_{sólido}$ se obtiene:

$$\Delta Per = \frac{100\% \times 0,0002g}{1,8007g} + \frac{100\% \times 1,4874g \times 0,0001g}{(1,8007g)^2} = 0,02$$

De tal forma que el porcentaje de pérdidas será reportado como:



$$Per = (17,40 \pm 0,02)\%$$

De esta forma se reportan el resto de los porcentajes, debido a que para este catalizador se obtuvo el mayor error.

A.3 CÁLCULOS PARA DETERMINAR PORCENTAJE DE CONVERSIÓN DE REACCIONES DE HIDROTRATAMIENTO.

- **Cálculo del porcentaje molar (%molar)**

Utilizando la ecuación V del capítulo III la cual se presenta a continuación es posible determinar el porcentaje molar que se encuentra un compuesto en la muestra analizada mediante cromatografía de gases.

$$\%molar\ de\ "i" = \frac{\%A_i / PM_i}{\sum \left[\left(\frac{\%A_i}{PM_i} \right) + \left(\frac{\%A_j}{PM_j} \right) \right]} \times 100$$

Como caso representativo se tomaran los porcentajes de área del BF y del CHB obtenidos en la reacción de HDS a los 90 min para empleando el catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 0,5°C/min, los cuales se encuentran reportados en la tabla B.13 del apéndice B de tal forma que:

$$\%molar\ de\ BF = \frac{\frac{0,0717\%}{154,202g/gmol}}{\sum \left[\left(\frac{0,0717\%}{154,202g/gmol} \right) + \left(\frac{0,0003\%}{160,255g/gmol} \right) + \left(\frac{0,0064\%}{184,260g/gmol} \right) \right]} \times 100\%$$

$$\dots\dots = 92,7017\%$$

$$\%molar\ de\ CHB = \frac{\frac{0,0003\%}{160,255g/gmol}}{\sum \left[\left(\frac{0,0717\%}{154,202g/gmol} \right) + \left(\frac{0,0003\%}{160,255g/gmol} \right) + \left(\frac{0,0064\%}{184,260g/gmol} \right) \right]} \times 100\%$$

$$\dots\dots = 0,3732\%$$

Debido a que los valores sustituidos son valores bibliográficos y resultados de cálculos electrónicos, no poseen error, de tal forma que no se puede determinar el error cometido por el método de derivadas parciales, como consecuencia de esto se asumirá uno de 0,01%, de tal forma que el porcentaje molar de los compuestos será reportada de la siguiente forma:

$$\%molar \text{ de } BF = 92,70\%$$

$$\%molar \text{ de } CHB = 0,37\%$$

De esta forma se obtuvieron los porcentajes molares en todas las reacciones de hidrotreamiento.

- **Conversión total (T)**

Utilizando la ecuación VI del capítulo III la cual se presenta a continuación es posible determinar la conversión total obtenida en la muestra.

$$T = \sum_{i=1}^n \%A_i$$

Sustituyendo los valores obtenidos anteriormente se obtiene la siguiente expresión:

$$T = \sum_{i=1}^n 92,70 + 0,37 = 93,074\%$$



Se conservará el error considerado anteriormente, de tal forma que la conversión total será reportada de la siguiente forma:

$$T = 93,07\%$$

De esta forma se obtuvieron las conversiones totales en todas las reacciones de hidrotratamiento.



APÉNDICE B

TABLAS EXPERIMENTALES

En esta sección se presentan las tablas provenientes de la fase experimental durante el desarrollo de esta investigación

TABLA B.1
**CANTIDADES EMPLEADAS EN LA PREPARACIÓN DE SOLUCIONES
PARA HIDROGENACIÓN DE AROMÁTICOS**

Unidad	Cantidad a adicionar teórica	Reacción con alúmina	Reacción con catalizador de CoMo/MCM-41 a 0,5°C/min	Reacción con catalizador de CoMo /MCM-41 a 1,0°C/min	Reacción con catalizador de CoMo /MCM-41 a 2,0°C/min	Reacción con catalizador de CoMo/MCM-41 a 3,0°C/min
Masa de 2-metil-naftaleno ($m_{2MN} \pm 0,0001$)g	0,0725	0,0731	0,0735	0,0727	0,07230	0,0729
Volumen de Disulfuro de Carbono ($V_{CS_2} \pm 0,05$) μ L	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00

Fuente: Propia, 2008.

TABLA B.2
**CANTIDADES EMPLEADAS EN LA PREPARACIÓN DE SOLUCIONES
DE HIDRODESULFURACIÓN**

Unidad	Cantidad a adicionar teórica	Reacción con alúmina	Reacción con catalizador de CoMo/MCM-41 a 0,5°C/min	Reacción con catalizador de CoMo/MCM-41 a 1,0°C/min	Reacción con catalizador De CoMo/MCM-41 a 2,0°C/min	Reacción con catalizador de CoMo /MCM-41 a 3,0°C/min
Dibenzo-Tiofeno ($m_{DBT} \pm 0,0001$)g	0,0949	0,0951	0,0952	0,0960	0,0953	0,0952
Volumen de Disulfuro de Carbono ($V_{CS_2} \pm 0,05$) μ L	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00

Fuente: Propia, 2008.

TABLA B.3
**CANTIDADES EMPLEADAS EN LA PREPARACIÓN DE SOLUCIONES
DE REACCIONES COMPETITIVAS**

Unidad	Cantidad a adicionar teórica	Reacción con alúmina	Reacción con catalizador de CoMo/MCM-41 a 0,5°C/min	Reacción con catalizador de CoMo /MCM-41 a 1,0°C/min	Reacción con catalizador de CoMo /MCM-41 a 2,0°C/min	Reacción con catalizador de CoMo /MCM-41 a 3,0°C/min
Masa de 2-metil-naftaleno ($m_{2MN} \pm 0,0001$)g	0,0725	0,0728	0,0732	0,0724	0,07233	0,07231
Dibenzo-Tiofeno ($m_{DBT} \pm 0,0001$)g	0,0949	0,0951	0,0952	0,0960	0,0953	0,0952
Volumen de Disulfuro de Carbono ($V_{CS_2} \pm 0,05$) μ L	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00

Fuente: Propia, 2008.

TABLA B.4
**CANTIDADES EMPLEADAS EN LA PREPARACIÓN DE SOLUCIONES
DE HIDRODESINITROGENACIÓN**

Unidad	Cantidad a adicionar teórica	Reacción con Alúmina	Reacción con catalizador de CoMo/MCM-41 a 0,5°C/min	Reacción con catalizador de CoMo /MCM-41 a 1,0°C/min	Reacción con catalizador de CoMo/MCM-41 a 2,0°C/min	Reacción con catalizador de CoMo /MCM-41 a 3,0°C/min
Volumen de Anilina ($V_{Anilina} \pm 0,05$) μ L	46,80	46,80	46,80	46,80	46,80	46,80
Volumen de Disulfuro de Carbono ($V_{CS_2} \pm 0,05$) μ L	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00

Fuente: Propia, 2008.

Las soluciones de 75mL fueron completadas con n-heptano hasta el aforo, por no ser ideales.



TABLA B.5
RESULTADOS OBTENIDOS DE LA CROMATOGRAFÍA DE GASES EN
REACCIONES DE HIDROGENACIÓN DE AROMÁTICOS
DEL 2-METIL- NAFTALENO EMPLEANDO ALÚMINA

TIEMPO (MIN)	%PICO CROMATOGRÁFICO DEL 2MN (%PC)	PRODUCTO FORMADO	%PICO CROMATOGRÁFICO (%PC)	PORCENTAJE MOLAR (%MOLAR)	CONVERSIÓN TOTAL (T)
30	0,2539	2-metiltetralina	0,0012	0,45	1,46
		6-metiltetralina	0,0027	1,01	
60	0,2796	2-metiltetralina	0,0004	0,14	0,38
		6-metiltetralina	0,0007	0,24	
90	0,6153	2-metiltetralina	0,0000	0,00	0,05
		6-metiltetralina	0,0003	0,05	
120	0,2235	2-metiltetralina	0,0000	0,00	0,00
		6-metiltetralina	0,0000	0,00	
150	0,3560	2-metiltetralina	0,0000	0,00	0,08
		6-metiltetralina	0,0003	0,08	
180	0,2889	2-metiltetralina	0,0000	0,00	0,00
		6-metiltetralina	0,0000	0,00	
210	0,3018	2-metiltetralina	0,0000	0,00	0,00
		6-metiltetralina	0,0000	0,00	
240	0,2831	2-metiltetralina	0,0000	0,00	0,00
		6-metiltetralina	0,0000	0,00	
270	0,3132	2-metiltetralina	0,0000	0,00	0,09
		6-metiltetralina	0,0003	0,09	
300	-	2-metiltetralina	-	-	-
		6-metiltetralina	-	-	

Fuente: Propia, 2008.

TABLA B.6
RESULTADOS OBTENIDOS DE LA CROMATOGRAFÍA DE GASES EN
REACCIONES DE HIDRODESUFURACIÓN DEL DIBENZOTIOFENO
EMPLEANDO LECHO DE ALÚMINA

TIEMPO (MIN)	%PICO CROMATOGRÁFICO DEL DBT (%PC)	PRODUCTO FORMADO	%PICO CROMATOGRÁFICO (%PC)	PORCENTAJE MOLAR (%MOLAR)	CONVERSIÓN TOTAL (T)
30	0,0003	Ciclohexilbenceno	0,0008	1,16	99,62
		Bifenilo	0,656	98,46	
60	0,0057	Ciclohexilbenceno	0,0057	14,17	87,78
		Bifenilo	0,0286	73,61	
90	0,0101	Ciclohexilbenceno	0,0101	32,64	71,60
		Bifenilo	0,0116	38,96	
120	0,0153	Ciclohexilbenceno	0,0153	43,65	62,03
		Bifenilo	0,0062	18,38	
150	0,0187	Ciclohexilbenceno	0,0187	49,10	57,28
		Bifenilo	0,0030	8,18	
180	0,0093	Ciclohexilbenceno	0,0000	0,00	27,82
		Bifenilo	0,0030	27,82	
210	0,0445	Ciclohexilbenceno	0,0005	1,19	7,40
		Bifenilo	0,0025	6,21	
240	0,0106	Ciclohexilbenceno	0,0004	3,94	9,06
		Bifenilo	0,0005	5,12	
270	0,,0100	Ciclohexilbenceno	0,0000	0,00	0,00
		Bifenilo	0,0000	0,00	
300	0,0098	Ciclohexilbenceno	0,0000	0,00	0,00
		Bifenilo	0,0000	0,00	

Fuente: Propia, 2008.



TABLA B.7

**RESULTADOS ARROJADOS DE LA CROMATOGRFÍA DE GASES EN REACCIONES COMPETITIVAS ENTRE 2-METIL
NAFTALENO Y EL DIBENZOTIOFENO EMPLEANDO LECHO DE ALÚMINA**

TIEMPO (MIN)	%PICO CROMATOGRÁFICO DEL 2MN (%PC)	%PICO CROMATOGRÁFICO DEL DBT (%PC)	PRODUCTO FORMADO	%PICO CROMATOGRÁFICO (%PC)	PORCENTAJE MOLAR %MOLAR	CONVERSIÓN TOTAL DE HDS (T)	PRODUCTO FORMADO	%PICO CROMATOGRÁFICO (%PC)	PORCENTAJE MOLAR %MOLAR	CONVERSIÓN TOTAL DE HYD (T)
30	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
60	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
120	0,0132	0,0015	-	-	-	0,00	-	-	-	0,00
150	0,1174	0,0138	Ciclohexilbenceno	0,0059	10,79	10,79	-	-	-	0,00
180	0,5265	0,0583	Ciclohexilbenceno	0,0097	24,67	24,67	-	-	-	0,00
210	0,9222	0,0354	Ciclohexilbenceno	0,0011	0,00	0,00	-	-	-	0,00
240	0,8035	0,0011	Ciclohexilbenceno	0,0009	0,00	0,00	-	-	-	0,00
270	0,2541	0,0009	-	-	-	0,00	-	-	-	0,00
300	0,2076	0,0534	-	-	-	0,00	-	-	-	0,00

Fuente: Propia, 2008.

TABLA B.8
RESULTADOS OBTENIDOS DE LA CROMATOGRAFÍA DE GASES EN
REACCIONES DE HIDRODESNTROGENACIÓN DE ANILINA
EMPLEANDO LECHO DE ALÚMINA

TIEMPO (MIN)	%PICO CROMATOGRÁFICO DEL DBT (%PC)	PRODUCTO FORMADO	%PICO CROMATOGRÁFICO (%PC)	PORCENTAJE MOLAR (%MOLAR)	CONVERSIÓN TOTAL (T)
30	0,0077	Ciclohexano	0,0529	0,88	0,88
		Benceno	0,0000	0,00	
60	0,0041	Ciclohexano	0,0165	0,45	0,89
		Benceno	0,0154	0,44	
90	0,0051	Ciclohexano	0,0000	0,00	0,00
		Benceno	0,0000	0,00	
120	0,0039	Ciclohexano	0,0038	0,46	0,57
		Benceno	0,0009	0,11	
150	0,0055	Ciclohexano	0,0008	0,14	0,147
		Benceno	0,0000	0,00	
180	0,0050	Ciclohexano	0,0000	0,00	0,007
		Benceno	0,0000	0,00	
210	0,0045	Ciclohexano	0,0000	0,00	0,007
		Benceno	0,0000	0,00	
240	0,0061	Ciclohexano	0,0000	0,00	0,007
		Benceno	0,0000	0,00	
270	0,0071	Ciclohexano	0,0000	0,00	0,067
		Benceno	0,0004	0,06	
300	-	Ciclohexano	-	-	-
		Benceno	-	-	

Fuente: Propia, 2008.

TABLA B.9
RESULTADOS OBTENIDOS DE LA CROMATOGRAFÍA DE GASES EN
REACCIONES DE HIDROGENACIÓN DE AROMÁTICOS DEL
2-METIL- NAFTALENO EMPLEANDO CoMo/MCM-41
CALCINADO A 0,5°C/min.

Tiempo (min)	%Pico Cromatográfico del 2MN (%Pc)	Producto Formado	%Pico Cromatográfico (%Pc)	Porcentaje molar (%molar)	Conversión total (T)
30	0,0559	2-metiltetralina	0,0006	0,80	23,40
		6-metiltetralina	0,0169	22,60	
60	0,0276	2-metiltetralina	0,0002	0,60	15,50
		6-metiltetralina	0,0050	14,90	
90	0,0405	2-metiltetralina	0,0000	0,00	8,36
		6-metiltetralina	0,0038	8,36	
120	0,1963	2-metiltetralina	0,0000	0,00	1,27
		6-metiltetralina	0,0026	1,27	
150	0,2825	2-metiltetralina	0,0004	0,14	0,96
		6-metiltetralina	0,0024	0,82	
180	0,2634	2-metiltetralina	0,0003	0,11	0,81
		6-metiltetralina	0,0019	0,70	
210	0,4648	2-metiltetralina	0,005	0,10	0,43
		6-metiltetralina	0,0016	0,33	
240	0,5099	2-metiltetralina	0,0008	0,15	0,45
		6-metiltetralina	0,0016	0,30	
270	0,7383	2-metiltetralina	0,0009	0,12	0,33
		6-metiltetralina	0,0016	0,21	
300	1,5243	2-metiltetralina	0,0038	0,24	0,44
		6-metiltetralina	0,0032	0,20	

Fuente: Propia, 2008.

TABLA B.10
RESULTADOS OBTENIDOS DE LA CROMATOGRAFÍA DE GASES EN
REACCIONES DE HIDROGENACIÓN DE AROMÁTICOS DEL
2-METIL- NAFTALENO EMPLEANDO CoMo/MCM-41
CALCINADO A 1,0°C/min.

TIEMPO (MIN)	%PICO CROMATOGRÁFICO DEL 2MN (%PC)	PRODUCTO FORMADO	%PICO CROMATOGRÁFICO (%PC)	PORCENTAJE MOLAR (%MOLAR)	CONVERSIÓN TOTAL (T)
30	0,0753	2-metiltetralina	0,0009	1,09	6,52
		6-metiltetralina	0,0045	5,43	
60	0,0624	2-metiltetralina	0,0008	1,14	8,55
		6-metiltetralina	0,0052	7,41	
90	0,0160	2-metiltetralina	0,0004	2,01	17,12
		6-metiltetralina	0,0030	15,11	
120	0,0660	2-metiltetralina	0,0004	0,56	5,83
		6-metiltetralina	0,0038	5,27	
150	0,2546	2-metiltetralina	0,0004	0,15	1,43
		6-metiltetralina	0,0034	1,28	
180	0,4042	2-metiltetralina	0,0018	0,43	1,00
		6-metiltetralina	0,0024	0,57	
210	0,3402	2-metiltetralina	0,0011	0,31	1,04
		6-metiltetralina	0,0026	0,73	
240	0,5396	2-metiltetralina	0,0064	1,13	1,27
		6-metiltetralina	0,0008	0,14	
270	0,4387	2-metiltetralina	0,0062	1,35	1,48
		6-metiltetralina	0,0006	0,13	
300	0,4994	2-metiltetralina	0,0074	0,00	0,00
		6-metiltetralina	0,0007	0,00	

Fuente: Propia, 2008.

TABLA B.11
RESULTADOS OBTENIDOS DE LA CROMATOGRAFÍA DE GASES EN
REACCIONES DE HIDROGENACIÓN DE AROMÁTICOS DEL
2-METIL- NAFTALENO EMPLEANDO CoMo/MCM-41
CALCINADO A 2,0°C/min

TIEMPO (MIN)	%PICO CROMATOGRÁFICO DEL 2MN (%PC)	PRODUCTO FORMADO	%PICO CROMATOGRÁFICO (%PC)	PORCENTAJE MOLAR (%MOLAR)	CONVERSIÓN TOTAL (T)
30	0,0152	2-metiltetralina	0,0003	1,54	19,55
		6-metiltetralina	0,0035	18,01	
60	0,0071	2-metiltetralina	0,0000	0,00	28,43
		6-metiltetralina	0,0029	28,43	
90	0,0258	2-metiltetralina	0,0000	0,00	8,61
		6-metiltetralina	0,0025	8,61	
120	0,1178	2-metiltetralina	0,0000	0,00	2,42
		6-metiltetralina	0,0030	2,42	
150	0,1603	2-metiltetralina	0,0000	0,00	1,20
		6-metiltetralina	0,0020	1,20	
180	0,1379	2-metiltetralina	0,0002	0,14	1,19
		6-metiltetralina	0,0015	1,05	
210	0,1325	2-metiltetralina	0,0003	0,22	0,73
		6-metiltetralina	0,0007	0,51	
240	0,2540	2-metiltetralina	0,0005	0,19	0,34
		6-metiltetralina	0,0004	0,15	
270	0,3446	2-metiltetralina	0,0004	0,11	0,19
		6-metiltetralina	0,0003	0,08	
300	0,4436	2-metiltetralina	0,0009	0,20	0,51
		6-metiltetralina	0,0014	0,31	

Fuente: Propia, 2008.

TABLA B.12
RESULTADOS OBTENIDOS DE LA CROMATOGRAFÍA DE GASES EN
REACCIONES DE HIDROGENACIÓN DE AROMÁTICOS DEL
2-METIL- NAFTALENO EMPLEANDO CoMo/MCM-41
CALCINADO A 3,0°C/min

TIEMPO (MIN)	%PICO CROMATOGRÁFICO DEL 2MN (%PC)	PRODUCTO FORMADO	%PICO CROMATOGRÁFICO (%PC)	PORCENTAJE MOLAR (%MOLAR)	CONVERSIÓN TOTAL (T)
30	0,0149	2-metiltetralina	0,0000	0,00	31,97
		6-metiltetralina	0,0072	31,97	
60	0,0153	2-metiltetralina	0,0000	0,00	24,84
		6-metiltetralina	0,0052	24,84	
90	0,1390	2-metiltetralina	0,0000	0,00	1,18
		6-metiltetralina	0,0017	1,18	
120	0,1258	2-metiltetralina	0,0000	0,00	0,80
		6-metiltetralina	0,0010	0,80	
150	0,2142	2-metiltetralina	0,0000	0,00	0,36
		6-metiltetralina	0,0008	0,36	
180	0,3894	2-metiltetralina	0,0006	0,15	0,27
		6-metiltetralina	0,0005	0,12	
210	0,6058	2-metiltetralina	0,0010	0,16	0,25
		6-metiltetralina	0,0006	0,09	
240	0,3016	2-metiltetralina	0,0005	0,16	0,29
		6-metiltetralina	0,0004	0,13	
270	0,4065	2-metiltetralina	0,0005	0,12	0,33
		6-metiltetralina	0,0009	0,21	
300	0,1481	2-metiltetralina	0,0000	0,00	0,27
		6-metiltetralina	0,0005	0,27	

Fuente: Propia, 2008.

TABLA B.13
RESULTADOS OBTENIDOS DE LA CROMATOGRAFÍA DE GASES EN
REACCIONES DE HIDRODESULFURACIÓN DEL DBT EMPLEANDO
CoMo/MCM-41 CALCINADO A 0,5°C/min

TIEMPO (MIN)	%PICO CROMATOGRÁFICO DEL DBT (%PC)	PRODUCTO FORMADO	%PICO CROMATOGRÁFICO (%PC)	PORCENTAJE MOLAR (%MOLAR)	CONVERSIÓN TOTAL (T)
30	0,0000	Ciclohexilbenceno	0,0016	0,7189	100,00
		Bifenilo	0,2126	99,2810	
60	0,0051	Ciclohexilbenceno	0,0006	0,66	95,11
		Bifenilo	0,0826	94,50	
90	0,0064	Ciclohexilbenceno	0,0003	0,37	93,07
		Bifenilo	0,0717	92,70	
120	0,0056	Ciclohexilbenceno	0,0000	0,00	93,90
		Bifenilo	0,0721	93,9	
150	0,0082	Ciclohexilbenceno	0,0000	0,00	86,18
		Bifenilo	0,0428	86,18	
180	0,0109	Ciclohexilbenceno	0,0003	0,84	73,33
		Bifenilo	0,0248	72,49	
210	0,0207	Ciclohexilbenceno	0,0004	1,05	52,41
		Bifenilo	0,0187	51,36	
240	0,0183	Ciclohexilbenceno	0,0010	2,38	62,06
		Bifenilo	0,0241	59,68	
270	0,0278	Ciclohexilbenceno	0,0017	3,93	44,07
		Bifenilo	0,0167	40,14	
300	0,0705	Ciclohexilbenceno	0,0004	0,55	15,76
		Bifenilo	0,0106	15,21	

Fuente: Propia, 2008.

TABLA B.14
RESULTADOS OBTENIDOS DE LA CROMATOGRAFÍA DE GASES EN
REACCIONES DE HIDRODESULFURACIÓN DEL DBT EMPLEANDO
CoMo/MCM-41 CALCINADO A 1,0°C/min

TIEMPO (MIN)	%PICO CROMATOGRÁFICO DEL DBT (%PC)	PRODUCTO FORMADO	%PICO CROMATOGRÁFICO (%PC)	PORCENTAJE MOLAR (%MOLAR)	CONVERSIÓN TOTAL (T)
30	0,0043	Ciclohexilbenceno	0,0071	2,22	98,82
		Bifenilo	0,2966	96,60	
60	0,0078	Ciclohexilbenceno	0,0015	8,06	63,53
		Bifenilo	0,0993	55,47	
90	0,0028	Ciclohexilbenceno	0,0011	1,44	96,80
		Bifenilo	0,0699	95,36	
120	0,0028	Ciclohexilbenceno	0,0021	3,68	95,73
		Bifenilo	0,0506	92,06	
150	0,0073	Ciclohexilbenceno	0,0079	14,59	88,28
		Bifenilo	0,0384	73,69	
180	0,0322	Ciclohexilbenceno	0,0013	2,37	48,97
		Bifenilo	0,0246	46,60	
210	0,0386	Ciclohexilbenceno	0,0246	33,97	53,63
		Bifenilo	0,0137	19,66	
240	0,0447	Ciclohexilbenceno	0,0334	38,61	55,07
		Bifenilo	0,0137	16,46	
270	0,0118	Ciclohexilbenceno	0,0463	63,90	85,84
		Bifenilo	0,0153	21,94	
300	0,0259	Ciclohexilbenceno	0,0335	50,60	66,14
		Bifenilo	0,0099	15,54	

Fuente: Propia, 2008.



TABLA B.15
RESULTADOS OBTENIDOS DE LA CROMATOGRAFÍA DE GASES EN
REACCIONES DE HIDRODESULFURACIÓN DEL DBT EMPLEANDO
CoMo/MCM-41 CALCINADO A 2,0°C/min

TIEMPO (MIN)	%PICO CROMATOGRÁFICO DEL DBT (%PC)	PRODUCTO FORMADO	%PICO CROMATOGRÁFICO (%PC)	PORCENTAJE MOLAR (%MOLAR)	CONVERSIÓN TOTAL (T)
30	0,0009	Ciclohexilbenceno	0,0029	0,39	99,90
		Bifenilo	0,7206	99,51	
60	-	Ciclohexilbenceno	-	-	-
		Bifenilo	-	-	
90	0,0030	Ciclohexilbenceno	0,0015	0,32	99,43
		Bifenilo	0,4452	99,11	
120	0,0026	Ciclohexilbenceno	0,0006	0,23	99,21
		Bifenilo	0,2433	98,88	
150	0,0009	Ciclohexilbenceno	0,0003	0,18	99,58
		Bifenilo	0,1630	99,40	
180	0,0006	Ciclohexilbenceno	0,0003	0,15	99,74
		Bifenilo	0,1918	99,59	
210	0,0012	Ciclohexilbenceno	0,0000	0,00	99,04
		Bifenilo	0,1038	99,04	
240	0,0006	Ciclohexilbenceno	0,0000	0,00	99,03
		Bifenilo	0,0510	99,03	
270	0,0015	Ciclohexilbenceno	0,0000	0,00	94,86
		Bifenilo	0,0232	94,86	
300	0,0004	Ciclohexilbenceno	0,0004	12,35	89,33
		Bifenilo	0,0024	76,98	

Fuente: Propia, 2008.

TABLA B.16
RESULTADOS OBTENIDOS DE LA CROMATOGRAFÍA DE GASES EN
REACCIONES DE HIDRODESULFURACIÓN DEL DBT EMPLEANDO
CoMo/MCM-41 CALCINADO A 3,0°C/min

TIEMPO (MIN)	%PICO CROMATOGRÁFICO DEL DBT (%PC)	PRODUCTO FORMADO	%PICO CROMATOGRÁFICO (%PC)	PORCENTAJE MOLAR (%MOLAR)	CONVERSIÓN TOTAL (T)
30	0,0024	Ciclohexilbenceno	0,0007	0,53	98,44
		Bifenilo	0,1257	97,91	
60	0,0017	Ciclohexilbenceno	0,0000	0,00	96,74
		Bifenilo	0,0422	96,74	
90	0,0006	Ciclohexilbenceno	0,0000	0,00	99,12
		Bifenilo	0,0564	99,12	
120	0,0015	Ciclohexilbenceno	0,0000	0,00	96,32
		Bifenilo	0,0329	96,32	
150	0,0012	Ciclohexilbenceno	0,0000	0,00	87,57
		Bifenilo	0,0118	87,57	
180	0,0013	Ciclohexilbenceno	0,0006	5,08	90,42
		Bifenilo	0,0097	85,34	
210	0,0029	Ciclohexilbenceno	0,0009	8,49	76,18
		Bifenilo	0,0069	67,69	
240	0,0033	Ciclohexilbenceno	0,0004	6,36	54,32
		Bifenilo	0,0029	47,96	
270	0,0000	Ciclohexilbenceno	0,0006	12,89	100,00
		Bifenilo	0,0039	87,10	
300	0,0007	Ciclohexilbenceno	0,0011	12,24	93,24
		Bifenilo	0,0070	81,00	

Fuente: Propia, 2008.



TABLA B.17

**RESULTADOS OBTENIDOS DE LA CROMATOGRAFÍA DE GASES EN REACCIONES COMPETITIVAS ENTRE 2-METIL
NAFTALENO Y DIBENZOTIOFENO EMPLEANDO CoMo/MCM-41 CALCINADO A 0,5°C/min**

TIEMPO (MIN)	%PICO CROMATOGRÁFICO DEL 2MN (%PC)	%PICO CROMATOGRÁFICO DEL DBT (%PC)	PRODUCTO FORMADO	%PICO CROMATOGRÁFICO (%PC)	PORCENTAJE MOLAR (%MOLAR)	CONVERSIÓN TOTAL DE HDS (T)	PRODUCTO FORMADO	%PICO CROMATOGRÁFICO (%PC)	PORCENTAJE MOLAR (%MOLAR)	CONVERSIÓN TOTAL DE HYD (T)
30	0,0179	0,0247	Ciclohexilbenceno	0,0599	64,62	77,70	2MT	0,0000	0,00	88,60
			Bifenilo	0,0126	13,08		6MT	0,1430	88,60	
60	0,0095	0,1461	Ciclohexilbenceno	0,0091	6,68	10,22	2MT	0,0000	0,00	19,06
			Bifenilo	0,005	3,53		6MT	0,0023	19,06	
90	0,0444	0,0786	Ciclohexilbenceno	0,0047	5,98	16,37	2MT	0,0000	0,00	3,79
			Bifenilo	0,0085	10,40		6MT	0,0018	3,79	
120	0,1661	0,0000	Ciclohexilbenceno	0,0023	26,70	97,09	2MT	0,0000	0,00	8,56
			Bifenilo	0,0063	70,38		6MT	0,0016	8,56	
150	0,3103	0,0359	Ciclohexilbenceno	0,0070	18,23	21,74	2MT	0,0000	0,00	0,28
			Bifenilo	0,0014	3,51		6MT	0,0009	0,28	
180	0,4220	0,0003	Ciclohexilbenceno	0,0015	64,42	89,22	2MT	0,0004	0,09	0,25
			Bifenilo	0,0006	24,80		6MT	0,0007	0,16	
210	0,4514	0,0377	Ciclohexilbenceno	0,002	5,14	18,97	2MT	0,0006	0,13	0,26
			Bifenilo	0,0056	13,84		6MT	0,0006	0,13	
240	0,4339	0,0509	Ciclohexilbenceno	0,0025	10,30	20,21	2MT	0,0006	0,13	0,22
			Bifenilo	0,0055	9,91		6MT	0,0004	0,09	
270	0,4848	0,0567	Ciclohexilbenceno	0,0026	4,66	15,00	2MT	0,0005	0,10	0,18
			Bifenilo	0,006	10,34		6MT	0,0004	0,08	
300	0,3429	0,0888	Ciclohexilbenceno	0,0015	1,88	7,20	2MT	0,0004	0,11	0,20
			Bifenilo	0,0044	5,32		6MT	0,0003	0,08	

Fuente: Propia, 2008.



TABLA B.18

**RESULTADOS OBTENIDOS DE LA CROMATOGRAFÍA DE GASES EN REACCIONES COMPETITIVAS ENTRE 2-METIL
NAFTALENO Y DIBENZOTIOFENO EMPLEANDO CoMo/MCM-41 CALCINADO A 1,0°C/min**

TIEMPO (MIN)	%PICO CROMATOGRÁFICO DEL 2MN (%PC)	%PICO CROMATOGRÁFICO DEL DBT (%PC)	PRODUCTO FORMADO	%PICO CROMATOGRÁFICO (%PC)	PORCENTAJE MOLAR (%MOLAR)	CONVERSIÓN TOTAL DE HDS (T)	PRODUCTO FORMADO	%PICO CROMATOGRÁFICO (%PC)	PORCENTAJE MOLAR (%MOLAR)	CONVERSIÓN TOTAL DE HYD (T)
30	0,0315	0,0002	Ciclohexilbenceno	0,0647	93,50	99,76	2MT	0,0002	0,53	13,37
			Bifenilo	0,0045	6,26		6MT	0,0048	12,84	
60	0,0250	0,0942	Ciclohexilbenceno	0,0134	14,30	15,84	2MT	0	0,00	9,82
			Bifenilo	0,0015	1,54		6MT	0,0028	9,82	
90	0,0465	0,0228	Ciclohexilbenceno	0,0048	18,88	24,94	2MT	0	0,00	5,34
			Bifenilo	0,0016	6,06		6MT	0,0027	5,34	
120	0,1367	0,0145	Ciclohexilbenceno	0,0031	17,48	31,58	2MT	0	0,00	2,09
			Bifenilo	0,0026	14,11		6MT	0,003	2,09	
150	0,5169	0,0121	Ciclohexilbenceno	0,0022	13,93	35,87	2MT	0,0006	0,11	0,32
			Bifenilo	0,0036	21,94		6MT	0,0011	0,21	
180	0,4236	0,0410	Ciclohexilbenceno	0,0019	4,69	15,37	2MT	0,0005	0,11	0,27
			Bifenilo	0,0045	10,68		6MT	0,0007	0,16	
210	0,6715	0,0311	Ciclohexilbenceno	0,0032	9,17	25,43	2MT	0,0006	0,09	0,39
			Bifenilo	0,0059	16,27		6MT	0,0021	0,30	
240	0,4257	0,0000	Ciclohexilbenceno	0,0016	50,96	100,00	2MT	0,0003	0,07	0,21
			Bifenilo	0,0035	49,04		6MT	0,0006	0,14	
270	0,3574	0,0000	Ciclohexilbenceno	0,0015	29,64	100,00	2MT	0,0003	0,08	0,24
			Bifenilo	0,0037	70,36		6MT	0,0006	0,16	
300	0,3479	0,0217	Ciclohexilbenceno	0,0016	6,98	21,24	2MT	0,0004	1,08	2,98
			Bifenilo	0,0034	14,27		6MT	0,0007	1,90	

Fuente: Propia, 2008.



TABLA B.19

RESULTADOS OBTENIDOS DE LA CROMATOGRAFÍA DE GASES EN REACCIONES COMPETITIVAS ENTRE 2-METIL NAFTALENO Y DIBENZOTIOFENO EMPLEANDO CoMo/MCM-41 CALCINADO A 2,0°C/min

TIEMPO (MIN)	%PICO CROMATOGRÁFICO DEL 2MN (%PC)	%PICO CROMATOGRÁFICO DEL DBT (%PC)	PRODUCTO FORMADO	%PICO CROMATOGRÁFICO (%PC)	PORCENTAJE MOLAR (%MOLAR)	CONVERSIÓN TOTAL DE HDS (T)	PRODUCTO FORMADO	%PICO CROMATOGRÁFICO (%PC)	PORCENTAJE MOLAR (%MOLAR)	CONVERSIÓN TOTAL DE HYD (T)
30	-	-	Ciclohexilbenceno	-	-	-	2MT	-	-	-
			Bifenilo	-	-		6MT	-	-	
60	-	-	Ciclohexilbenceno	-	-	-	2MT	-	-	-
			Bifenilo	-	-		6MT	-	-	
90	0,1630	0,0101	Ciclohexilbenceno	0,01959	66,66	71,24	2MT	0,0020	0,30	0,74
			Bifenilo	0,0014	4,58		6MT	0,0033	0,45	
120	0,2426	0,0222	Ciclohexilbenceno	0,2145	91,28	92,09	2MT	0,0021	0,22	0,41
			Bifenilo	0,0020	0,82		6MT	0,0022	0,19	
150	0,1950	0,0005	Ciclohexilbenceno	0,2444	99,21	99,83	2MT	0,0006	0,21	0,33
			Bifenilo	0,0016	0,62		6MT	0,0009	0,13	
180	0,3079	0,0151	Ciclohexilbenceno	0,0081	35,59	44,47	2MT	0,0007	0,21	0,38
			Bifenilo	0,0021	8,88		6MT	0,0006	0,18	
210	0,4643	0,0128	Ciclohexilbenceno	0,0056	29,02	44,48	2MT	0,001	0,21	0,33
			Bifenilo	0,0031	15,46		6MT	0,0006	0,13	
240	0,3302	0,0216	Ciclohexilbenceno	0,0024	10,88	21,34	2MT	0,0007	0,21	0,29
			Bifenilo	0,0025	10,47		6MT	0,0003	0,09	
270	0,2290	0,0141	Ciclohexilbenceno	0,0030	17,83	29,85	2MT	0,0006	0,19	0,32
			Bifenilo	0,0021	12,01		6MT	0,0004	0,13	
300	0,3475	0,0127	Ciclohexilbenceno	0,0031	19,28	34,25	2MT	0,0008	0,22	0,39
			Bifenilo	0,0025	14,96		6MT	0,0006	0,17	

Fuente: Propia, 2008.



TABLA B.20

**RESULTADOS OBTENIDOS DE LA CROMATOGRAFÍA DE GASES EN REACCIONES COMPETITIVAS ENTRE 2-METIL
NAFTALENO Y DIBENZOTIOFENO EMPLEANDO CoMo/MCM-41 CALCINADO A 3,0°C/min**

TIEMPO (MIN)	%PICO CROMATOGRÁFICO DEL 2MN (%PC)	%PICO CROMATOGRÁFICO DEL DBT (%PC)	PRODUCTO FORMADO	%PICO CROMATOGRÁFICO (%PC)	PORCENTAJE MOLAR (%MOLAR)	CONVERSIÓN TOTAL DE HDS (T)	PRODUCTO FORMADO	%PICO CROMATOGRÁFICO (%PC)	PORCENTAJE MOLAR (%MOLAR)	CONVERSIÓN TOTAL DE HYD (T)
30	0,0246	0,0000	Ciclohexilbenceno	0,0381	99,00	100,00	2MT	0,0000	0,00	0,66
			Bifenilo	0,0004	1,00		6MT	0,0021	0,66	
60	0,0337	0,0598	Ciclohexilbenceno	0,0215	29,88	30,68	2MT	0,0000	0,00	0,19
			Bifenilo	0,0006	0,80		6MT	0,002	0,19	
90	0,0729	0,1257	Ciclohexilbenceno	0,0024	2,22	2,67	2MT	0,0000	0,00	0,16
			Bifenilo	0,0005	0,45		6MT	0,0005	0,16	
120	0,1548	0,0256	Ciclohexilbenceno	0,0011	4,66	9,15	2MT	0,0000	0,00	0,00
			Bifenilo	0,0011	4,49		6MT	0,0003	0,00	
150	0,2459	0,0138	Ciclohexilbenceno	0,0009	6,35	18,56	2MT	0,0000	0,00	0,00
			Bifenilo	0,0018	12,21		6MT	0,0004	0,00	
180	0,1420	0,0087	Ciclohexilbenceno	0,0007	3,64	11,15	2MT	0,0000	0,00	0,00
			Bifenilo	0,0015	7,51		6MT	0,0000	0,00	
210	0,2147	0,0204	Ciclohexilbenceno	0,0006	6,78	17,67	2MT	0,0000	0,00	0,00
			Bifenilo	0,001	10,88		6MT	0,0000	0,00	
240	0,2102	0,0057	Ciclohexilbenceno	0,0006	20,23	39,69	2MT	0,0000	0,00	0,00
			Bifenilo	0,0016	19,46		6MT	0,0000	0,00	
270	0,1190	0,0230	Ciclohexilbenceno	0	0,00	4,31	2MT	0,0000	0,00	0,00
			Bifenilo	0,0009	4,31		6MT	0,0000	0,00	
300	0,1354	0,0063	Ciclohexilbenceno	0,0004	6,14	19,45	2MT	0,0000	0,00	0,36
			Bifenilo	0,0009	13,30		6MT	0,0005	0,36	

Fuente: Propia, 2008.

TABLA B.21
RESULTADOS OBTENIDOS DE LA CROMATOGRAFÍA DE GASES EN
REACCIONES DE HIDRODESINITROGENACIÓN DE ANILINA
EMPLEANDO CoMo/MCM-41 CALCINADO A 0,5°C/min

TIEMPO (MIN)	%PICO CROMATOGRÁFICO DEL DBT (%PC)	PRODUCTO FORMADO	%PICO CROMATOGRÁFICO (%PC)	PORCENTAJE MOLAR (%MOLAR)	CONVERSIÓN TOTAL (T)
30	0,0467	Ciclohexano	0,6582	93,92	93,98
		Benceno	0,0004	0,06	
60	0,0035	Ciclohexano	0,0000	0,00	0,00
		Benceno	0,0000	0,00	
90	0,0064	Ciclohexano	0,0000	0,00	0,00
		Benceno	0,0000	0,00	
120	0,0074	Ciclohexano	0,0000	0,00	0,00
		Benceno	0,0000	0,00	
150	0,0054	Ciclohexano	0,0000	0,00	0,00
		Benceno	0,0000	0,00	
180	0,0059	Ciclohexano	0,0000	0,00	0,00
		Benceno	0,0000	0,00	
210	0,0063	Ciclohexano	0,0000	0,00	0,00
		Benceno	0,0000	0,00	
240	0,0061	Ciclohexano	0,0000	0,00	0,00
		Benceno	0,0000	0,00	
270	0,0187	Ciclohexano	0,0101	33,65	43,70
		Benceno	0,0028	10,05	
300	0,0184	Ciclohexano	0,0000	0,0000	0,00
		Benceno	0,0000	0,0000	

Fuente: Propia, 2008.

TABLA B.22
RESULTADOS OBTENIDOS DE LA CROMATOGRAFÍA DE GASES EN
REACCIONES DE HIDRODESNTROGENACIÓN DE ANILINA
EMPLEANDO CoMo/MCM-41 CALCINADO A 1,0°C/min

TIEMPO (MIN)	%PICO CROMATOGRÁFICO DEL DBT (%PC)	PRODUCTO FORMADO	%PICO CROMATOGRÁFICO (%PC)	PORCENTAJE MOLAR (%MOLAR)	CONVERSIÓN TOTAL (T)
30	0,0816	Ciclohexano	0,0825	52,80	52,80
		Benceno	0,0000	0,00	
60	0,0861	Ciclohexano	0,0000	0,00	0,00
		Benceno	0,0000	0,00	
90	0,0064	Ciclohexano	0,0414	87,74	87,74
		Benceno	0,0000	0,00	
120	0,0555	Ciclohexano	0,0000	0,00	0,00
		Benceno	0,0000	0,00	
150	0,0516	Ciclohexano	0,0263	36,06	36,06
		Benceno	0,0000	0,00	
180	0,0583	Ciclohexano	0,0000	0,00	0,00
		Benceno	0,0000	0,00	
210	0,0623	Ciclohexano	0,0000	0,00	0,00
		Benceno	0,0000	0,00	
240	0,0835	Ciclohexano	0,0000	0,00	13,25
		Benceno	0,0107	13,25	
270	0,0785	Ciclohexano	0,0000	0,00	0,90
		Benceno	0,0006	0,90	
300	-	Ciclohexano	-	-	-
		Benceno	-	-	

Fuente: Propia, 2008.



TABLA B.23
RESULTADOS OBTENIDOS DE LA CROMATOGRAFÍA DE GASES EN
REACCIONES DE HIDRODESNTROGENACIÓN DE ANILINA
EMPLEANDO CoMo/MCM-41 CALCINADO A 2,0°C/min

TIEMPO (MIN)	%PICO CROMATOGRÁFICO DEL DBT (%PC)	PRODUCTO FORMADO	%PICO CROMATOGRÁFICO (%PC)	PORCENTAJE MOLAR (%MOLAR)	CONVERSIÓN TOTAL (T)
30	0,0299	Ciclohexano	0,0092	25,17	26,05
		Benceno	0,0003	0,88	
60	0,0375	Ciclohexano	0,0340	50,66	50,66
		Benceno	0,0000	0,00	
90	0,0166	Ciclohexano	0,0230	48,23	68,56
		Benceno	0,0090	20,33	
120	0,0199	Ciclohexano	0,0000	0,00	0,00
		Benceno	0,0000	0,00	
150	0,0203	Ciclohexano	0,0000	0,00	0,00
		Benceno	0,0000	0,00	
180	0,0215	Ciclohexano	0,0000	0,00	0,00
		Benceno	0,0000	0,00	
210	0,0260	Ciclohexano	0,0000	0,00	0,00
		Benceno	0,0000	0,00	
240	0,0497	Ciclohexano	0,0000	0,00	0,00
		Benceno	0,0000	0,00	
270	0,0439	Ciclohexano	0,0000	0,00	0,00
		Benceno	0,0000	0,00	
300	-	Ciclohexano	-	-	-
		Benceno	-	-	

Fuente: Propia, 2008.

TABLA B.24
RESULTADOS OBTENIDOS DE LA CROMATOGRAFÍA DE GASES EN
REACCIONES DE HIDRODESNTROGENACIÓN DE ANILINA
EMPLEANDO CoMo/MCM-41 CALCINADO A 3,0°C/min

TIEMPO (MIN)	%PICO CROMATOGRÁFICO DEL DBT (%PC)	PRODUCTO FORMADO	%PICO CROMATOGRÁFICO (%PC)	PORCENTAJE MOLAR (%MOLAR)	CONVERSIÓN TOTAL (T)
30	0,0076	Ciclohexano	0,0216	47,48	84,90
		Benceno	0,0158	37,42	
60	0,0115	Ciclohexano	0,0212	67,10	67,10
		Benceno	0,0000	0,00	
90	0,0067	Ciclohexano	0,0038	38,56	38,56
		Benceno	0,0000	0,00	
120	0,0060	Ciclohexano	0,0000	0,00	0,00
		Benceno	0,0000	0,00	
150	0,0062	Ciclohexano	0,0000	0,00	0,00
		Benceno	0,0000	0,00	
180	0,0044	Ciclohexano	0,0168	72,24	82,90
		Benceno	0,0023	10,66	
210	0,0050	Ciclohexano	0,0178	79,75	79,75
		Benceno	0,0000	0,00	
240	0,0048	Ciclohexano	0,0036	45,35	45,35
		Benceno	0,0000	0,00	
270	0,0056	Ciclohexano	0,0037	42,23	42,23
		Benceno	0,0000	0,00	
300	0,01	Ciclohexano	0,0000	0,00	0,00
		Benceno	0,0000	0,00	

Fuente: Propia, 2008.



APÉNDICE C

CROMATOGRAFIA DE GASES Y ESPECTROSCOPIA

En esta sección se presentan las isotermas de adsorción y cromatografía de gases de patrones y Condensados empleados para la identificación de compuestos a lo largo de la investigación para llevar en los Ensayos catalíticos

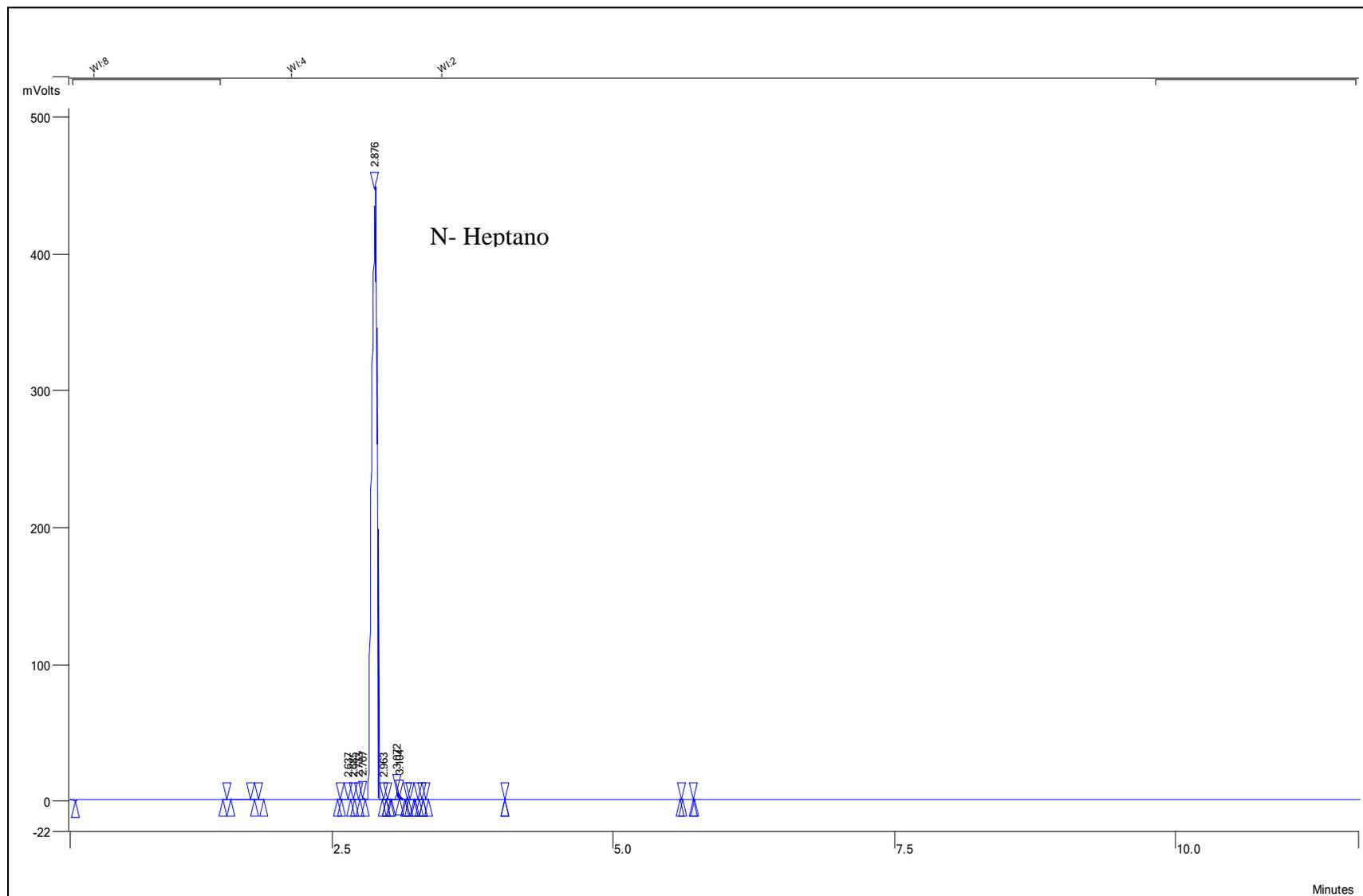


Figura C.1 Cromatografía de n-heptano, utilizado como solvente en reacciones de hidrotratamiento

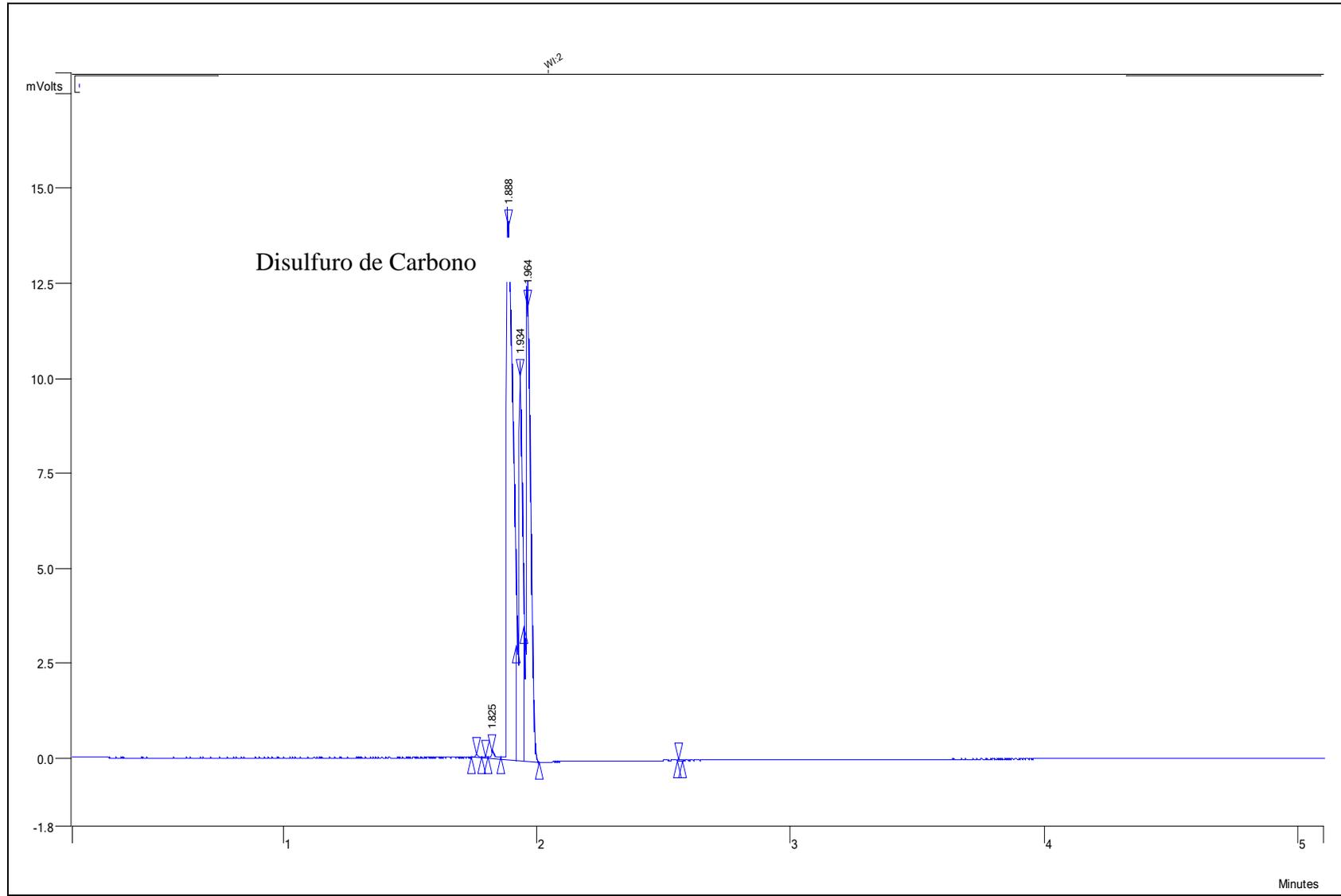


Figura C.2 Cromatografía de Disulfuro de carbono, utilizado como agente sulfurante en reacciones de hidrotreatmento

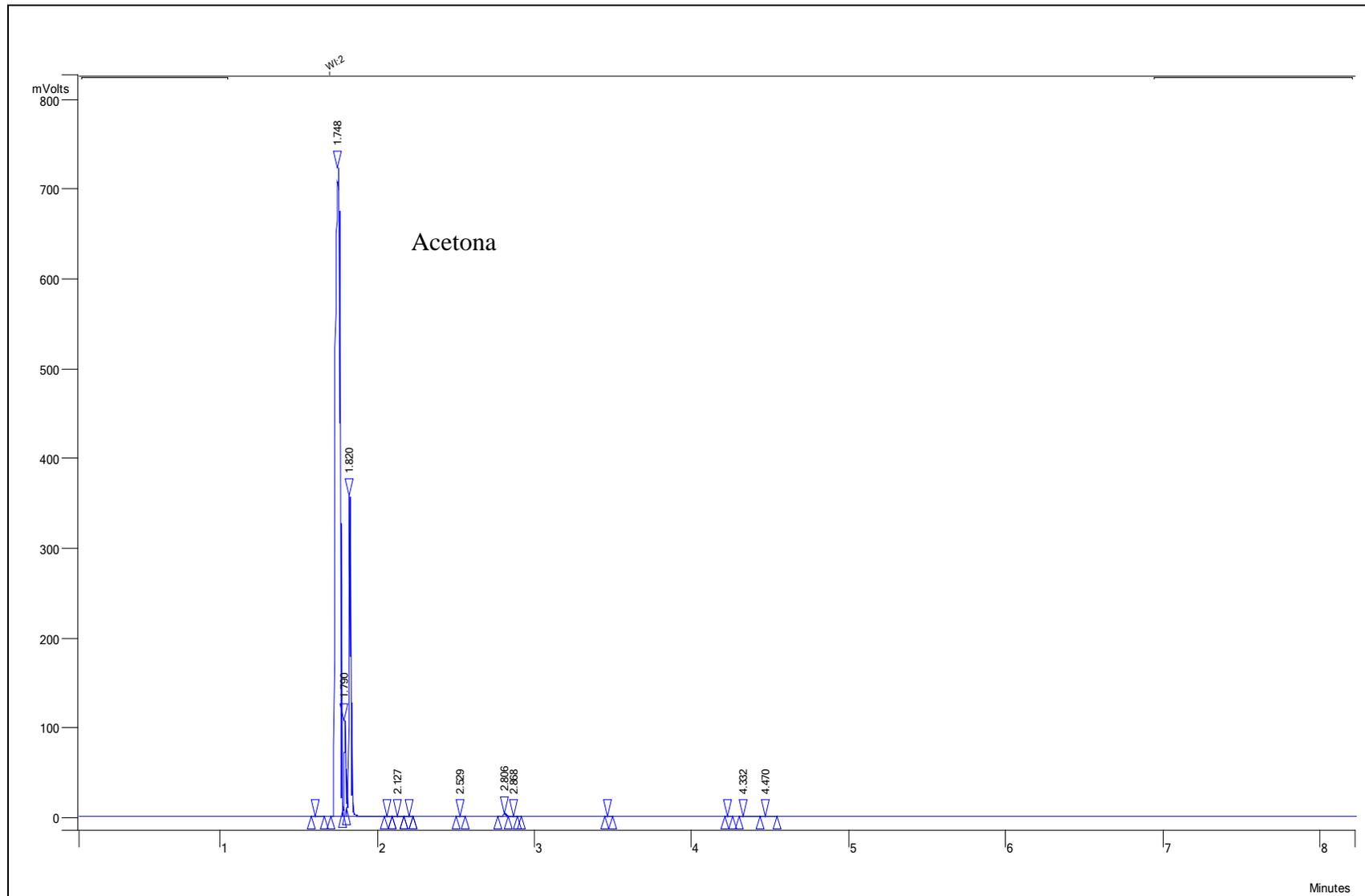


Figura C.3 Cromatografía de acetona, solvente empleado para limpiar la jeringa del cromatógrafo.

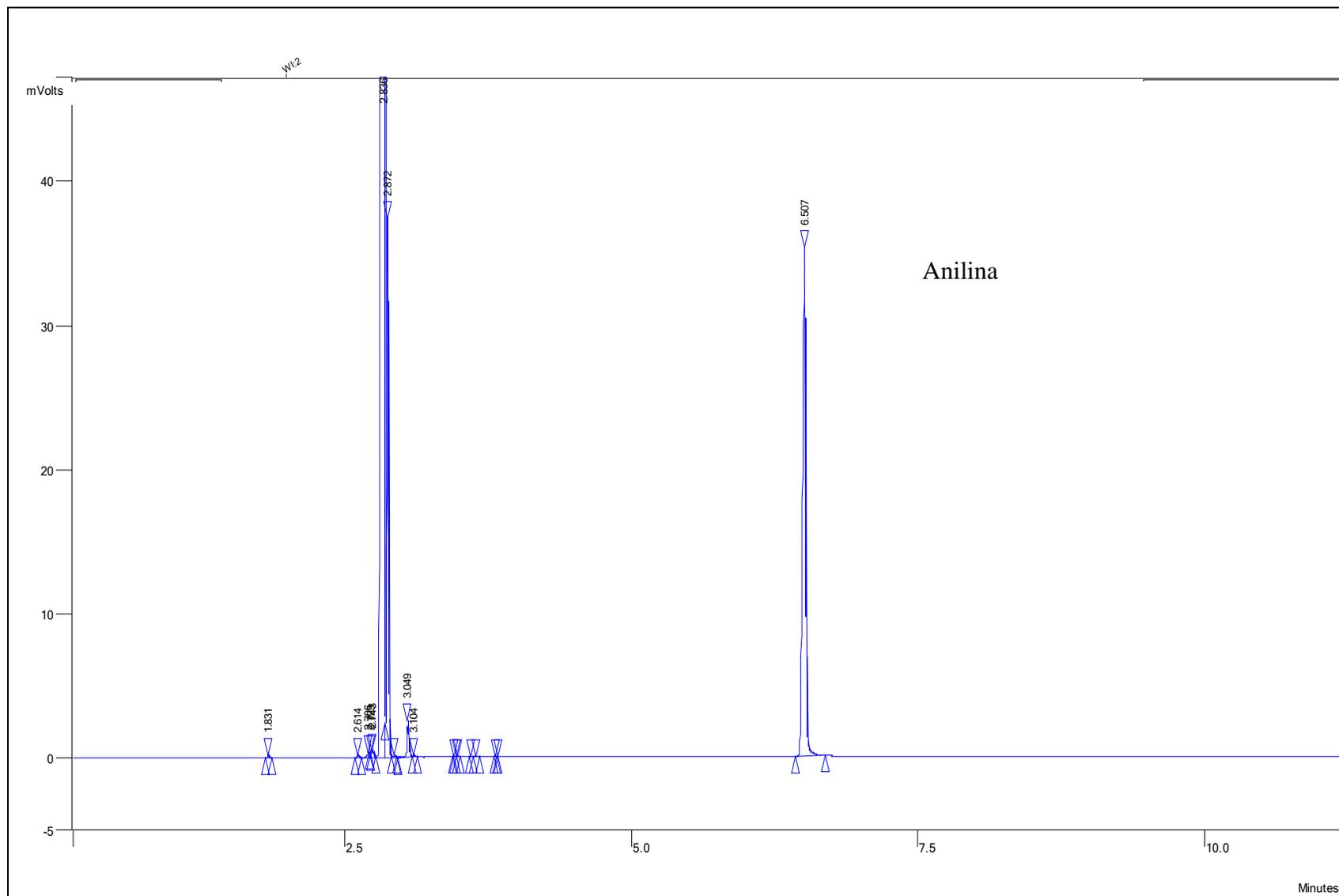


Figura C.4 Cromatografía de anilina en n-heptano, utilizado como reactivo en reacciones de hidrogenación.

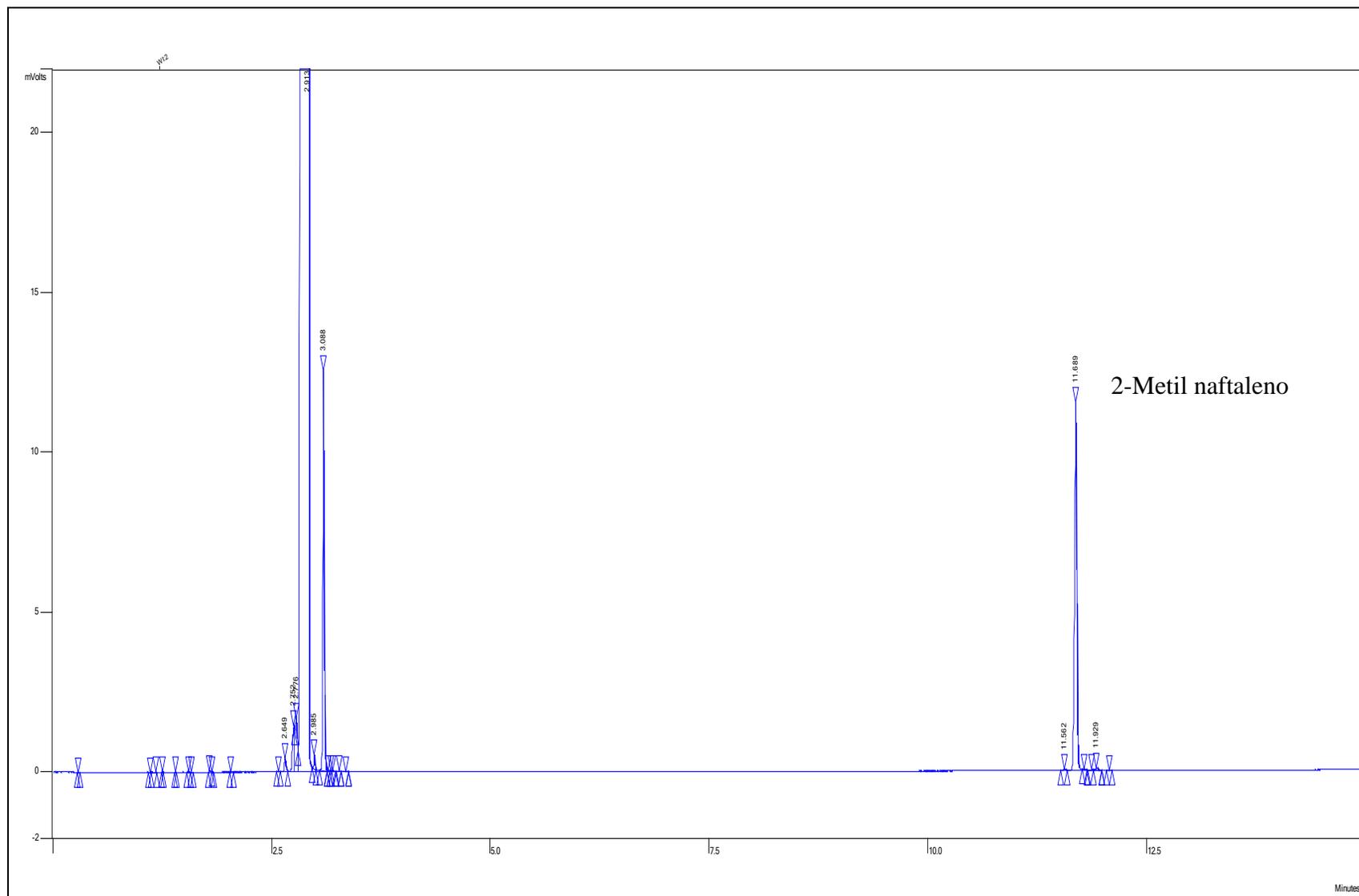


Figura C.5 Cromatografía de 2-metil naftaleno en n-heptano, utilizado como reactivo en reacciones de hidrogenación de aromáticos.

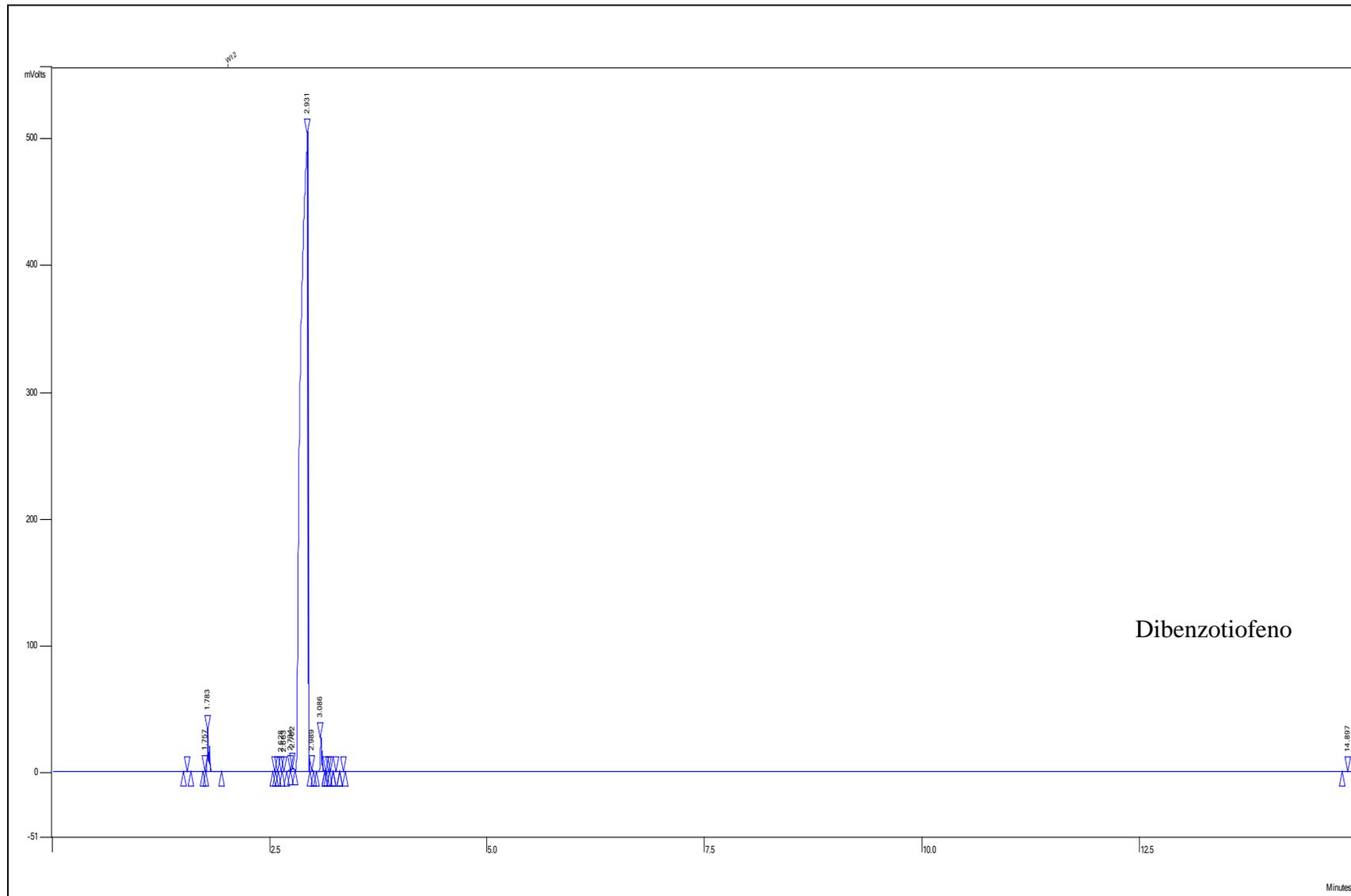


Figura C.6 Cromatografía de Dibenzotiofeno en n-heptano, utilizado como reactivo en reacciones de hidrodesulfuración.

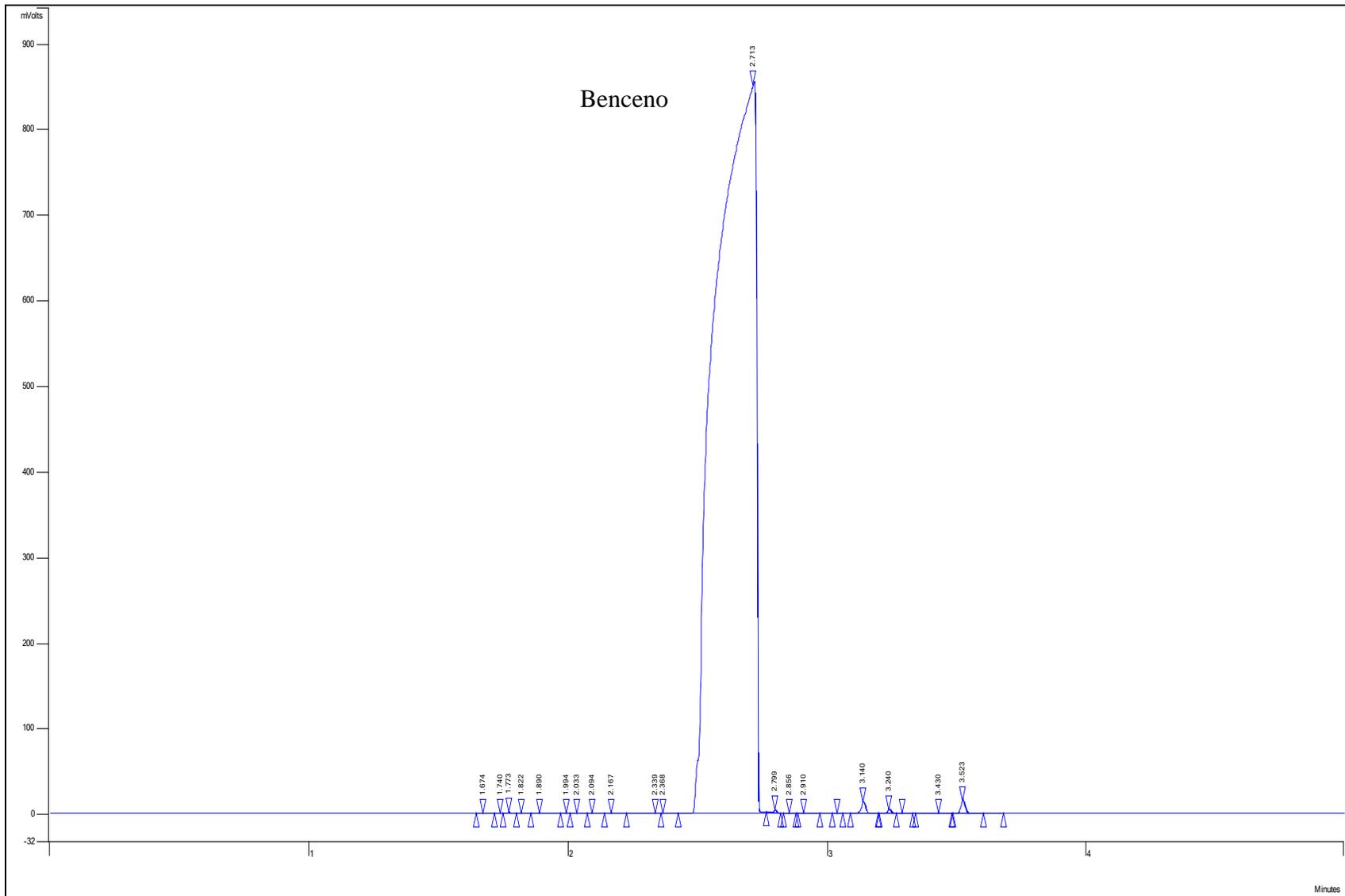


Figura C.7 Cromatografía benceno, como posible producto de reacción en reacciones de HDN.

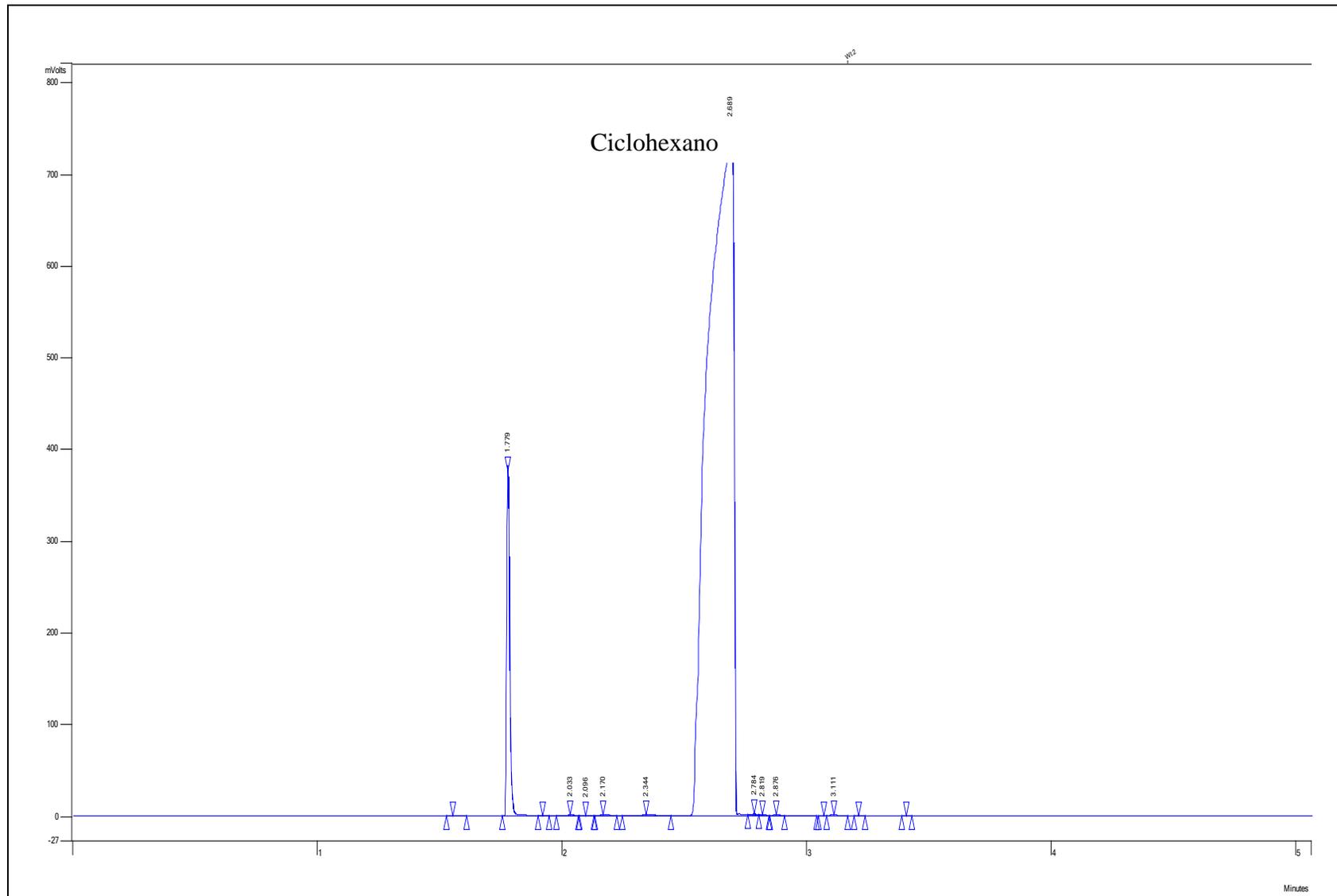


Figura C.8 Cromatografía de Ciclohexano, como posible producto de reacción en reacciones de HDN.

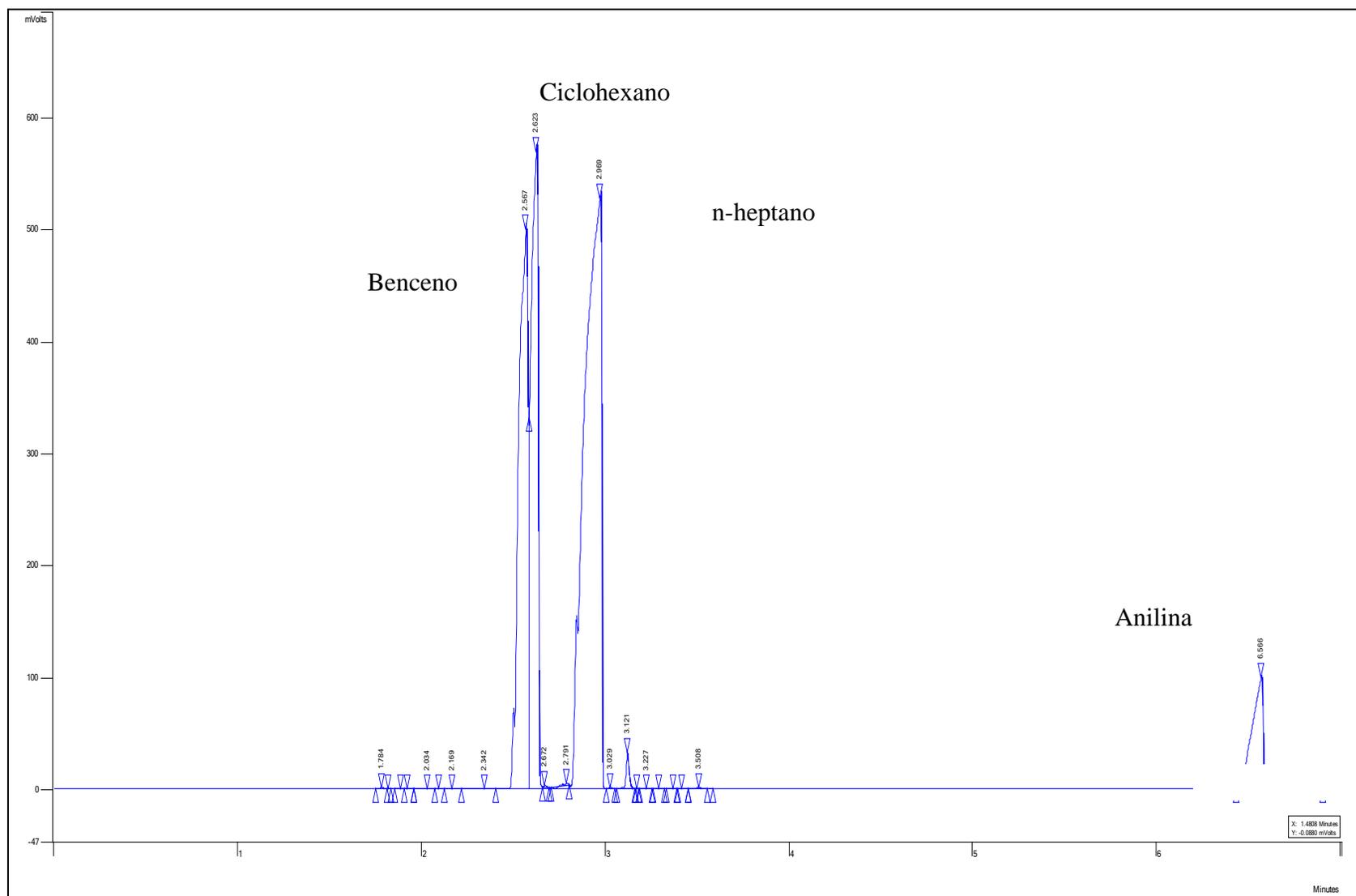


Figura C.9 Cromatografía de mezcla de anilina, n-heptano, ciclohexano y benceno, como patrón para identificar productos en reacciones de HDN.



APENDICE B. Cromatografía de gases. y espectroscopia

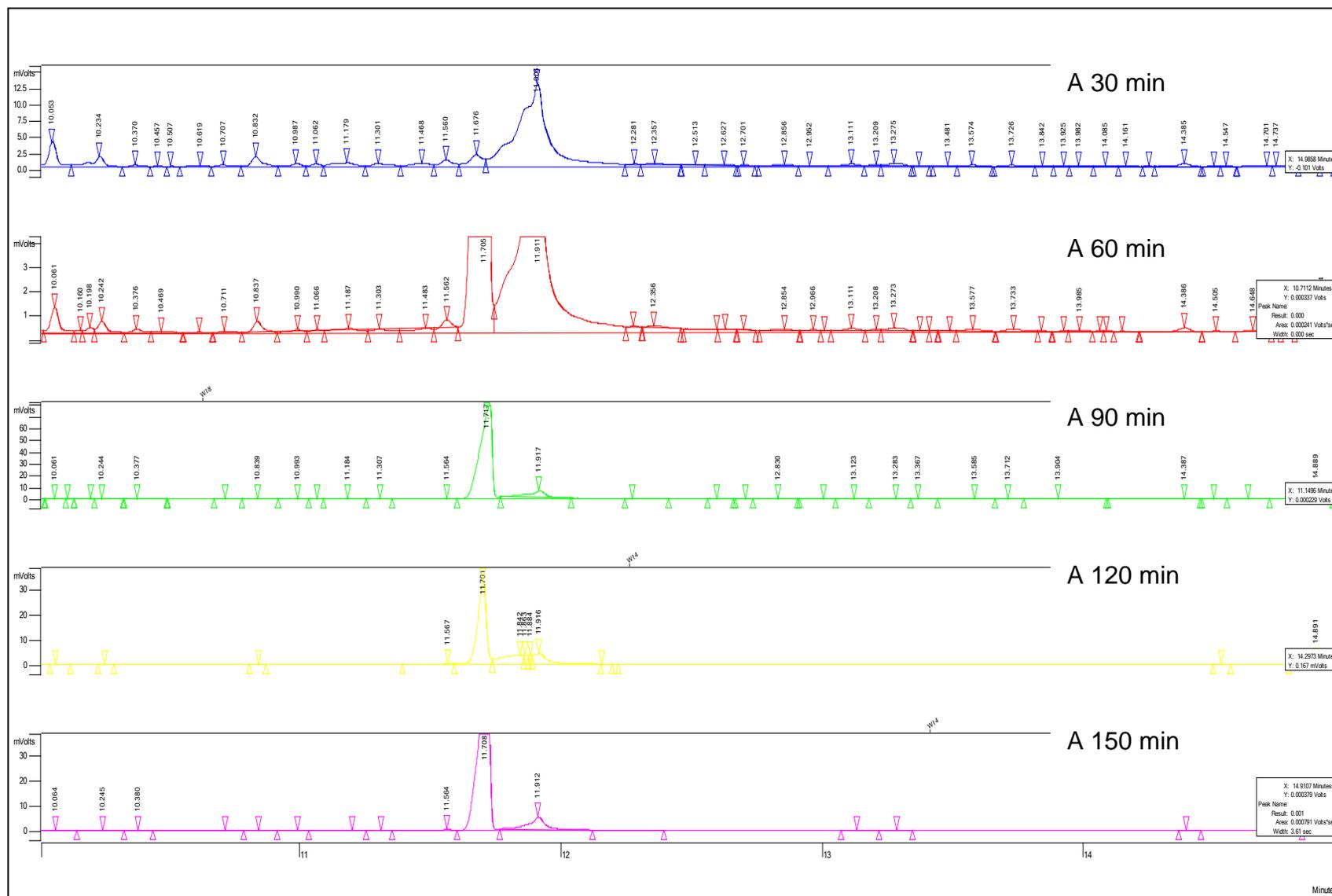


Figura C.10. Cromatografía de gas de condensado de HYD de 2MN empleando alúmina.

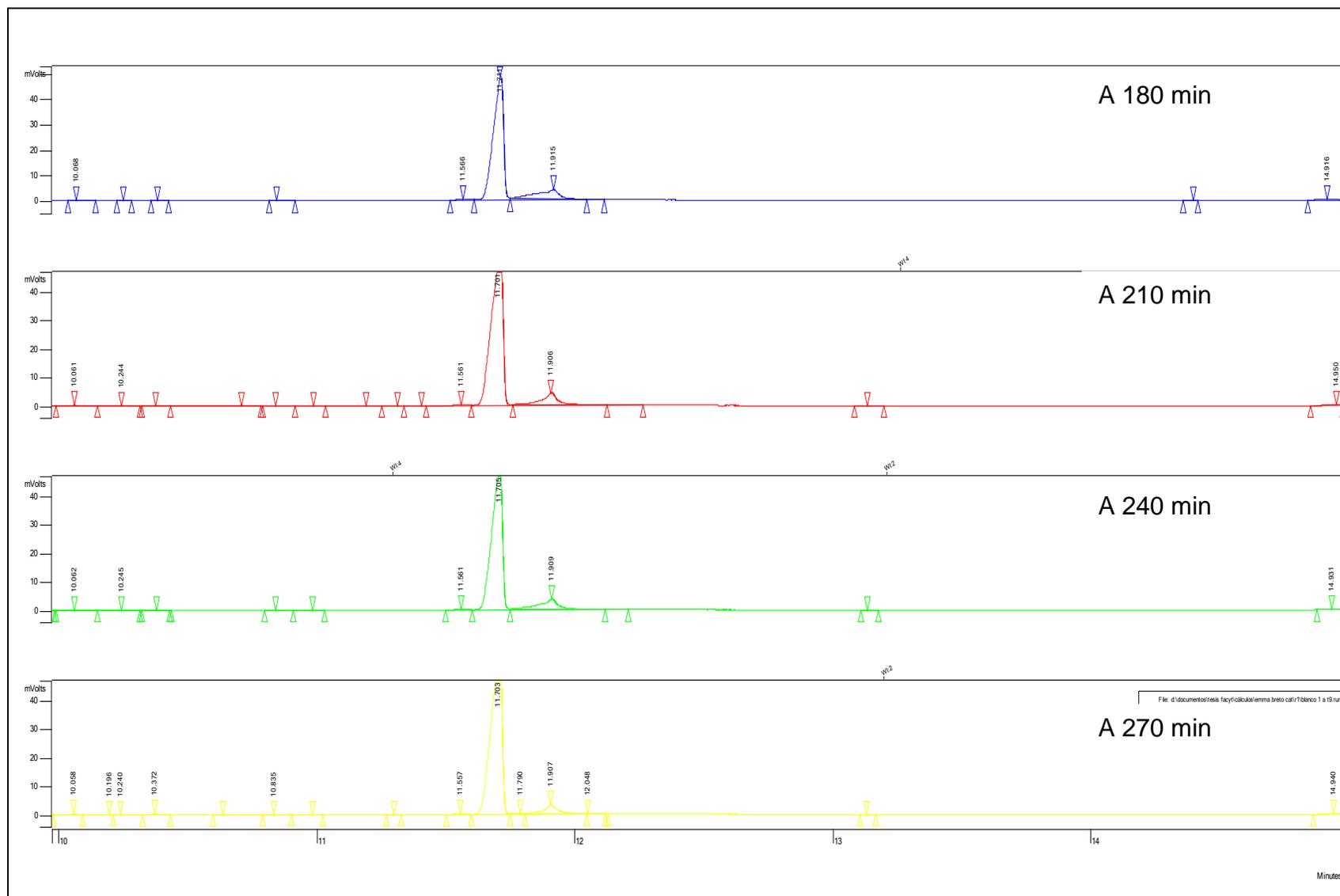


Figura C.11. Cromatografía de gas condensado de HYD de 2MN empleando alúmina (Continuación)

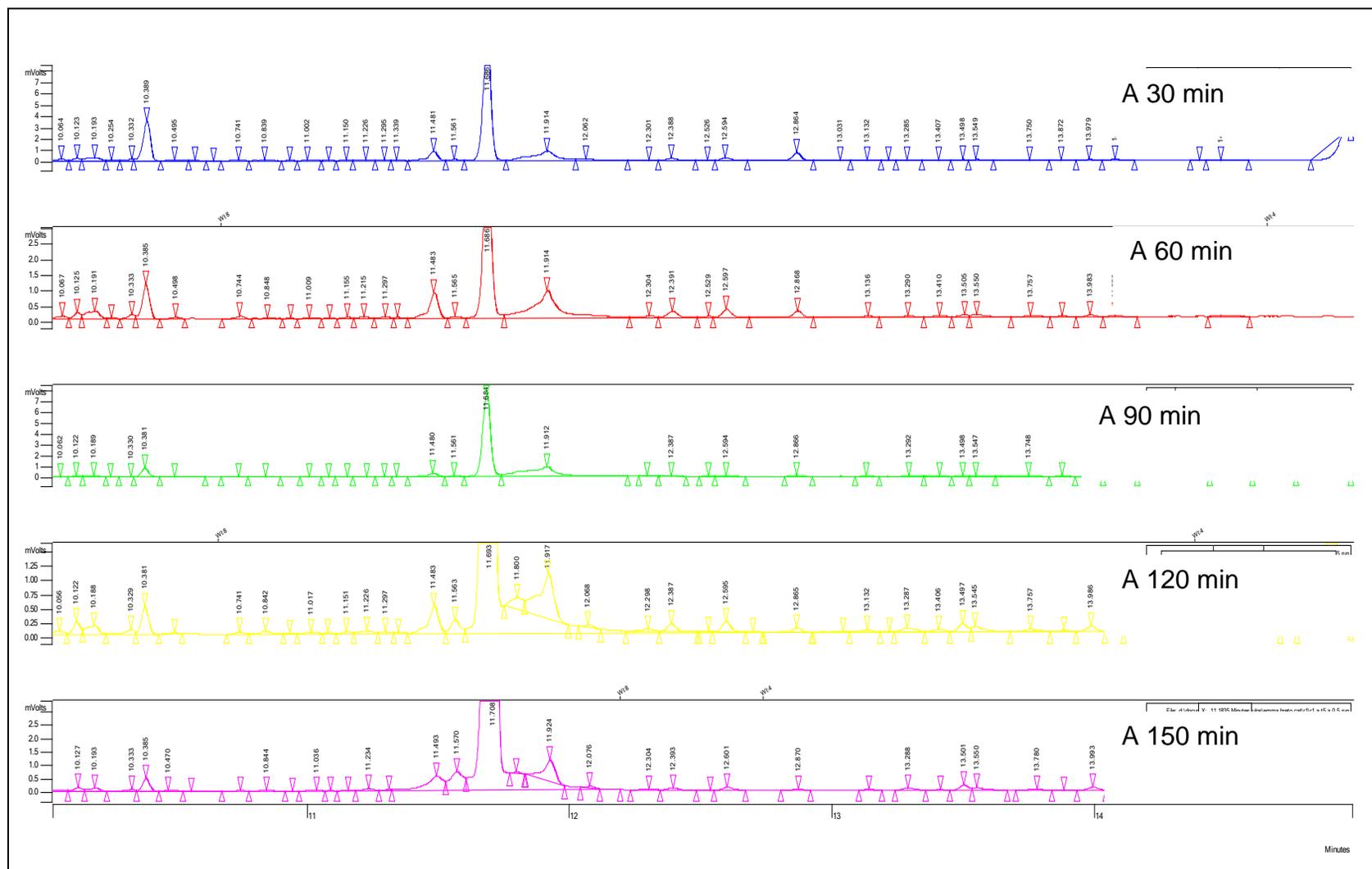


Figura C.12. Cromatografía de gas condensado de HYD de 2MN empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 0,5°C/min.

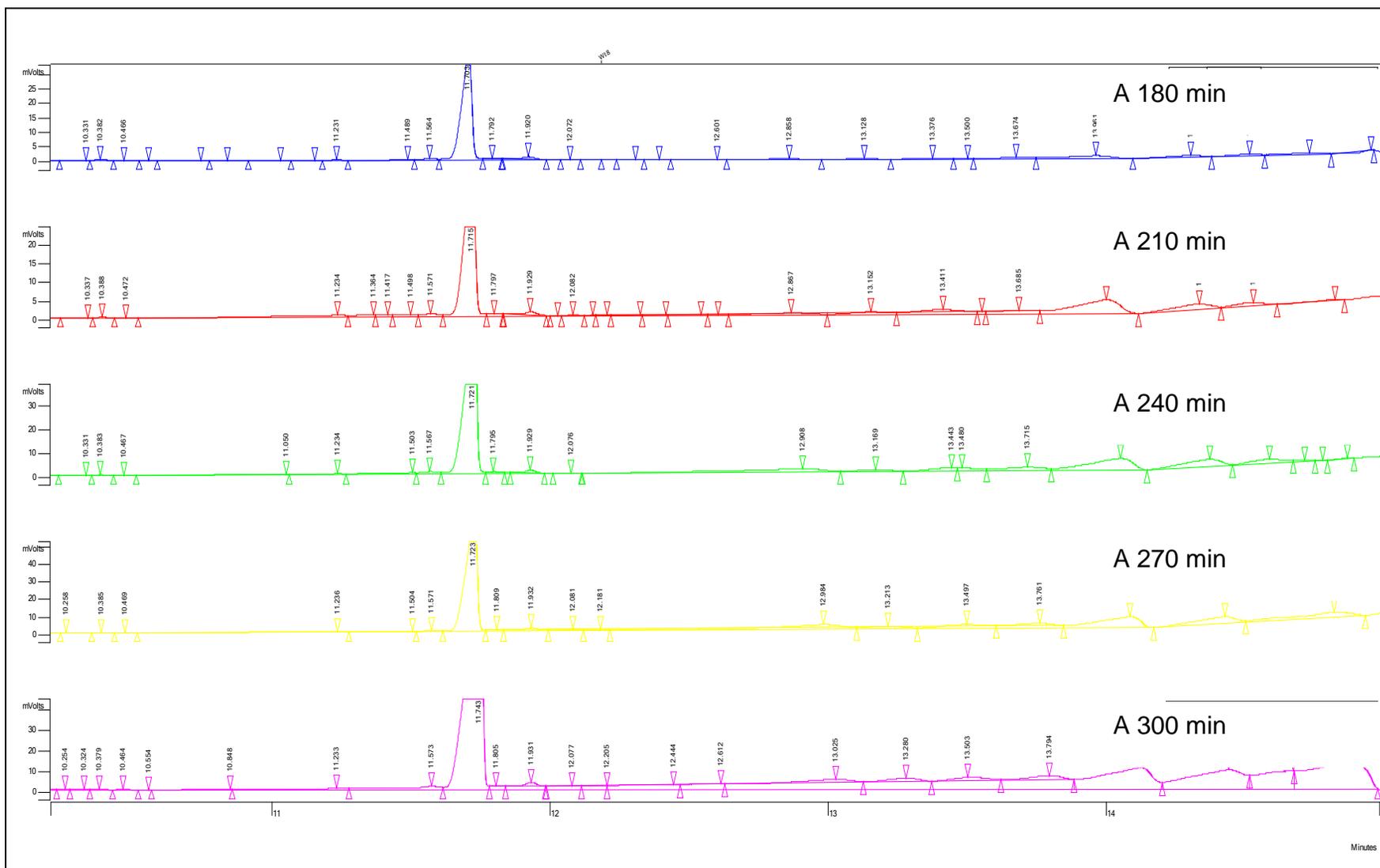


Figura C.13. Cromatografía de gas condensado de HYD de 2MN empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 0.5°C/min (Continuación).

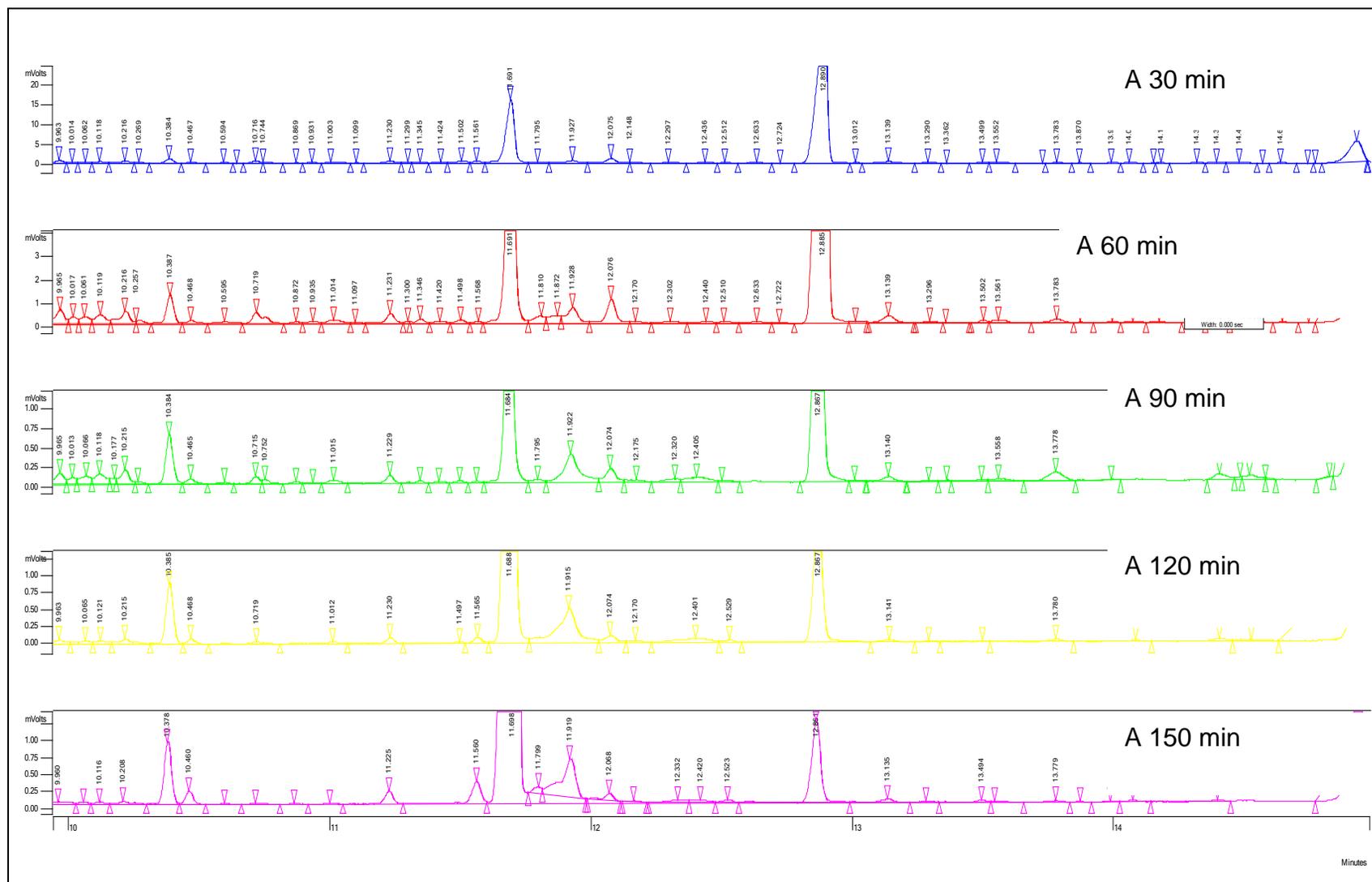


Figura C.14. Cromatografía de gas condensado de HYD de 2MN empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 1,0°C/min.

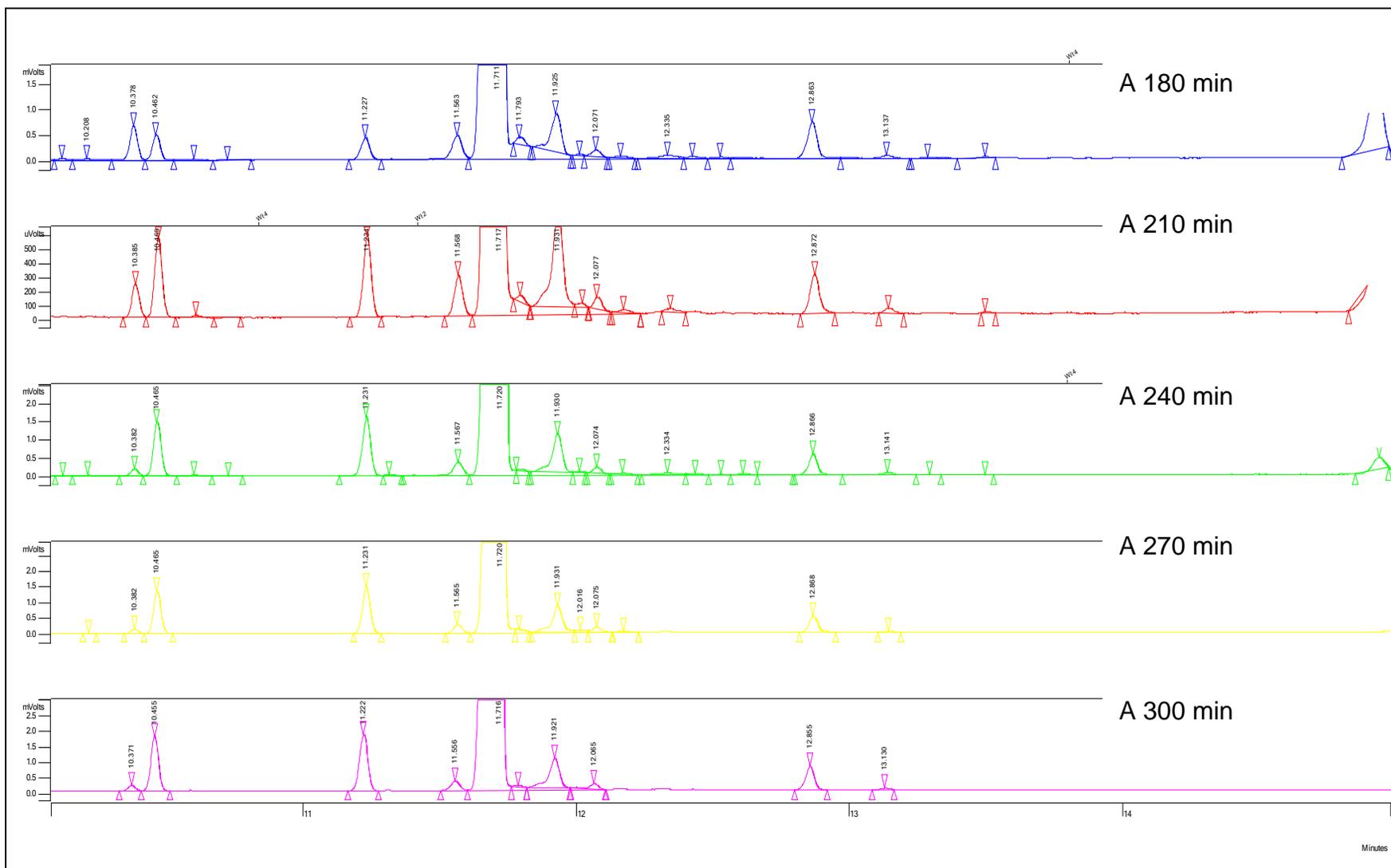


Figura C.15. Cromatografía de gas condensado de HYD de 2MN empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 1,0°C/min (Continuación).

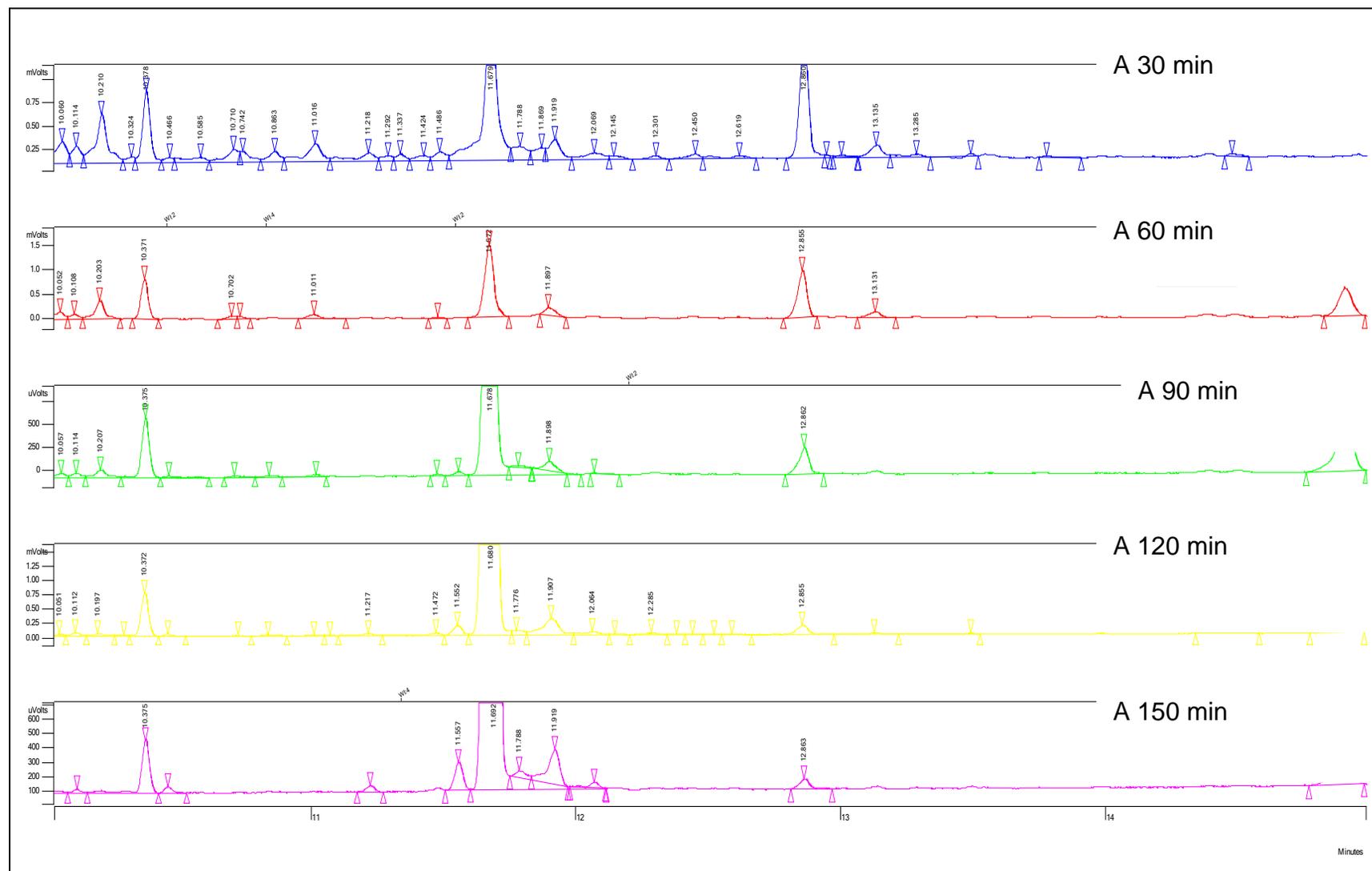


Figura C.16. Cromatografía de gas condensado de HYD de 2MN empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 2,0°C/min.

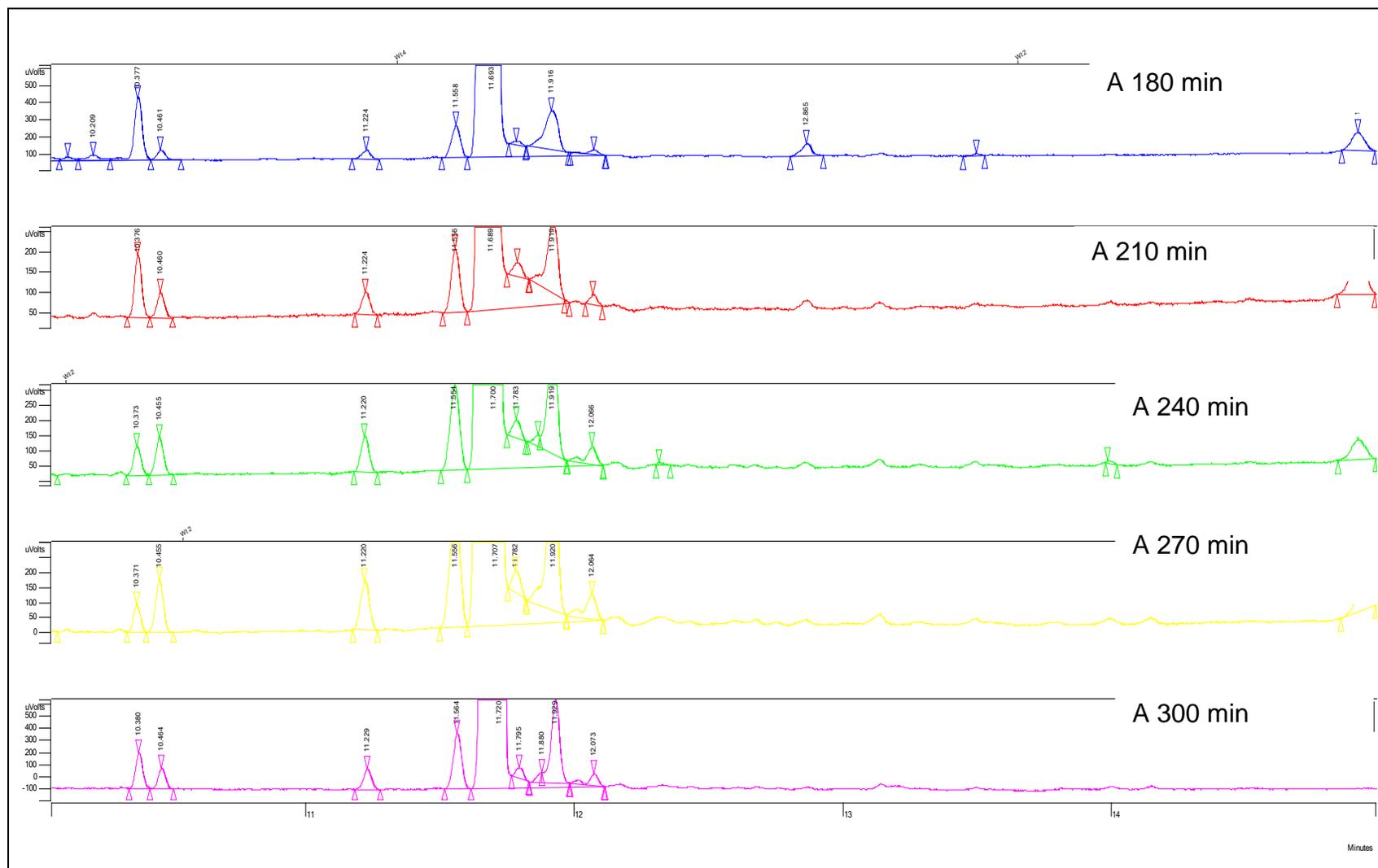


Figura C.17. Cromatografía de gas condensado de HYD de 2MN empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 2,0°C/min (Continuación).

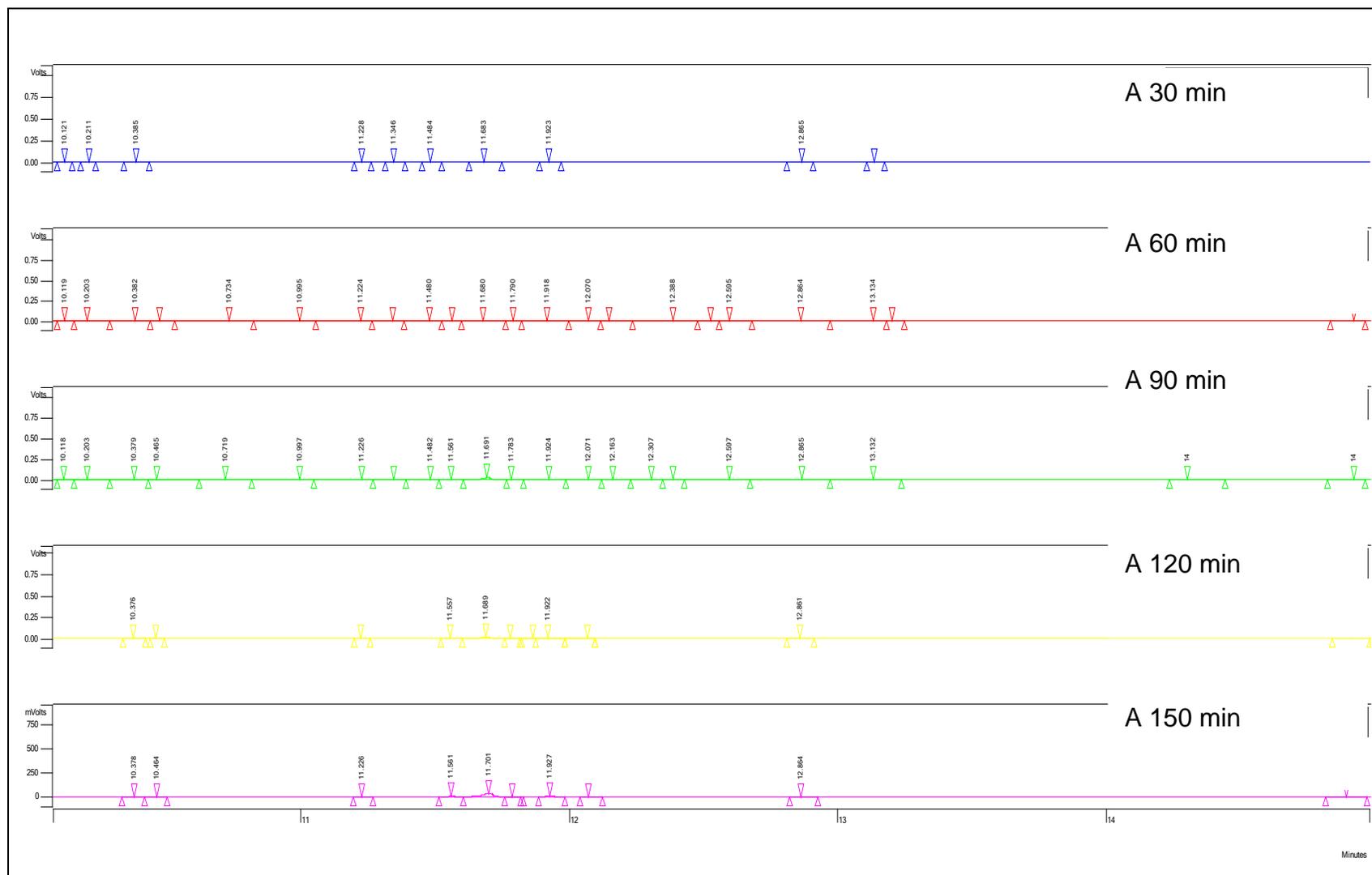


Figura C.18. Cromatografía de gas condensado de HYD de 2MN empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 3,0°C/min.

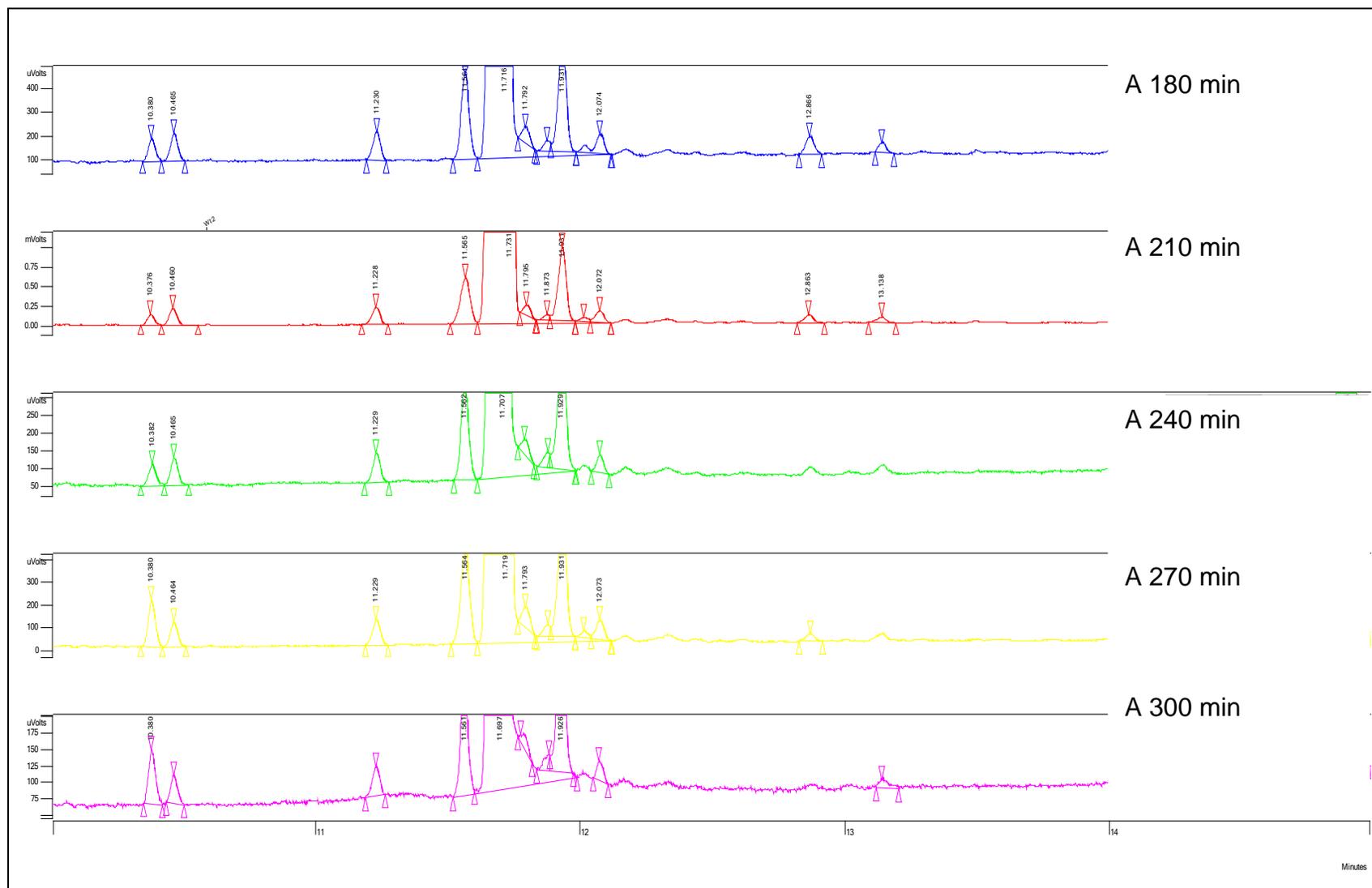


Figura C.19. Cromatografía de gas condensado de HYD de 2MN empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 3.0°C/min (Continuación).

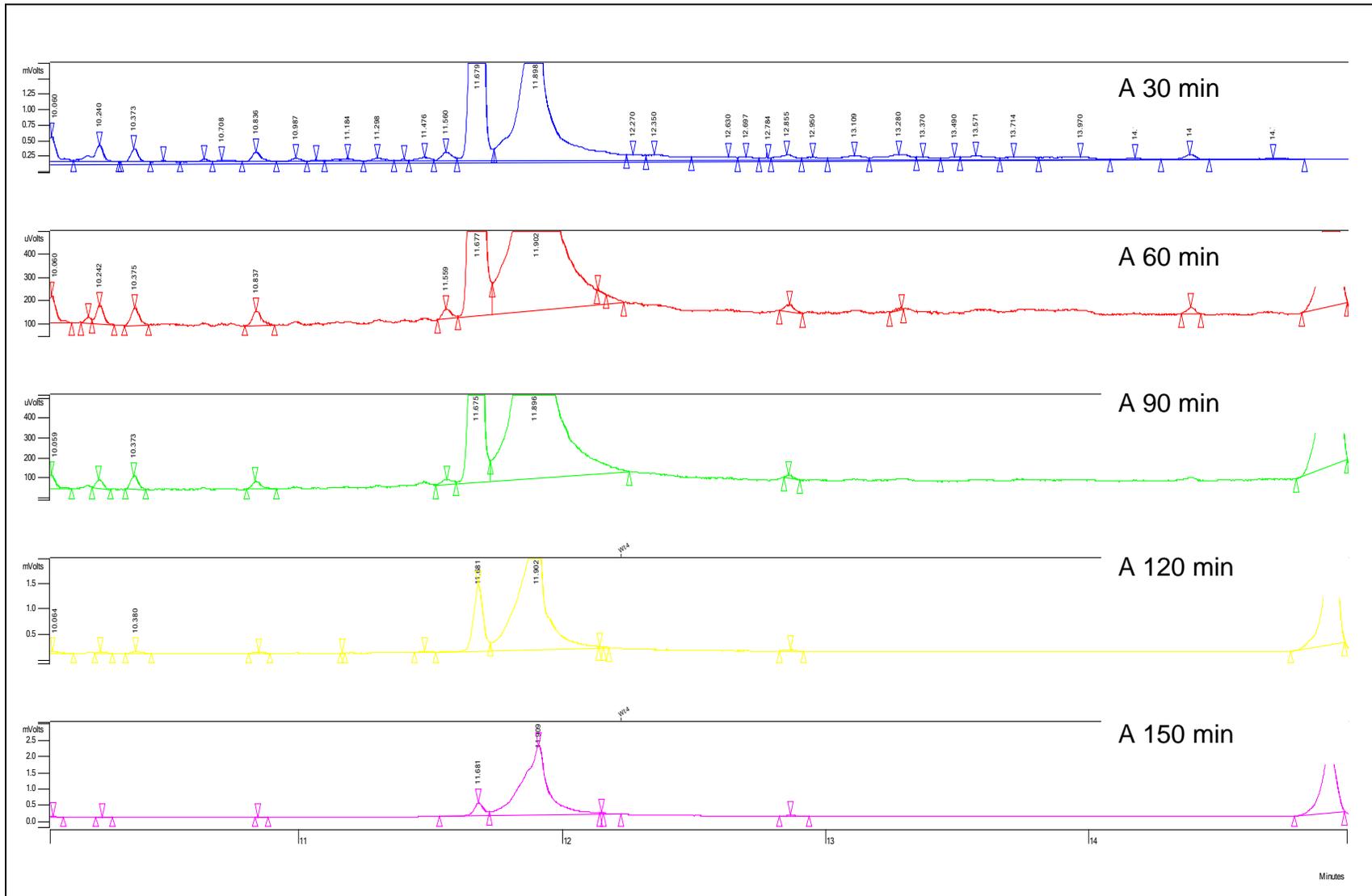


Figura C.20. Cromatografía de gas condensado de HDS de DBT empleando alúmina.

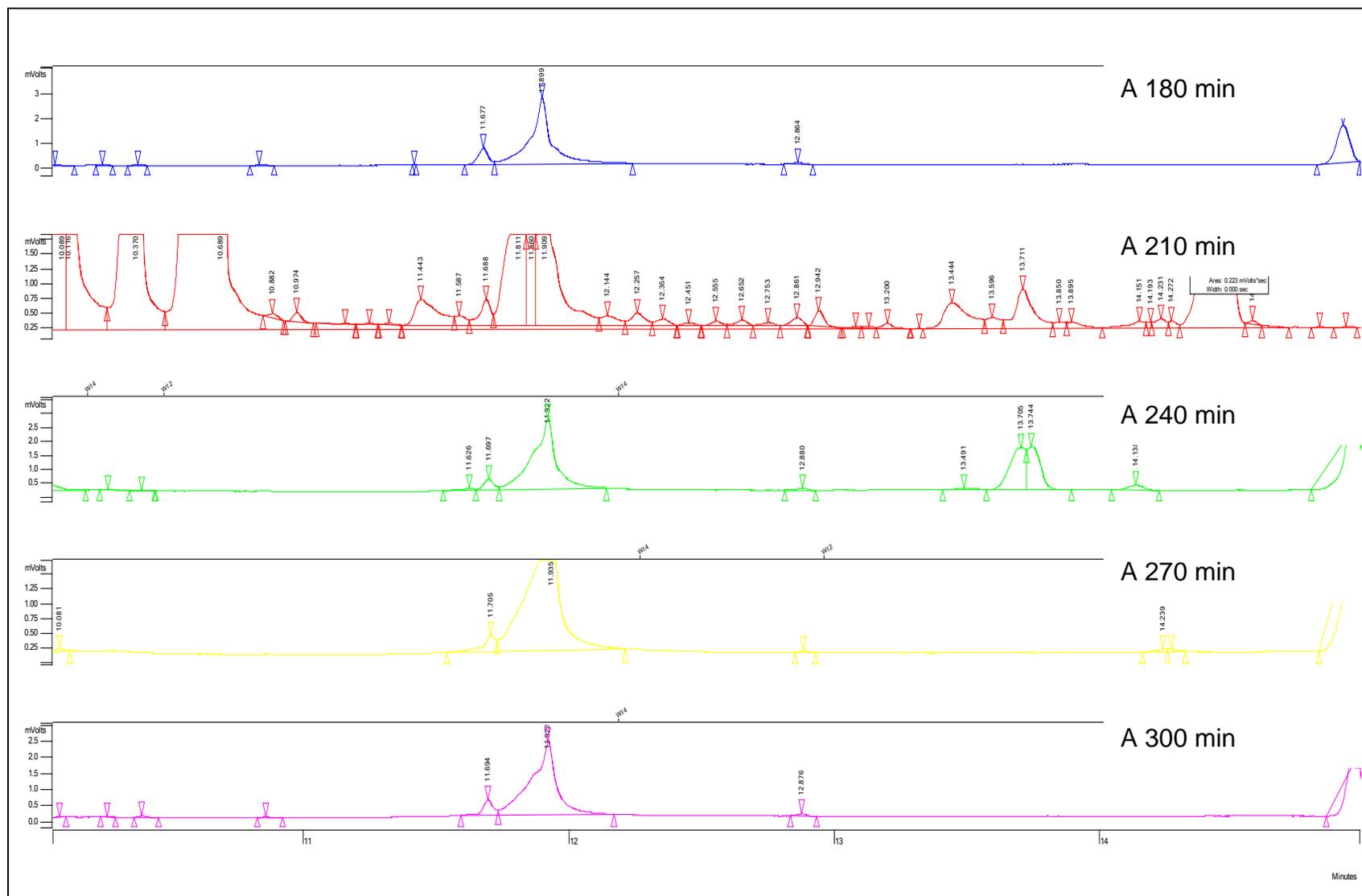


Figura C.21. Cromatografía de gas condensado de HDS de DBT empleando alúmina (Continuación).

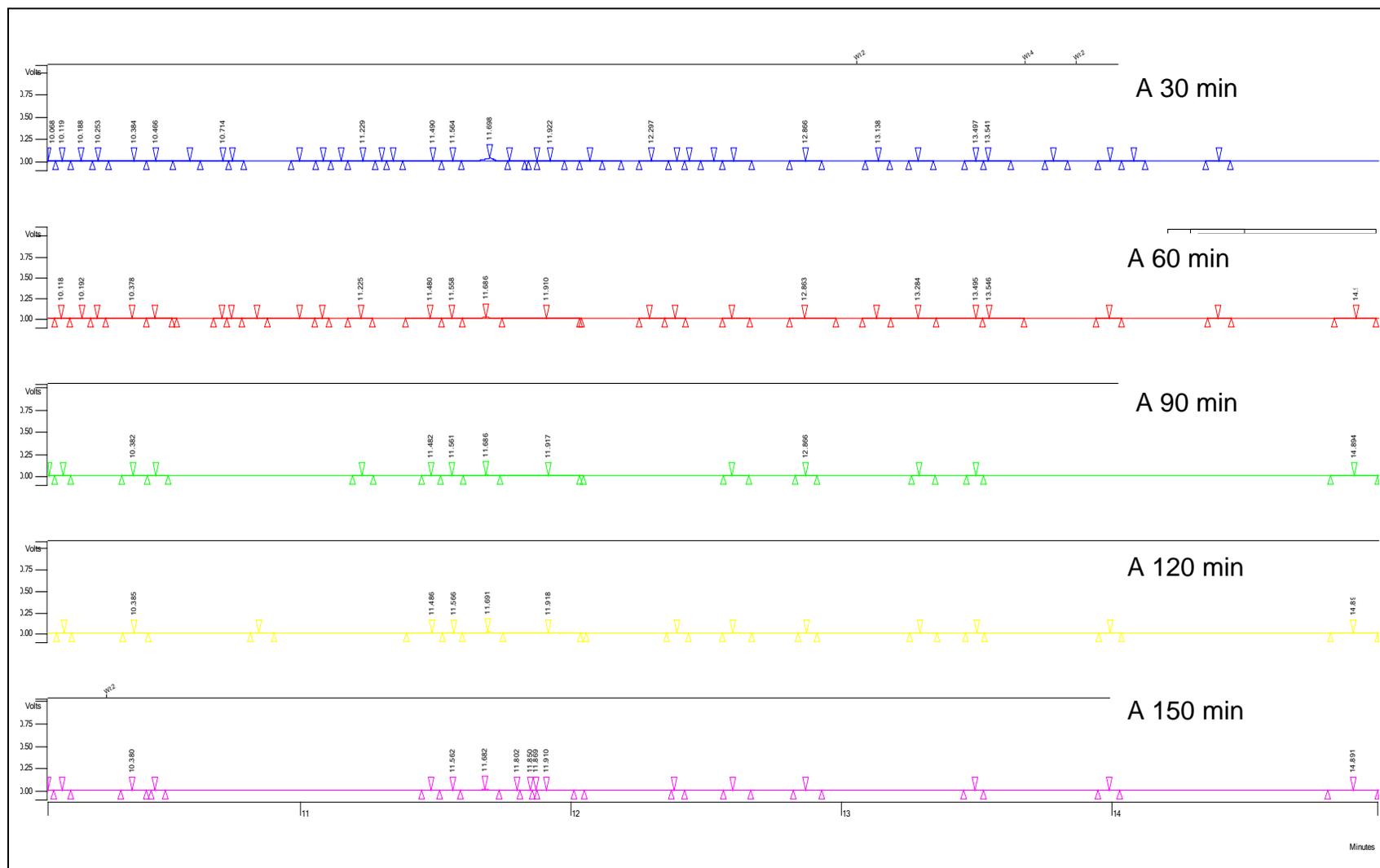


Figura C.22. Cromatografía de gas condensado de HDS de DBT de DBT empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 0,5°C/min.

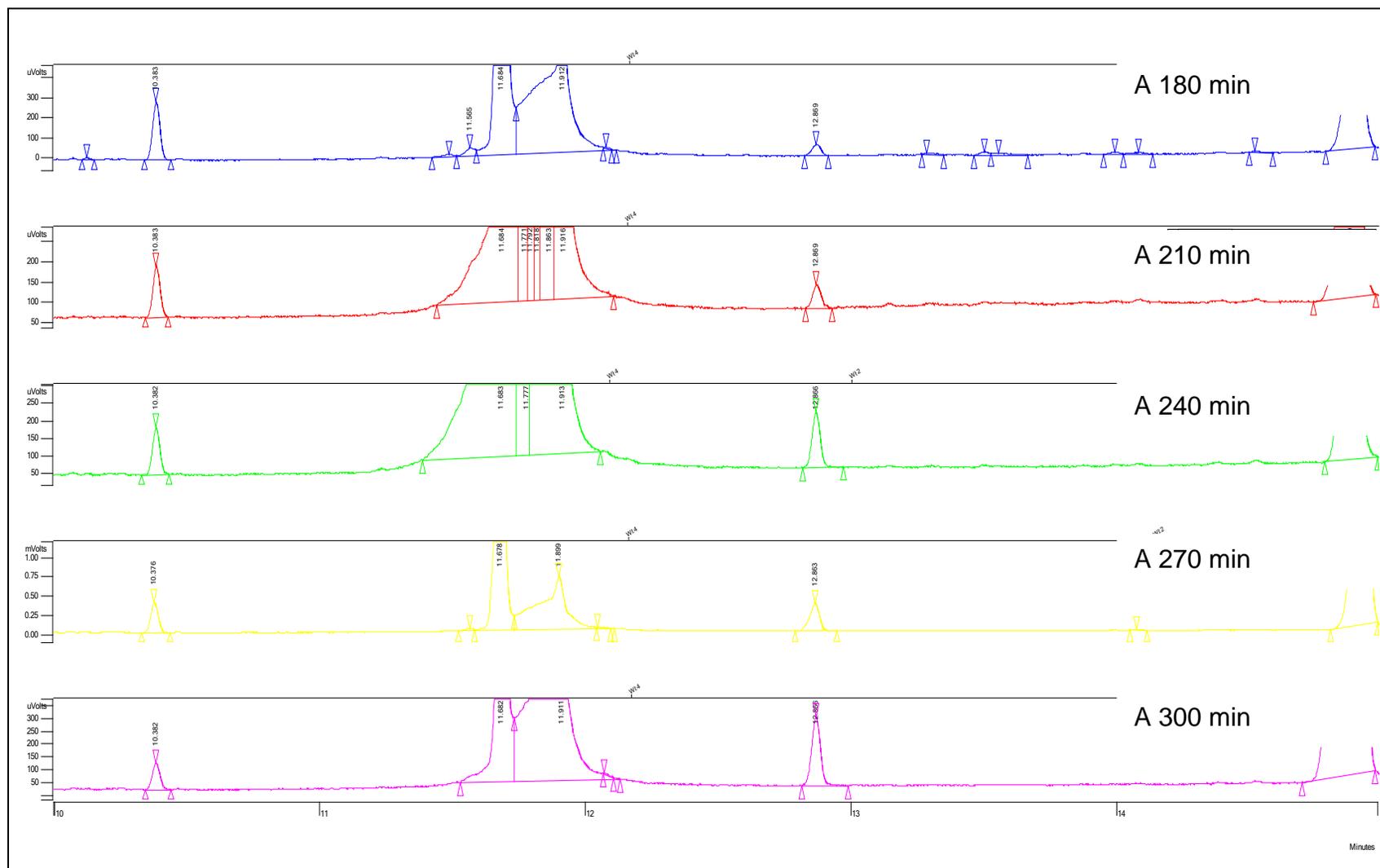


Figura C.23. Cromatografía de gas condensado de HDS de DBT empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 0,5°C/min (Continuación).

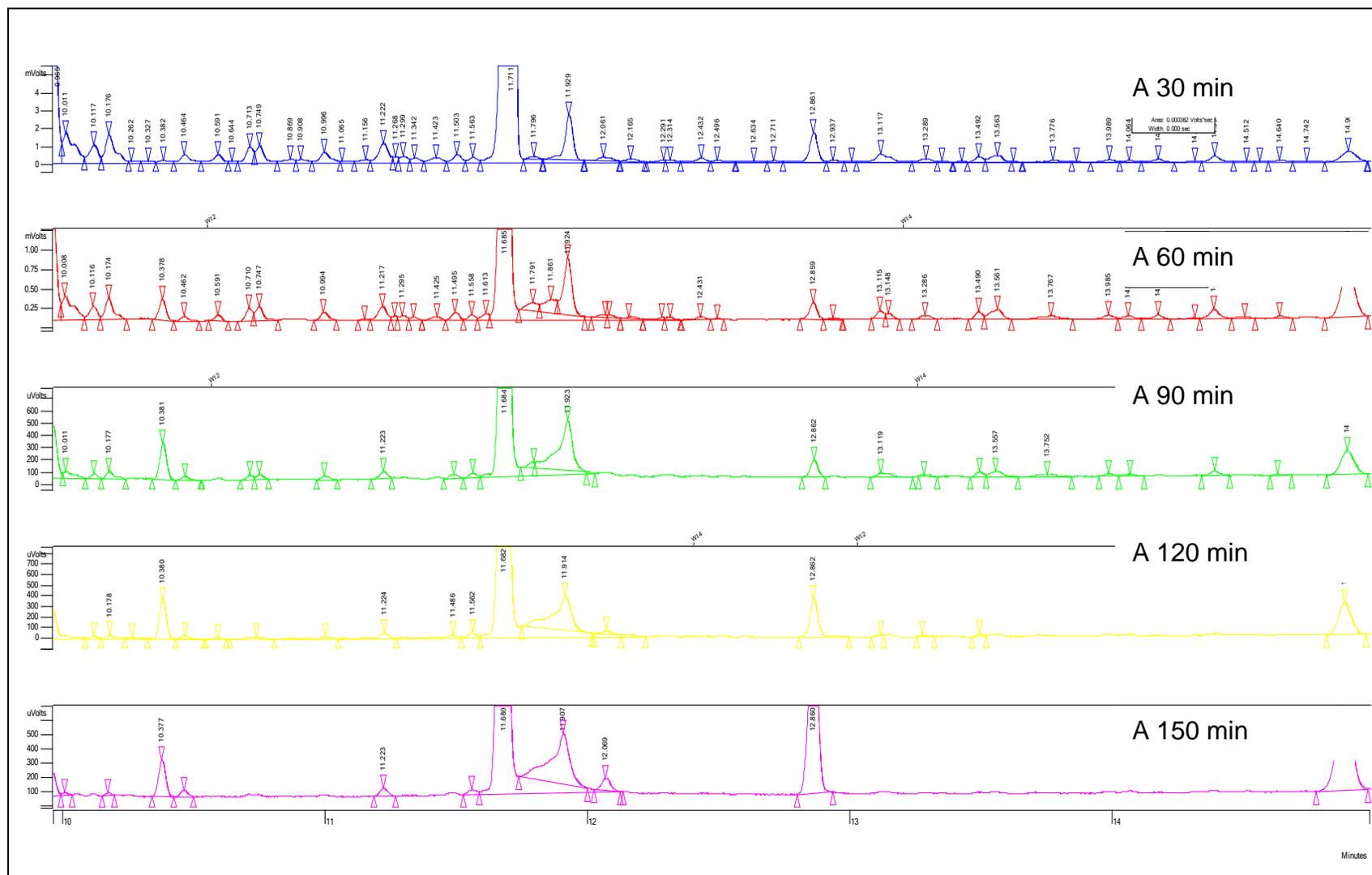


Figura C.24. Cromatografía de gas condensado de HDS de DBT empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 1,0°C/min.

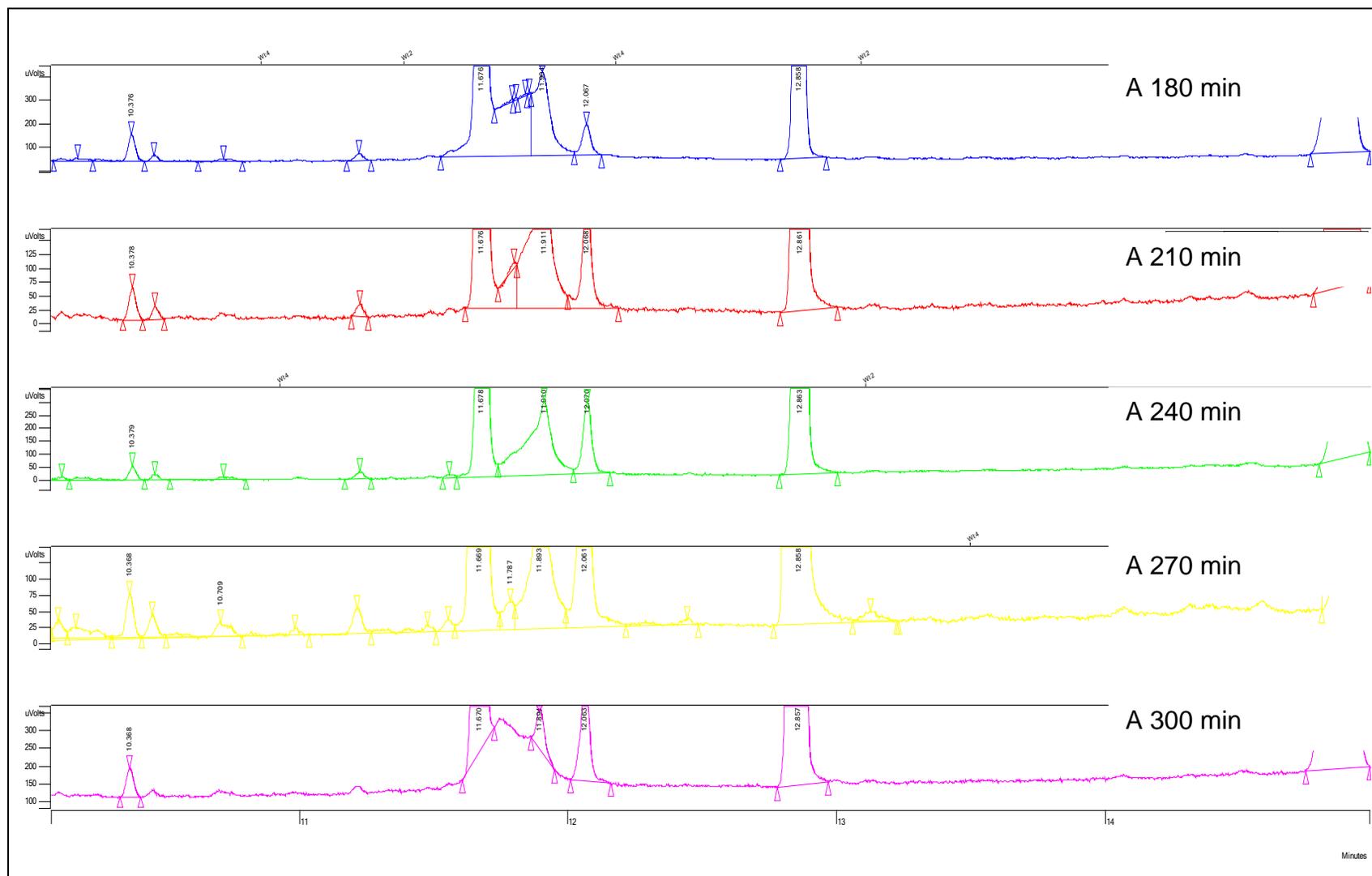


Figura C.25. Cromatografía de gas condensado de HDS de DBT empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 1,0°C/min (Continuación).

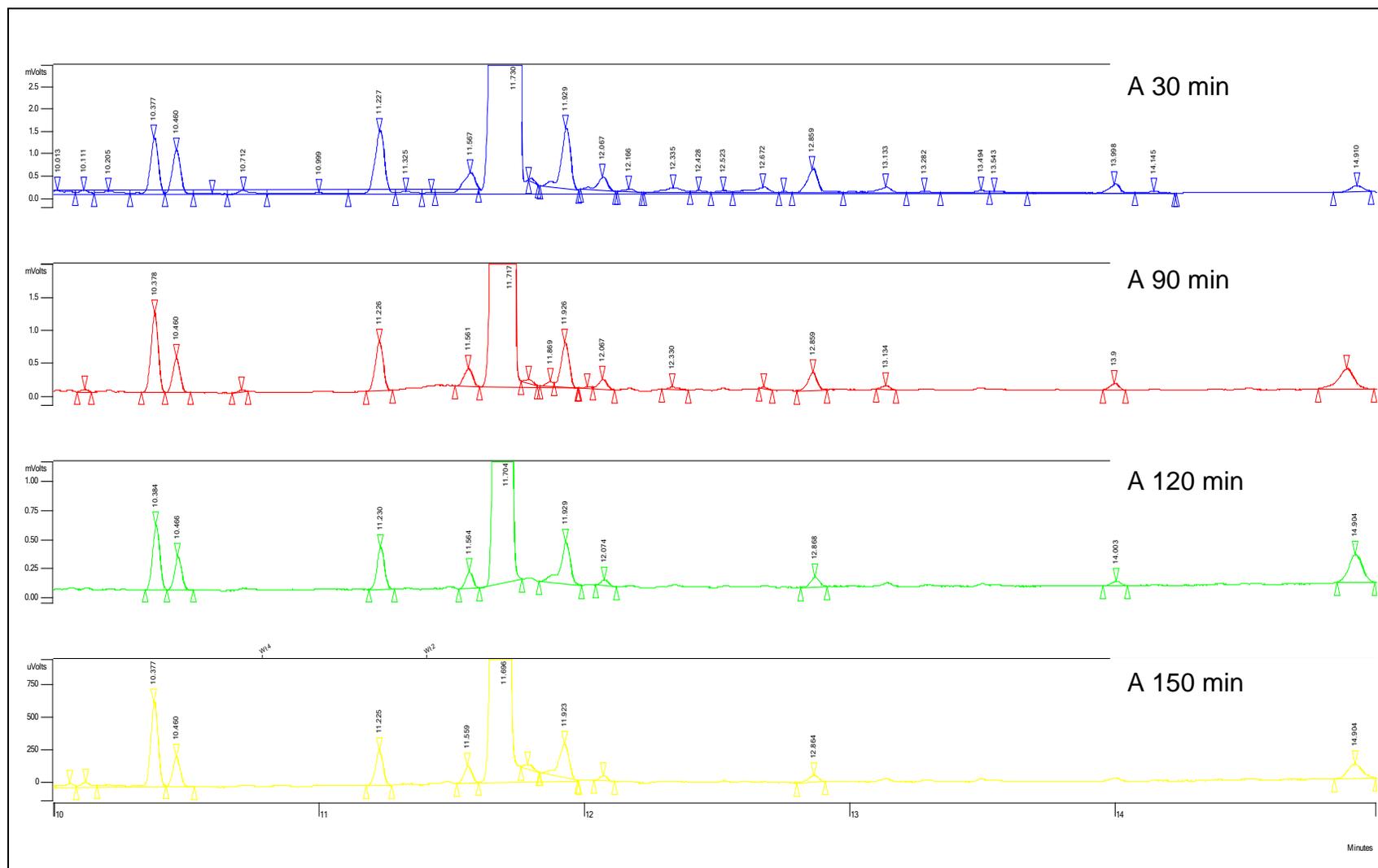


Figura C.26. Cromatografía de gas condensado de HDS de DBT empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 2,0°C/min.

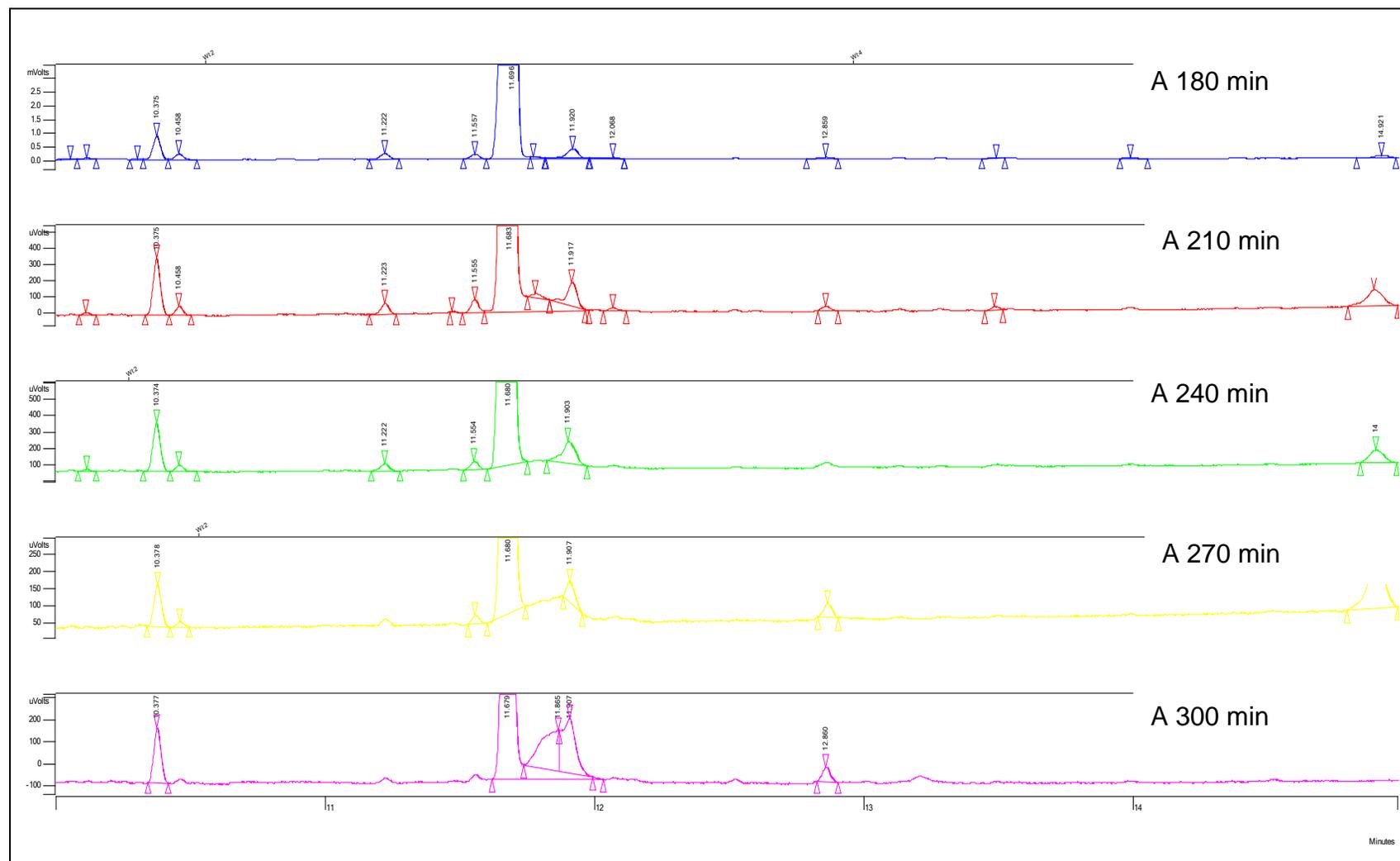


Figura C.27. Cromatografía de gas condensado de HDS de DBT empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 2,0°C/min (Continuación).

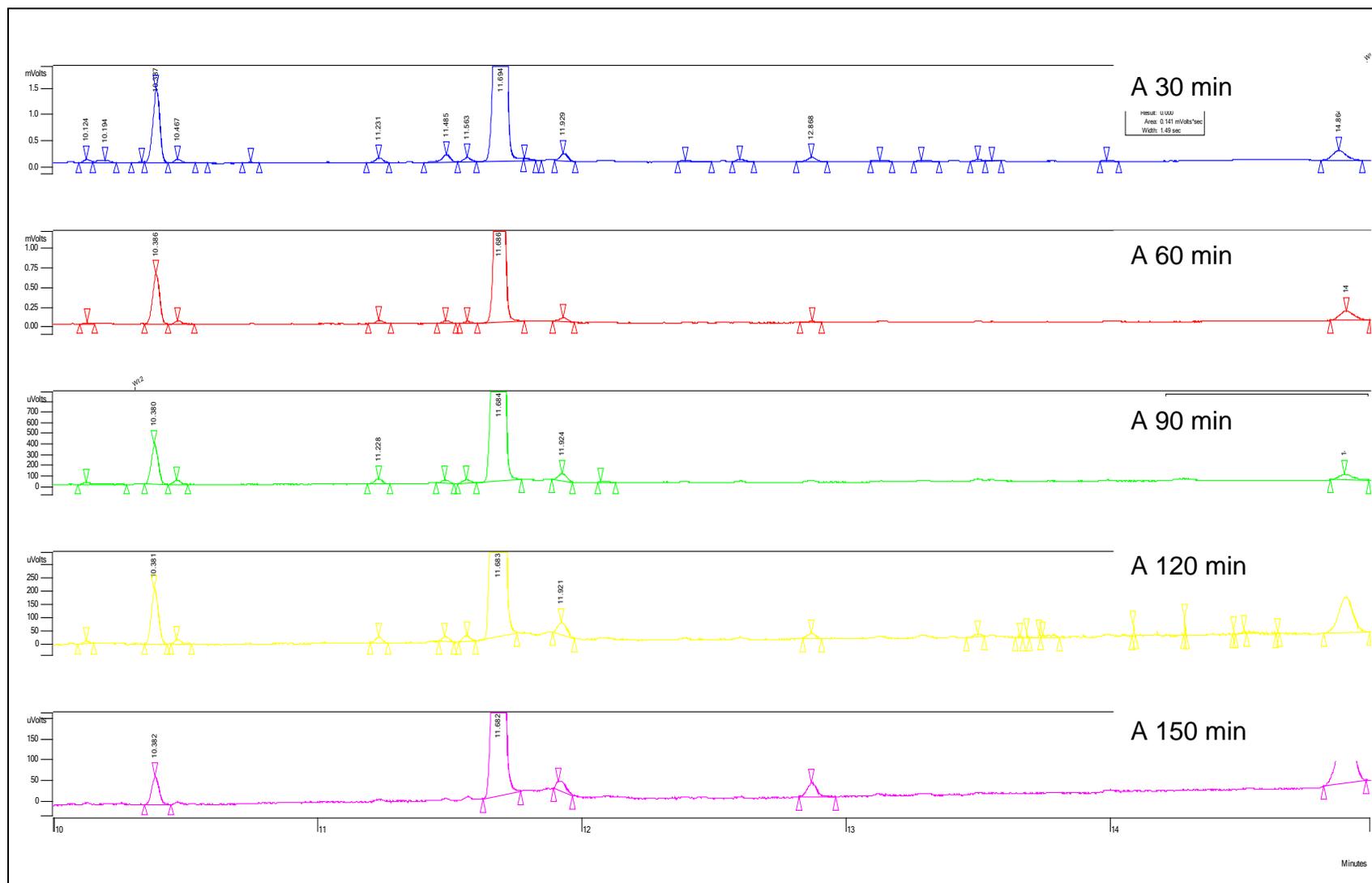


Figura C.28. Cromatografía de gas condensado de HDS de DBT empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 3,0°C/min.

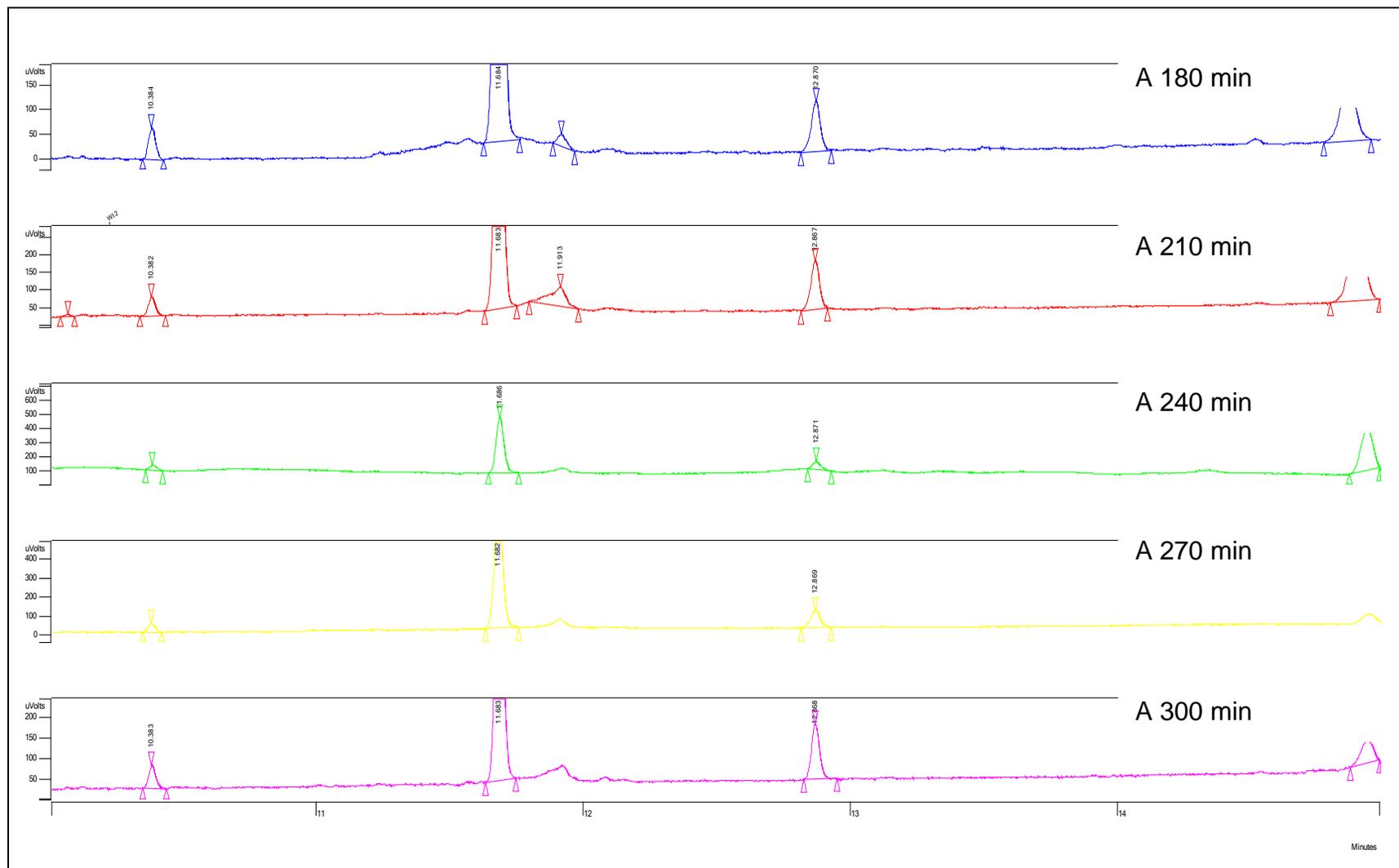


Figura C.29. Cromatografía de gas condensado de HDS de DBT empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 3,0°C/min (Continuación).

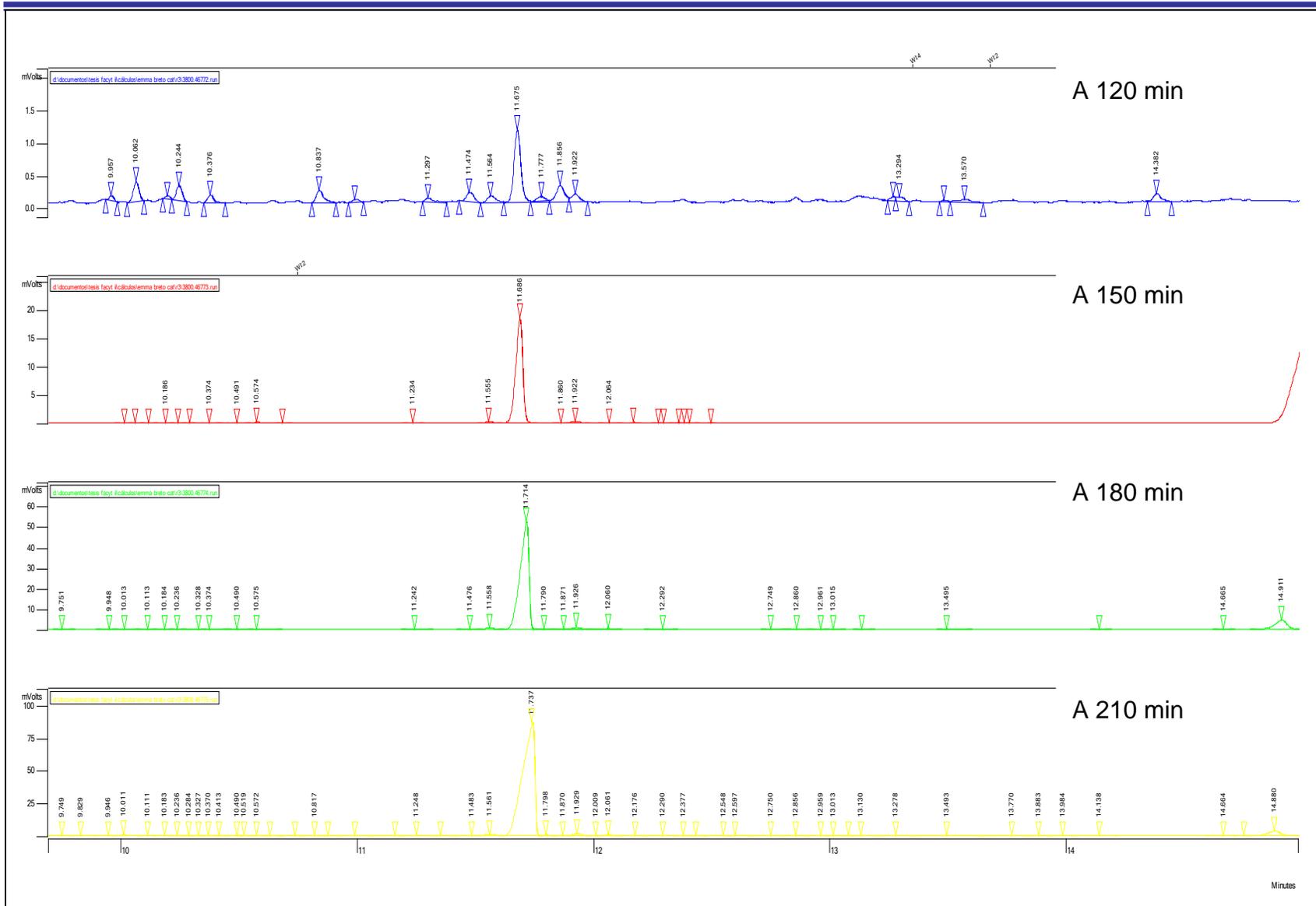


Figura C.30. Cromatografía de gas condensado de competitivas entre 2MN y DBT empleando alúmina.

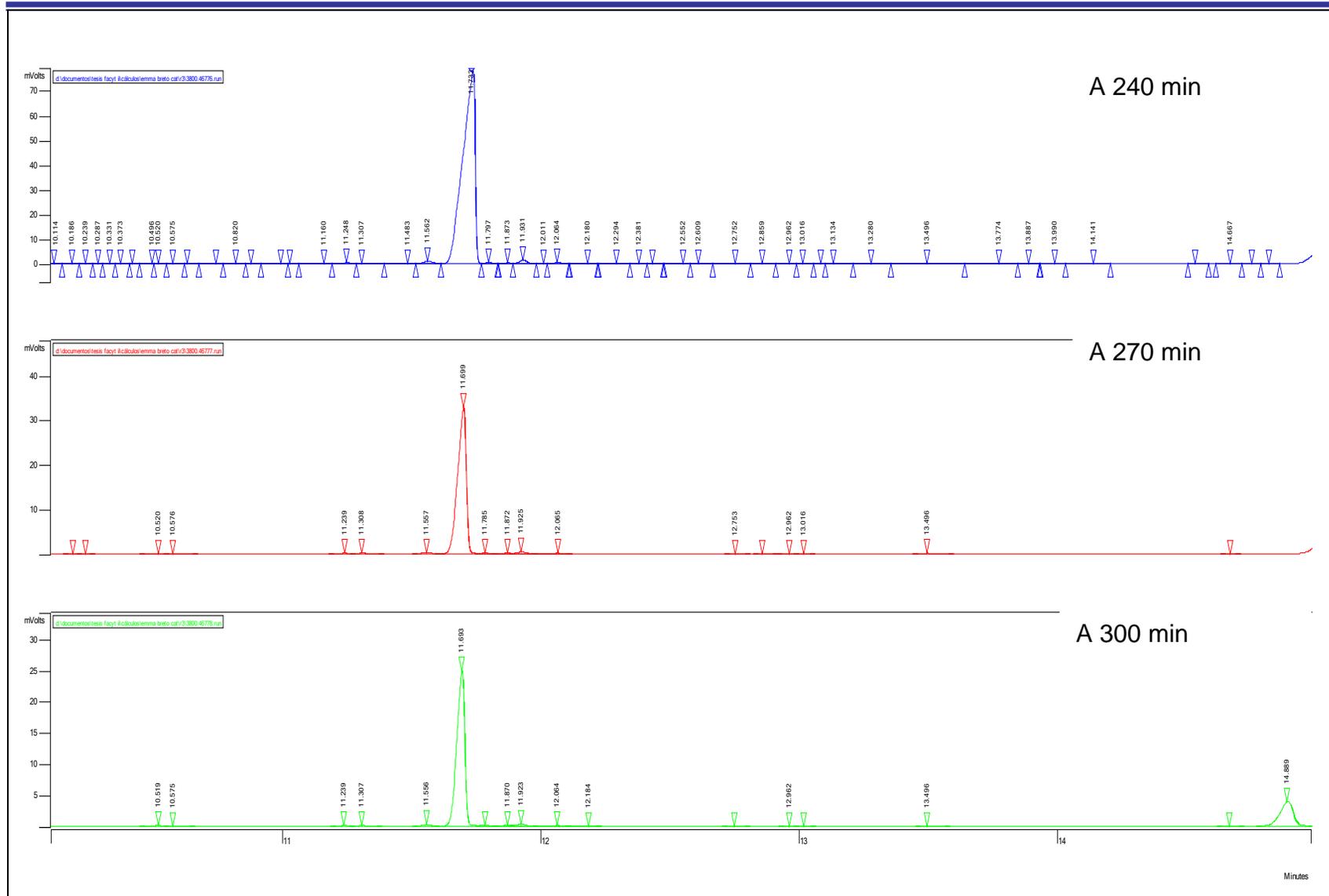


Figura C.31. Cromatografía de gas condensado de competitivas entre 2MN y DBT empleando alúmina (Continuación).

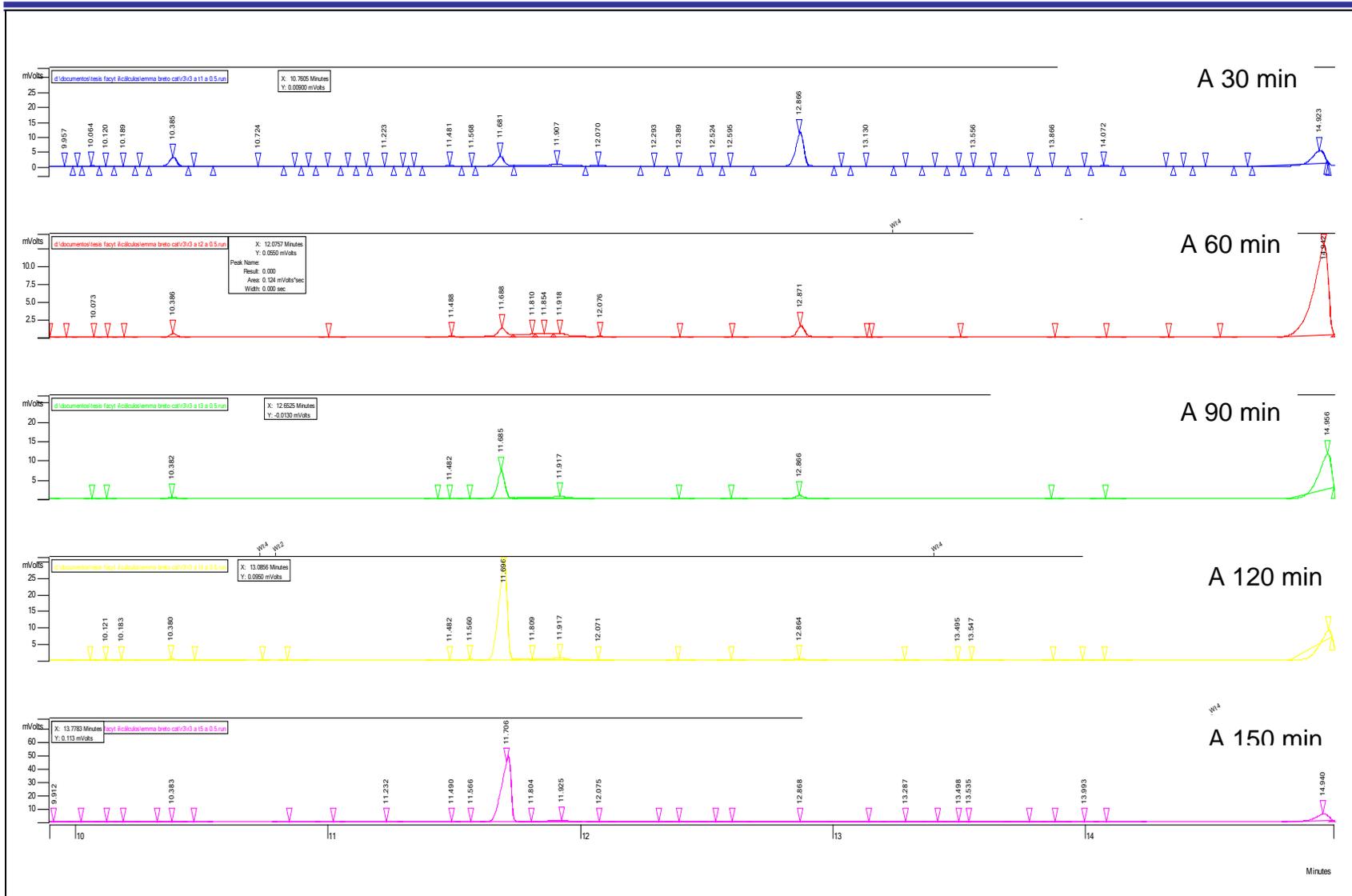


Figura C.32. Cromatografía de gas condensado de competitivas entre 2MN y DBT empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 0,5°C/min.

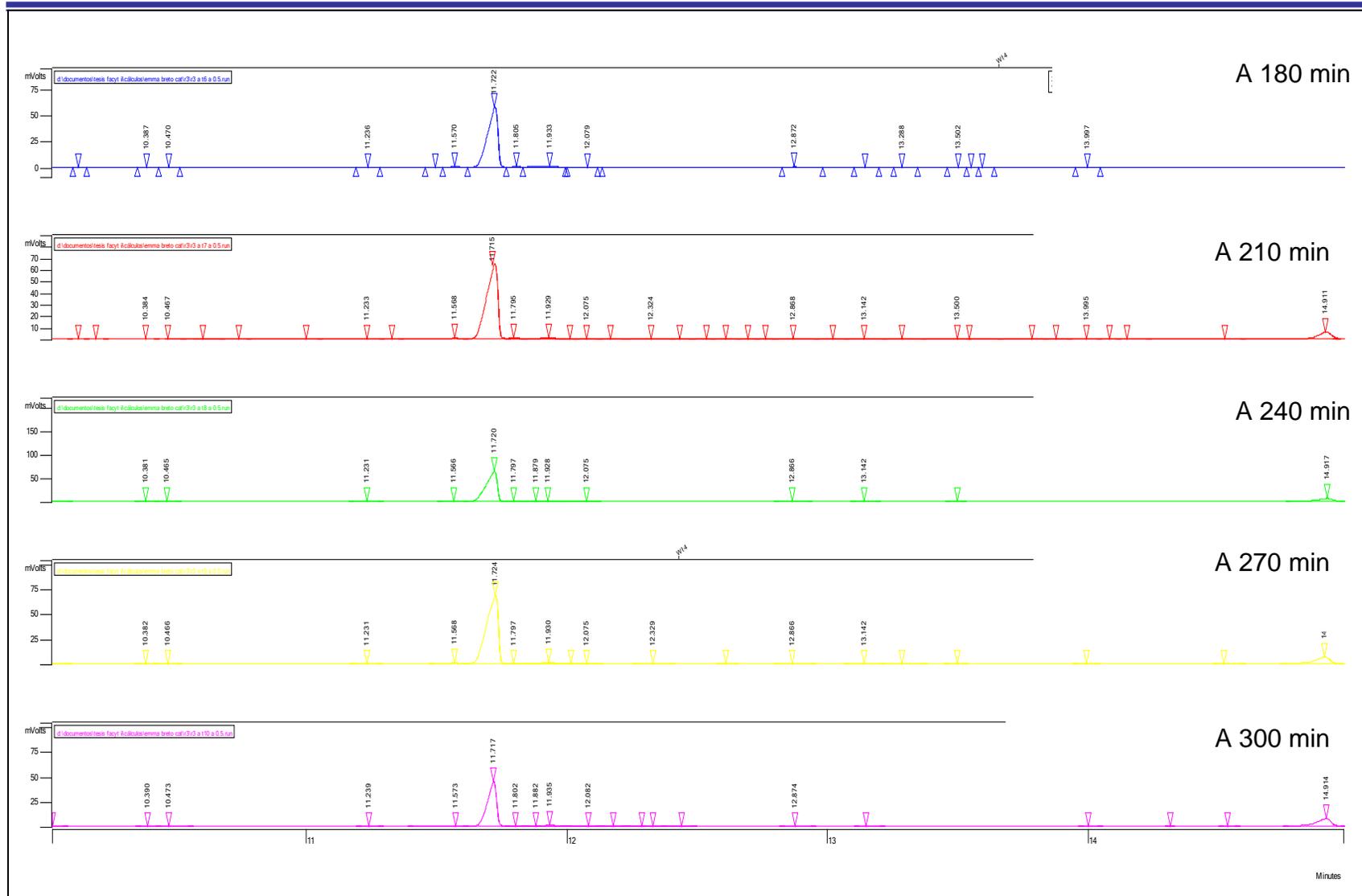


Figura C.33. Cromatografía de gas condensado de competitivas entre 2MN y DBT empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 0,5°C/min (Continuación).

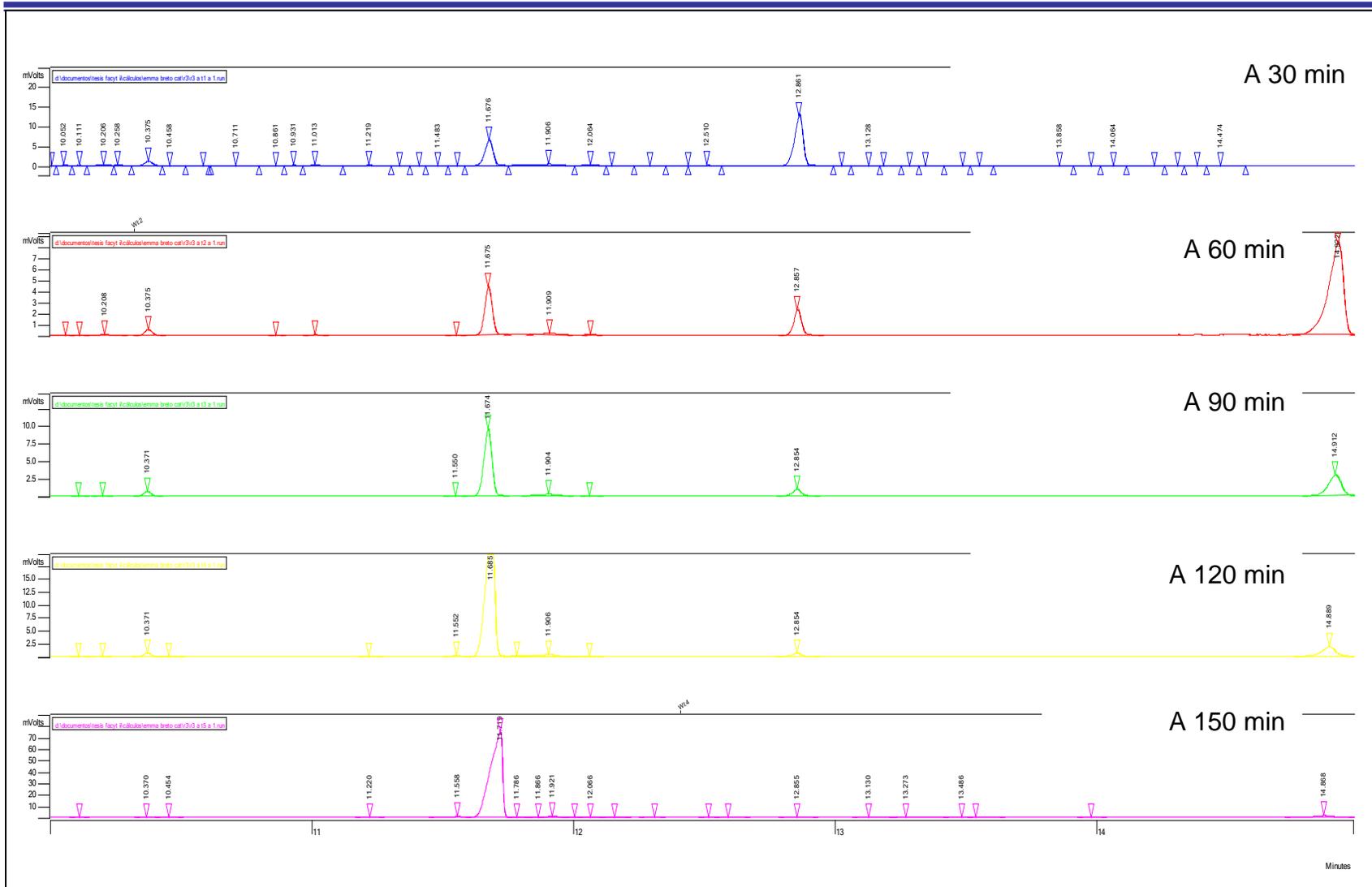


Figura C.34. Cromatografía de gas condensado de competitivas entre 2MN y DBT empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 1,0°C/min.

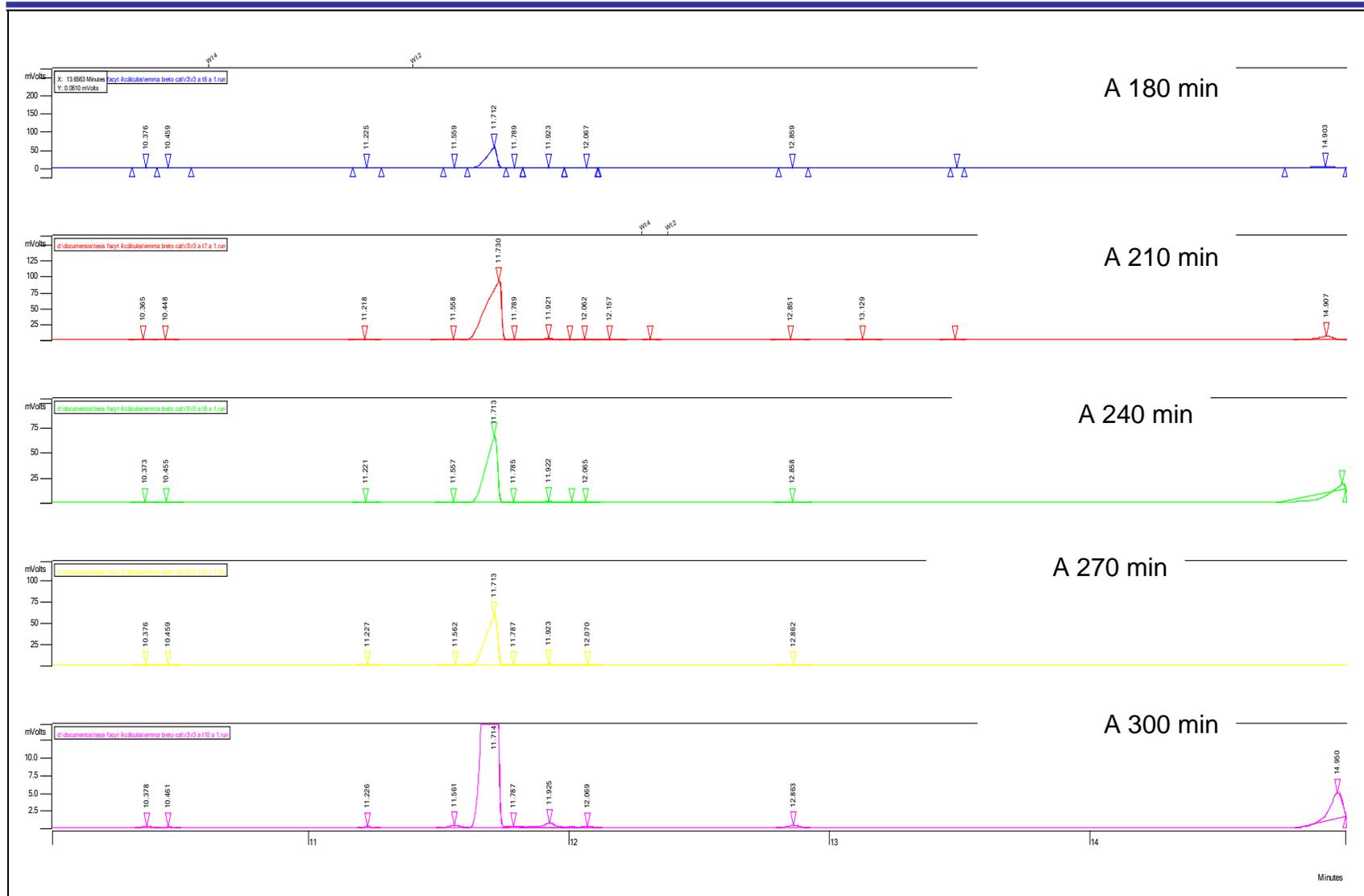


Figura C.35. Cromatografía de gas condensado de competitivas entre 2MN y DBT empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 1,0°C/min (Continuación).

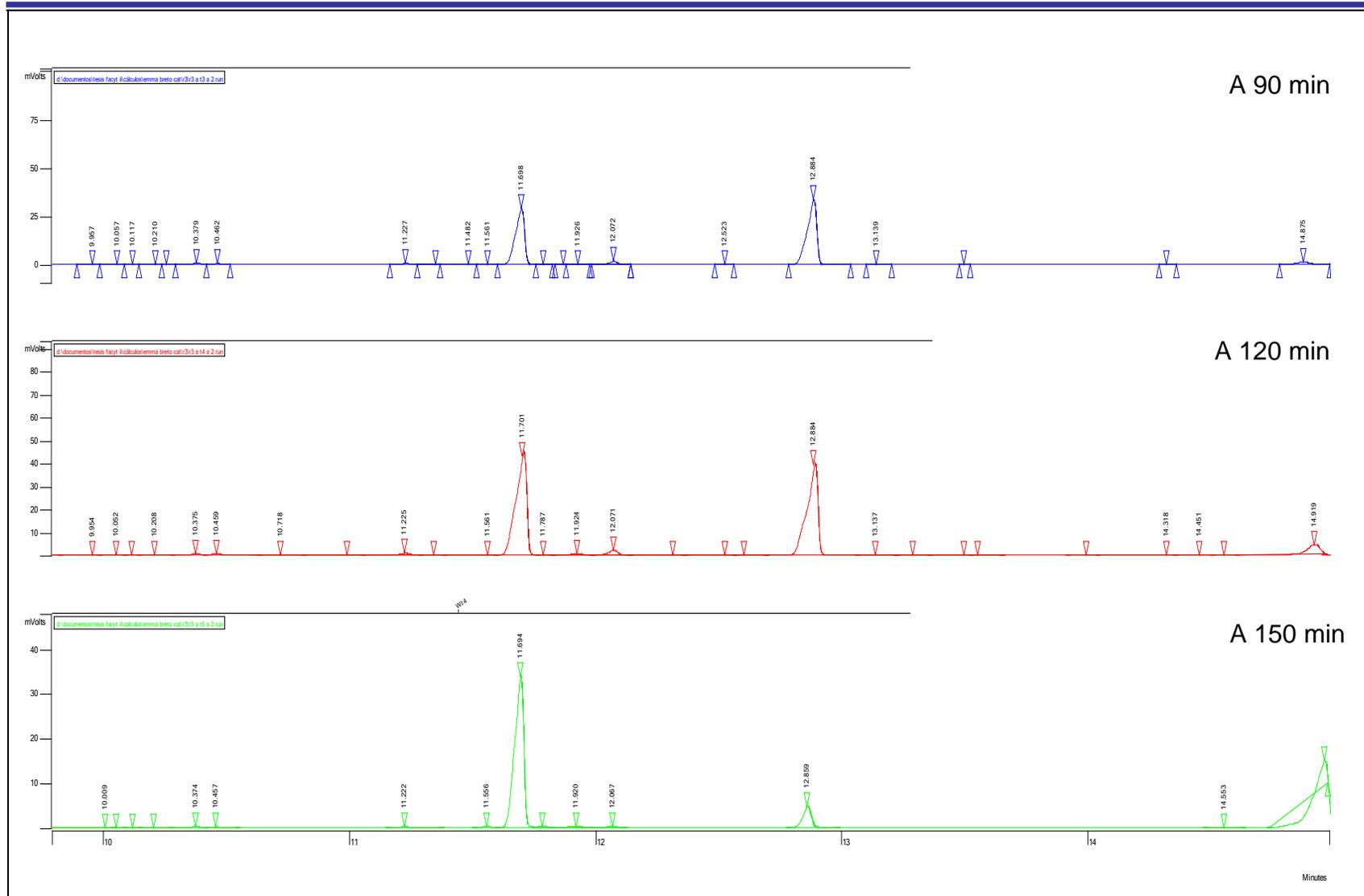


Figura C.36. Cromatografía de gas condensado de competitivas entre 2MN y DBT empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 2,0°C/min.

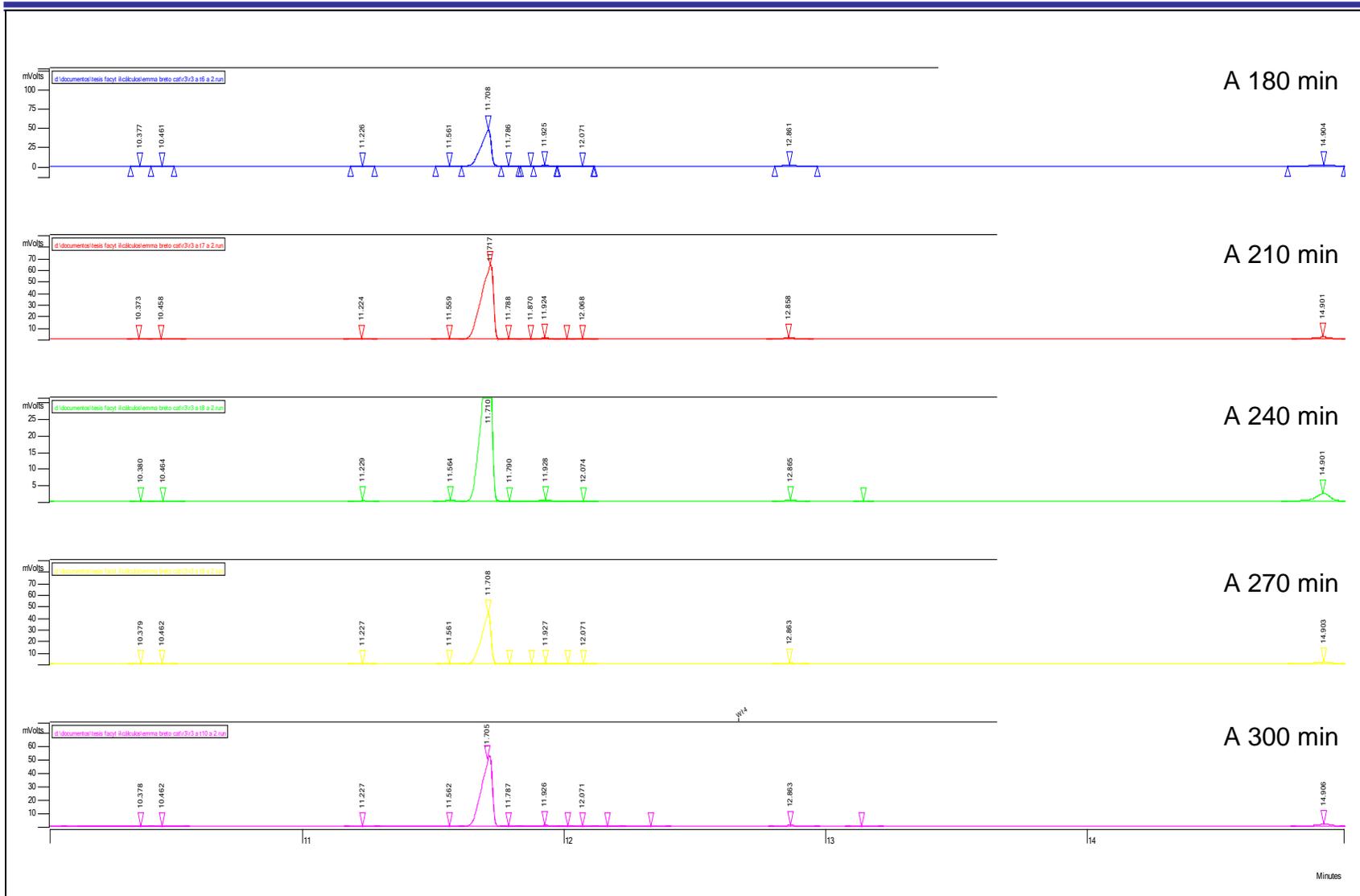


Figura C.37. Cromatografía de gas condensado de competitivas entre 2MN y DBT empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 2,0°C/min (Continuación).

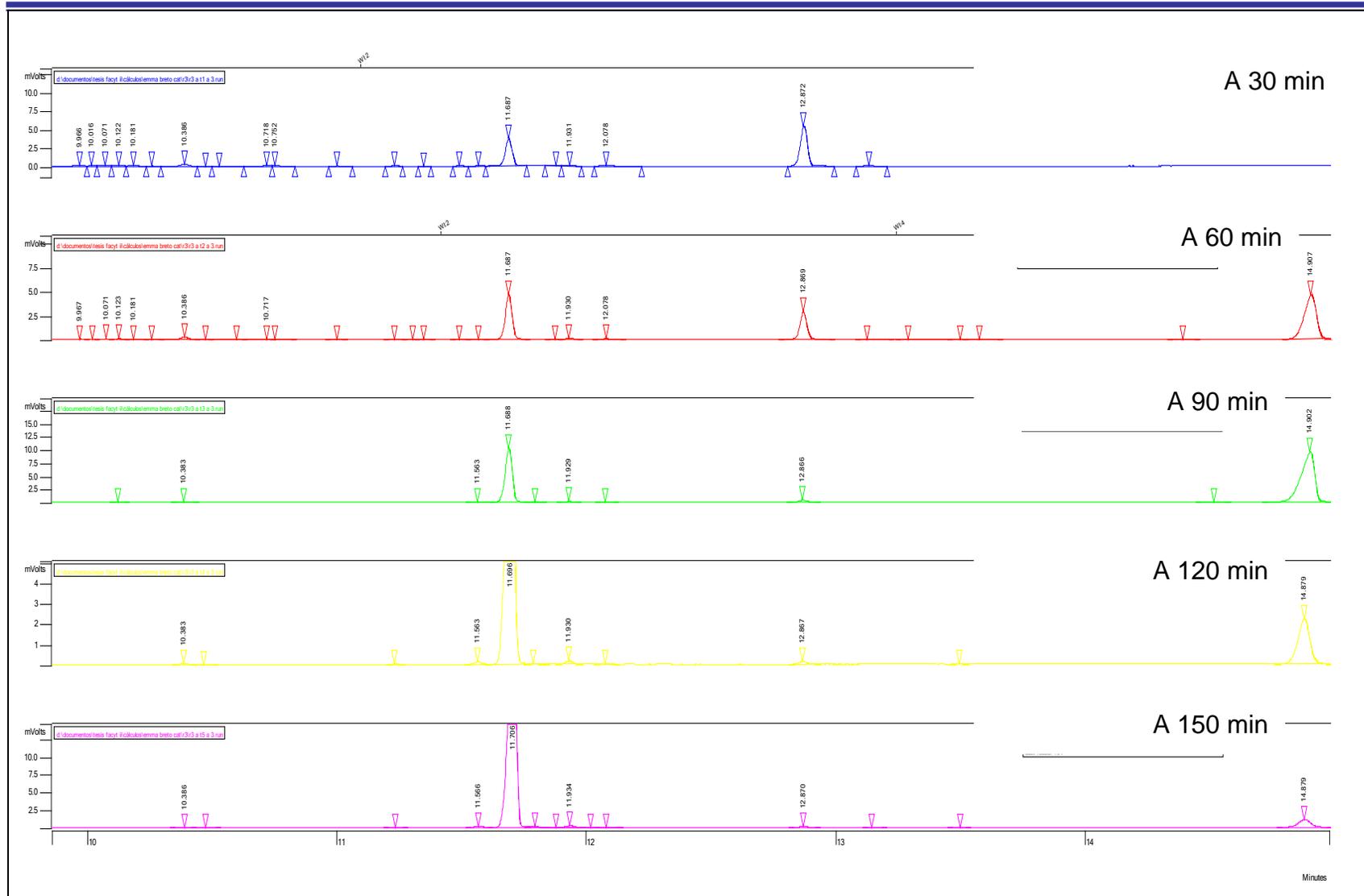


Figura C.38. Cromatografía de gas condensado de competitivas entre 2MN y DBT empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 3,0°C/min.

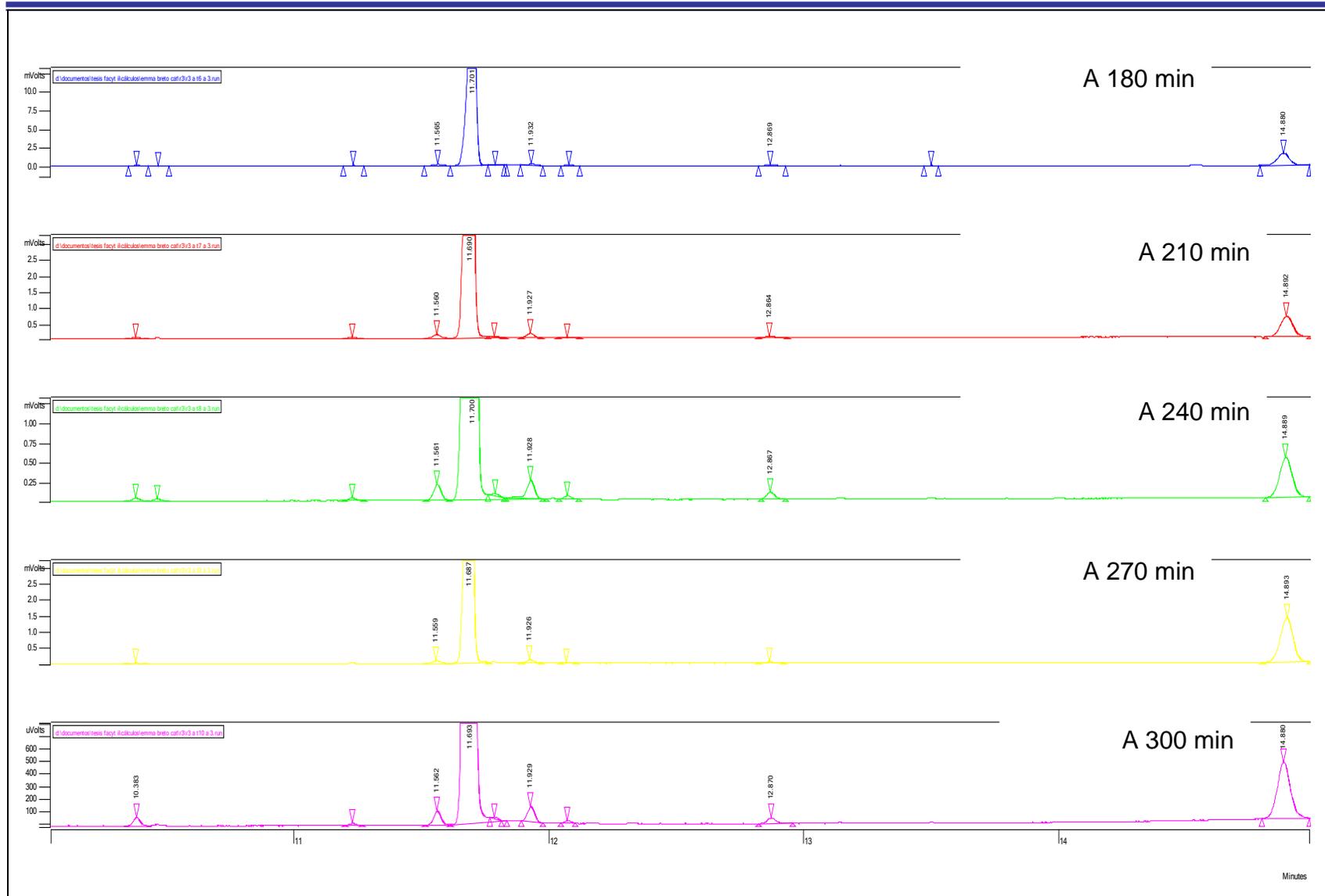


Figura C.39. Cromatografía de gas condensado de competitivas entre 2MN y DBT empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 3,0°C/min (Continuación).

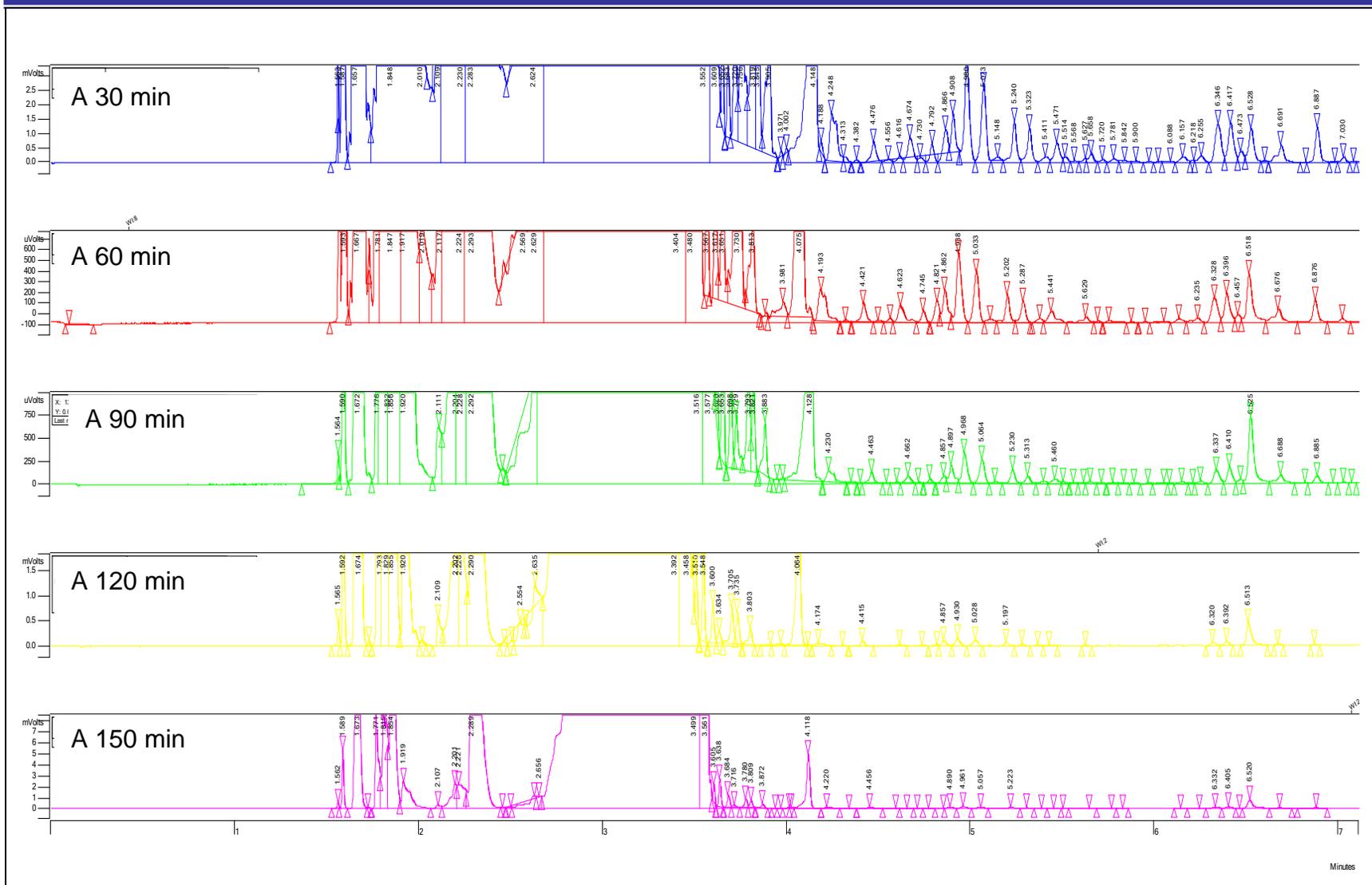


Figura C.40. Cromatografía de gas condensado de HDN de anilina empleando alúmina.

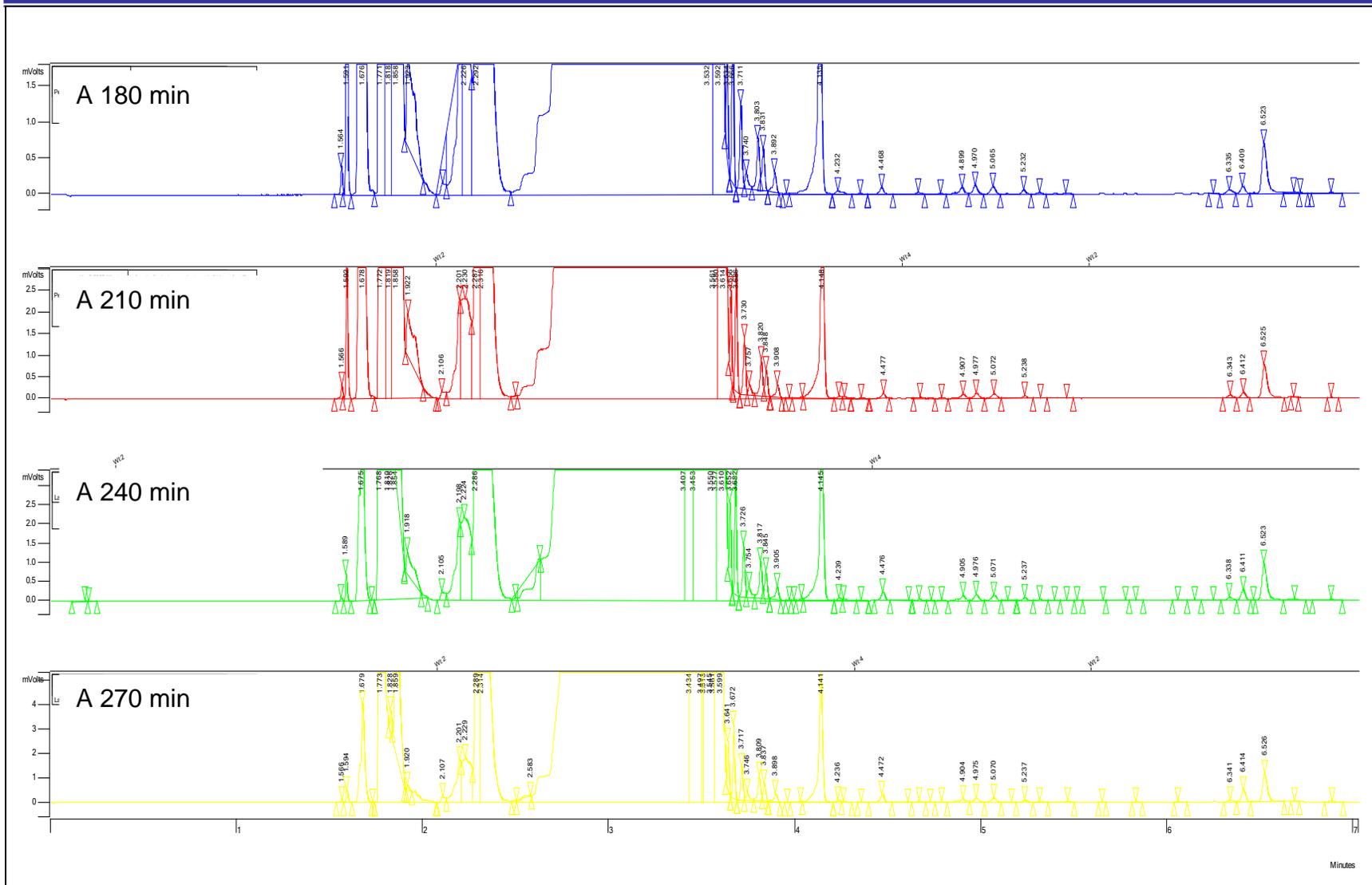


Figura C.41. Cromatografía de gas condensado de HDN de anilina empleando alúmina (Continuación).

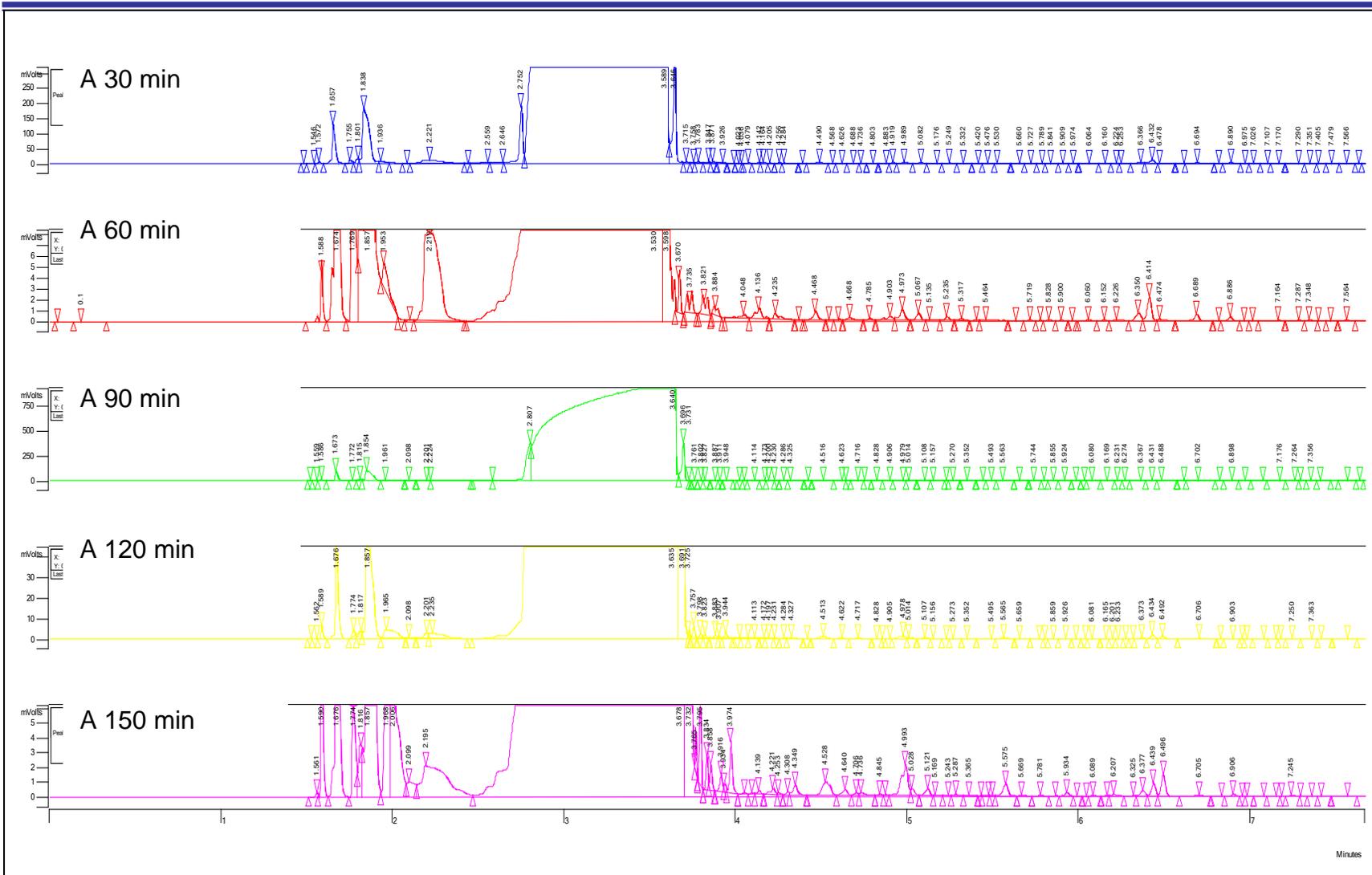


Figura C.42. Cromatografía de gas condensado de HDN de anilina empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 0,5°C/min.

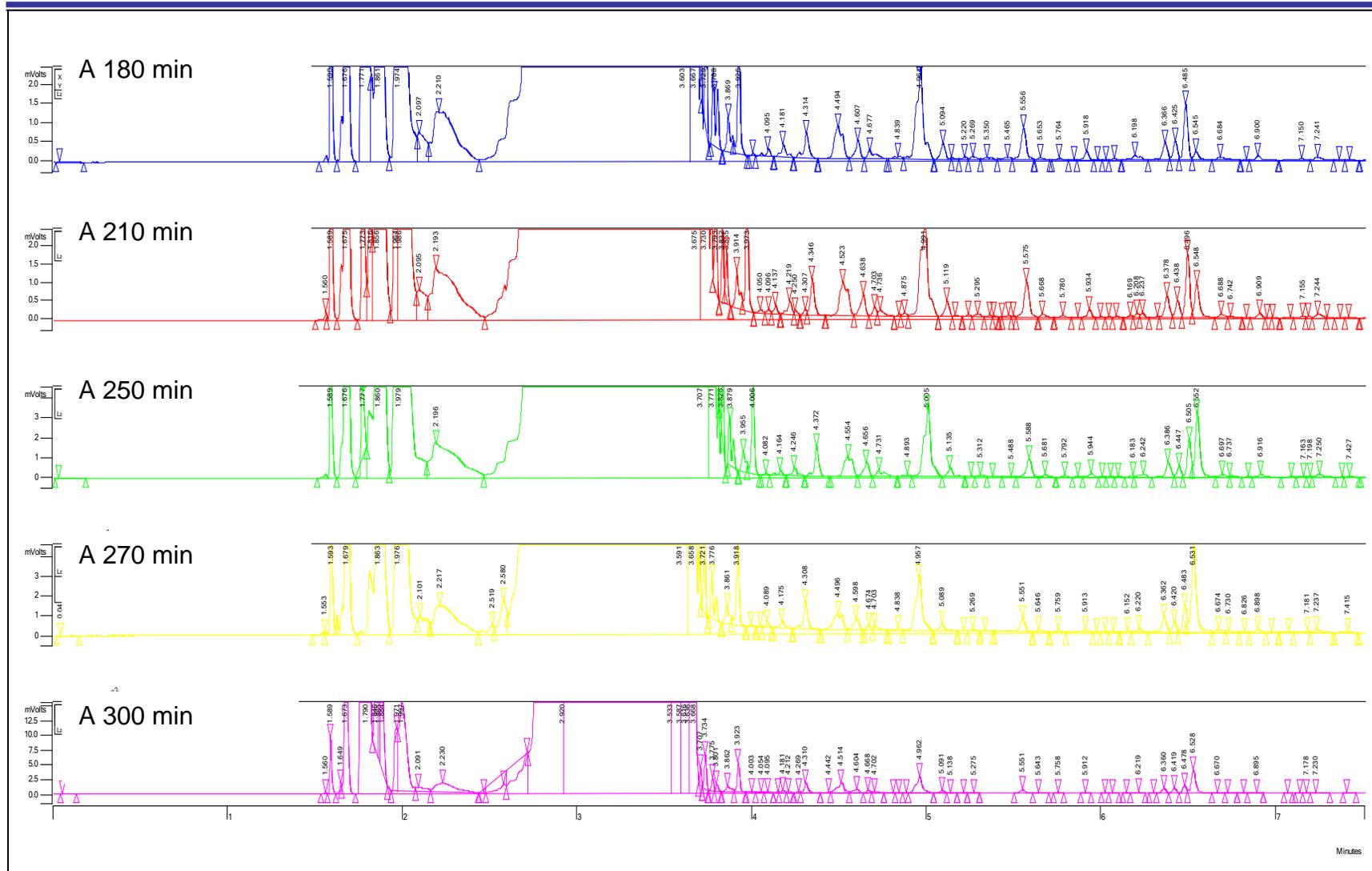


Figura C.43. Cromatografía de gas condensado de HDN de anilina empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 0,5°C/min (Continuación).

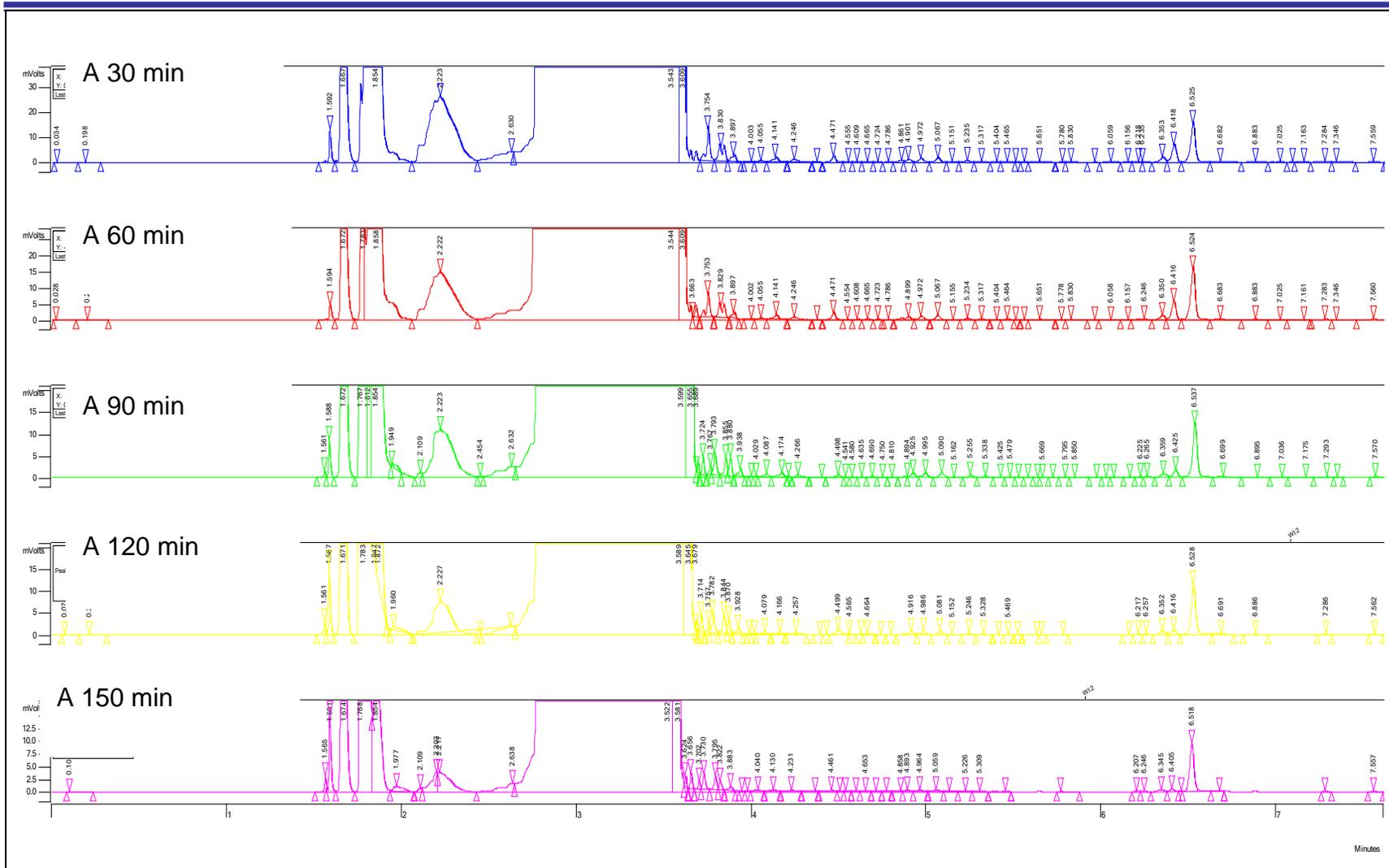


Figura C.44. Cromatografía de gas condensado de HDN de anilina empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 1,0°C/min.

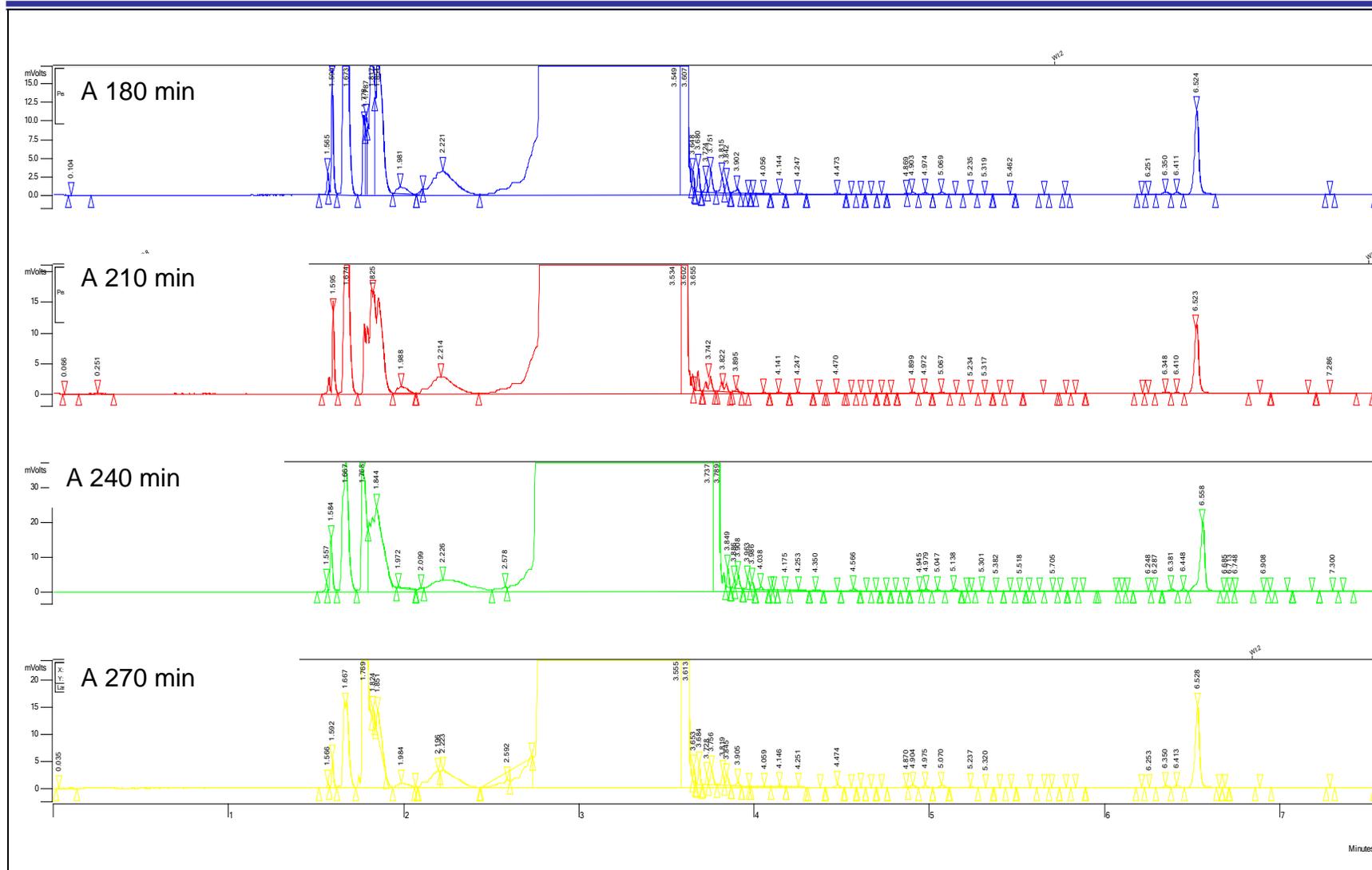


Figura C.45. Cromatografía de gas condensado de HDN de anilina empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 1,0°C/min (Continuación).

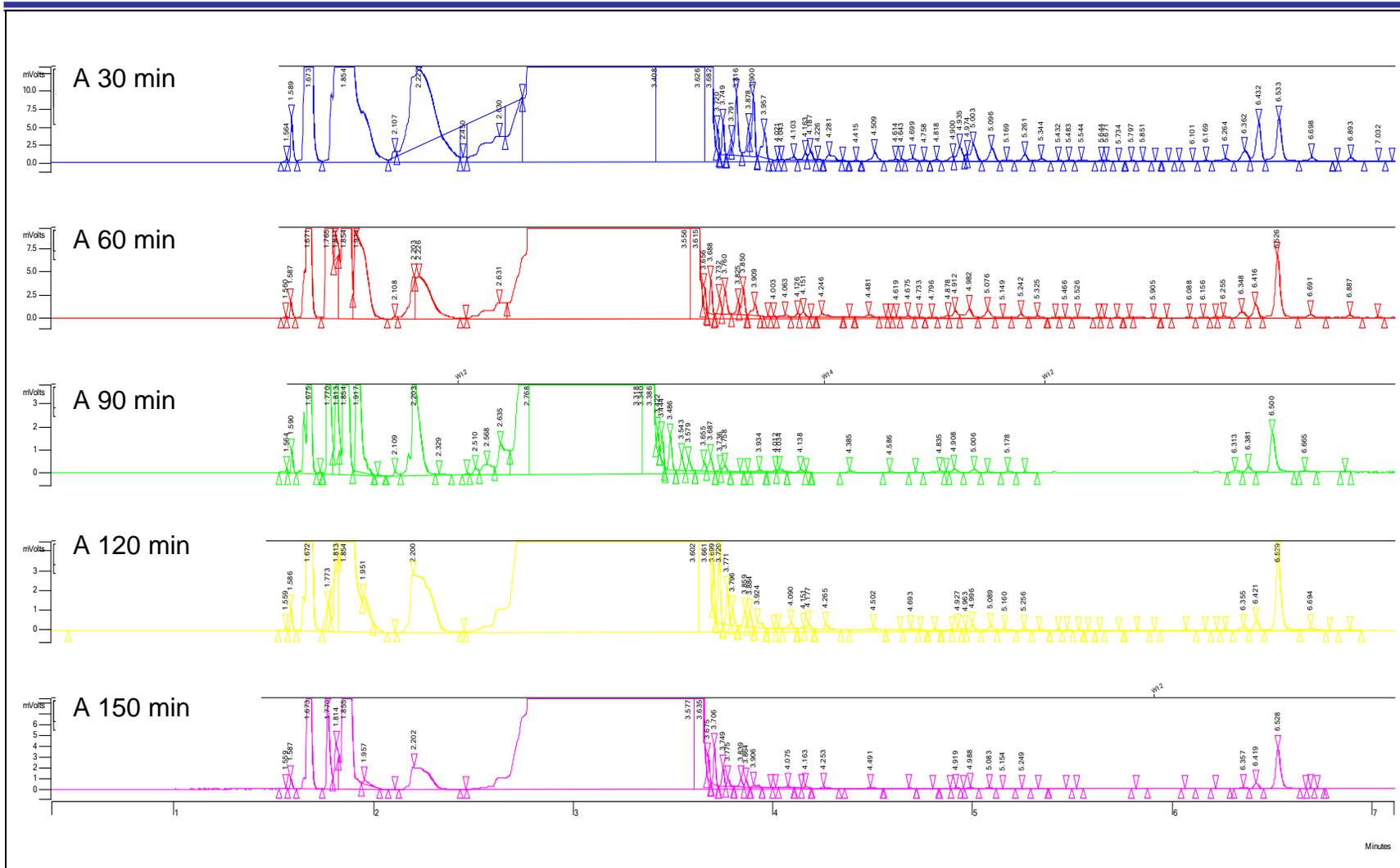


Figura C.46. Cromatografía de gas condensado de HDN de anilina empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 2,0°C/min.

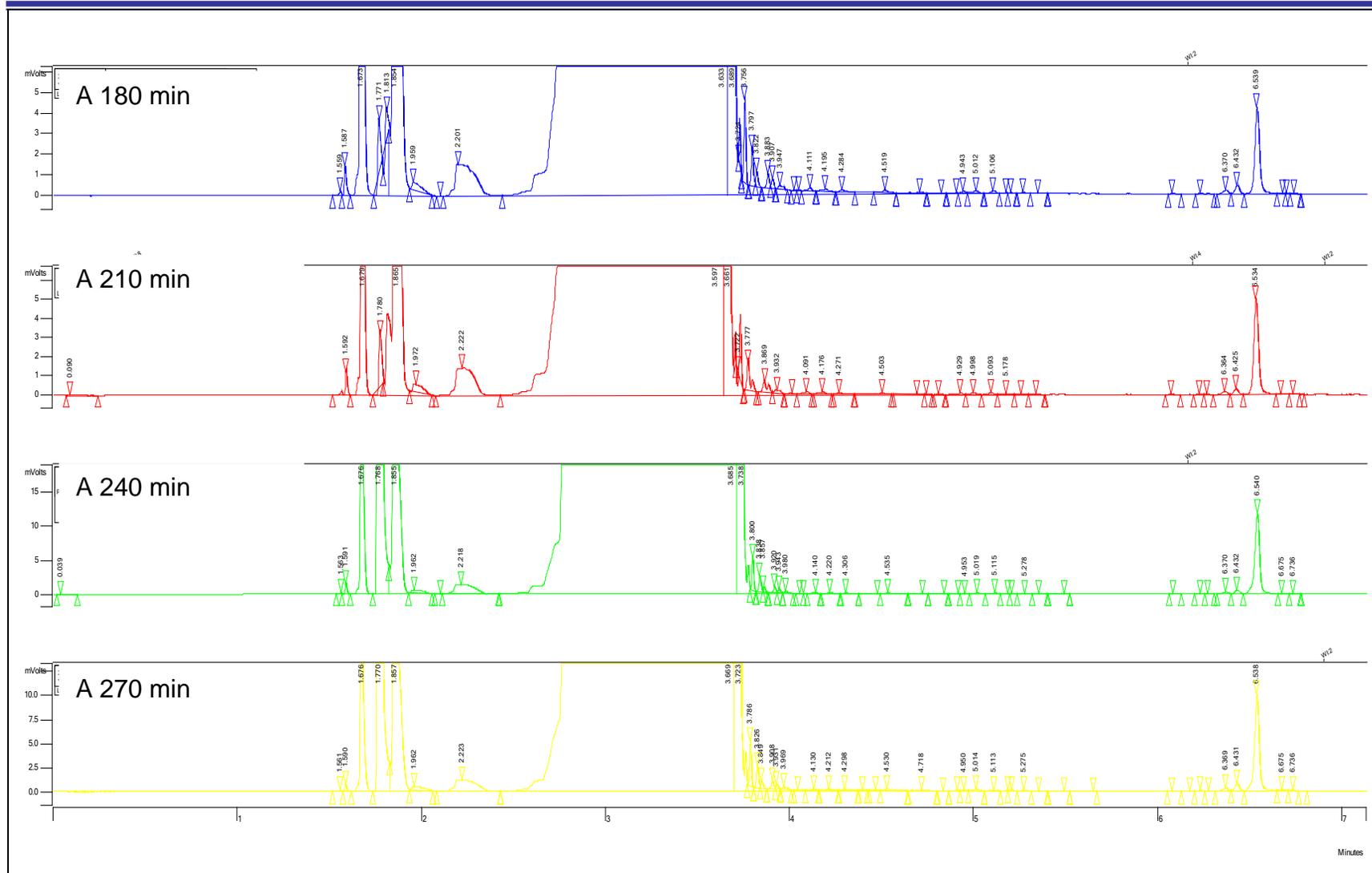


Figura C.47. Cromatografía de gas condensado de HDN de anilina empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 2,0°C/min (Continuación).

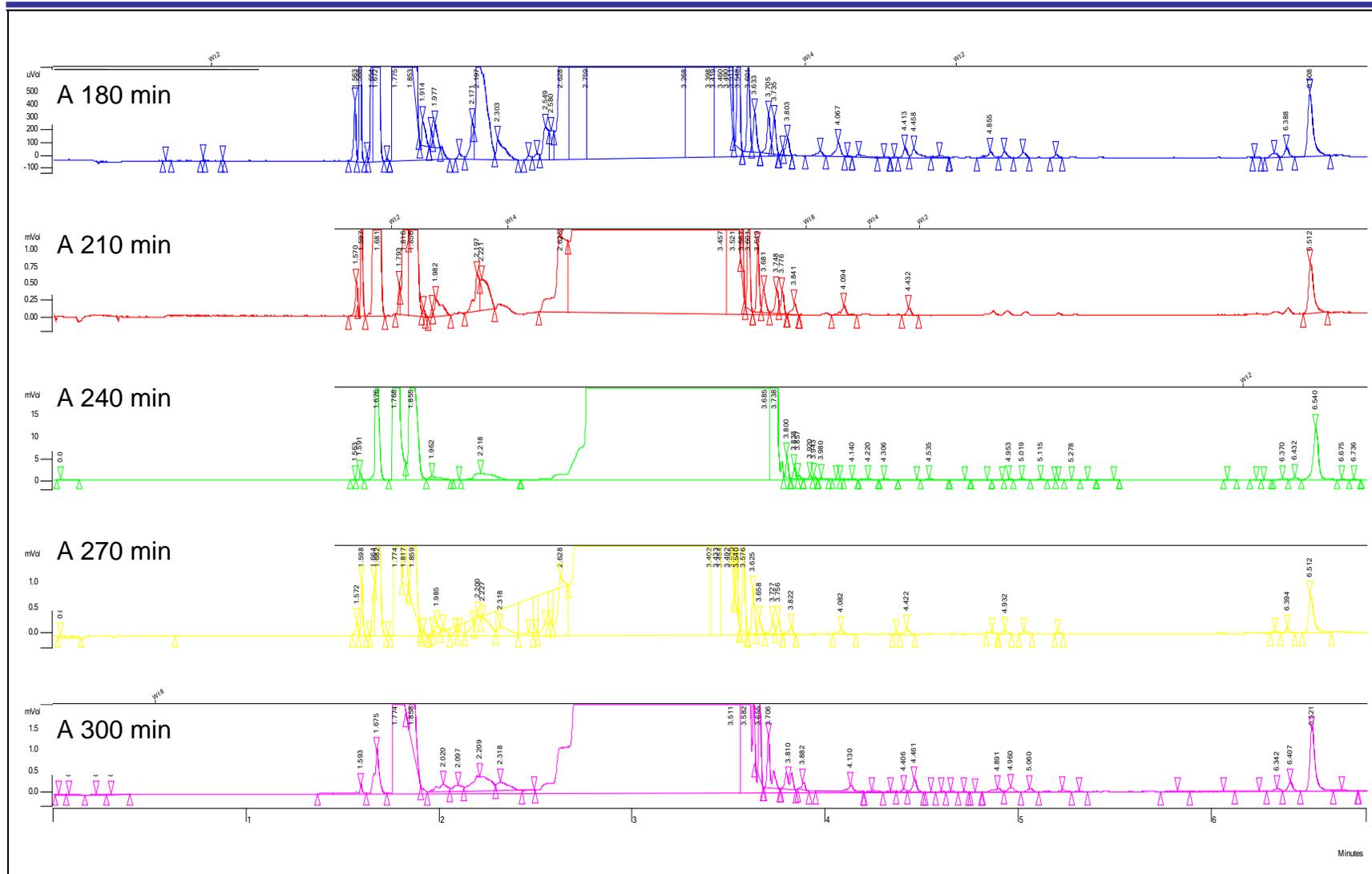


Figura C.49. Cromatografía de gas condensado de HDN de anilina empleando catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 3,0°C/min (Continuación).

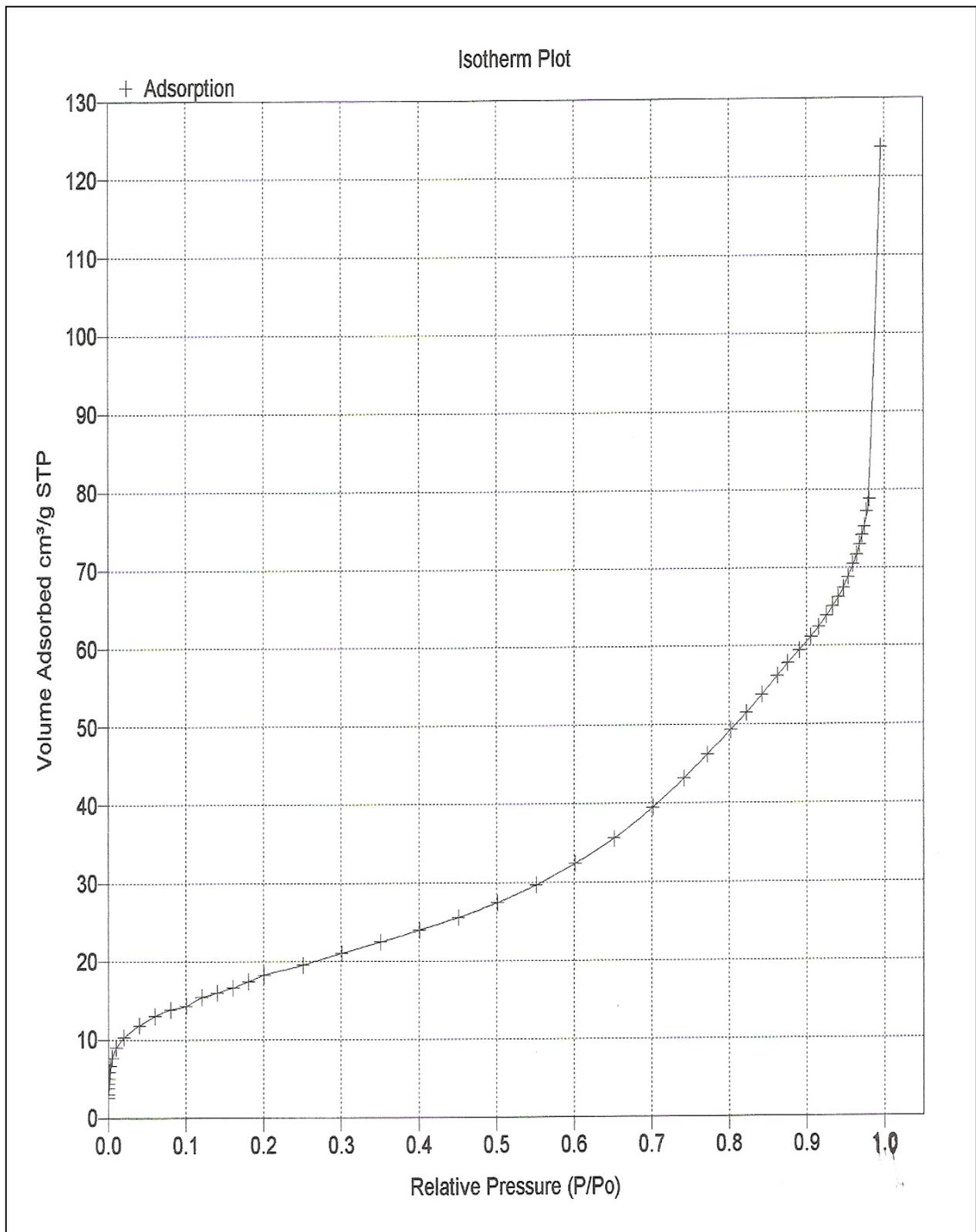


Figura C.50. Isotherma de adsorción de catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 0,5°C/min

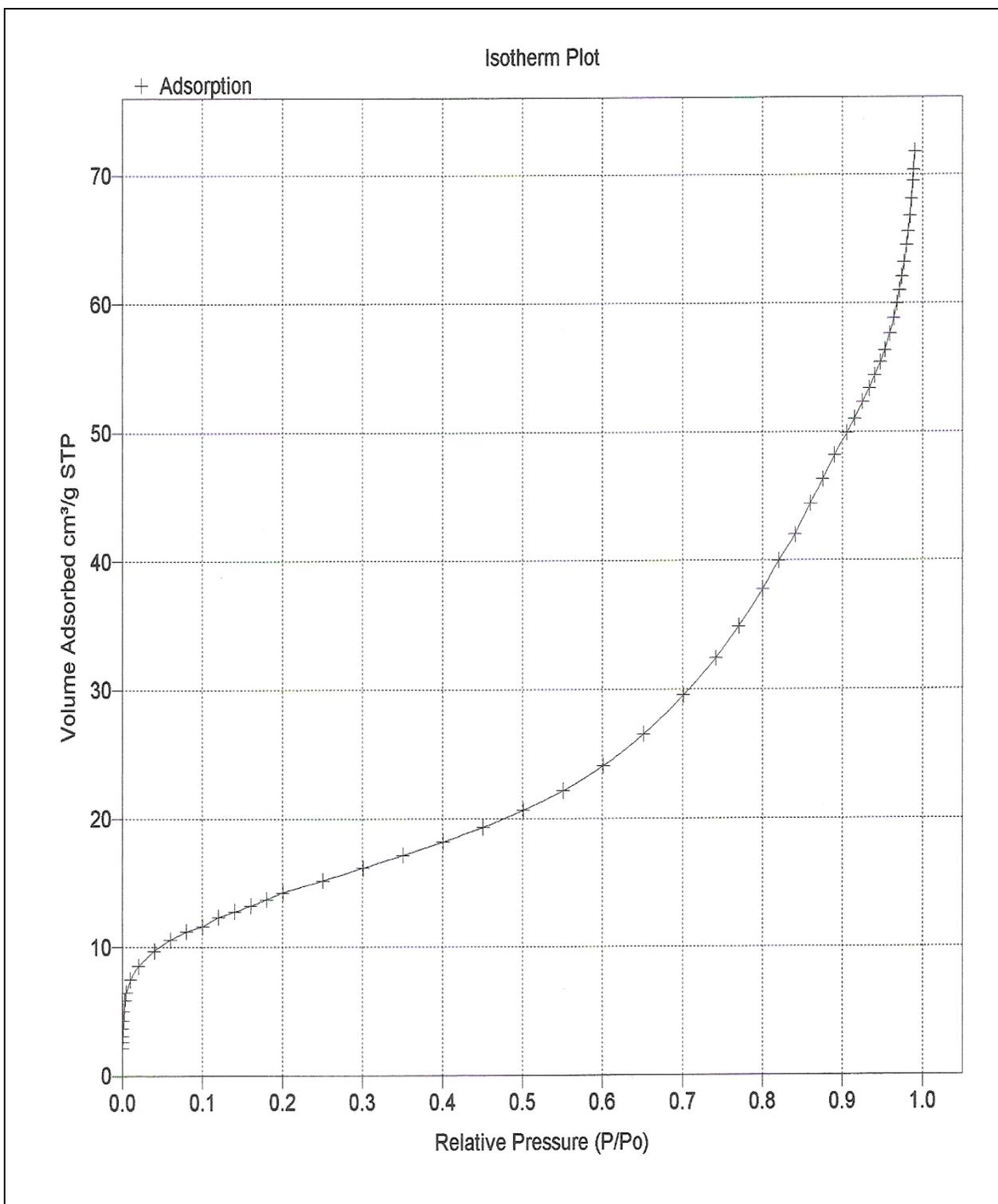


Figura C.51. Isotherma de adsorción de catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 2,0°C/min

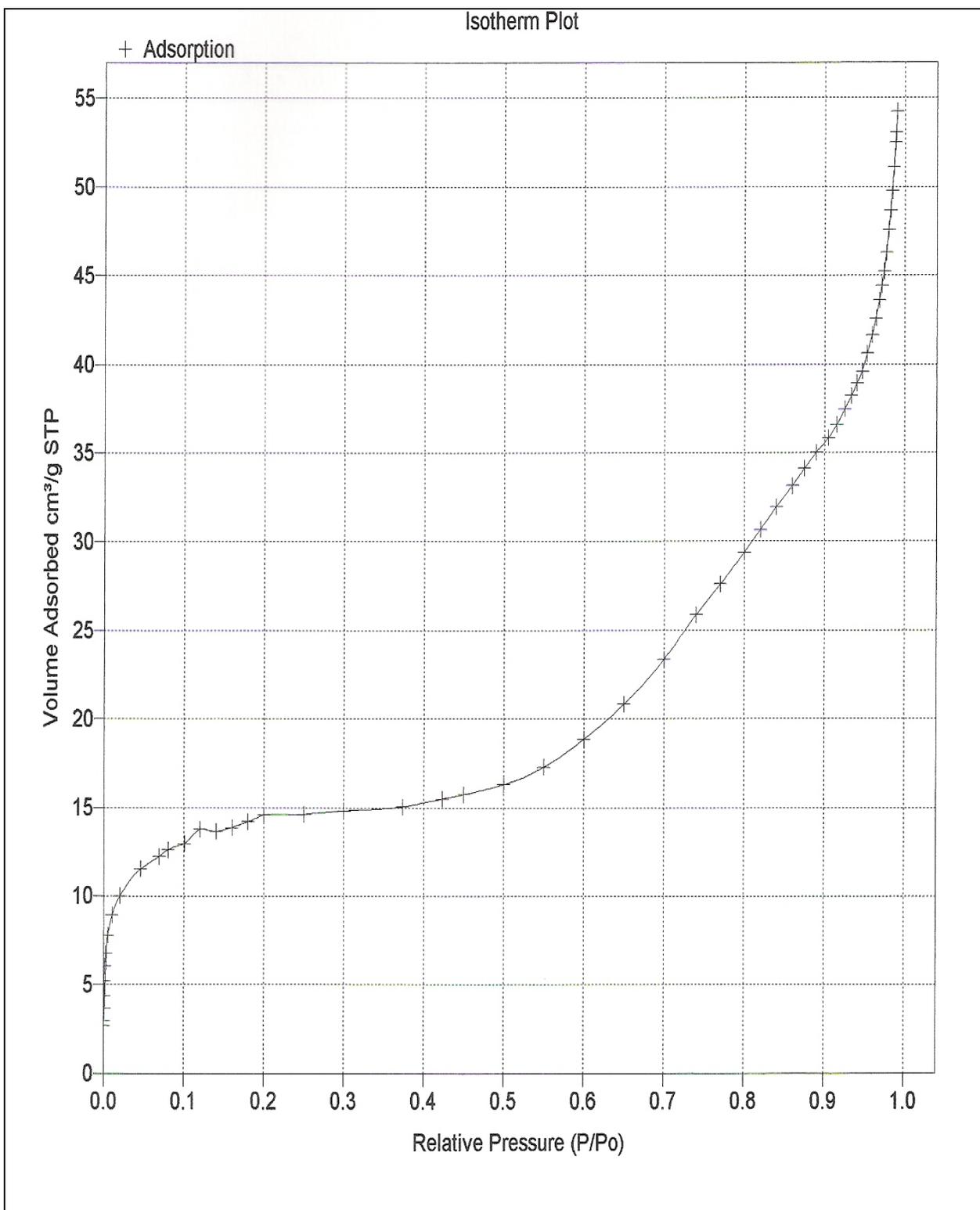


Figura C.52. Isotherma de adsorción de catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 1,0°C/min

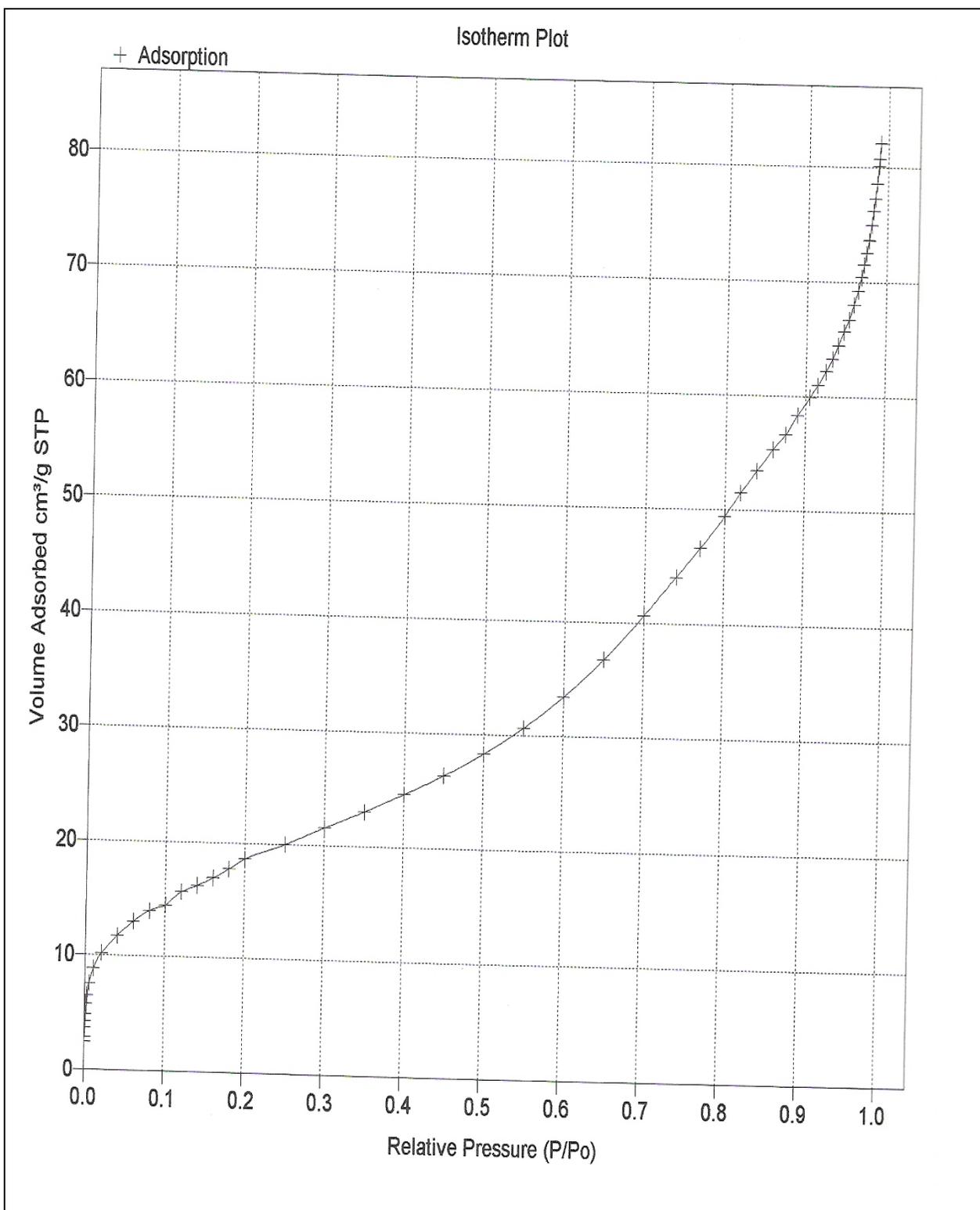


Figura C.53. Isotherma de adsorción de catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 3,0°C/min

Reaccion HDS de Catalizador a 0,5°C/min

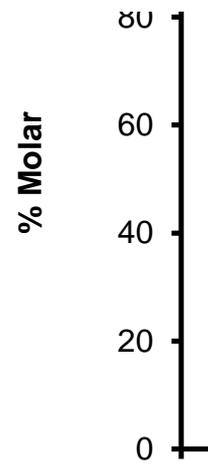
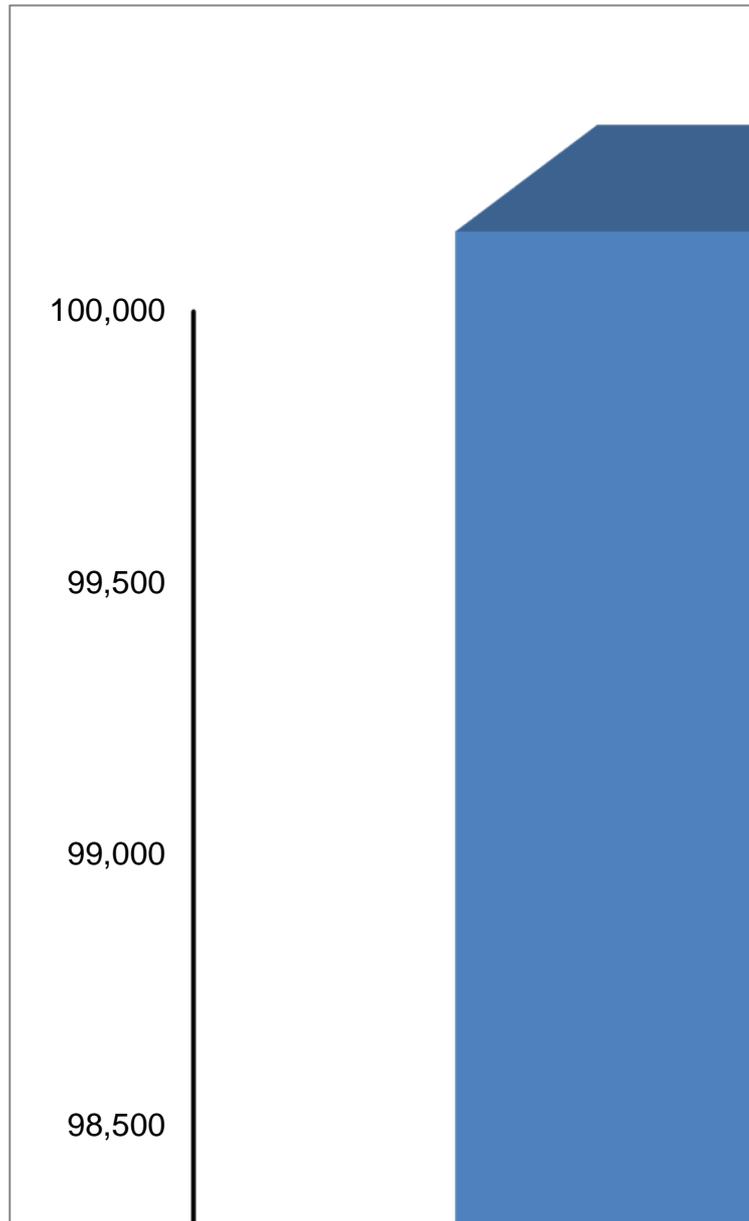
Cromatografia	Reactantes	Área del pico
1	DBT	0 0
2	DBT	0,0051 0,0051
3	DBT	0,0064 0,0064
4	DBT	0,0056 0,0056
5	DBT	0,0082 0,0082
6	DBT	0,0109 0,0109
7	DBT	0,0207 0,0207
8	DBT	0,0183 0,0183
9	DBT	0,0278 0,0278
10	DBT	0,0705 0,0705

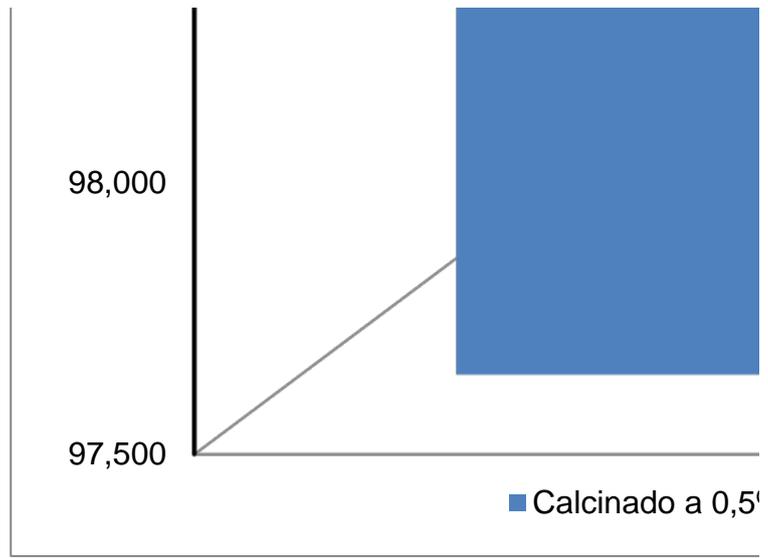
Curvas de porcentajes molares

	Cat 0,5	cat 1
30	100,000	98,828
60	95,119	63,534
90	93,075	96,803
120	93,897	95,737
150	86,182	88,276
180	73,335	48,961
210	52,418	53,636
240	62,070	55,063
270	44,075	85,837
300	15,767	66,153

Com

100
00





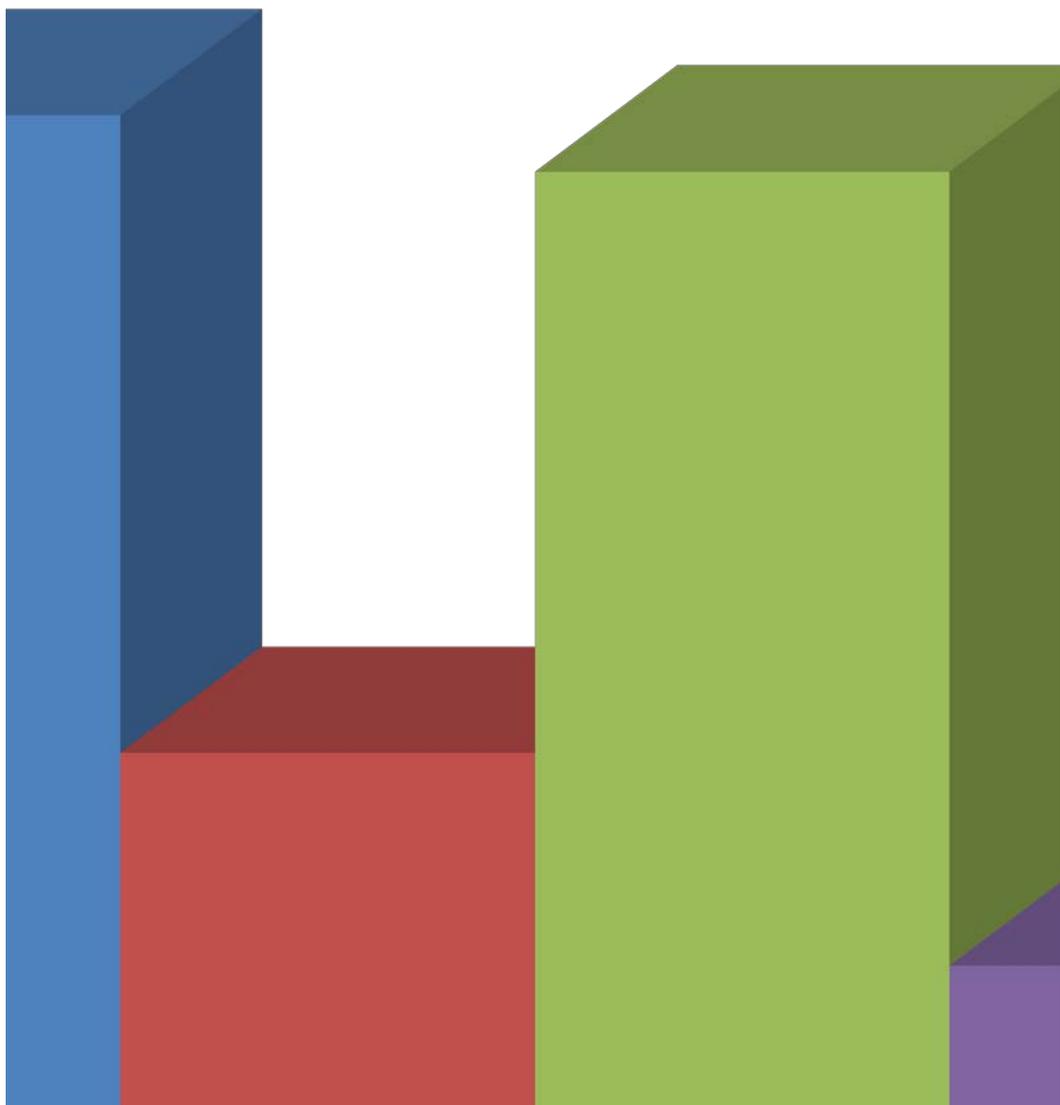
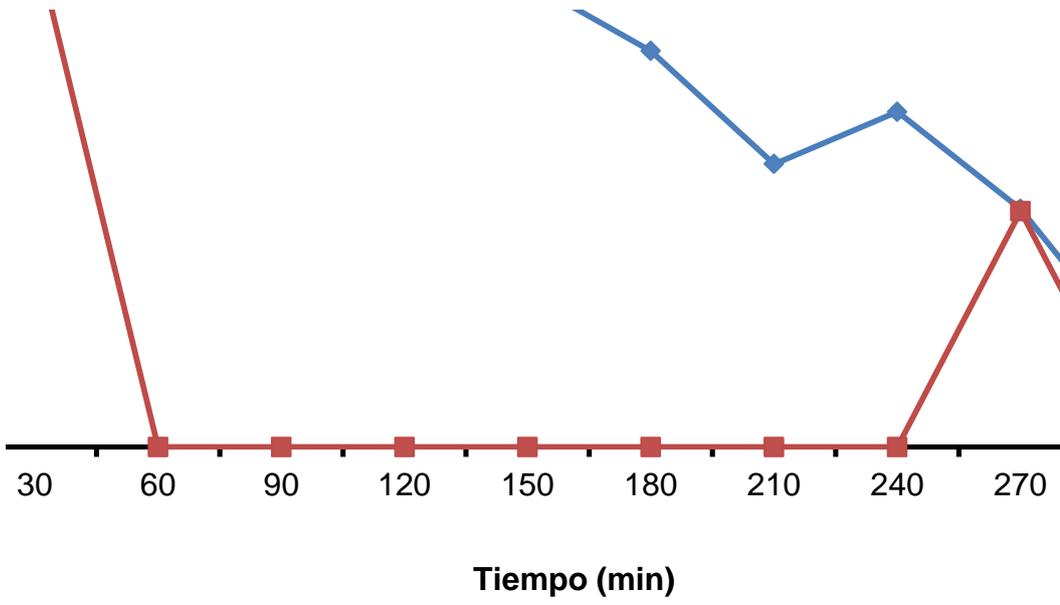
Peso molecular	A/PM	Cromatografia
184,26	0	Bifenilo
184,26	0	Ciclohexilbenceno
184,26	2,76783E-05	Bifenilo
184,26	2,76783E-05	Ciclohexilbenceno
184,26	3,47335E-05	Bifenilo
184,26	3,47335E-05	Ciclohexilbenceno
184,26	3,03918E-05	Bifenilo
184,26	3,03918E-05	Ciclohexilbenceno
184,26	4,45023E-05	Bifenilo
184,26	4,45023E-05	Ciclohexilbenceno
184,26	5,91555E-05	Bifenilo
184,26	5,91555E-05	Ciclohexilbenceno
184,26	0,000112341	Bifenilo
184,26	0,000112341	Ciclohexilbenceno
184,26	9,93162E-05	Bifenilo
184,26	9,93162E-05	Ciclohexilbenceno
184,26	0,000150874	Bifenilo
184,26	0,000150874	Ciclohexilbenceno
184,26	0,000382612	Bifenilo
185,26	0,000380546	Ciclohexilbenceno



cat2	cat3	alumina
99,896	98,435	99,623
	96,739	87,723
99,441	99,118	71,608
99,116	96,325	62,035
99,541	87,577	57,292
99,739	90,427	27,821
99,042	76,189	7,411
99,025	54,326	9,070
94,867	100,000	
89,321	93,257	

**portamiento catalítico en reacciones de hidrotratamiento del sistema
CoMo/MCM-41 calcinado a 0,5°C/min**







°C/min

■ Calcinado a 1,0°C/min

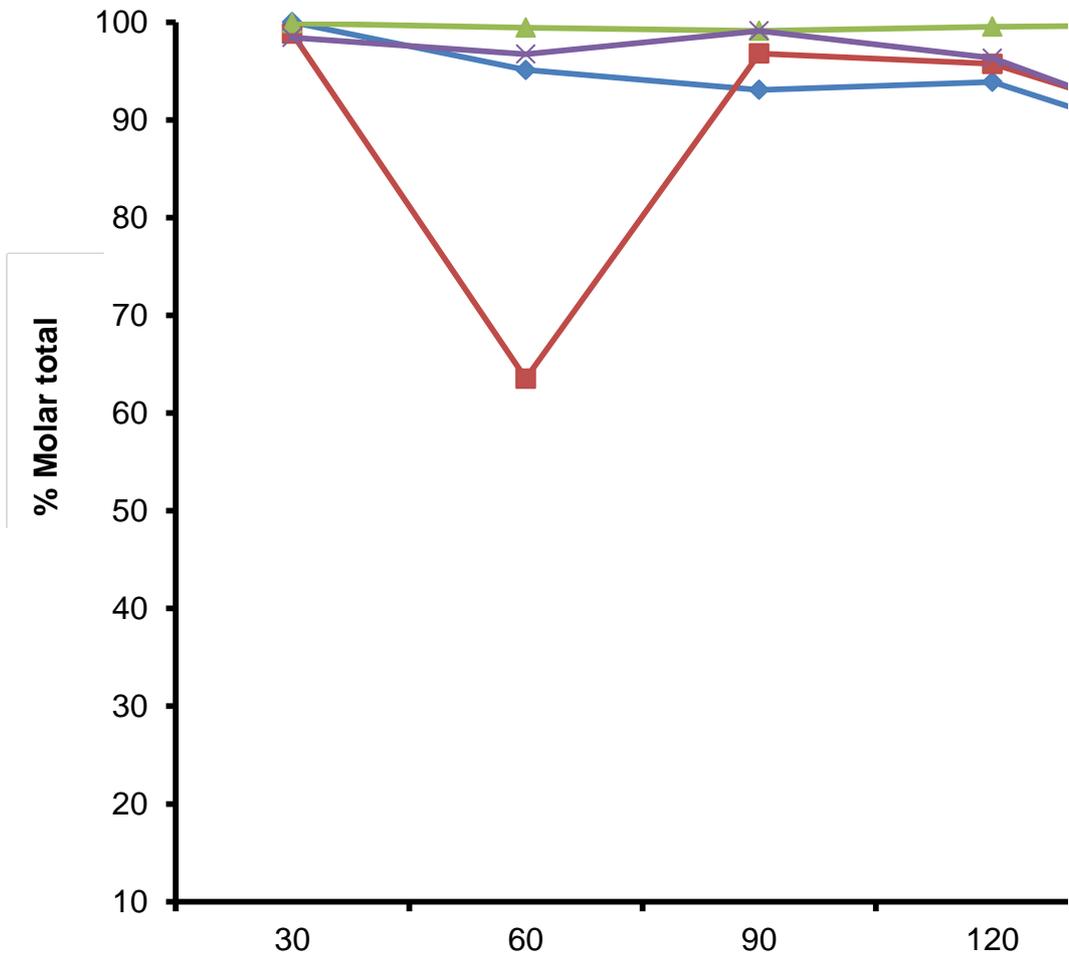
■ Calcinado a 2,0°C/min



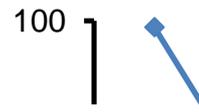
Fórmula química	Área del Pico	Peso Molecular
C12HH10	0,2126	154,2078
C12H16	0,0016	160,25544
C12HH10	0,0826	154,2078
C12H15	0,0006	160,25544
C12HH10	0,0717	154,2078
C12H15	0,0003	160,25544
C12HH10	0,0721	154,2078
C12H15	0	160,25544
C12HH10	0,0428	154,2078
C12H15	0	160,25544
C12HH10	0,0248	154,2078
C12H15	0,0003	160,25544
C12HH10	0,0187	154,2078
C12H15	0,0004	160,25544
C12HH10	0,0241	154,2078
C12H15	0,001	160,25544
C12HH10	0,0167	154,2078
C12H15	0,0017	160,25544
C12HH10	0,0106	154,2078
C12H15	0,0004	160,25544



Conversió

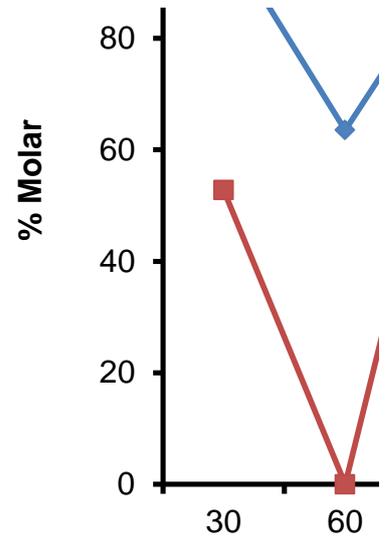
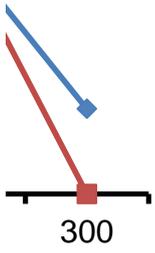


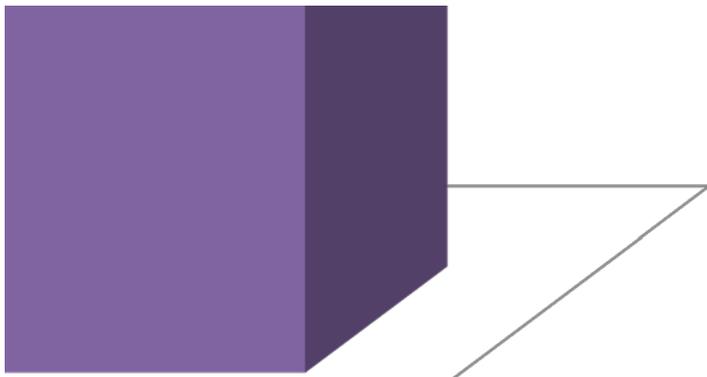
Comportamien



◆ HDS del DBT empleando catalizador a 0,5°C/min

■ HDN de anilina empleando catalizador a 0,5°C/min



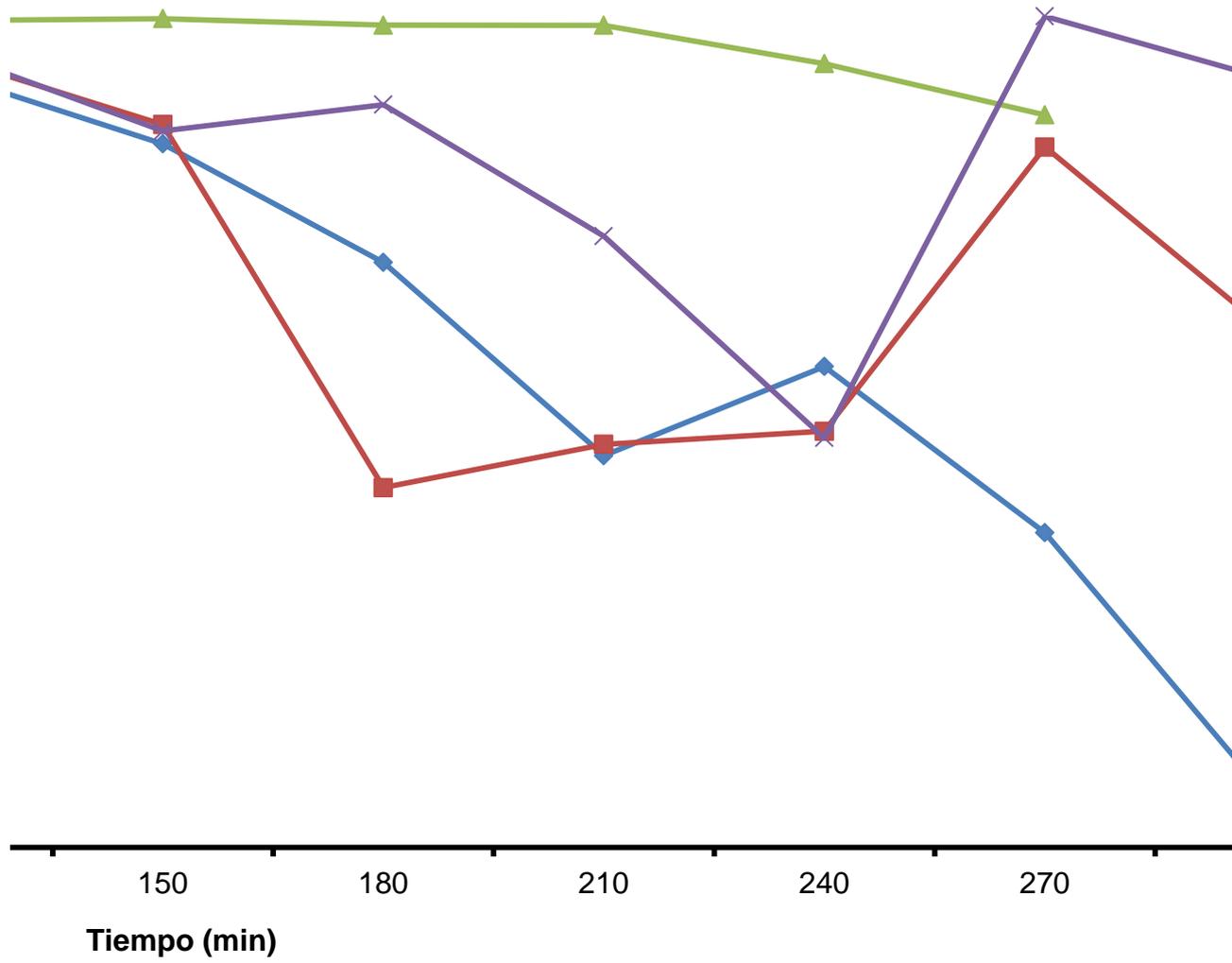


■ Calcinado a 3,0°C/min

A/PM	sumatoria	% molar	Conversion total
0,001378659 9,98406E-06	0,001388643	99,28102049 0,718979513	100
0,000535641 3,74402E-06	0,000567063	94,45876493 0,660247897	95,11901283
0,000464957 1,87201E-06	0,000501563	92,70170014 0,373235856	93,07493599
0,000467551 0	0,000497943	93,8965199 0	93,8965199
0,000277548 0	0,00032205	86,18154103 0	86,18154103
0,000160822 1,87201E-06	0,00022185	72,49146374 0,843820367	73,33528411
0,000121265 2,49602E-06	0,000236102	51,36120504 1,057175646	52,41838068
0,000156283 6,24004E-06	0,000261839	59,6865697 2,383159654	62,06972935
0,000108295 1,06081E-05	0,000269777	40,14253467 3,932156567	44,07469124
6,87384E-05 2,49602E-06	0,000451781	15,21499656 0,552483796	15,76748036

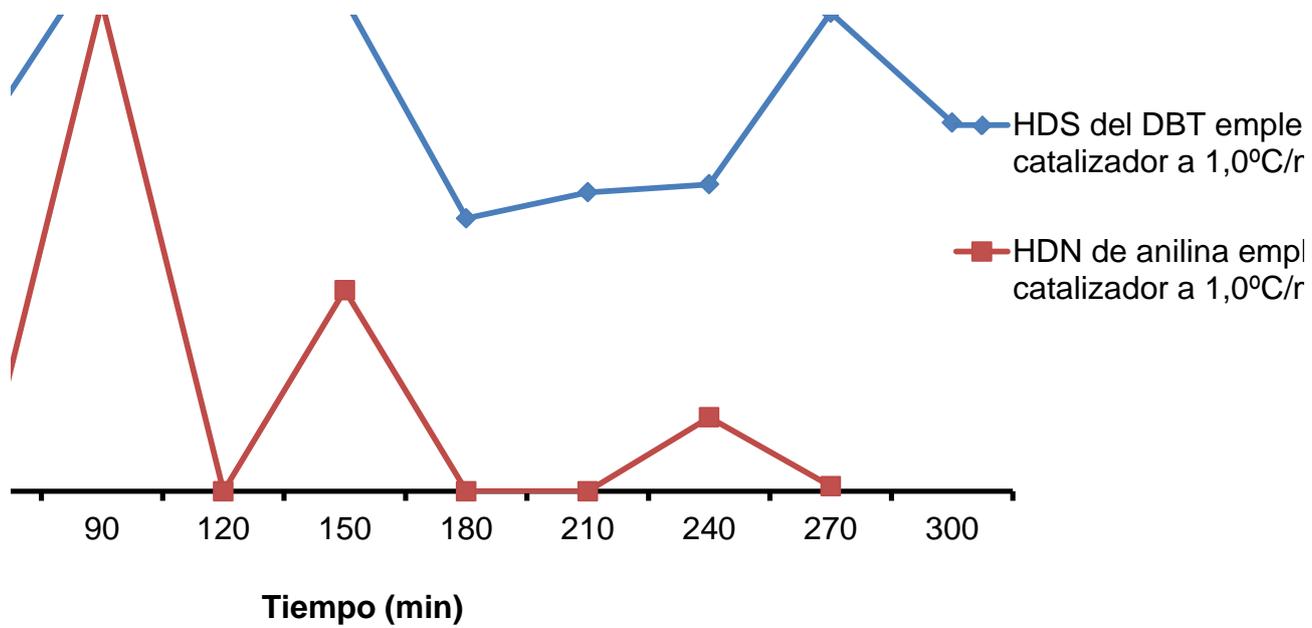


Conversión total para HDS del DBT en función del tiempo de reacción



Actividad catalítica en reacciones de hidrotratamiento del sistema CoMo/MCM-41 calcinado a 1,0°C/min





moles
bifenilo
0,003739759

Selectividad de Bifenilo
98,95973809

ciclohexilbenceno
3,93122E-05

total
0,003779071



◆ Catalizadores calcinados a 0,5°C/min



■ Catalizador calcinado a 1°C/min

▲ Catalizador calcinado a 2°C/min

× Catalizador calcinado a 3°C/min



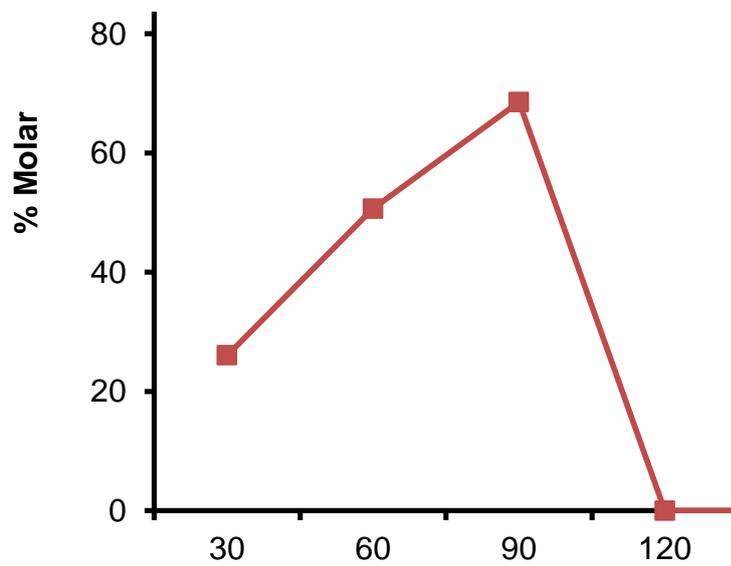
300

Comportamiento catalítico en reacción CoMo/MCM-4



ando
min

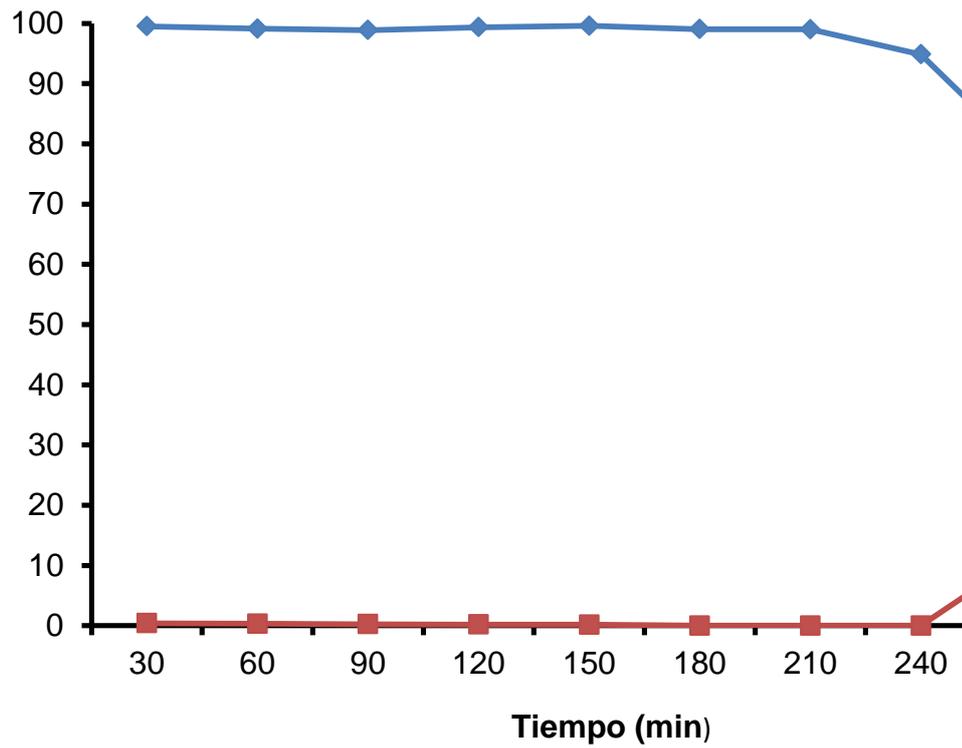
leando
min



Selectividad de ciclohexilbenceno

1,040261907

**Distribución de productos de la reacción de HDS del D
CoMo/MCM-41 calcinado a 2,0°C/**



**Condiciones de hidrotratamiento del sistema
M1 calcinado a 2,0°C/min**



—◆— HDS del DBT emple
catalizador a 2,0°C/r

—■— HDN de anilina empl
catalizador a 2,0°C/r

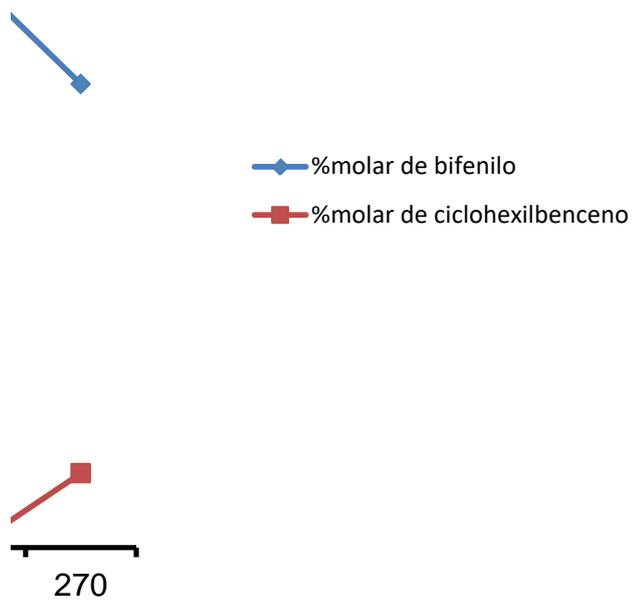


Reaccion HDS de Catalizador a 1,0°C/min

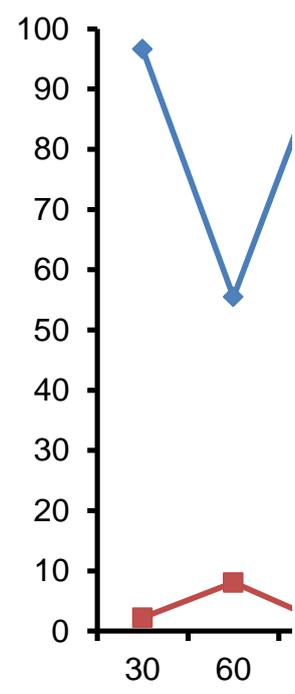
Cromatografia	Reactantes	Área del pico
1	DBT	0,0043 0,0043
2	DBT	0,0078 0,0078
3	DBT	0,0028 0,0028
4	DBT	0,0028 0,0028
5	DBT	0,0073 0,0073
6	DBT	0,0322 0,0322
7	DBT	0,0386 0,0386
8	DBT	0,0447 0,0447
9	DBT	0,0118 0,0118
10	DBT	0,0259 0,0259



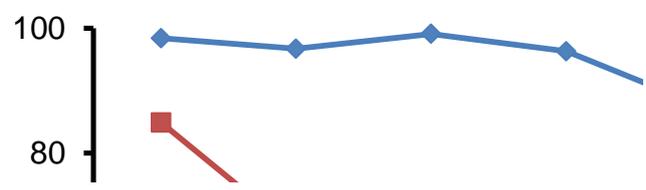
DBT para el catalizador de
'min



Distribución d

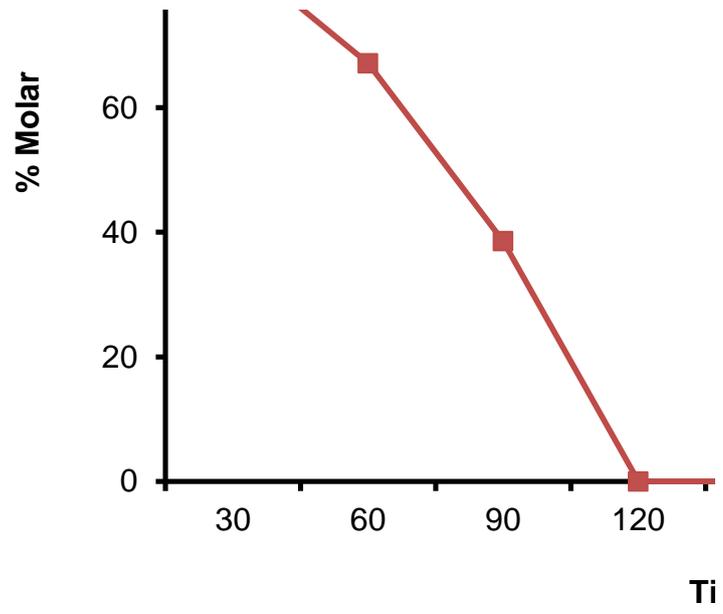


Comportamiento catalítico en reacci
CoMo/MCM-4



ando
min

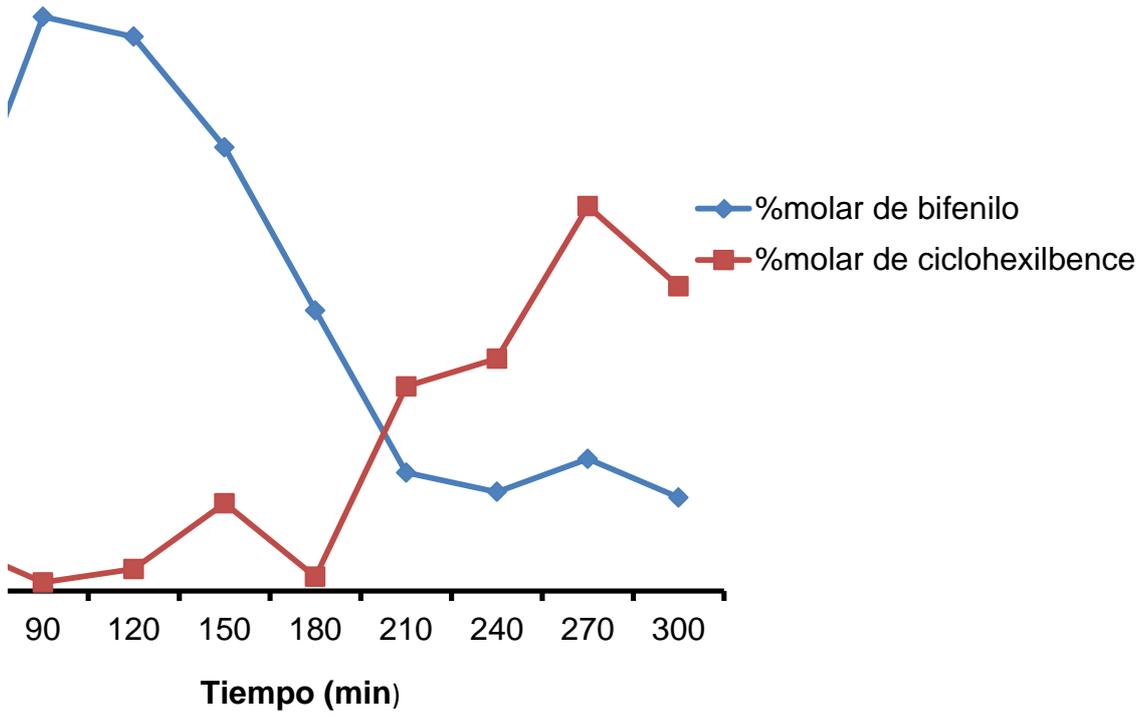
leando
min



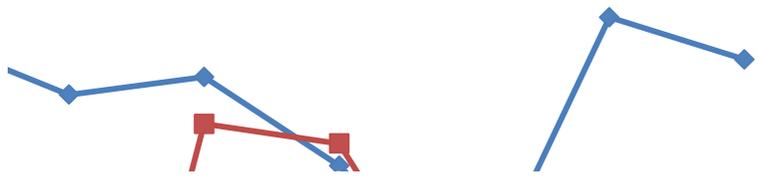
Peso molecular	A/PM	Cromatografia
184,26	2,33366E-05	Bifenilo
184,26	2,33366E-05	Ciclohexilbenceno
184,26	4,23315E-05	Bifenilo
184,26	4,23315E-05	Ciclohexilbenceno
184,26	1,51959E-05	Bifenilo
184,26	1,51959E-05	Ciclohexilbenceno
184,26	1,51959E-05	Bifenilo
184,26	1,51959E-05	Ciclohexilbenceno
184,26	3,96179E-05	Bifenilo
184,26	3,96179E-05	Ciclohexilbenceno
184,26	0,000174753	Bifenilo
184,26	0,000174753	Ciclohexilbenceno
184,26	0,000209487	Bifenilo
184,26	0,000209487	Ciclohexilbenceno
184,26	0,000242592	Bifenilo
184,26	0,000242592	Ciclohexilbenceno
184,26	6,40399E-05	Bifenilo
184,26	6,40399E-05	Ciclohexilbenceno
184,26	0,000140562	Bifenilo
185,26	0,000139804	Ciclohexilbenceno

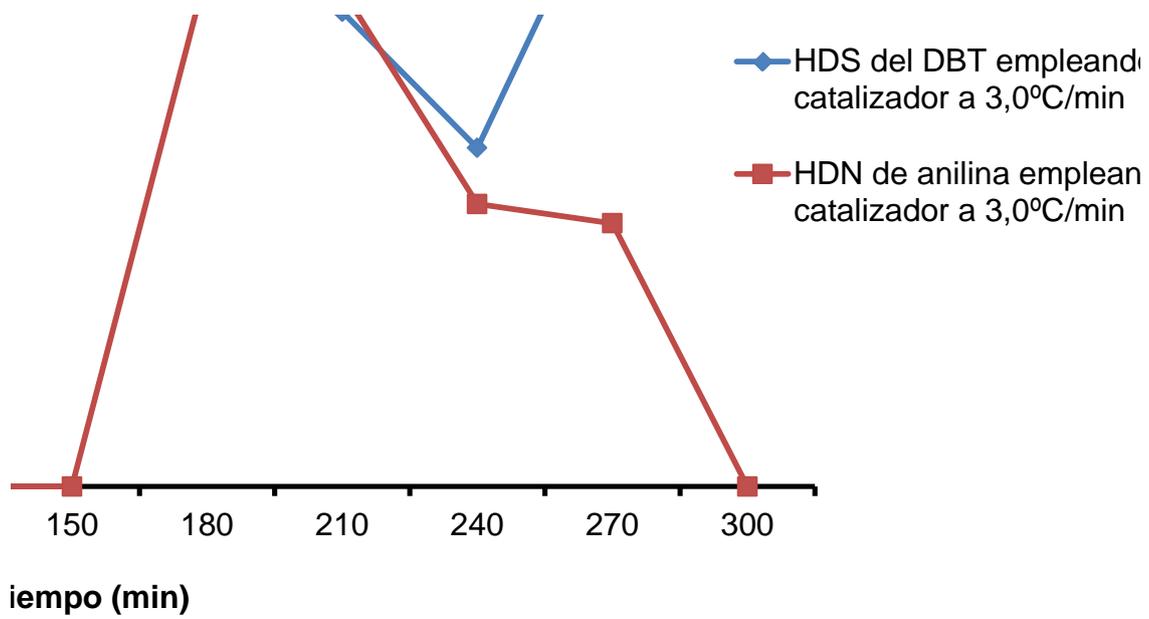


los productos de la reacción de HDS del DBT para el catalizador de CoMo/MCM-41 calcinado a 1,0°C/min



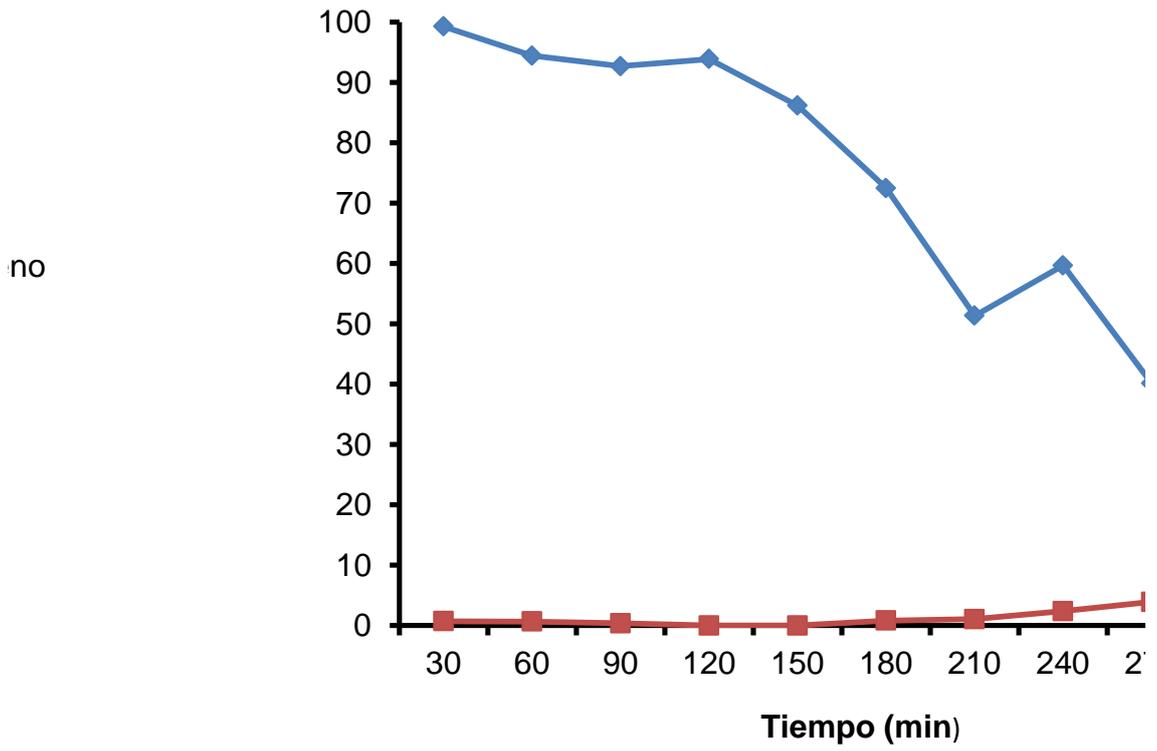
iones de hidrotratamiento del sistema 41 calcinado a 3,0°C/min





Fórmula química	Área del Pico	Peso Molecular
C12HH10	0,2966	154,2078
C12H16	0,0071	160,25544
C12HH10	0,00993	154,2078
C12H15	0,0015	160,25544
C12HH10	0,0699	154,2078
C12H15	0,0011	160,25544
C12HH10	0,0506	154,2078
C12H15	0,0021	160,25544
C12HH10	0,0384	154,2078
C12H15	0,0079	160,25544
C12HH10	0,0246	154,2078
C12H15	0,0013	160,25544
C12HH10	0,0137	154,2078
C12H15	0,0246	160,25544
C12HH10	0,0137	154,2078
C12H15	0,0334	160,25544
C12HH10	0,0153	154,2078
C12H15	0,0463	160,25544
C12HH10	0,0099	154,2078
C12H15	0,0335	160,25544

Distribución de productos de la reacción de HDS de CoMo/MCM-41 calcinado a 0,5



o

ido

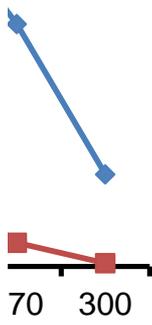
A/PM	sumatoria	% molar
0,001923379		96,60270251
4,43043E-05	0,00199102	2,225205059
6,43936E-05		55,47101951
9,36006E-06	0,000116085	8,063093927
0,000453284		95,35916291
6,86404E-06	0,000475344	1,444014319
0,000328129		92,06012287
1,31041E-05	0,000356429	3,676494228
0,000249015		73,68847787
4,92963E-05	0,000337929	14,58777355
0,000159525		46,59159107
8,11205E-06	0,00034239	2,369241587
8,88412E-05		19,66240246
0,000153505	0,000451833	33,97384348
8,88412E-05		16,45662558
0,000208417	0,00053985	38,60648376
9,92168E-05		21,94233791
0,000288914	0,00045217	63,89487423
6,41991E-05		15,54292208
0,000209041	0,000413044	50,60994235



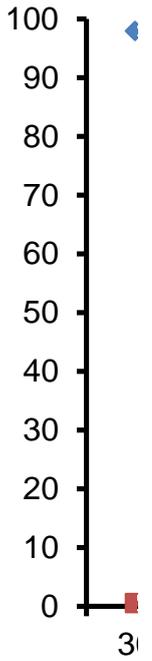
el DBT para el catalizador de
°C/min

Distribuc

◆ %molar de bifenilo
■ %molar de ciclohexilbenceno



% Molar de productos

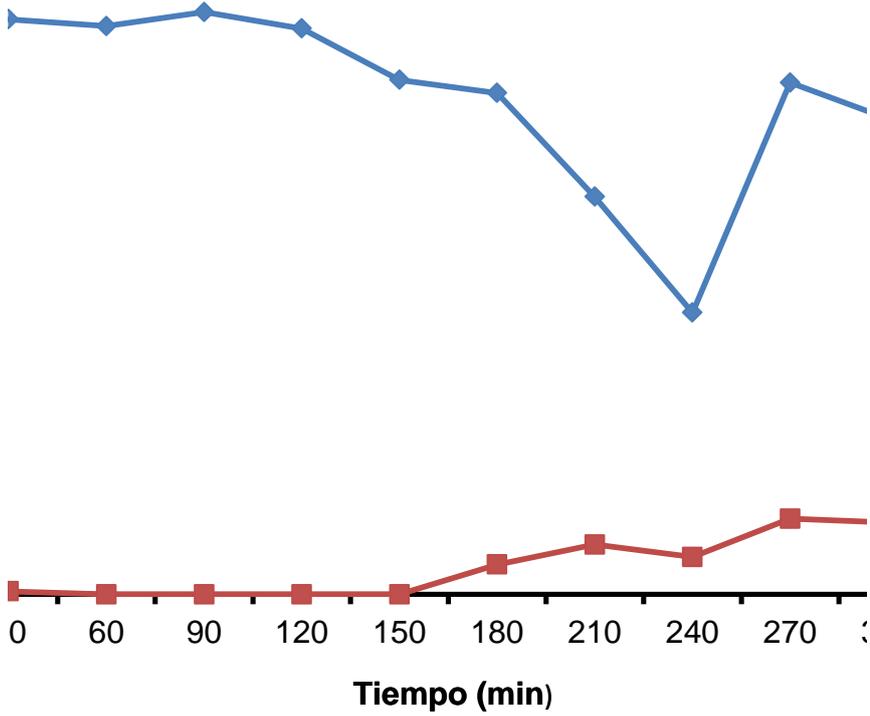


300

Conversion total	moles
	bifenilo
	0,003518823
98,82790757	
63,53411344	
	ciclohexilbenceno
	0,000990918
96,80317723	
95,7366171	
	total
	0,004509741
88,27625143	
48,96083266	
53,63624595	
55,06310934	
85,83721214	
66,15286443	



ción de productos de la reacción de HDS del DBT para el
41 calcinado a 3,0°C/min



Selectividad de Bifenilo

78,02716535

Selectividad de ciclohexilbenceno

21,97283465

I catalizador de CoMo/MCM-



—◆— %molar de bifenilo

—■— %molar de ciclohexilbenceno



—
300

Reaccion HDS de Catalizador a 2,0°C/min

Cromatografia	Reactantes	Área del pico
---------------	------------	---------------

1	DBT	0,0009 0,0009
---	-----	------------------

3	DBT	0,003 0,003
---	-----	----------------

4	DBT	0,0026 0,0026
---	-----	------------------

5	DBT	0,0009 0,0009
---	-----	------------------

6	DBT	0,0006 0,0006
---	-----	------------------

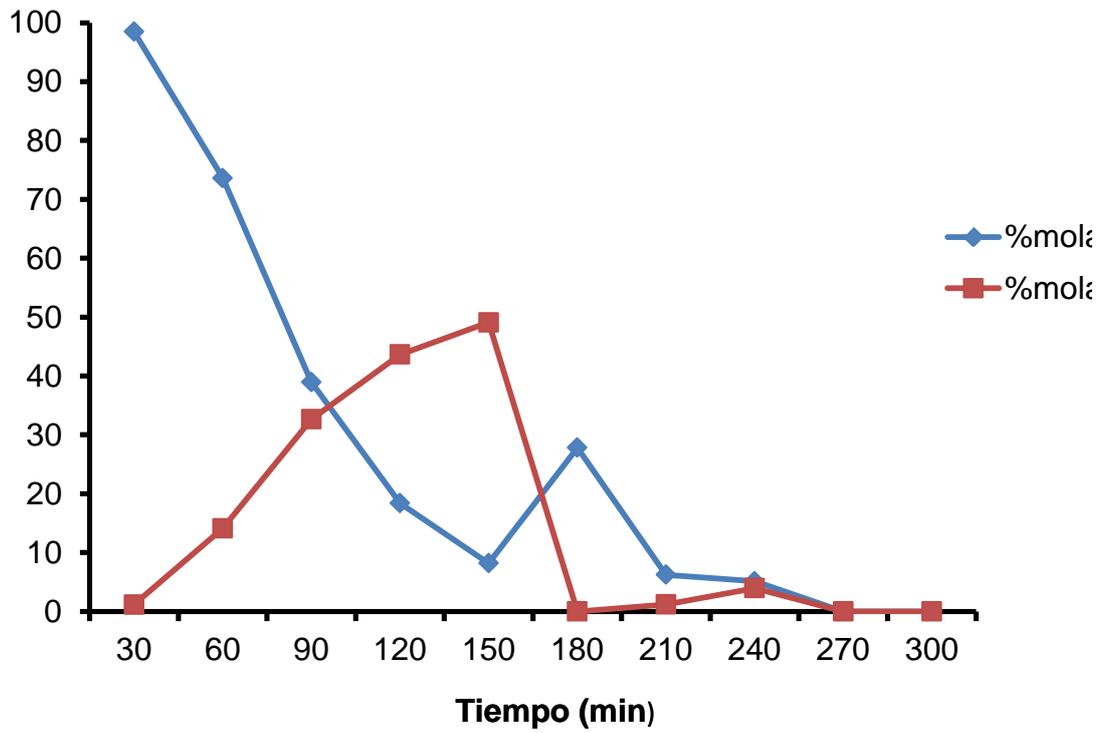
7	DBT	0,0012 0,0012
---	-----	------------------

8	DBT	0,0006 0,0006
---	-----	------------------

9	DBT	0,0015 0,0015
---	-----	------------------

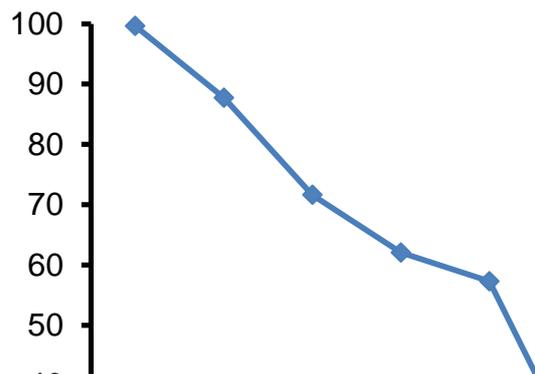
10	DBT	0,0004 0,0004
----	-----	------------------

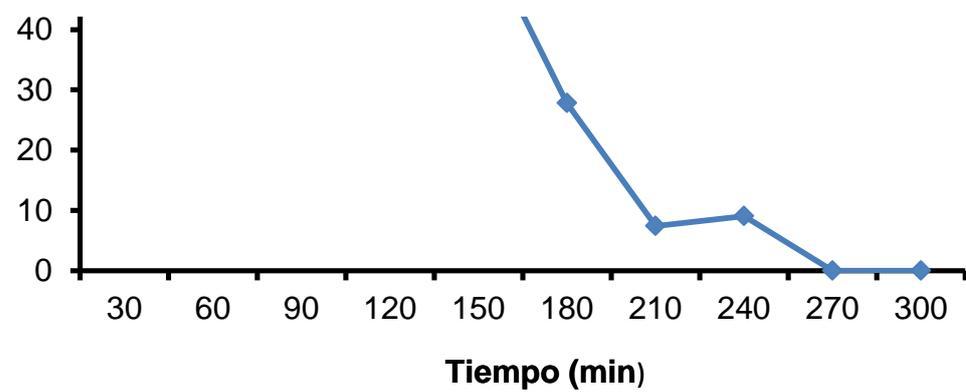
Distribución de productos de la reacción de HDS de DBT con a



Lecho de alúmina

Distribución de productos de la reacción de HDS de DBT





Peso molecular	A/PM	Cromatografia
184,26	4,8844E-06	Bifenilo
184,26	4,8844E-06	Ciclohexilbenceno
184,26	1,6281E-05	Bifenilo
184,26	1,6281E-05	Ciclohexilbenceno
184,26	1,411E-05	Bifenilo
184,26	1,411E-05	Ciclohexilbenceno
184,26	4,8844E-06	Bifenilo
184,26	4,8844E-06	Ciclohexilbenceno
184,26	3,2563E-06	Bifenilo
184,26	3,2563E-06	Ciclohexilbenceno
184,26	6,5125E-06	Bifenilo
184,26	6,5125E-06	Ciclohexilbenceno
184,26	3,2563E-06	Bifenilo
184,26	3,2563E-06	Ciclohexilbenceno
184,26	8,1407E-06	Bifenilo
184,26	8,1407E-06	Ciclohexilbenceno
184,26	2,1708E-06	Bifenilo
185,26	2,1591E-06	Ciclohexilbenceno



lúmina

0,5

1,0

2,0

3,0

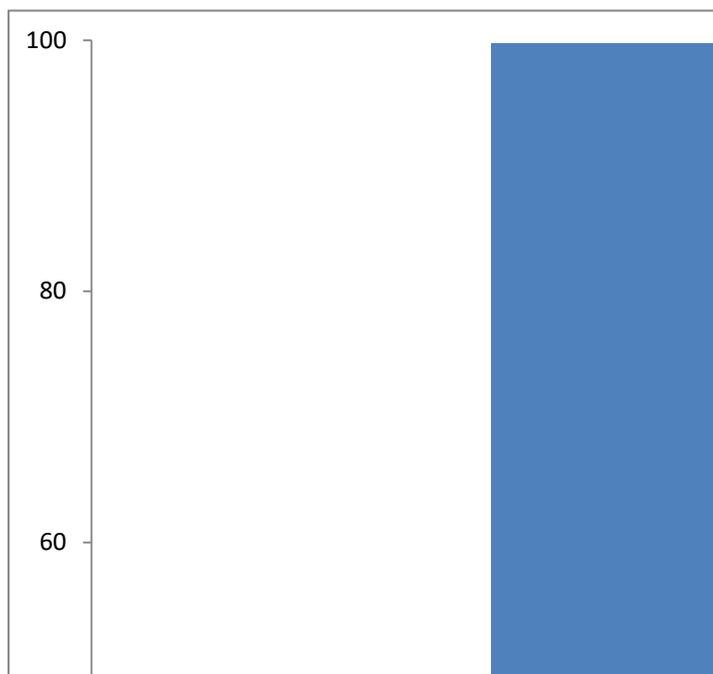
ar de bifenilo

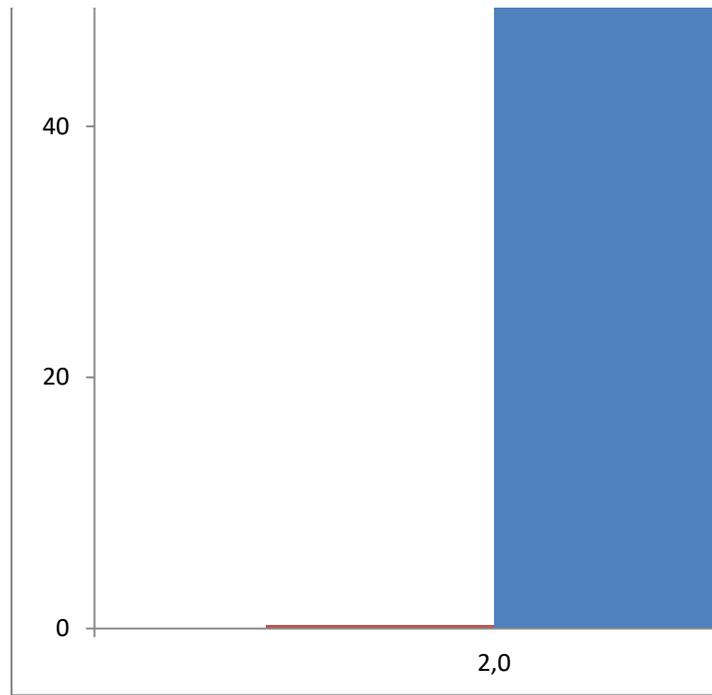
ar de ciclohexilbenceno

con alúmina

◆ Lecho de alúmina

Fórmula química	Área del Pico	Peso Molecular
C12HH10	0,7206	154,2078
C12H16	0,0029	160,25544
C12HH10	0,4452	154,2078
C12H15	0,0015	160,25544
C12HH10	0,2433	154,2078
C12H15	0,0006	160,25544
C12HH10	0,163	154,2078
C12H15	0,0003	160,25544
C12HH10	0,1918	154,2078
C12H15	0,0003	160,25544
C12HH10	0,1038	154,2078
C12H15	0	160,25544
C12HH10	0,051	154,2078
C12H15	0	160,25544
C12HH10	0,0232	154,2078
C12H15	0	160,25544
C12HH10	0,0024	154,2078
C12H15	0,0004	160,25544





A/PM	error
0,004672915 1,80961E-05	
0,002887013 9,36006E-06	
0,001577741 3,74402E-06	
0,001057015 1,87201E-06	
0,001243776 1,87201E-06	
0,000673118 0	
0,000330723 0	
0,000150446 0	
1,55634E-05 2,49602E-06	





sumatoria	error	% molar	error
0,004695896		99,51062561 0,38536011	
0,002912655		99,11965546 0,321358245	
0,001595596		98,88101237 0,234647324	
0,001063772		99,36486242 0,175978676	
0,001248905		99,58937777 0,149892268	
0,00067963		99,04175296 0	
0,000333979		99,02500759 0	
0,000158587		94,86674826 0	
2,02186E-05		76,97589093 12,34516885	

Conversion total	moles
	bifenilo
	0,012608312
99,89598572	
99,44101371	
99,1156597	ciclohexilbenceno
	3,74402E-05
99,54084109	
	total
99,73927004	0,012645752
99,04175296	
99,02500759	
94,86674826	
89,32105978	

Selectividad de Bifenilo

99,7039304

Selectividad de ciclohexilbenceno

0,296069598

Reaccion HDS de Catalizador a 3,0°C/min

	Cromatografia	Reactantes	Área del pico
	1	DBT	0,0024 0,0024
	2	DBT	0,0017 0,0017
	3	DBT	0,0006 0,0006
	4	DBT	0,0015 0,0015
	5	DBT	0,002 0,002
	6	DBT	0,0013 0,0013
	7	DBT	0,0029 0,0029
	8	DBT	0,0033 0,0033
	9	DBT	0 0
	10	DBT	0,0007 0,0007

Peso molecular	A/PM	Cromatografia
184,26	1,30251E-05	Bifenilo
184,26	1,30251E-05	Ciclohexilbenceno
184,26	9,22609E-06	Bifenilo
184,26	9,22609E-06	Ciclohexilbenceno
184,26	3,25627E-06	Bifenilo
184,26	3,25627E-06	Ciclohexilbenceno
184,26	8,14067E-06	Bifenilo
184,26	8,14067E-06	Ciclohexilbenceno
184,26	1,08542E-05	Bifenilo
184,26	1,08542E-05	Ciclohexilbenceno
184,26	7,05525E-06	Bifenilo
184,26	7,05525E-06	Ciclohexilbenceno
184,26	1,57386E-05	Bifenilo
184,26	1,57386E-05	Ciclohexilbenceno
184,26	1,79095E-05	Bifenilo
184,26	1,79095E-05	Ciclohexilbenceno
184,26	0	Bifenilo
184,26	0	Ciclohexilbenceno
184,26	3,79898E-06	Bifenilo
185,26	3,77847E-06	Ciclohexilbenceno

Fórmula química	Área del Pico	Peso Molecular
C12HH10	0,1257	154,2078
C12H16	0,0007	160,25544
C12HH10	0,0422	154,2078
C12H15	0	160,25544
C12HH10	0,0564	154,2078
C12H15	0	160,25544
C12HH10	0,0329	154,2078
C12H15	0	160,25544
C12HH10	0,0118	154,2078
C12H15	0	160,25544
C12HH10	0,0097	154,2078
C12H15	0,0006	160,25544
C12HH10	0,0069	154,2078
C12H15	0,0009	160,25544
C12HH10	0,0029	154,2078
C12H15	0,0004	160,25544
C12HH10	0,0039	154,2078
C12H15	0,0006	160,25544
C12HH10	0,007	154,2078
C12H15	0,0011	160,25544

A/PM	sumatoria	% molar
0,000815134 4,36803E-06	0,000832527	97,91080644 0,524670867
0,000273657 0	0,000282883	96,73854569 0
0,00036574 0	0,000368997	99,11753415 0
0,000213348 0	0,000221489	96,3245736 0
7,65201E-05 0	8,73744E-05	87,57732963 0
6,29021E-05 3,74402E-06	7,37014E-05	85,34726652 5,079988074
4,47448E-05 5,61603E-06	6,60995E-05	67,69314468 8,496335803
1,88058E-05 2,49602E-06	3,92113E-05	47,96015654 6,365553107
2,52905E-05 3,74402E-06	2,90346E-05	87,10494976 12,89505024
4,53933E-05 6,86404E-06	5,60358E-05	81,00765343 12,24938423

Conversion total	moles
	bifenilo
	0,001941536
98,43547731	
96,73854569	
	ciclohexilbenceno
99,11753415	2,68322E-05
96,3245736	
	total
87,57732963	0,001968368
90,42725459	
76,18948048	
54,32570964	
100	
93,25703767	

Selectividad de Bifenilo

98,63683215

Selectividad de ciclohexilbencen

1,363167853

Reaccion HYD de Alúmina

o	Cromatografia	Reactantes
	1	DBT
	2	DBT
	3	DBT
	4	DBT
	5	DBT
	6	DBT
	7	DBT
	8	DBT
	9	DBT
	10	DBT

Área del pico	Peso molecular	A/PM
0,0003	184,26	1,62813E-06
0,0003	184,26	1,62813E-06
0,0057	184,26	3,09345E-05
0,0057	184,26	3,09345E-05
0,0101	184,26	5,48138E-05
0,0101	184,26	5,48138E-05
0,0153	184,26	8,30348E-05
0,0153	184,26	8,30348E-05
0,0187	184,26	0,000101487
0,0187	184,26	0,000101487
0,0093	184,26	5,04722E-05
0,0093	184,26	5,04722E-05
0,0445	184,26	0,000241507
0,0445	184,26	0,000241507
0,0106	184,26	5,75274E-05
0,0106	184,26	5,75274E-05
0,01	184,26	5,42711E-05
0,01	184,26	5,42711E-05
0,0098	184,26	5,31857E-05
0,0098	185,26	5,28986E-05

Cromatografía	Fórmula química	Área del Pico
Bifenilo	C12HH10	0,0656
Ciclohexilbenceno	C12H16	0,0008
Bifenilo	C12HH10	0,0286
Ciclohexilbenceno	C12H15	0,0057
Bifenilo	C12HH10	0,0116
Ciclohexilbenceno	C12H15	0,0101
Bifenilo	C12HH10	0,0062
Ciclohexilbenceno	C12H15	0,0153
Bifenilo	C12HH10	0,003
Ciclohexilbenceno	C12H15	0,0187
Bifenilo	C12HH10	0,003
Ciclohexilbenceno	C12H15	0
Bifenilo	C12HH10	0,0025
Ciclohexilbenceno	C12H15	0,0005
Bifenilo	C12HH10	0,0005
Ciclohexilbenceno	C12H15	0,0004
Bifenilo	C12HH10	0
Ciclohexilbenceno	C12H15	0
Bifenilo	C12HH10	0
Ciclohexilbenceno	C12H15	0

Peso Molecular	A/PM	sumatoria
154,2078	0,0004254	
160,25544	4,99203E-06	0,00043202
154,2078	0,000185464	
160,25544	3,55682E-05	0,000251967
154,2078	7,52232E-05	
160,25544	6,30244E-05	0,000193061
154,2078	4,02055E-05	
160,25544	9,54726E-05	0,000218713
154,2078	1,94543E-05	
160,25544	0,000116689	0,00023763
154,2078	1,94543E-05	
160,25544	0	6,99264E-05
154,2078	1,62119E-05	
160,25544	3,12002E-06	0,000260838
154,2078	3,24238E-06	
160,25544	2,49602E-06	6,32658E-05
154,2078	0	
160,25544	0	5,42711E-05
154,2078	0	
160,25544	0	5,28986E-05

para alumina

para 0,5

30	1,1555	0,7190
60	14,1162	0,6602
90	32,6447	0,3732
120	43,6520	0,0000
150	49,1052	0,0000
180	0,0000	0,8438
210	1,1961	1,0572
240	3,9453	2,3832
270		3,9322
300		0,5525

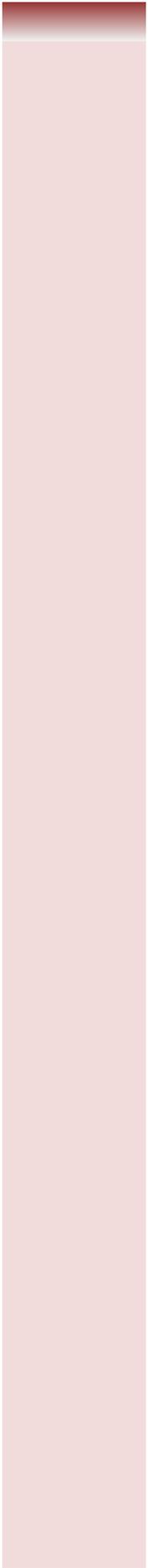
% molar	Conversion total	moles
98,4676		bifenilo
1,1555		0,000784656
	99,6231	
73,6065		
14,1162		
	87,7228	
38,9633		
32,6447		
	71,6081	ciclohexilbenceno
		0,000321362
18,3828		
43,6520		
	62,0348	
8,1868		
49,1052		total
	57,2920	0,001106017
27,8211		
0,0000		
	27,8211	
6,2153		
1,1961		
	7,4114	
5,1250		
3,9453		
	9,0703	
0		
0		
	0	
0		
0		
	0	

Selectividad de Bifenilo

70,9442248

Selectividad de ciclohexilbenceno

29,0557752

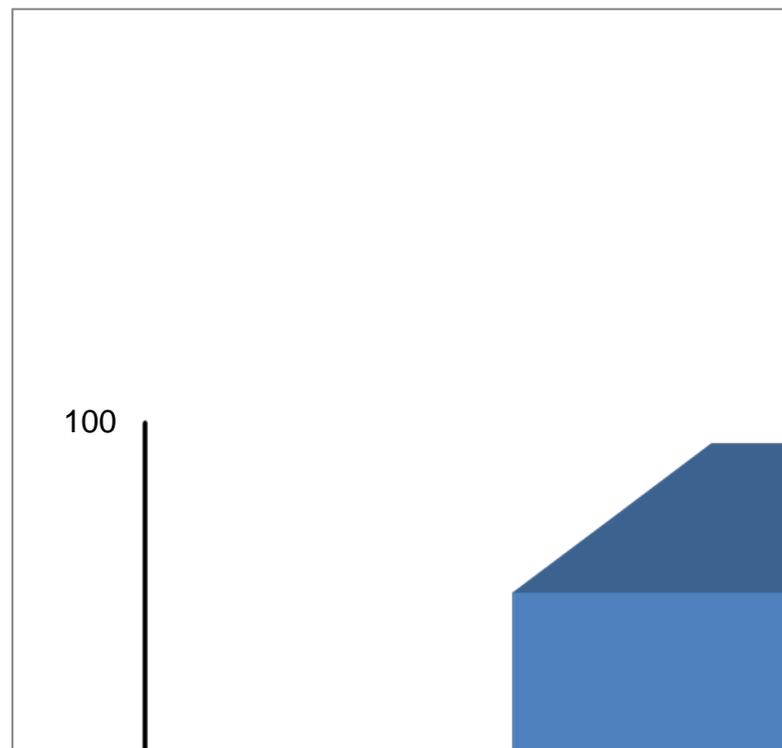


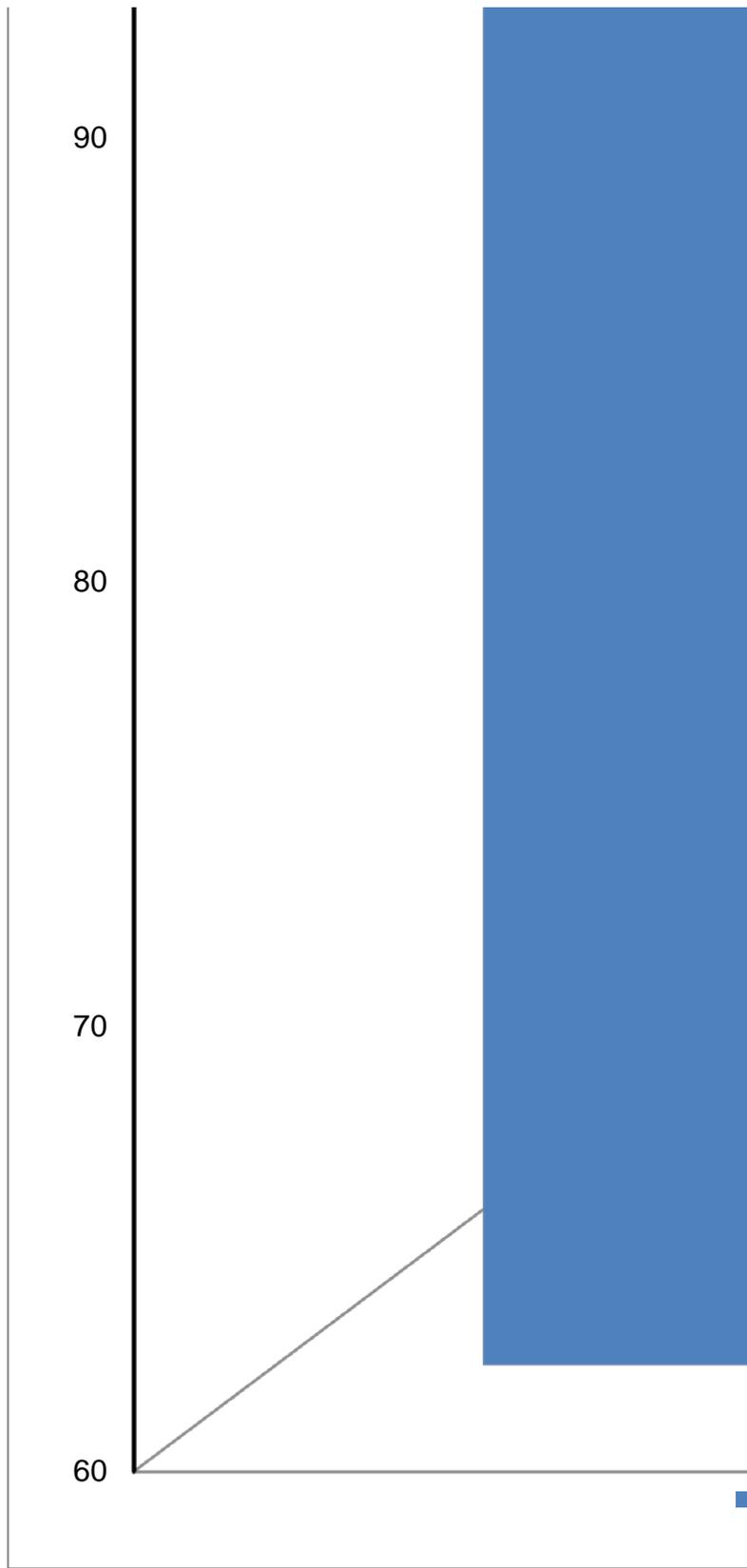
Reaccion HDN de Catalizador a 0,5°C/min

Cromatografia	Reactantes	Área del pico
1	Anilina	0,0467 0,0467
2	Anilina	0,0035 0,0035
3	Anilina	0,0064 0,0064
4	Anilina	0,0074 0,0074
5	Anilina	0,0054 0,0054
6	Anilina	0,0059 0,0059
7	Anilina	0,0063 0,0063
8	Anilina	0,0061 0,0061
9	Anilina	0,0187 0,0187
10	Anilina	0,0148 0,0148

tiempo

	cat 0,5	cat 1
30	93,97791836	52,80147942
60	0	0
90	0	87,74166244
120	0	0
150	0	36,06036481
180	0	0
210	0	0
240	0	13,2524086
270	43,69810964	0,902988546
300	0	

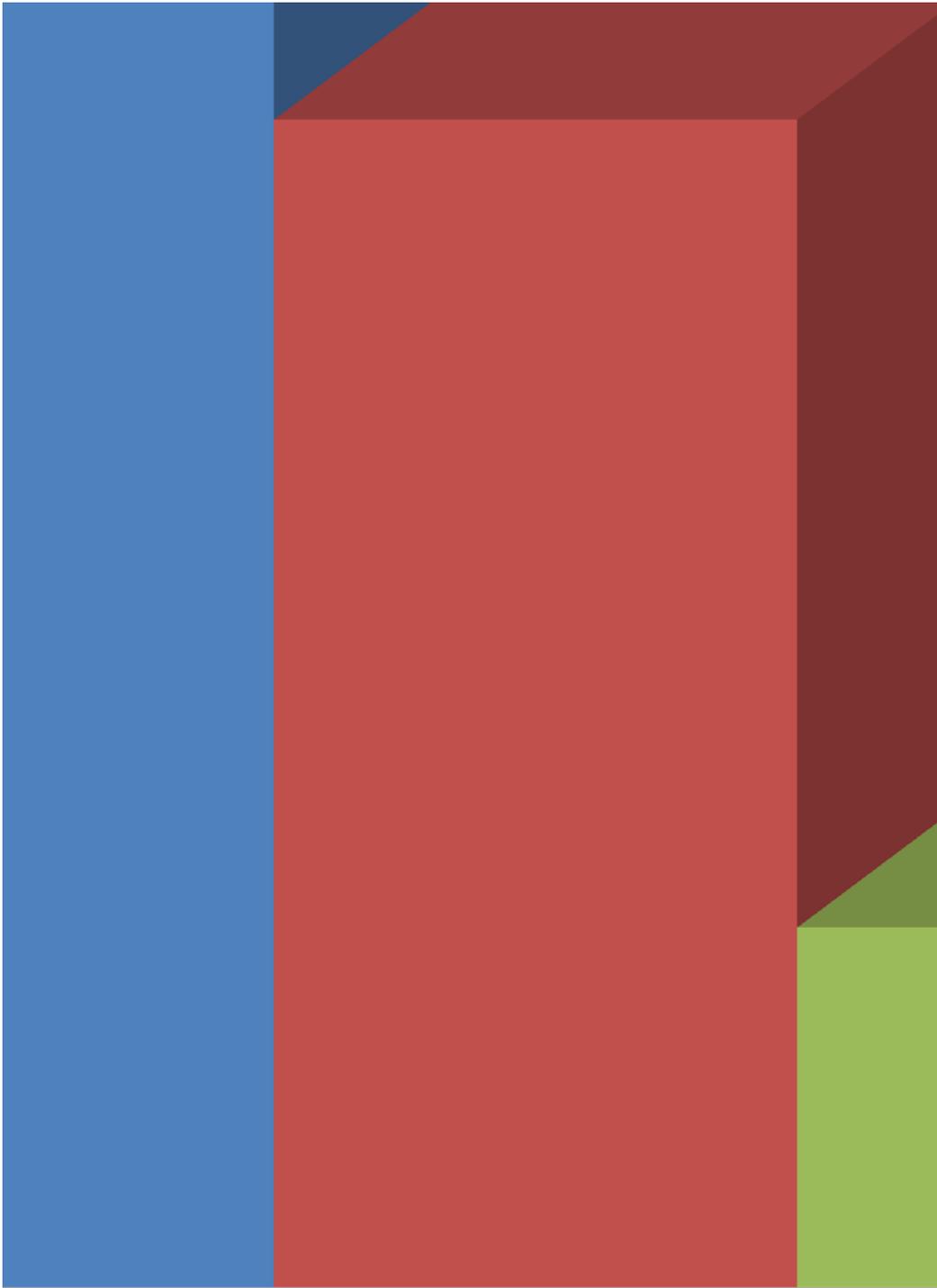




Peso molecular	A/PM	Cromatografia
93,123	0,000501487	Benceno
93,123	0,000501487	Ciclohexano
93,123	3,75847E-05	Benceno
93,123	3,75847E-05	Ciclohexano
93,123	6,87263E-05	Benceno
93,123	6,87263E-05	Ciclohexano
93,123	7,94648E-05	Benceno
93,123	7,94648E-05	Ciclohexano
93,123	5,79878E-05	Benceno
93,123	5,79878E-05	Ciclohexano
93,123	6,33571E-05	Benceno
93,123	6,33571E-05	Ciclohexano
93,123	6,76525E-05	Benceno
93,123	6,76525E-05	Ciclohexano
93,123	6,55048E-05	Benceno
93,123	6,55048E-05	Ciclohexano
93,123	0,00020081	Benceno
93,123	0,00020081	Ciclohexano
93,123	0,00015893	Benceno
93,123	0,00015893	Ciclohexano

cat2	cat3	alumina
26,05875289	84,90173389	0,887630377
50,66206339	67,1033199	0,901139774
68,54822984	38,55873937	0
0	0	0,582646334
0	0	0,143279694
0	82,90020982	0
0	79,75365317	0
0	45,35160092	0
0	42,23274686	0,063071453
	0	

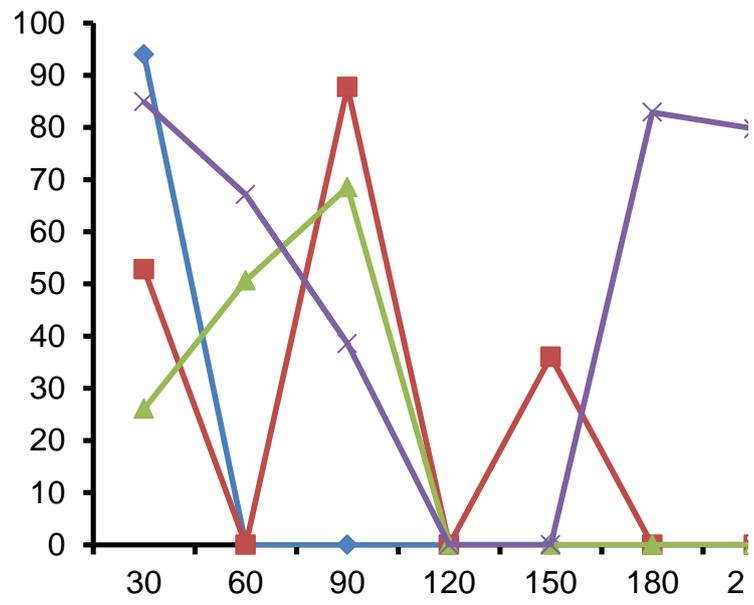


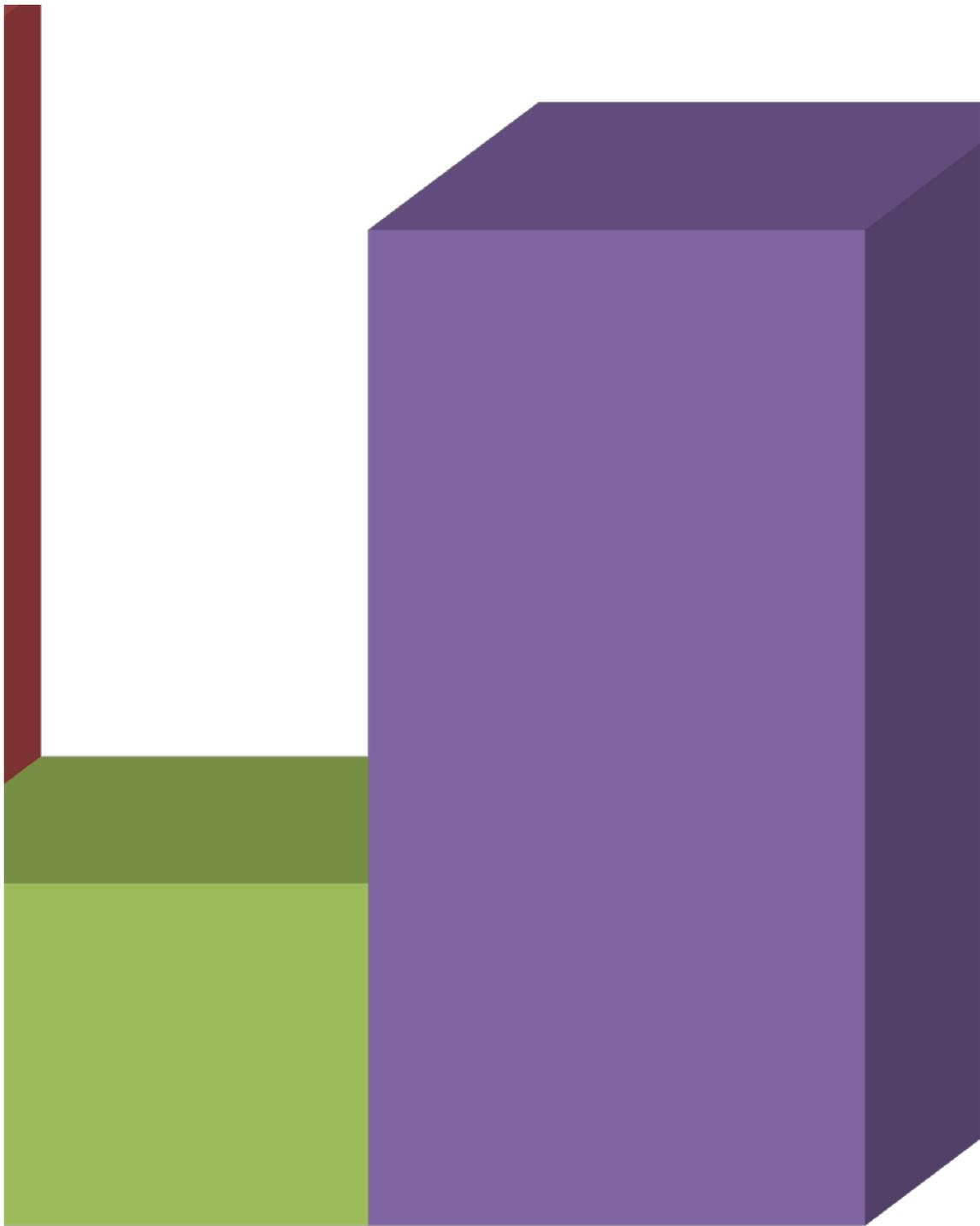


■ Calcinado a 0,5°C/min

■ Calcinado a 1,0°C/min

Fórmula química	Área del Pico	Peso Molecular
C6H6	0,0004	78,11184
C6H12	0,6582	84,15948
C6H6	0	78,11184
C6H12	0	84,15948
C6H6	0	78,11184
C6H12	0	84,15948
C6H6	0	78,11184
C6H12	0	84,15948
C6H6	0	78,11184
C6H12	0	84,15948
C6H6	0	78,11184
C6H12	0	84,15948
C6H6	0	78,11184
C6H12	0	84,15948
C6H6	0,0028	78,11184
C6H12	0,0101	84,15948
C6H6	0	78,11184
C6H12	0	84,15948

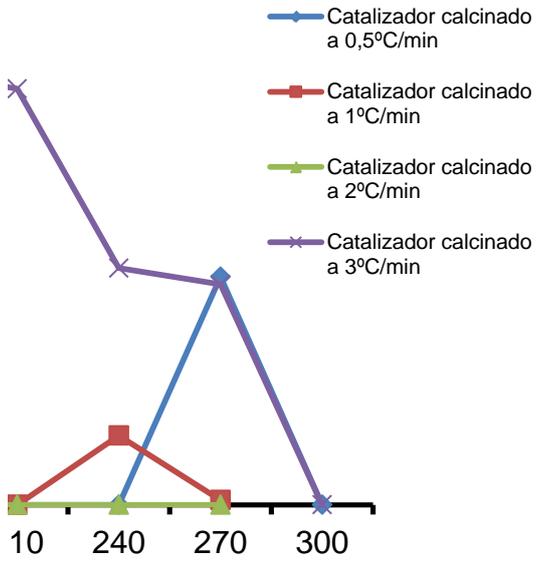




■ Calcinado a 2,0°C/min

■ Calcinado a 3,0°C/min

A/PM	sumatoria	% molar
5,12086E-06		0,061493589
0,007820866	0,008327474	93,91642477
0		0
0	3,75847E-05	0
0		0
0	6,87263E-05	0
0		0
0	7,94648E-05	0
0		0
0	5,79878E-05	0
0		0
0	6,33571E-05	0
0		0
0	6,76525E-05	0
0		0
0	6,55048E-05	0
3,5846E-05		10,05031079
0,00012001	0,000356666	33,64779885
0		0
0	0,00015893	0





Conversion total**Selectividad de Productos**

93,9779

0,000654769

0

#¡DIV/0!

43,6981

0,298691479

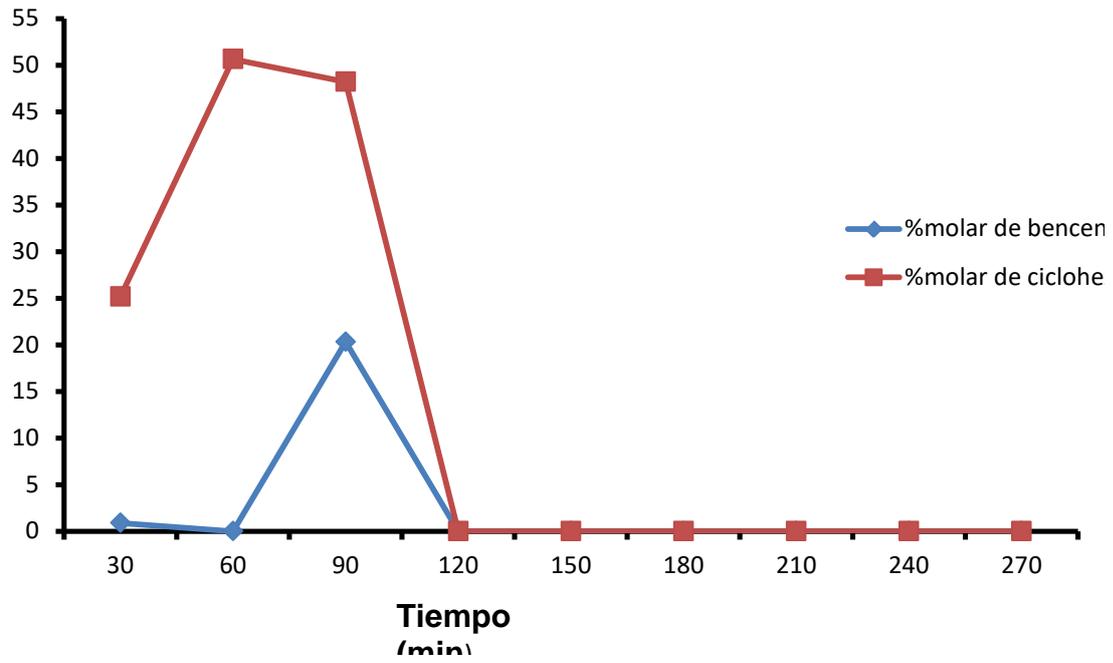
0

#¡DIV/0!

Reaccion HYD de Catalizador a 1,0°C/min

Cromatografia	Reactantes	Área del pico
1	Anilina	0,0816 0,0816
2	Anilina	0,0861 0,0861
3	Anilina	0,0064 0,0064
4	Anilina	0,0555 0,0555
5	Anilina	0,0516 0,0516
6	Anilina	0,0583 0,0583
7	Anilina	0,0623 0,0623
8	Anilina	0,0835 0,0835
9	Anilina	0,0785 0,0785
10	Anilina	- -

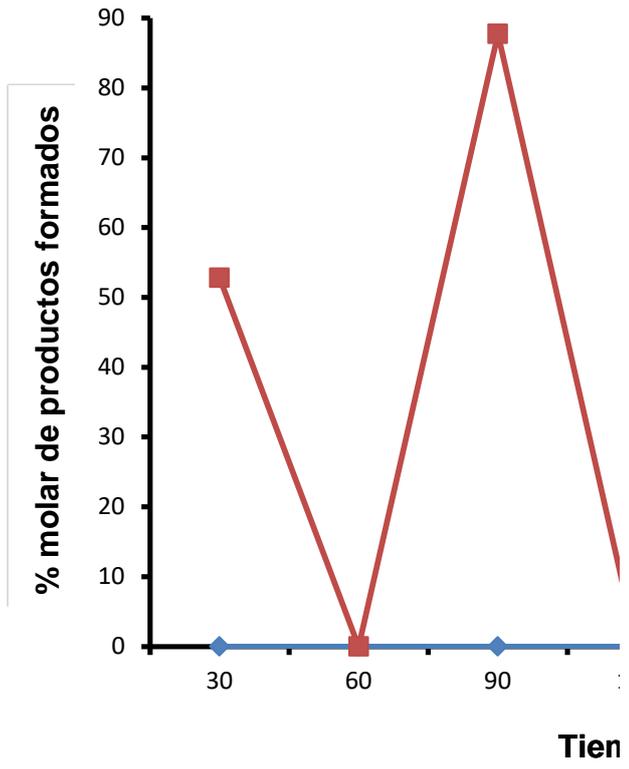
Distribución de productos de la reacción de HDN de anilina para el catalizador de CoMo/MCM-41 calcinado a 2,0°C/min



Peso molecular	A/PM	Cromatografia
93,123	0,00087626	Benceno
93,123	0,00087626	Ciclohexano
93,123	0,000924584	Benceno
93,123	0,000924584	Ciclohexano
93,123	6,87263E-05	Benceno
93,123	6,87263E-05	Ciclohexano
93,123	0,000595986	Benceno
93,123	0,000595986	Ciclohexano
93,123	0,000554106	Benceno
93,123	0,000554106	Ciclohexano
93,123	0,000626054	Benceno
93,123	0,000626054	Ciclohexano
93,123	0,000669008	Benceno
93,123	0,000669008	Ciclohexano
93,123	0,000896664	Benceno
93,123	0,000896664	Ciclohexano
93,123	0,000842971	Benceno
93,123	0,000842971	Ciclohexano
93,123	#¡VALOR!	Benceno
93,123	#¡VALOR!	Ciclohexano



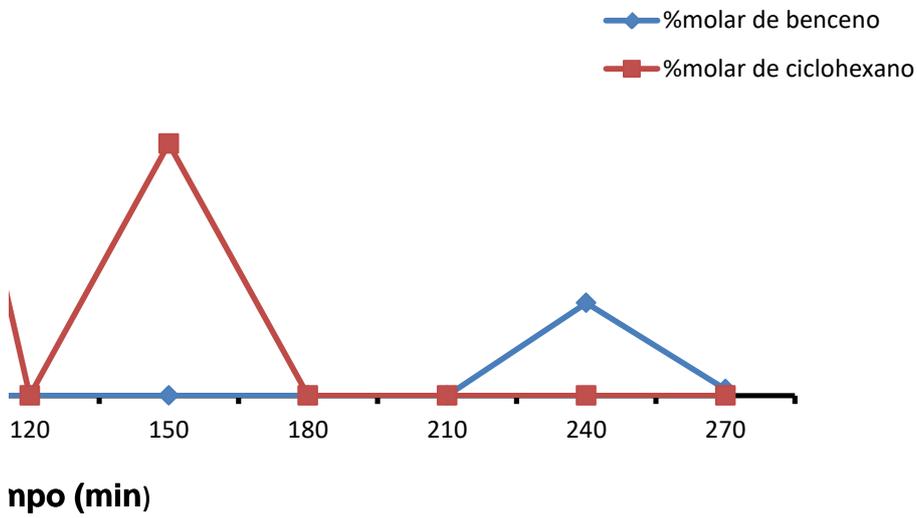
Distribución de productos de CoMo/MC



10
xano

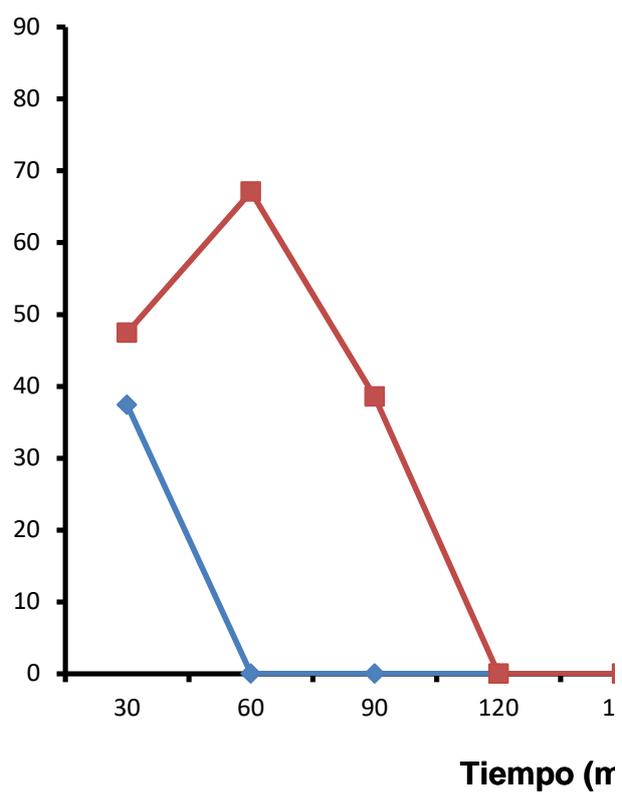
Fórmula química	Área del Pico	Peso Molecular
C6H6	0	78,11184
C6H12	0,0825	84,15948
C6H6	0	78,11184
C6H12	0	84,15948
C6H6	0	78,11184
C6H12	0,0414	84,15948
C6H6	0	78,11184
C6H12	0	84,15948
C6H6	0	78,11184
C6H12	0,0263	84,15948
C6H6	0	78,11184
C6H12	0	84,15948
C6H6	0	78,11184
C6H12	0	84,15948
C6H6	0,0107	78,11184
C6H12	0	84,15948
C6H6	0,0006	78,11184
C6H12	0	84,15948
C6H6	No	
C6H12	No	

la reacción de HDN aniilina para el catalizador de CM-41 calcinado a 1,0°C/min



A/PM	sumatoria	% molar
0		0
0,000980282	0,001856542	52,80147942
0		0
0	0,000924584	0
0		0
0,000491923	0,000560649	87,74166244
0		0
0	0,000595986	0
0		0
0,000312502	0,000866608	36,06036481
0		0
0	0,000626054	0
0		0
0	0,000669008	0
0,000136983		13,2524086
0	0,001033647	0
7,68129E-06		0,902988546
0	0,000850652	0

**Distribución de productos de la reacc
CoMo/MCM-41**



Conversion total**Selectividad de Productos**

52,80147942

0

0

0

87,74166244

0

0

0

36,06036481

0

0

0

0

0

13,2524086

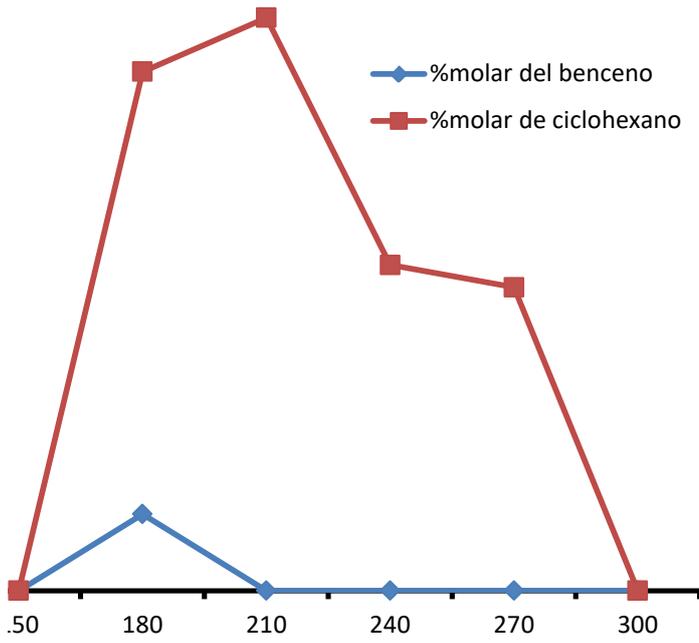
0

0,902988546

0



**Conversión de HDN de anilina para el catalizador de
calcinado a 3,0°C/min**

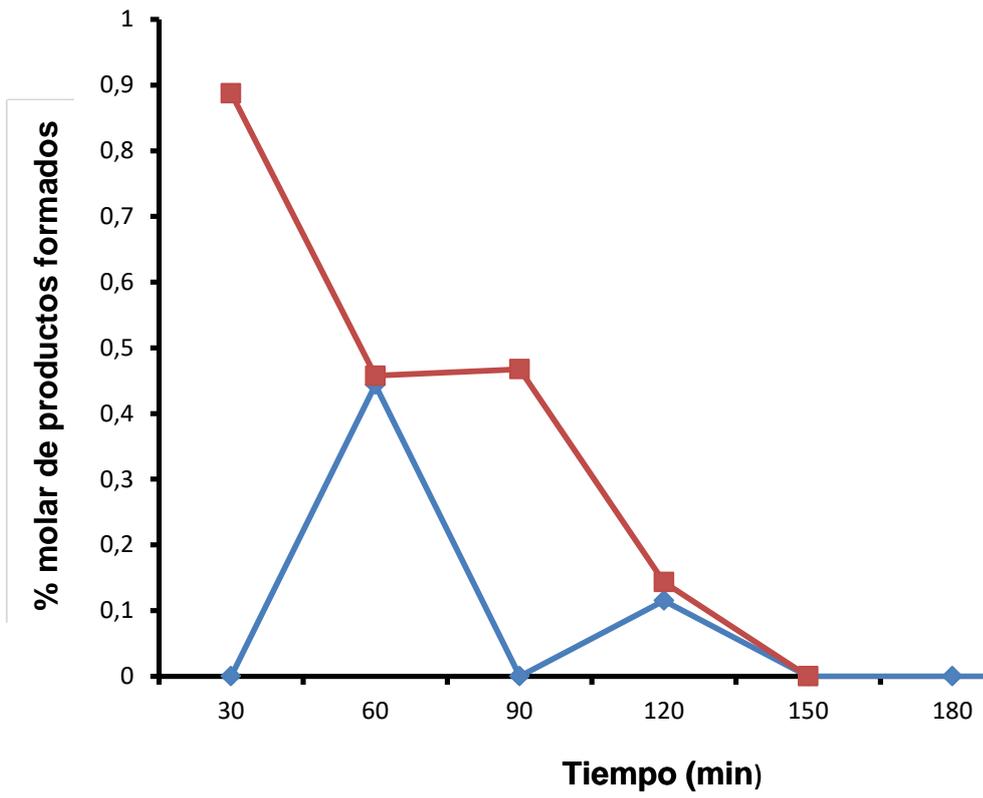


min)

Reaccion HYD de Catalizador a 2,0°C/min

Cromatografia	Reactantes	Área del pico
1	Anilina	0,0299 0,0299
2	Anilina	0,0375 0,0375
3	Anilina	0,0166 0,0166
4	Anilina	0,0199 0,0199
5	Anilina	0,0203 0,0203
6	Anilina	0,0215 0,0215
7	Anilina	0,026 0,026
8	Anilina	0,0497 0,0497
9	Anilina	0,0439 0,0439
10	Anilina	- -

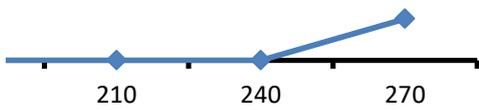
Distribución de productos de la reacción de



Peso molecular	A/PM	Cromatografia
93,123	0,000321081	Benceno
93,123	0,000321081	Ciclohexano
93,123	0,000402693	Benceno
93,123	0,000402693	Ciclohexano
93,123	0,000178259	Benceno
93,123	0,000178259	Ciclohexano
93,123	0,000213696	Benceno
93,123	0,000213696	Ciclohexano
93,123	0,000217991	Benceno
93,123	0,000217991	Ciclohexano
93,123	0,000230877	Benceno
93,123	0,000230877	Ciclohexano
93,123	0,000279201	Benceno
93,123	0,000279201	Ciclohexano
93,123	0,000533703	Benceno
93,123	0,000533703	Ciclohexano
93,123	0,00047142	Benceno
93,123	0,00047142	Ciclohexano
93,123	#¡VALOR!	Benceno
93,123	#¡VALOR!	Ciclohexano

HDN anilina en

◆ %molar de benceno
■ %molar de ciclohexano



Fórmula química	Área del Pico	Peso Molecular
C6H6	0,0003	78,11184
C6H12	0,0092	84,15948
C6H6	0	78,11184
C6H12	0,0348	84,15948
C6H6	0,009	78,11184
C6H12	0,023	84,15948
C6H6	0	78,11184
C6H12	0	84,15948
C6H6	0	78,11184
C6H12	0	84,15948
C6H6	0	78,11184
C6H12	0	84,15948
C6H6	0	78,11184
C6H12	0	84,15948
C6H6	0	78,11184
C6H12	0	84,15948
C6H6	0	78,11184
C6H12	0	84,15948
C6H6	No	
C6H12	No	

A/PM	sumatoria	% molar
3,84065E-06		0,884457416
0,000109316	0,000434238	25,17429548
0		0
0,000413501	0,000816194	50,66206339
0,000115219		20,32916801
0,000273291	0,000566769	48,21906184
0		0
0	0,000213696	0
0		0
0	0,000217991	0
0		0
0	0,000230877	0
0		0
0	0,000279201	0
0		0
0	0,000533703	0
0		0
0	0,00047142	0

Conversion total**Selectividad de Productos**

26,05875289

0

50,66206339

0

68,54822984

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

Reaccion HYD de Catalizador a 3,0°C/min

Cromatografia	Reactantes	Área del pico
1	Anilina	0,0076 0,0076
2	Anilina	0,0115 0,0115
3	Anilina	0,0067 0,0067
4	Anilina	0,006 0,006
5	Anilina	0,0062 0,0062
6	Anilina	0,0044 0,0044
7	Anilina	0,005 0,005
8	Anilina	0,0048 0,0048
9	Anilina	0,0056 0,0056
10	Anilina	0,01 0,01

Peso molecular	A/PM	Cromatografia
93,123	8,16125E-05	Benceno
93,123	8,16125E-05	Ciclohexano
93,123	0,000123493	Benceno
93,123	0,000123493	Ciclohexano
93,123	7,19479E-05	Benceno
93,123	7,19479E-05	Ciclohexano
93,123	6,44309E-05	Benceno
93,123	6,44309E-05	Ciclohexano
93,123	6,65786E-05	Benceno
93,123	6,65786E-05	Ciclohexano
93,123	4,72493E-05	Benceno
93,123	4,72493E-05	Ciclohexano
93,123	5,36924E-05	Benceno
93,123	5,36924E-05	Ciclohexano
93,123	5,15447E-05	Benceno
93,123	5,15447E-05	Ciclohexano
93,123	6,01355E-05	Benceno
93,123	6,01355E-05	Ciclohexano
93,123	0,000107385	Benceno
93,123	0,000107385	Ciclohexano

Fórmula química	Área del Pico	Peso Molecular	A/PM
C6H6	0,0158	78,11184	0,000202274
C6H12	0,0216	84,15948	0,000256656
C12HH10	0	78,11184	0
C12H15	0,0212	84,15948	0,000251903
C12HH10	0	78,11184	0
C12H15	0,0038	84,15948	4,51524E-05
C12HH10	0	78,11184	0
C12H15	0	84,15948	0
C12HH10	0	78,11184	0
C12H15	0	84,15948	0
C12HH10	0,0023	78,11184	2,9445E-05
C12H15	0,0168	84,15948	0,000199621
C12HH10	0	78,11184	0
C12H15	0,0178	84,15948	0,000211503
C12HH10	0	78,11184	0
C12H15	0,0036	84,15948	4,27759E-05
C12HH10	0	78,11184	0
C12H15	0,0037	84,15948	4,39641E-05
C12HH10	0	78,11184	0
C12H15	0	84,15948	0

sumatoria	% molar	Conversion total
0,000540542	37,42059259 47,48114131	84,90173389
0,000375395	0 67,1033199	67,1033199
0,0001171	0 38,55873937	38,55873937
6,44309E-05	0 0	0
6,65786E-05	0 0	0
0,000276315	10,65629001 72,24391981	82,90020982
0,000265196	0 79,75365317	
9,43207E-05	0 45,35160092	45,35160092
0,0001041	0 42,23274686	42,23274686
0,000107385	0 0	0

Selectividad de Productos

0

0

0

0

0

0

0

0

0

0

Cromatografía

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

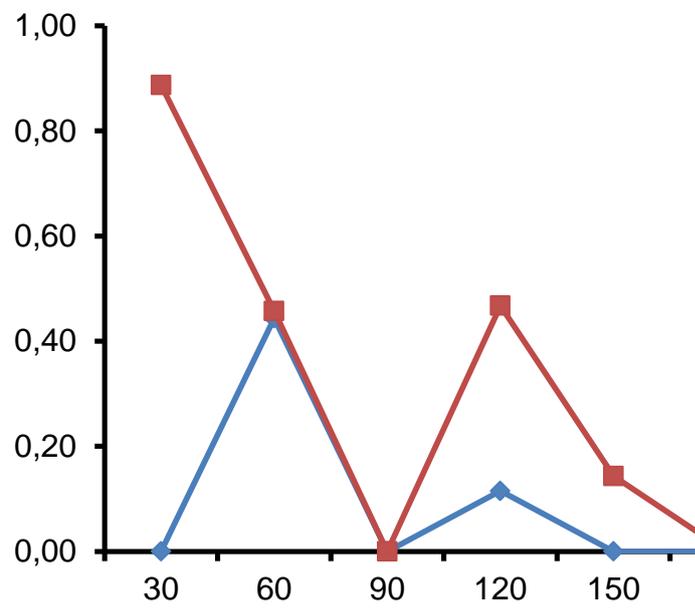
Reaccion HYD de Alúmina

Reactantes	Área del pico	Peso molecular
DBT	0,0077 0,0077	184,26
DBT	0,0041 0,0041	184,26
DBT	0,0051 0,0051	184,26
DBT	0,0039 0,0039	184,26
DBT	0,0055 0,0055	184,26
DBT	0,005 0,005	184,26
DBT	0,0045 0,0045	184,26
DBT	0,0061 0,0061	184,26
DBT	0,0071 0,0071	184,26
DBT	- -	184,26

A/pm	Cromatografia	Fórmula química
4,17888E-05	Benceno Ciclohexano	C12HH10 C12H16
2,22512E-05	Benceno Ciclohexano	C12HH10 C12H15
2,76783E-05	Benceno Ciclohexano	C12HH10 C12H15
2,11657E-05	Benceno Ciclohexano	C12HH10 C12H15
2,98491E-05	Benceno Ciclohexano	C12HH10 C12H15
2,71356E-05	Benceno Ciclohexano	C12HH10 C12H15
2,4422E-05	Benceno Ciclohexano	C12HH10 C12H15
3,31054E-05	Benceno Ciclohexano	C12HH10 C12H15
3,85325E-05	Benceno Ciclohexano	C12HH10 C12H15
-	Benceno Ciclohexano	C12HH10 C12H15

Ciclohexano

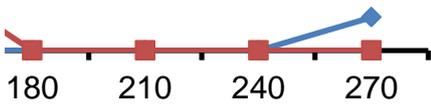
Benceno



Área del Pico	Peso Molecular	A/pm
0	154,2078	0
0,0529	160,25544	0,000330098
0,0154	154,2078	9,98652E-05
0,0165	160,25544	0,000102961
0	154,2078	0
0	160,25544	0
0,0009	154,2078	5,83628E-06
0,0038	160,25544	2,37121E-05
0	154,2078	0
0,0008	160,25544	4,99203E-06
0	154,2078	0
0	160,25544	0
0	154,2078	0
0	160,25544	0
0	154,2078	0
0	160,25544	0
0,0004	154,2078	2,5939E-06
0	160,25544	0
No		
No		

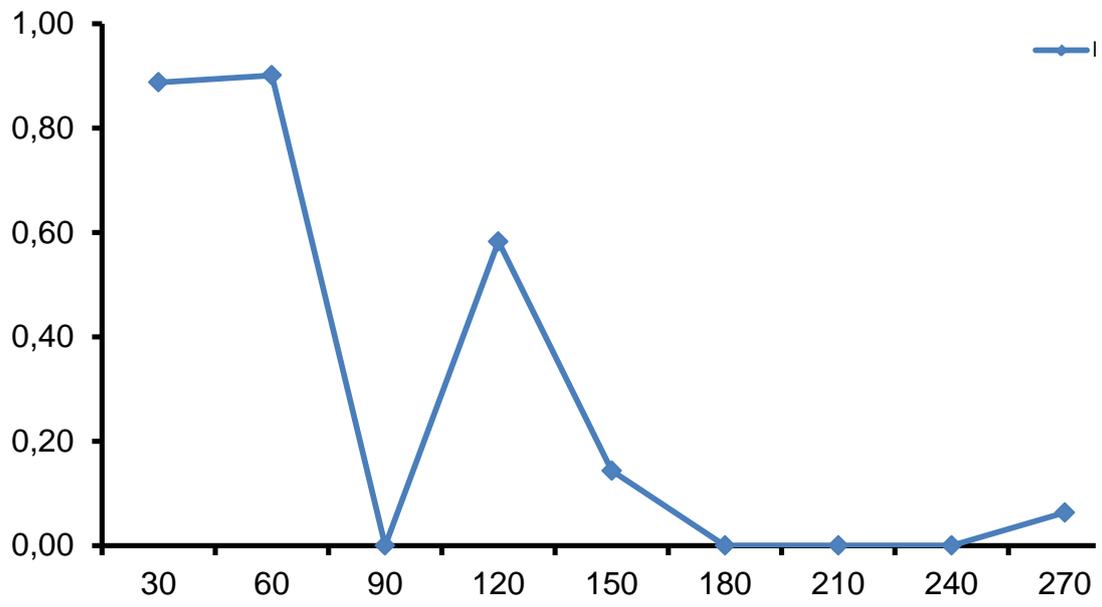


—◆— % Molar del benceno



Sumatoria	% molar	Conversion total
0,000371887	0 0,887630377	0,8876
0,000225077	0,443693626 0,457446147	0,9011
2,76783E-05	0 0	0,0000
5,07142E-05	0,115081857 0,467564477	0,5826
3,48412E-05	0 0,143279694	0,1433
2,71356E-05	0 0	0,0000
2,4422E-05	0 0	0,0000
3,31054E-05	0 0	0,0000
4,11264E-05	0,063071453 0	0,0631

Lecho de alumina



Selectividad de Productos

0

0,969936307

#¡DIV/0!

0,246130454

0

#¡DIV/0!

#¡DIV/0!

#¡DIV/0!

#¡DIV/0!



Lecho de alumina

—

0,5

Cromatografía	Reactantes	Área del pico
1	2MN	0,0557 0,0557
2	2MN	0,0276 0,0276
3	2MN	0,0405 0,0405
4	2MN	0,1963 0,1963
5	2MN	0,2825 0,2825
6	2MN	0,2634 0,2634
7	2MN	0,4648 0,4648
8	2MN	0,5099 0,5099
9	2MN	0,7383 0,7383
10	2MN	1,5243 1,5243

Curvas

	0,5	1
30	23,4024	6,519059896
60	15,4844	8,550852921
90	8,3612	17,12549059

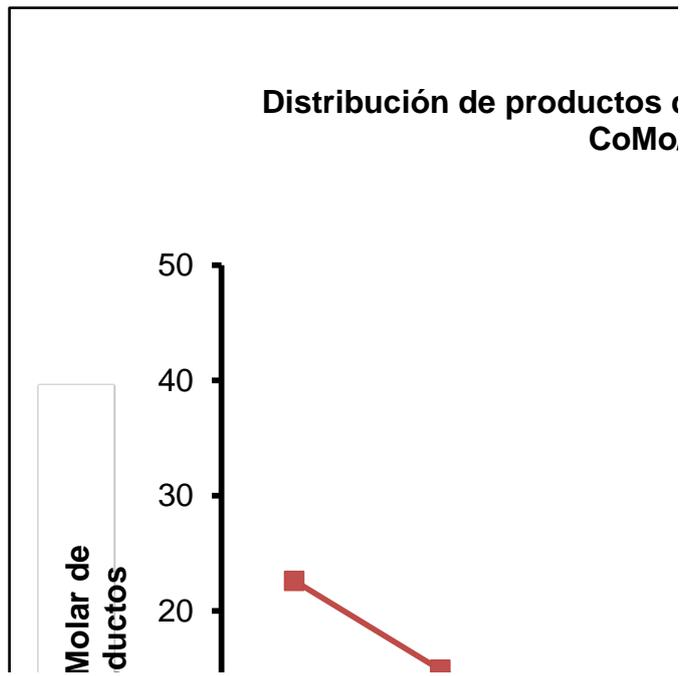
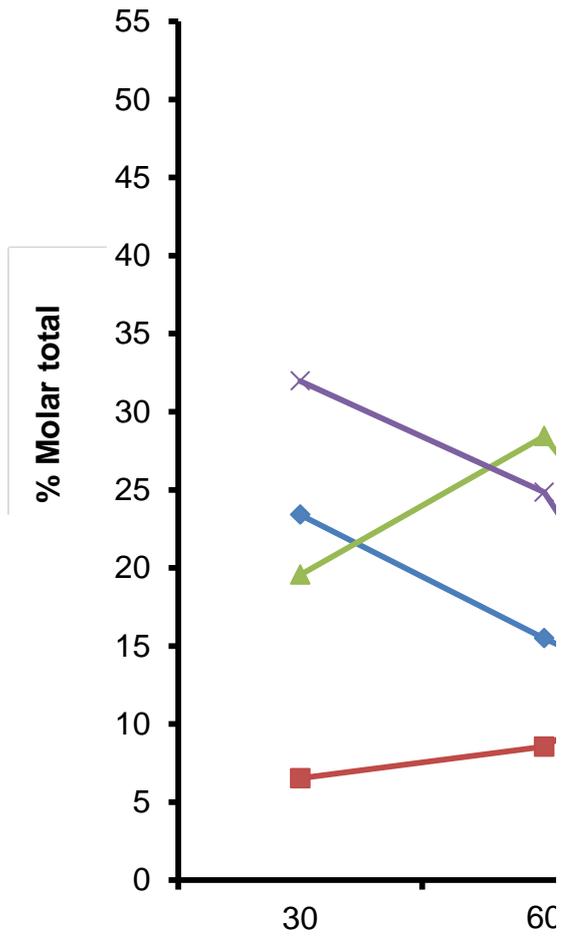
120	1,2716	5,827630015
150	0,9546	1,430639633
180	0,8057	1,000344938
210	0,4374	1,046553552
240	0,4556	1,280928049
270	0,3282	1,48493365
300	0,4446	0,000157724

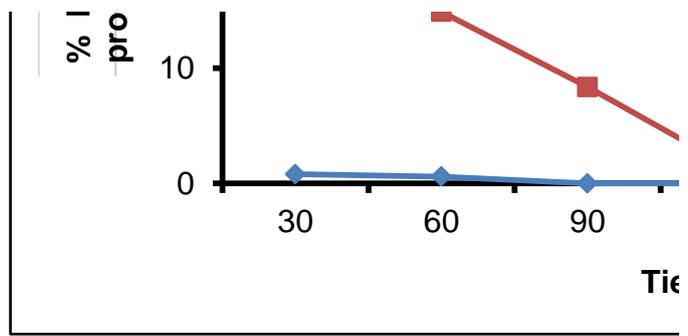
Peso molecular	A/PM	Cromatografia
142,2	0,000391702	2MT
142,2	0,000391702	6MT
142,2	0,000194093	2MT
142,2	0,000194093	6MT
142,2	0,00028481	2MT
142,2	0,00028481	6MT
142,2	0,00138045	2MT
142,2	0,00138045	6MT
142,2	0,001986639	2MT
142,2	0,001986639	6MT
142,2	0,001852321	2MT
142,2	0,001852321	6MT
142,2	0,003268636	2MT
142,2	0,003268636	6MT
142,2	0,003585795	2MT
142,2	0,003585795	6MT
142,2	0,005191983	2MT
142,2	0,005191983	6MT
142,2	0,010719409	2MT
142,2	0,010719409	6MT

2	3	blanco
19,55660689	31,96835637	
28,42798183	24,84043888	
8,611430457	1,175337459	

2,416655686	0,76707577
1,198732025	0,3618755
1,184601823	0,273948218
0,728570386	0,256176826
0,343382416	0,289344917
0,197146396	0,333794002
0,501666639	0,272260837

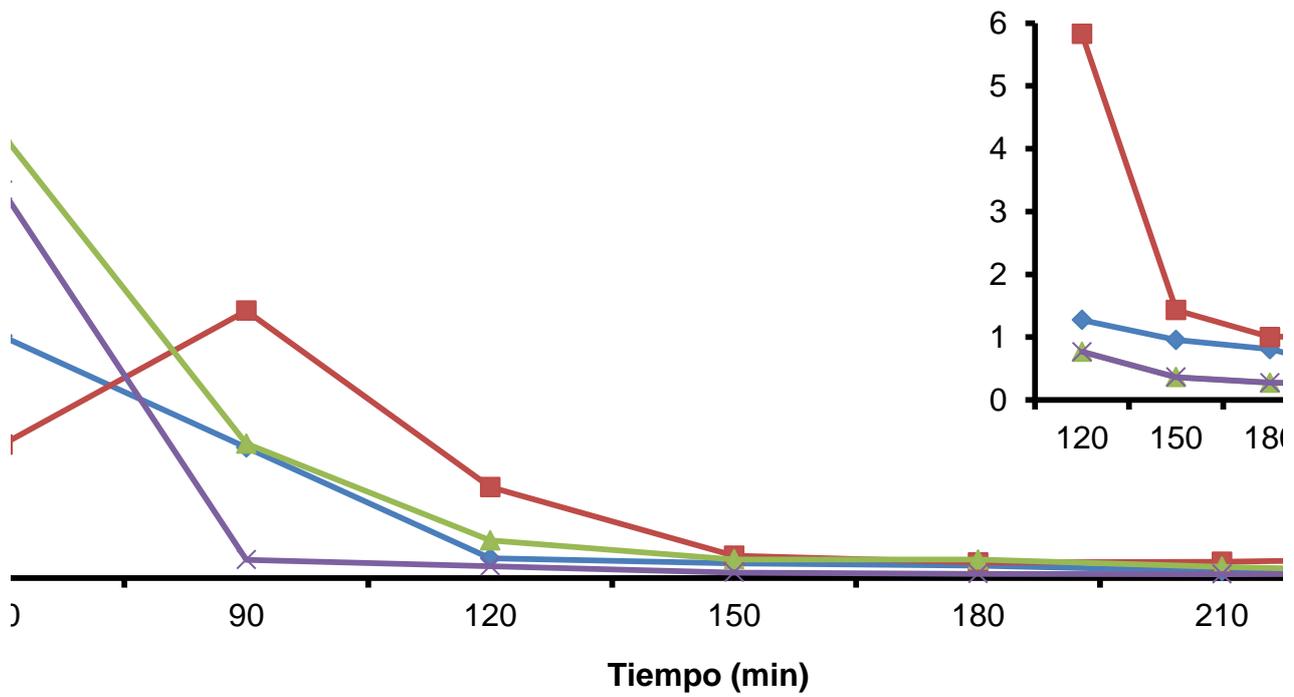
Fórmula química	Área del Pico	Peso Molecular
C11H14	0,0006	146,23
C11H14	0,0169	146,23
C11H14	0,0002	146,23
C11H14	0,005	146,23
C11H14	0	146,23
C11H14	0,0038	146,23
C11H14	0	146,23
C11H14	0,0026	146,23
C11H14	0,0004	146,23
C11H14	0,0024	146,23
C11H14	0,0003	146,23
C11H14	0,0019	146,23
C11H14	0,0005	146,23
C11H14	0,0016	146,23
C11H14	0,0008	146,23
C11H14	0,0016	146,23
C11H14	0,0009	146,23
C11H14	0,0016	146,23
C11H14	0,0038	146,23
C11H14	0,0032	146,23





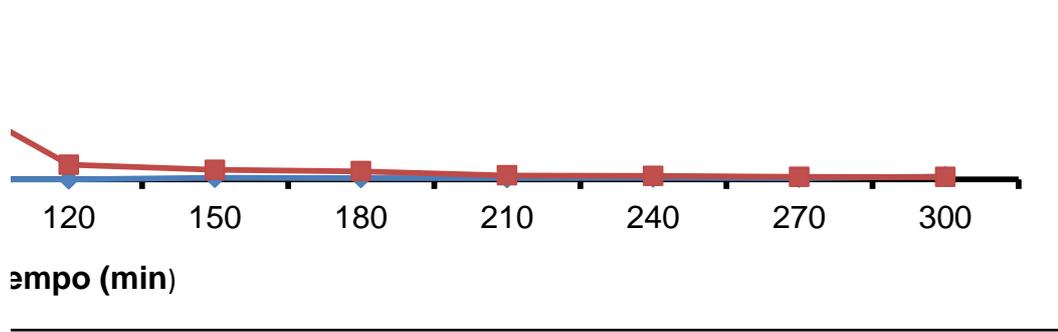
A/PM	sumatoria	% molar
4,10313E-06		0,8024
0,000115571	0,000511376	22,6001
1,36771E-06		0,5956
3,41927E-05	0,000229653	14,8888
0		0,0000
2,59865E-05	0,000310797	8,3612
0		0,0000
1,77802E-05	0,00139823	1,2716
2,73542E-06		0,1364
1,64125E-05	0,002005786	0,8183
2,05156E-06		0,1099
1,29932E-05	0,001867365	0,6958
3,41927E-06		0,1042
1,09417E-05	0,003282997	0,3333
5,47083E-06		0,1519
1,09417E-05	0,003602207	0,3037
6,15469E-06		0,1182
1,09417E-05	0,005209079	0,2100
2,59865E-05		0,2413
2,18833E-05	0,010767279	0,2032

Conversión total para HYD del 2MN en función del tiempo d



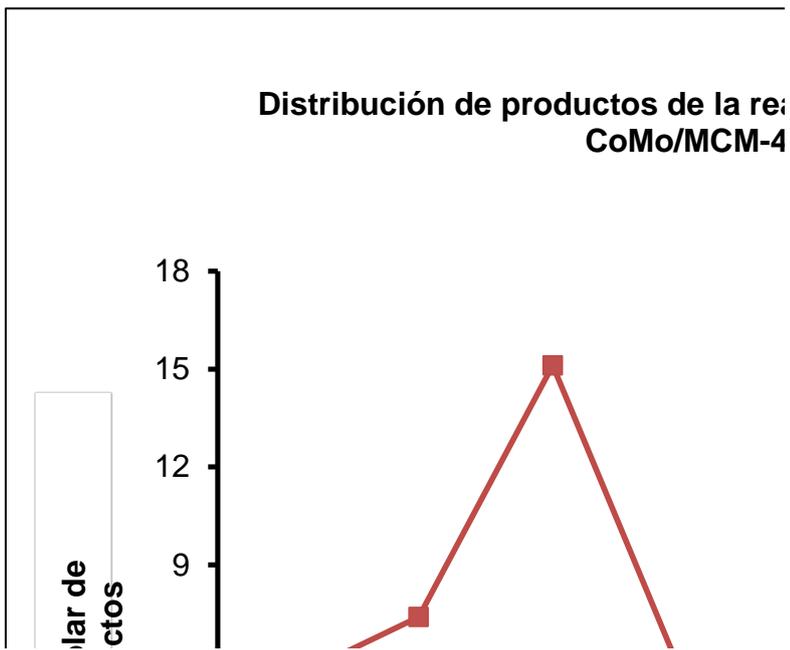
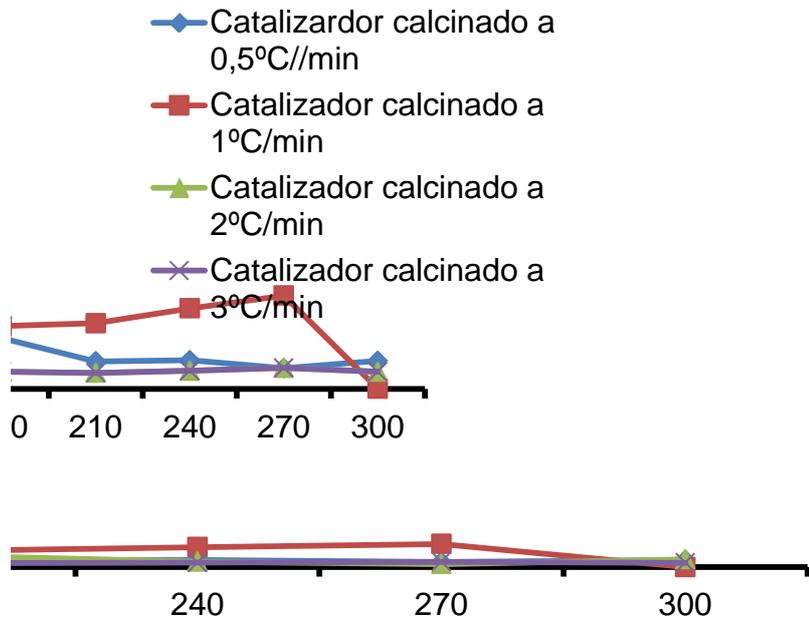
de la reacción de HYD del DBT para el catalizador de
 /MCM-41 calcinado a 0,5°C/min

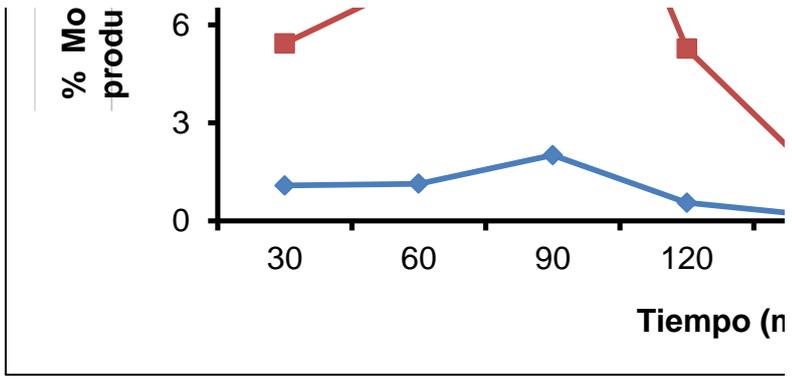
—◆— %molar de 2MT
 —■— %molar de 6MT



Conversion total	moles
	2MT
23,4024	5,12891E-05
15,4844	
8,3612	6MT
	0,000277645
1,2716	
0,9546	total
	0,000328934
0,8057	
0,4374	
0,4556	
0,3282	
0,4446	

le reacción





Selectividad de 2MT

15,59251559

|

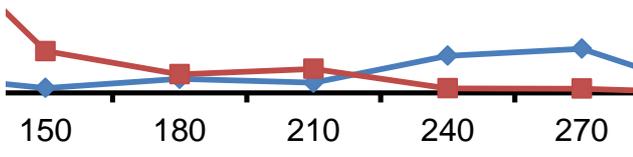
—◆— Catalizador
calcinado a
0,5°C/min

—■— Catalizador
calcinado a
1°C/min

—▲— Catalizador
calcinado a
2°C/min

—×— Catalizador
calcinado a
3°C/min

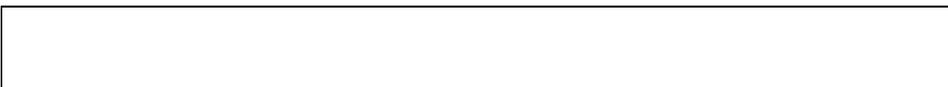
**acción de HYD del 2MN para el catalizador
L1 calcinado a 1,0°C/min**

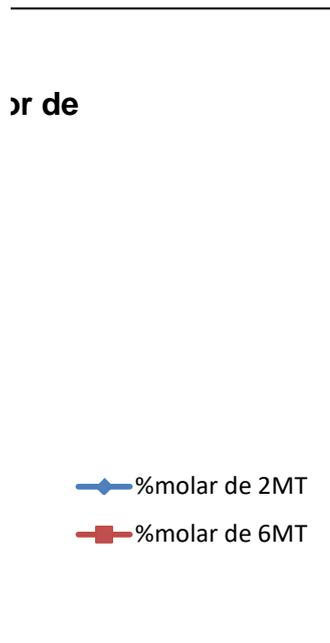
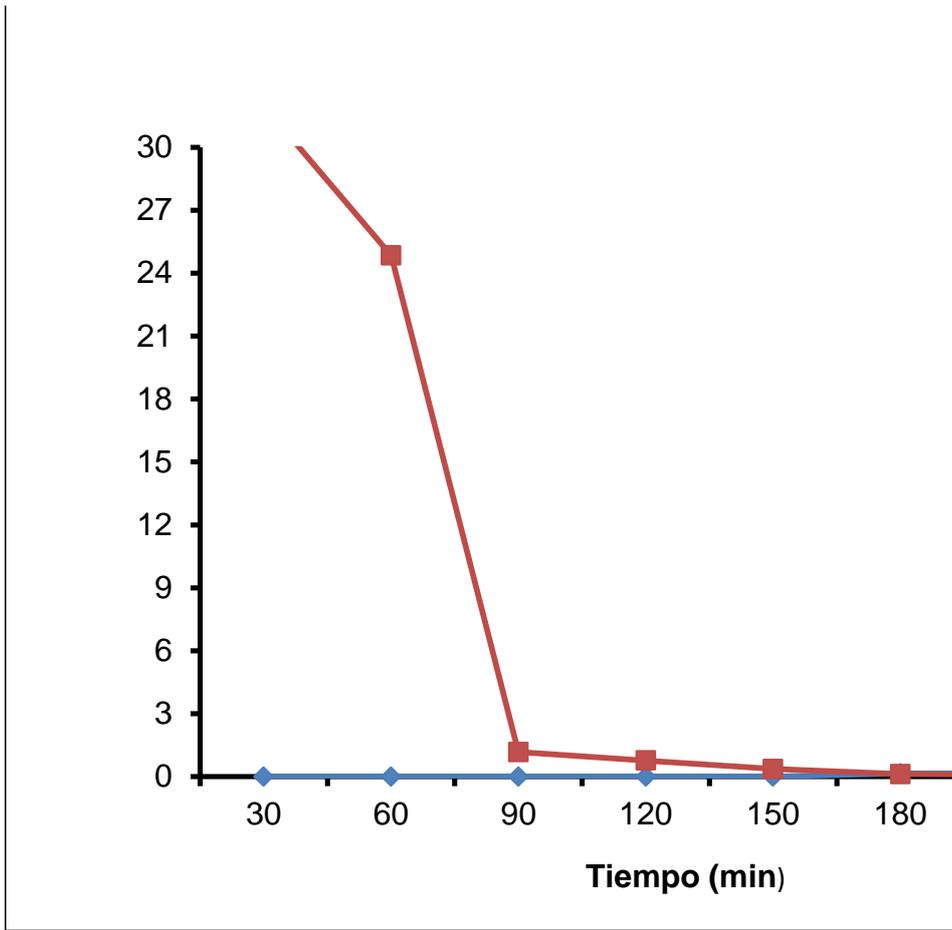


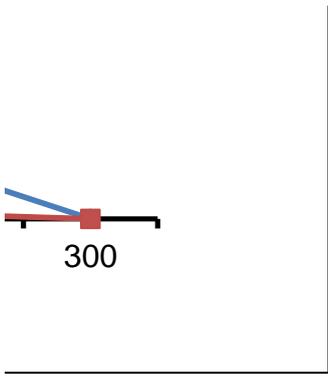
nin)

Selectividad de 6MT

84,40748441

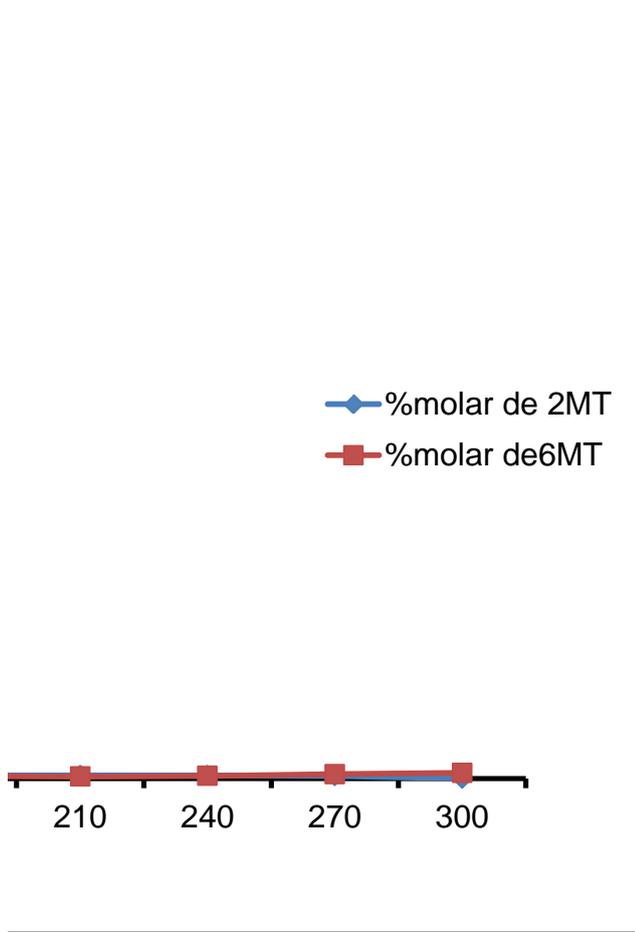




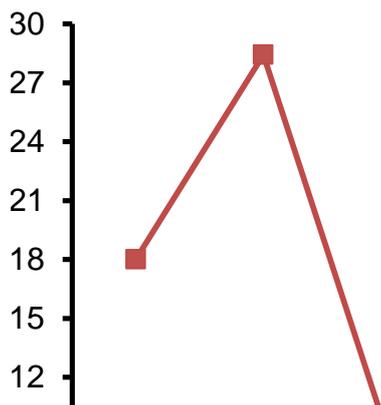


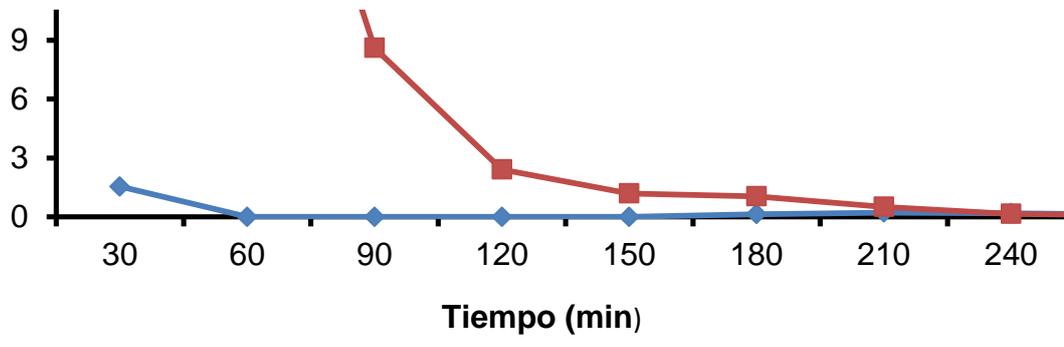
% Mol:

Cromatografia	Reactantes	Área del pico
1	2MN	0,0753 0,0753
2	2MN	0,0624 0,0624
3	2MN	0,016 0,016
4	2MN	0,066 0,066
5	2MN	0,2546 0,2546
6	2MN	0,4042 0,4042
7	2MN	0,3402 0,3402
8	2MN	0,5396 0,5396
9	2MN	0,4387 0,4387
10	2MN	4994 4994

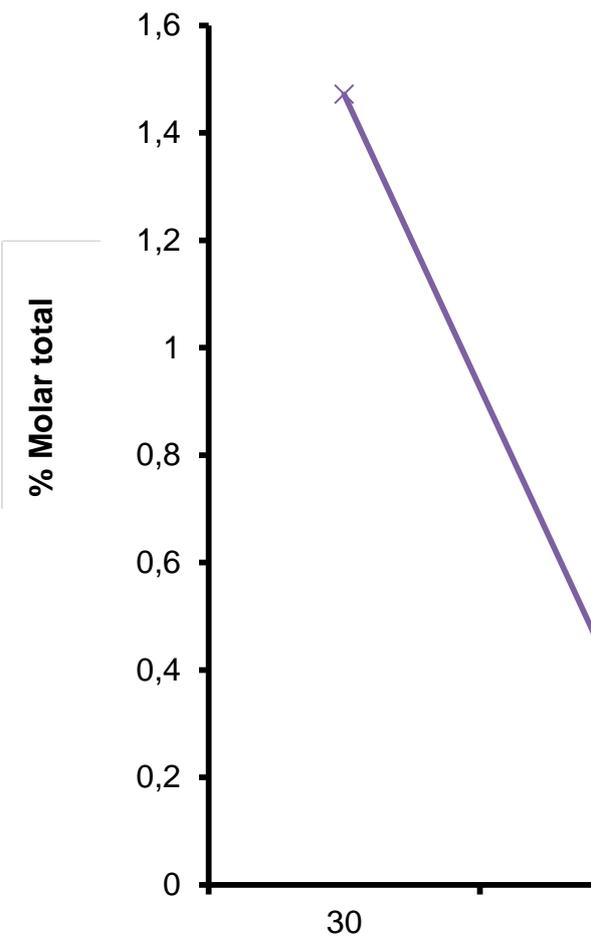


Distribución de productos de reacción de HYD del 2MN para el catalizador CoMo/MCM-41 calcinado a 2,0°C/min





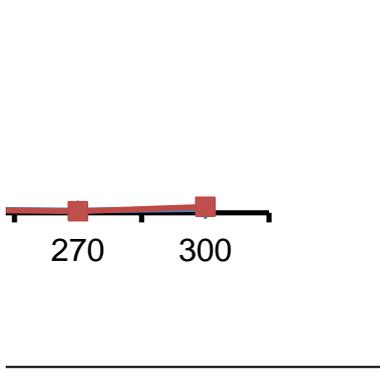
Peso molecular	A/PM	Cromatografia
142,2	0,000529536	2MT
142,2	0,000529536	6MT
142,2	0,000438819	2MT
142,2	0,000438819	6MT
142,2	0,000112518	2MT
142,2	0,000112518	6MT
142,2	0,000464135	2MT
142,2	0,000464135	6MT
142,2	0,001790436	2MT
142,2	0,001790436	6MT
142,2	0,002842475	2MT
142,2	0,002842475	6MT
142,2	0,002392405	2MT
142,2	0,002392405	6MT
142,2	0,003794655	2MT
142,2	0,003794655	6MT
142,2	0,003085091	2MT
142,2	0,003085091	6MT
142,2	35,11954993	2MT
142,2	35,11954993	6MT



atalizador de

—◆— %molar de 2MT

—■— %molar de 6MT

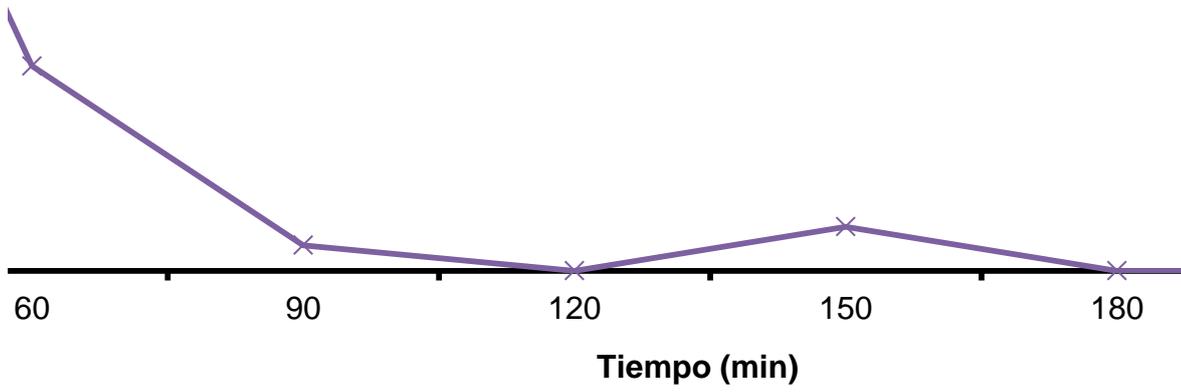


Fórmula química	Área del Pico	Peso Molecular
C11H14	0,0009	146,23
C11H14	0,0045	146,23
C11H14	0,0008	146,23
C11H14	0,0052	146,23
C11H14	0,0004	146,23
C11H14	0,003	146,23
C11H14	0,0004	146,23
C11H14	0,0038	146,23
C11H14	0,0004	146,23
C11H14	0,0034	146,23
C11H14	0,0018	146,23
C11H14	0,0024	146,23
C11H14	0,0011	146,23
C11H14	0,0026	146,23
C11H14	0,0064	146,23
C11H14	0,0008	146,23
C11H14	0,0062	146,23
C11H14	0,0006	146,23
C11H14	0,0074	146,23
C11H14	0,0007	146,23

Lecho de alúmina

Conversión total para HYD del 2MN en función del tiempo

Conversion total para HYD del ZMN en tuncion del tier

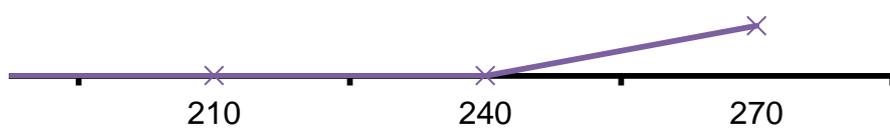


A/PM	sumatoria	% molar	Conversion total
6,15E-06		1,0865	
3,08E-05	0,000566464	5,4325	6,5191
5,47E-06		1,1401	
3,56E-05	0,00047985	7,4107	8,5509
2,74E-06		2,0148	
2,05E-05	0,000135769	15,1107	17,1255
2,74E-06		0,5550	
2,6E-05	0,000492857	5,2726	5,8276
2,74E-06		0,1506	
2,33E-05	0,001816422	1,2800	1,4306
1,23E-05		0,4287	
1,64E-05	0,002871197	0,5716	1,0003
7,52E-06		0,3111	
1,78E-05	0,002417708	0,7354	1,0466
4,38E-05		1,1386	
5,47E-06	0,003843893	0,1423	1,2809
4,24E-05		1,3539	
4,1E-06	0,003131594	0,1310	1,4849
5,06E-05		0,00014	
4,79E-06	35,11960532	0,000014	0,0002

mno de recei3n

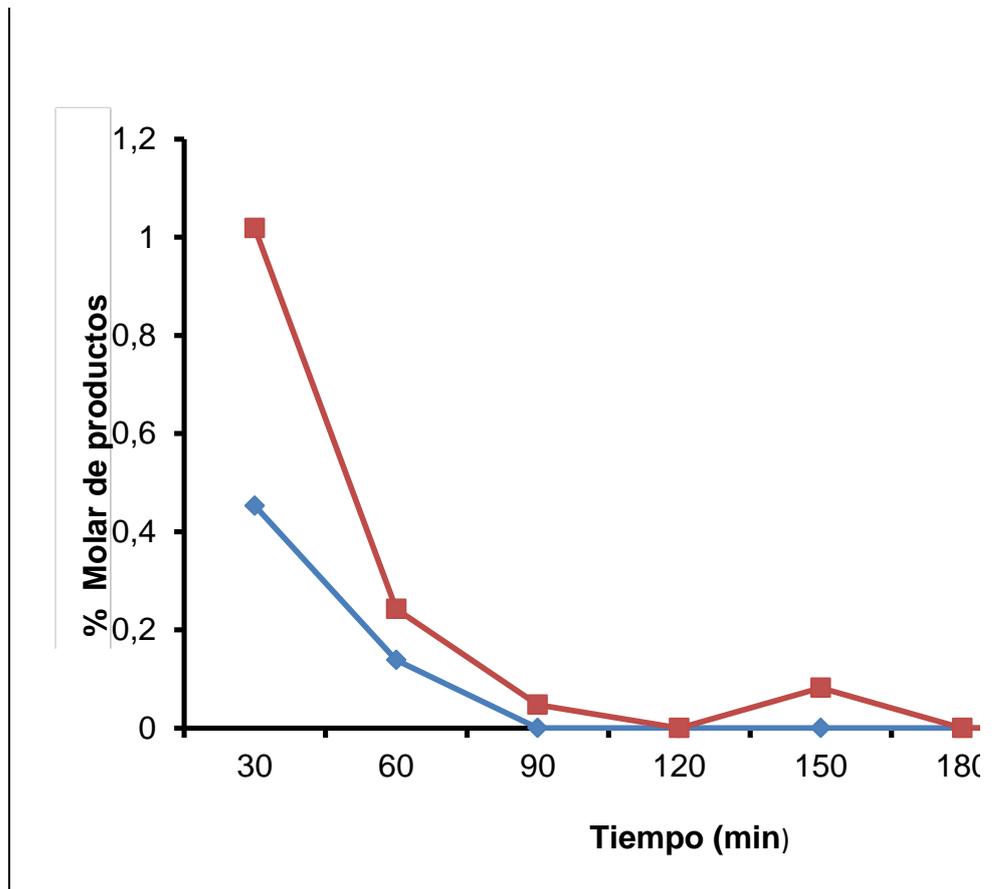
mpo de reaccion

—x— Lecho de alúmina



moles	Selectividad de 2MT	Selectividad de 6MT
2MT 0,000176434	48,86363636	51,13636364
6MT 0,000184641		
total 0,000361075		

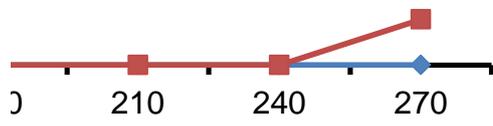
Distribución de productos de reacción de H



Cromatografía	Reactantes	Área del pico
1	2MN	0,0152 0,0152
2	2MN	0,0071 0,0071
3	2MN	0,0258 0,0258
4	2MN	0,1178 0,1178
5	2MN	0,1603 0,1603
6	2MN	0,1379 0,1379
7	2MN	0,1325 0,1325
8	2MN	0,254 0,254
9	2MN	0,3446 0,3446
10	2MN	0,4436 0,4436

YD del 2MN en alumina

—◆— %molar de 2MT
—■— %molar de 6MT



Peso molecular	A/PM	Cromatografia
142,2	0,000106892	2MT
142,2	0,000106892	6MT
142,2	4,99297E-05	2MT
142,2	4,99297E-05	6MT
142,2	0,000181435	2MT
142,2	0,000181435	6MT
142,2	0,000828411	2MT
142,2	0,000828411	6MT
142,2	0,001127286	2MT
142,2	0,001127286	6MT
142,2	0,000969761	2MT
142,2	0,000969761	6MT
142,2	0,000931786	2MT
142,2	0,000931786	6MT
142,2	0,001786217	2MT
142,2	0,001786217	6MT
142,2	0,002423347	2MT
142,2	0,002423347	6MT
142,2	0,00311955	2MT
142,2	0,00311955	6MT

Fórmula química	Área del Pico	Peso Molecular
C11H14	0,0003	146,23
C11H14	0,0035	146,23
C11H14	0	146,23
C11H14	0,0029	146,23
C11H14	0	146,23
C11H14	0,0025	146,23
C11H14	0	146,23
C11H14	0,003	146,23
C11H14	0	146,23
C11H14	0,002	146,23
C11H14	0,0002	146,23
C11H14	0,0015	146,23
C11H14	0,0003	146,23
C11H14	0,0007	146,23
C11H14	0,0005	146,23
C11H14	0,0004	146,23
C11H14	0,0004	146,23
C11H14	0,0003	146,23
C11H14	0,0009	146,23
C11H14	0,0014	146,23

APM	sumatoria	% molar
2,05156E-06		1,5439
2,39349E-05	0,000132878	18,0127
0		0,0000
1,98318E-05	6,97614E-05	28,4280
0		0,0000
1,70964E-05	0,000198531	8,6114
0		0,0000
2,05156E-05	0,000848926	2,4167
0		0,0000
1,36771E-05	0,001140963	1,1987
1,36771E-06		0,1394
1,02578E-05	0,000981386	1,0452
2,05156E-06		0,2186
4,78698E-06	0,000938625	0,5100
3,41927E-06		0,1908
2,73542E-06	0,001792371	0,1526
2,73542E-06		0,1127
2,05156E-06	0,002428134	0,0845
6,15469E-06		0,1963
9,57396E-06	0,003135279	0,3054

Conversion total	moles
	2MT
	1,77802E-05
19,5566	
28,4280	
8,6114	6MT
	0,000124461
2,4167	
	total
1,1987	0,000142242
1,1846	
0,7286	
0,3434	
0,1971	
0,5017	

Selectividad de 2MT

12,5

Selectividad de 6MT

87,5

Cromatografia	Reactantes
1	2MN
2	2MN
3	2MN
4	2MN
5	2MN
6	2MN
7	2MN
8	2MN
9	2MN
10	2MN

Área del pico	Peso molecular	APM
0,0149	142,2	0,000104782
0,0149	142,2	0,000104782
0,0153	142,2	0,000107595
0,0153	142,2	0,000107595
0,139	142,2	0,000977496
0,139	142,2	0,000977496
0,1258	142,2	0,000884669
0,1258	142,2	0,000884669
0,2142	142,2	0,001506329
0,2142	142,2	0,001506329
0,3894	142,2	0,002738397
0,3894	142,2	0,002738397
0,6058	142,2	0,004260197
0,6058	142,2	0,004260197
0,3016	142,2	0,002120956
0,3016	142,2	0,002120956
0,4065	142,2	0,00285865
0,4065	142,2	0,00285865
0,1781	142,2	0,001252461
0,1781	142,2	0,001252461

Cromatografía	Fórmula química	Área del Pico
2MT	C11H14	0
6MT	C11H14	0,0072
2MT	C11H14	0
6MT	C11H14	0,0052
2MT	C11H14	0
6MT	C11H14	0,0017
2MT	C11H14	0
6MT	C11H14	0,001
2MT	C11H14	0
6MT	C11H14	0,0008
2MT	C11H14	0,0006
6MT	C11H14	0,0005
2MT	C11H14	0,001
6MT	C11H14	0,0006
2MT	C11H14	0,0005
6MT	C11H14	0,0004
2MT	C11H14	0,0005
6MT	C11H14	0,0009
2MT	C11H14	0
6MT	C11H14	0,0005

Peso Molecular	A/PM	sumatoria
146,23	0	
146,23	4,92E-05	0,000154019
146,23	0	
146,23	3,56E-05	0,000143155
146,23	0	
146,23	1,16E-05	0,000989122
146,23	0	
146,23	6,84E-06	0,000891508
146,23	0	
146,23	5,47E-06	0,0015118
146,23	4,1E-06	
146,23	3,42E-06	0,002745919
146,23	6,84E-06	
146,23	4,1E-06	0,004271139
146,23	3,42E-06	
146,23	2,74E-06	0,002127111
146,23	3,42E-06	
146,23	6,15E-06	0,002868224
146,23	0	
146,23	3,42E-06	0,001255881

% molar	Conversion total	moles
0,0000		2MT
31,9684		1,78E-05
	31,9684	
0,0000		
24,8404		
	24,8404	
0,0000		
1,1753		6MT
	1,1753	0,000129
0,0000		
0,7671		
	0,7671	
0,0000		
0,3619		total
	0,3619	0,000146
0,1494		
0,1245		
	0,2739	
0,1601		
0,0961		
	0,2562	
0,1607		
0,1286		
	0,2893	
0,1192		
0,2146		
	0,3338	
0,0000		
0,2723		
	0,2723	

Selectividad de 2MT

12,14953271

Selectividad de 6MT

87,85046729

Blanco

Cromatografia	Reactantes
1	2MN
2	2MN
3	2MN
4	2MN
5	2MN
6	2MN
7	2MN
8	2MN
9	2MN
10	2MN

Área del pico	Peso molecular	A/PM
0,2539	142,2	0,001785513
0,2539	142,2	0,001785513
0,2796	142,2	0,001966245
0,2796	142,2	0,001966245
0,6153	142,2	0,004327004
0,6153	142,2	0,004327004
0,2235	142,2	0,00157173
0,2235	142,2	0,00157173
0,356	142,2	0,002503516
0,356	142,2	0,002503516
0,2889	142,2	0,002031646
0,2889	142,2	0,002031646
0,3018	142,2	0,002122363
0,3018	142,2	0,002122363
0,2831	142,2	0,001990858
0,2831	142,2	0,001990858
0,3132	142,2	0,002202532
0,3132	142,2	0,002202532
NO	142,2	0,002202532
No	142,2	0,002202532

Área del Pico	Peso Molecular	A/PM
0,0012	146,23	8,20625E-06
0,0027	146,23	1,84641E-05
0,0004	146,23	2,73542E-06
0,0007	146,23	4,78698E-06
0	146,23	0
0,0003	146,23	2,05156E-06
0	146,23	0
0	146,23	0
0	146,23	0
0,0003	146,23	2,05156E-06
0	146,23	0
0	146,23	0
0	146,23	0
0	146,23	0
0	146,23	0
0,0003	146,23	2,05156E-06
-	146,23	-
-	146,23	-

sumatoria	% molar	Conversion total
0,001812184	0,452837675 1,018884769	1,471722445
0,001973767	0,13858863 0,242530102	0,381118732
0,004329056	0 0,047390533	0,047390533
0,00157173	0 0	0
0,002505568	0 0,081880149	0,081880149
0,002031646	0 0	0
0,002122363	0 0	0
0,001990858	0 0	0
0,002204583	0 0,093058978	0,093058978
-	-	-

moles	Selectividad de2MT
2MT 1,09417E-05	27,11864407
6MT 2,94057E-05	
total 4,03474E-05	

Selectividad de 6MT

72,88135593

Reaccion HDS de Catalizador a 0,5°C/min

Cromatografia	Reactantes	Área del pico	Peso molecular
1	DBT	0,0247	184,26
		0,0247	184,26
2	DBT	0,1461	184,26
		0,1461	184,26
3	DBT	0,0786	184,26
		0,0786	184,26
4	DBT	0,0003	184,26
		0,0003	184,26
5	DBT	0,0359	184,26
		0,0359	184,26
6	DBT	0,0003	184,26
		0,0003	184,26
7	DBT	0,0377	184,26
		0,0377	184,26
8	DBT	0,0509	184,26
		0,0509	184,26
9	DBT	0,0567	184,26
		0,0567	184,26
10	DBT	0,0888	184,26
		0,0888	185,26

Reaccion HDS de Catalizador a 1,0°C/min

Cromatografía	Reactantes	Área del pico	Peso molecular
1	DBT	0,0002	184,26
		0,0002	184,26
2	DBT	0,0942	184,26
		0,0942	184,26
3	DBT	0,0228	184,26
		0,0228	184,26
4	DBT	0,0145	184,26
		0,0145	184,26
5	DBT	0,0121	184,26
		0,0121	184,26
6	DBT	0,041	184,26
		0,041	184,26
7	DBT	0,0311	184,26
		0,0311	184,26
8	DBT	0	184,26
		0	184,26
9	DBT	0	184,26
		0	184,26
10	DBT	0,0217	184,26
		0,0217	185,26

Reaccion HDS de Catalizador a 2,0°C/min

Cromatografía	Reactantes	Área del pico	Peso molecular
1	DBT	-	184,26
		-	184,26

2	DBT	-	184,26
		-	184,26
3	DBT	0,0101	184,26
		0,0101	184,26
4	DBT	0,0222	184,26
		0,0222	184,26
5	DBT	0,0005	184,26
		0,0005	184,26
6	DBT	0,0151	184,26
		0,0151	184,26
7	DBT	0,0128	184,26
		0,0128	184,26
8	DBT	0,0216	184,26
		0,0216	184,26
9	DBT	0,0141	184,26
		0,0141	184,26
10	DBT	0,0127	184,26
		0,0127	185,26

Reaccion HDS de Catalizador a 3,0°C/min

Cromatografia	Reactantes	Área del pico	Peso molecular
1	DBT	0	184,26
		0	184,26
2	DBT	0,0596	184,26
		0,0596	184,26
3	DBT	0,1257	184,26
		0,1257	184,26

4	DBT	0,0256	184,26
		0,0256	184,26
5	DBT	0,0138	184,26
		0,0138	184,26
6	DBT	0,0204	184,26
		0,0204	184,26
7	DBT	0,0087	184,26
		0,0087	184,26
8	DBT	0,0057	184,26
		0,0057	184,26
9	DBT	0,023	184,26
		0,023	184,26
10	DBT	0,0063	184,26
		0,0063	185,26

Blanco de Competitivas

Cromatografía	Reactantes	Área del pico	Peso molecular
1	DBT	-	184,26
		-	184,26
2	DBT	-	184,26
		-	184,26
3	DBT	-	184,26
		-	184,26
4	DBT	0,0015	184,26
		0,0015	184,26

5	DBT	0,0138 0,0138	184,26 184,26
6	DBT	0,0583 0,0583	184,26 184,26
7	DBT	0,0354 0,0354	184,26 184,26
8	DBT	0,0011 0,0011	184,26 184,26
9	DBT	0,0009 0,0009	184,26 184,26
10	DBT	0,0534 0,0534	184,26 185,26

A/PM	Cromatografía	Fórmula química
0,00013405	Ciclohexilbenceno	C12HH10
0,00013405	Bifenilo	C12H16
0,000792901	Ciclohexilbenceno	C12HH10
0,000792901	Bifenilo	C12H15
0,000426571	Ciclohexilbenceno	C12HH10
0,000426571	Bifenilo	C12H15
1,62813E-06	Ciclohexilbenceno	C12HH10
1,62813E-06	Bifenilo	C12H15
0,000194833	Ciclohexilbenceno	C12HH10
0,000194833	Bifenilo	C12H15
1,62813E-06	Ciclohexilbenceno	C12HH10
1,62813E-06	Bifenilo	C12H15
0,000204602	Ciclohexilbenceno	C12HH10
0,000204602	Bifenilo	C12H15
0,00027624	Ciclohexilbenceno	C12HH10
0,00027624	Bifenilo	C12H15
0,000307717	Ciclohexilbenceno	C12HH10
0,000307717	Bifenilo	C12H15
0,000481928	Ciclohexilbenceno	C12HH10
0,000479326	Bifenilo	C12H15

A/PM	Cromatografia	Fórmula química
1,08542E-06	Ciclohexilbenceno	C12HH10
1,08542E-06	Bifenilo	C12H16
0,000511234	Ciclohexilbenceno	C12HH10
0,000511234	Bifenilo	C12H15
0,000123738	Ciclohexilbenceno	C12HH10
0,000123738	Bifenilo	C12H15
7,86932E-05	Ciclohexilbenceno	C12HH10
7,86932E-05	Bifenilo	C12H15
6,56681E-05	Ciclohexilbenceno	C12HH10
6,56681E-05	Bifenilo	C12H15
0,000222512	Ciclohexilbenceno	C12HH10
0,000222512	Bifenilo	C12H15
0,000168783	Ciclohexilbenceno	C12HH10
0,000168783	Bifenilo	C12H15
0	Ciclohexilbenceno	C12HH10
0	Bifenilo	C12H15
0	Ciclohexilbenceno	C12HH10
0	Bifenilo	C12H15
0,000117768	Ciclohexilbenceno	C12HH10
0,000117133	Bifenilo	C12H15

A/PM	Cromatografia	Fórmula química
#¡VALOR!	Ciclohexilbenceno	C12HH10
#¡VALOR!	Bifenilo	C12H16

#¡VALOR!	Ciclohexilbenceno	C12HH10
#¡VALOR!	Bifenilo	C12H15
5,48138E-05	Ciclohexilbenceno	C12HH10
5,48138E-05	Bifenilo	C12H15
0,000120482	Ciclohexilbenceno	C12HH10
0,000120482	Bifenilo	C12H15
2,71356E-06	Ciclohexilbenceno	C12HH10
2,71356E-06	Bifenilo	C12H15
8,19494E-05	Ciclohexilbenceno	C12HH10
8,19494E-05	Bifenilo	C12H15
6,94671E-05	Ciclohexilbenceno	C12HH10
6,94671E-05	Bifenilo	C12H15
0,000117226	Ciclohexilbenceno	C12HH10
0,000117226	Bifenilo	C12H15
7,65223E-05	Ciclohexilbenceno	C12HH10
7,65223E-05	Bifenilo	C12H15
6,89243E-05	Ciclohexilbenceno	C12HH10
6,85523E-05	Bifenilo	C12H15

A/PM	Cromatografia	Fórmula química
0	Ciclohexilbenceno	C12HH10
0	Bifenilo	C12H16
0,000323456	Ciclohexilbenceno	C12HH10
0,000323456	Bifenilo	C12H15
0,000682188	Ciclohexilbenceno	C12HH10
0,000682188	Bifenilo	C12H15

0,000138934	Ciclohexilbenceno	C12HH10
0,000138934	Bifenilo	C12H15
7,48942E-05	Ciclohexilbenceno	C12HH10
7,48942E-05	Bifenilo	C12H15
0,000110713	Ciclohexilbenceno	C12HH10
0,000110713	Bifenilo	C12H15
4,72159E-05	Ciclohexilbenceno	C12HH10
4,72159E-05	Bifenilo	C12H15
3,09345E-05	Ciclohexilbenceno	C12HH10
3,09345E-05	Bifenilo	C12H15
0,000124824	Ciclohexilbenceno	C12HH10
0,000124824	Bifenilo	C12H15
3,41908E-05	Ciclohexilbenceno	C12HH10
3,40063E-05	Bifenilo	C12H15

A/PM	Cromatografia	Fórmula química
#¡VALOR!	Ciclohexilbenceno	C12HH10
#¡VALOR!	Bifenilo	C12H16
#¡VALOR!	Ciclohexilbenceno	C12HH10
#¡VALOR!	Bifenilo	C12H15
#¡VALOR!	Ciclohexilbenceno	C12HH10
#¡VALOR!	Bifenilo	C12H15
8,14067E-06	Ciclohexilbenceno	C12HH10
8,14067E-06	Bifenilo	C12H15

7,48942E-05 7,48942E-05	Ciclohexilbenceno Bifenilo	C12HH10 C12H15
0,000316401 0,000316401	Ciclohexilbenceno Bifenilo	C12HH10 C12H15
0,00019212 0,00019212	Ciclohexilbenceno Bifenilo	C12HH10 C12H15
5,96983E-06 5,96983E-06	Ciclohexilbenceno Bifenilo	C12HH10 C12H15
4,8844E-06 4,8844E-06	Ciclohexilbenceno Bifenilo	C12HH10 C12H15
0,000289808 0,000288244	Ciclohexilbenceno Bifenilo	C12HH10 C12H15

Área del Pico	Peso Molecular	A/PM
0,0599	154,2078	0,000388437
0,0126	160,25544	7,86245E-05
0,0091	154,2078	5,90113E-05
0,005	160,25544	3,12002E-05
0,0047	154,2078	3,04784E-05
0,0085	160,25544	5,30403E-05
0,0023	154,2078	1,49149E-05
0,0063	160,25544	3,93122E-05
0,007	154,2078	4,53933E-05
0,0014	160,25544	8,73605E-06
0,0015	154,2078	9,72713E-06
0,0006	160,25544	3,74402E-06
0,002	154,2078	1,29695E-05
0,0056	160,25544	3,49442E-05
0,0025	154,2078	3,56662E-05
0,0055	160,25544	3,43202E-05
0,0026	154,2078	1,68604E-05
0,006	160,25544	3,74402E-05
0,0015	154,2078	9,72713E-06
0,0044	160,25544	2,74562E-05

Área del Pico	Peso Molecular	A/PM
0,0647	154,2078	0,000419564
0,0045	160,25544	2,80802E-05
0,0134	154,2078	8,68957E-05
0,0015	160,25544	9,36006E-06
0,0048	154,2078	3,11268E-05
0,0016	160,25544	9,98406E-06
0,0031	154,2078	2,01027E-05
0,0026	160,25544	1,62241E-05
0,0022	154,2078	1,42665E-05
0,0036	160,25544	2,24641E-05
0,0019	154,2078	1,2321E-05
0,0045	160,25544	2,80802E-05
0,0032	154,2078	2,07512E-05
0,0059	160,25544	3,68162E-05
0,0016	154,2078	2,26966E-05
0,0035	160,25544	2,18401E-05
0,0015	154,2078	9,72713E-06
0,0037	160,25544	2,30881E-05
0,0016	154,2078	1,03756E-05
0,0034	160,25544	2,12161E-05

Área del Pico	Peso Molecular	A/PM
-	154,2078	-
-	160,25544	-

-	154,2078	#¡VALOR!
-	160,25544	#¡VALOR!
0,01959	154,2078	0,000127036
0,0014	160,25544	8,73605E-06
0,2145	154,2078	0,00139098
0,002	160,25544	1,24801E-05
0,2444	154,2078	0,001584874
0,0016	160,25544	9,98406E-06
0,0081	154,2078	5,25265E-05
0,0021	160,25544	1,31041E-05
0,0056	154,2078	3,63146E-05
0,0031	160,25544	1,93441E-05
0,0024	154,2078	1,62119E-05
0,0025	160,25544	1,56001E-05
0,003	154,2078	1,94543E-05
0,0021	160,25544	1,31041E-05
0,0031	154,2078	2,01027E-05
0,0025	160,25544	1,56001E-05

Área del Pico	Peso Molecular	A/PM
0,0381	154,2078	0,000247069
0,0004	160,25544	2,49602E-06
0,0215	154,2078	0,000139422
0,0006	160,25544	3,74402E-06
0,0024	154,2078	1,55634E-05
0,0005	160,25544	3,12002E-06

0,0011	154,2078	7,13323E-06
0,0011	160,25544	6,86404E-06
0,0009	154,2078	5,83628E-06
0,0018	160,25544	1,12321E-05
0,0007	154,2078	4,53933E-06
0,0015	160,25544	9,36006E-06
0,0006	154,2078	3,89085E-06
0,001	160,25544	6,24004E-06

0,0006	154,2078	1,03756E-05
0,0016	160,25544	9,98406E-06
0	154,2078	0
0,0009	160,25544	5,61603E-06
0,0004	154,2078	2,5939E-06
0,0009	160,25544	5,61603E-06

Área del Pico	Peso Molecular	A/PM
0	154,2078	0
0	160,25544	0
0	154,2078	0
0	160,25544	0
0	154,2078	0
0	160,25544	0
0	154,2078	0
0	160,25544	0

0	154,2078	0
0	160,25544	0

0,0059	154,2078	3,82601E-05
0	160,25544	0

0,0097	154,2078	6,29021E-05
0	160,25544	0

0,0088	154,2078	0
0	160,25544	0

0,2541	154,2078	0,001647777
0	160,25544	0

0	154,2078	0
0	160,25544	0

sumatoria	% molar	Conversion total
	64,62	
0,000601111	13,08	77,70
	6,68	
0,000883113	3,53	10,22
	5,98	
0,00051009	10,40	16,37
	26,70	
5,58553E-05	70,38	97,09
	18,23	
0,000248963	3,51	21,74
	64,42	
1,50993E-05	24,80	89,22
	5,14	
0,000252516	13,84	18,97
	10,30	
0,000346226	9,91	20,21
	4,66	
0,000362018	10,34	15,00
	1,88	
0,00051651	5,32	7,20

sumatoria	% molar	Conversion total
	93,50	
0,000448729	6,26	99,76
	14,30	
0,00060749	1,54	15,84
	18,88	
0,000164849	6,06	24,94
	17,48	
0,00011502	14,11	31,58
	13,93	
0,000102399	21,94	35,87
	4,69	
0,000262913	10,68	15,37
	9,17	
0,000226351	16,27	25,43
	50,96	
4,45368E-05	49,04	100,00
	29,64	
3,28153E-05	70,36	100,00
	6,98	
0,000148724	14,27	21,24

sumatoria	% molar	Conversion total
#jVALOR!	#jVALOR!	
#jVALOR!	#jVALOR!	
		#jVALOR!

#i VALOR!	#i VALOR!	#i VALOR!
	66,66	
0,000190586	4,58	71,24
	91,28	
0,001523942	0,82	92,09
	99,21	
0,001597572	0,62	99,83
	35,59	
0,00014758	8,88	44,47
	29,02	
0,000125126	15,46	44,48
	10,88	
0,000149038	10,47	21,34
	17,83	
0,000109081	12,01	29,85
	19,28	
0,000104255	14,96	34,25

sumatoria	% molar	Conversion total
	99,00	
0,000249565	1,00	100,00
	29,88	
0,000466622	0,80	30,68
	2,22	
0,000700872	0,45	

		2,67
	4,66	
0,000152931	4,49	
		9,15
	6,35	
9,19625E-05	12,21	
		18,56
	3,64	
0,000124613	7,51	
		11,15
	6,78	
5,73468E-05	10,88	
		17,67
	20,23	
5,12942E-05	19,46	
		39,69
	0,00	
0,00013044	4,31	
		4,31
	6,14	
4,22162E-05	13,30	
		19,45

sumatoria	% molar	Conversion total
#jVALOR!	#jVALOR!	#jVALOR!
8,14067E-06	0,00	
	0,00	

		0,00
7,48942E-05	0,00 0,00	
		0,00
0,000354661	10,79 0,00	
		10,79
0,000255022	24,67 0,00	
		24,67
5,96983E-06	0,00 0,00	
		0,00
0,001652661	99,70 0,00	
		99,70
0,000288244	0,00 0,00	
		0,00

moles	Selectividad de Bifenilo
bifenilo 0,000623185	64,11348078
 ciclohexilbenceno 0,000348818	
 total 0,000972003	

moles	Selectividad de Bifenilo
bifenilo 0,000647827	74,89500366
ciclohexilbenceno 0,000217153	
total 0,00086498	

moles	Selectividad de Bifenilo
bifenilo #¡VALOR!	#¡VALOR!
#¡VALOR!	

ciclohexilbenceno

#¡VALOR!

total

#¡VALOR!

moles

Selectividad de Bifenilo

bifenilo

87,16340322

0,000436424

ciclohexilbenceno

6,42724E-05

total

0,000500696

moles

Selectividad de Bifenilo

bifenilo

100

0,001748939

ciclohexilbenceno

0

total
0,001748939

Selectividad de ciclohexilbenceno**Cromatografía**

35,88651922

1

2

3

4

5

6

7

8

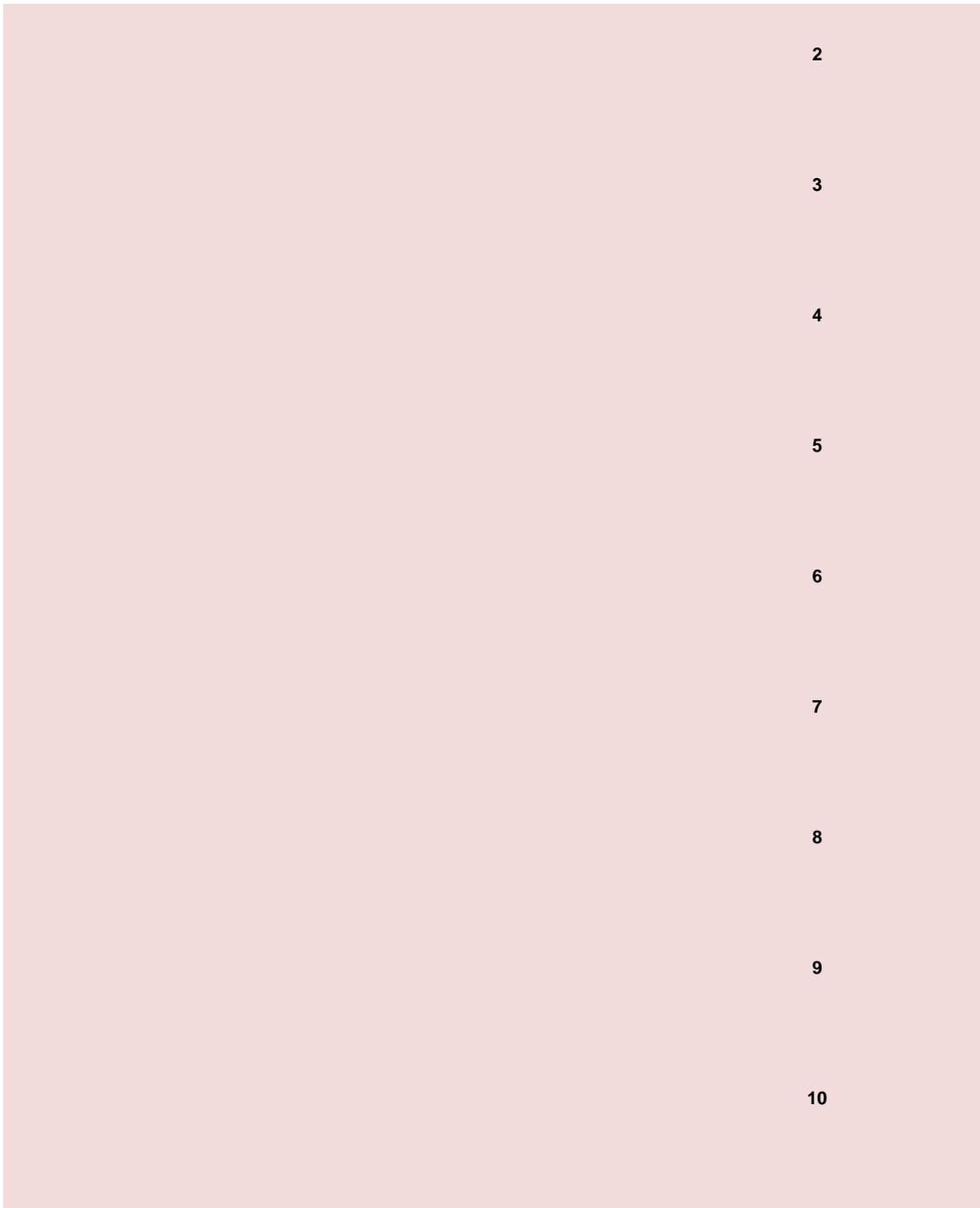
9

10

Selectividad de ciclohexilbenceno	Cromatografia
25,10499634	1
	2
	3
	4
	5
	6
	7
	8
	9
	10

0,5

Selectividad de ciclohexilbenceno	Cromatografia
#iVALOR!	1



2

3

4

5

6

7

8

9

10

0,5

Selectividad de ciclohexilbenceno	Cromatografia
12,83659678	1
	2
	3

4

5

6

7

8

9

10

Selectividad de ciclohexilbenceno

0

Cromatografía

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

Reactantes	Área del pico	Peso molecular	A/PM
2MN	0,0179	142,2	0,000125879
	0,0179	142,2	0,000125879
2MN	0,0095	142,2	6,68073E-05
	0,0095	142,2	6,68073E-05
2MN	0,0444	142,2	0,000312236
	0,0444	142,2	0,000312236
2MN	0,01661	142,2	0,000116807
	0,01661	142,2	0,000116807
2MN	0,3103	142,2	0,002182138
	0,3103	142,2	0,002182138
2MN	0,422	142,2	0,002967651
	0,422	142,2	0,002967651
2MN	0,4514	142,2	0,003174402
	0,4514	142,2	0,003174402
2MN	0,4339	142,2	0,003051336
	0,4339	142,2	0,003051336
2MN	0,4848	142,2	0,003409283
	0,4848	142,2	0,003409283
2MN	0,3429	142,2	0,002411392
	0,3429	142,2	0,002411392

Reactantes	Área del pico	Peso molecular	A/PM
2MN	0,0315	142,2	0,000221519
	0,0315	142,2	0,000221519
2MN	0,025	142,2	0,000175809
	0,025	142,2	0,000175809
2MN	0,0465	142,2	0,000327004
	0,0465	142,2	0,000327004
2MN	0,1367	142,2	0,000961322
	0,1367	142,2	0,000961322
2MN	0,5169	142,2	0,003635021
	0,5169	142,2	0,003635021
2MN	0,4236	142,2	0,002978903
	0,4236	142,2	0,002978903
2MN	0,6715	142,2	0,004722222
	0,6715	142,2	0,004722222
2MN	0,4257	142,2	0,002993671
	0,4257	142,2	0,002993671
2MN	0,3571	142,2	0,002511252
	0,3571	142,2	0,002511252
2MN	0,03479	142,2	0,000244655
	0,03479	142,2	0,000244655

Reactantes	Área del pico	Peso molecular	A/PM
2MN		142,2	0,001146273
		142,2	0,001146273

2MN		142,2	0,001706048
		142,2	0,001706048
2MN	0,163	142,2	0,001371308
	0,163	142,2	0,001371308
2MN	0,2426	142,2	0,00216526
	0,2426	142,2	0,00216526
2MN	0,195	142,2	0,00326512
	0,195	142,2	0,00326512
2MN	0,3079	142,2	0,002322082
	0,3079	142,2	0,002322082
2MN	0,4643	142,2	0,00326512
	0,4643	142,2	0,00326512
2MN	0,3302	142,2	0,002322082
	0,3302	142,2	0,002322082
2MN	0,299	142,2	0,002102672
	0,299	142,2	0,002102672
2MN	0,3475	142,2	0,002443741
	0,3475	142,2	0,002443741

Reactantes	Área del pico	Peso molecular	A/PM
2MN	0,0246	142,2	0,000512658
	0,0246	142,2	0,000512658
2MN	0,0337	142,2	0,001088608
	0,0337	142,2	0,001088608
2MN	0,0729	142,2	0,001725738
	0,0729	142,2	0,001725738

2MN	0,1548	142,2	0,000998594
	0,1548	142,2	0,000998594
2MN	0,2454	142,2	0,001509845
	0,2454	142,2	0,001509845
2MN	0,142	142,2	0,0014782
	0,142	142,2	0,0014782
2MN	0,2147	142,2	0,001509845
	0,2147	142,2	0,001509845
2MN	0,2102	142,2	0,0014782
	0,2102	142,2	0,0014782
2MN	0,119	142,2	0,00083685
	0,119	142,2	0,00083685
2MN	0,1354	142,2	0,00095218
	0,1354	142,2	0,00095218

Reactantes	Área del pico	Peso molecular	A/PM
2MN	0	142,2	0
	0	142,2	0
2MN	0	142,2	9,3E-05
	0	142,2	9,3E-05
2MN	0	142,2	0,00083
	0	142,2	0,00083
2MN	0,0132	142,2	0,0037
	0,0132	142,2	0,0037

2MN	0,1174	142,2	0,00649
	0,1174	142,2	0,00649
2MN	0,5265	142,2	0,00565
	0,5265	142,2	0,00579
2MN	0,9222	142,2	0,00649
	0,9222	142,2	0,00649
2MN	0,8035	142,2	0,00565
	0,8235	142,2	0,00579
2MN	0,2541	142,2	0,00179
	0,2541	142,2	0,00179
2MN	0,2076	142,2	0,00146
	0,2076	142,2	0,00146

Cromatografía	Fórmula química	Área del Pico	Peso Molecular
2MT	C11H14	0	146,23
6MT	C11H14	0,143	146,23
2MT	C11H14	0	146,23
6MT	C11H14	0,0023	146,23
2MT	C11H14	0	146,23
6MT	C11H14	0,0018	146,23
2MT	C11H14	0	146,23
6MT	C11H14	0,0016	146,23
2MT	C11H14	0	146,23
6MT	C11H14	0,0009	146,23
2MT	C11H14	0,0004	146,23
6MT	C11H14	0,0007	146,23
2MT	C11H14	0,0006	146,23
6MT	C11H14	0,0006	146,23
2MT	C11H14	0,0006	146,23
6MT	C11H14	0,0004	146,23
2MT	C11H14	0,0005	146,23
6MT	C11H14	0,0004	146,23
2MT	C11H14	0,0004	146,23
6MT	C11H14	0,0003	146,23

Cromatografía	Fórmula química	Área del Pico	Peso Molecular
2MT	C11H14	0,0002	146,23
6MT	C11H14	0,0048	146,23
2MT	C11H14	0	146,23
6MT	C11H14	0,0028	146,23
2MT	C11H14	0	146,23
6MT	C11H14	0,0027	146,23
2MT	C11H14	0	146,23
6MT	C11H14	0,003	146,23
2MT	C11H14	0,0006	146,23
6MT	C11H14	0,0011	146,23
2MT	C11H14	0,0005	146,23
6MT	C11H14	0,0007	146,23
2MT	C11H14	0,0006	146,23
6MT	C11H14	0,0021	146,23
2MT	C11H14	0,0003	146,23
6MT	C11H14	0,0006	146,23
2MT	C11H14	0,0003	146,23
6MT	C11H14	0,0006	146,23
2MT	C11H14	0,0004	146,23
6MT	C11H14	0,0007	146,23

Cromatografía	Fórmula química	Área del Pico	Peso Molecular
2MT	C11H14		146,23
6MT	C11H14		146,23

2MT	C11H14		146,23
6MT	C11H14		146,23
2MT	C11H14	0,002	146,23
6MT	C11H14	0,0033	146,23
2MT	C11H14	0,0021	146,23
6MT	C11H14	0,0022	146,23
2MT	C11H14	0,0006	146,23
6MT	C11H14	0,0009	146,23
2MT	C11H14	0,0007	146,23
6MT	C11H14	0,0006	146,23
2MT	C11H14	0,001	146,23
6MT	C11H14	0,0006	146,23
2MT	C11H14	0,0007	146,23
6MT	C11H14	0,0003	146,23
2MT	C11H14	0,0006	146,23
6MT	C11H14	0,0004	146,23
2MT	C11H14	0,0008	146,23
6MT	C11H14	0,0006	146,23

Cromatografía	Fórmula química	Área del Pico	Peso Molecular
2MT	C11H14	0	146,23
6MT	C11H14	0,0021	146,23
2MT	C11H14	0	146,23
6MT	C11H14	0,002	146,23
2MT	C11H14	0	146,23
6MT	C11H14	0,0005	146,23

2MT	C11H14	0	146,23
6MT	C11H14	0,0003	146,23
2MT	C11H14	0	146,23
6MT	C11H14	0,0004	146,23
2MT	C11H14	0	146,23
6MT	C11H14	0	146,23
2MT	C11H14	0	146,23
6MT	C11H14	0	146,23
2MT	C11H14	0	146,23
6MT	C11H14	0	146,23
2MT	C11H14	0	146,23
6MT	C11H14	0	146,23
2MT	C11H14	0	146,23
6MT	C11H14	0,0005	146,23

Cromatografia	Fórmula química	Área del Pico	Peso Molecular
2MT	C11H14	0	146,23
6MT	C11H14	0	146,23
2MT	C11H14	0	146,23
6MT	C11H14	0	146,23
2MT	C11H14	0	146,23
6MT	C11H14	0	146,23
2MT	C11H14	0	146,23
6MT	C11H14	0	146,23

A/PM	sumatoria	% molar	Conversion total	moles
0		0,00		2MT
0,000977912	0,001103791	88,60		1,70964E-05
			88,60	
0		0,00		
1,57286E-05	8,2536E-05	19,06		
			19,06	
0		0,00		
1,23094E-05	0,000324546	3,79		6MT
			3,79	0,001039458
0		0,00		
1,09417E-05	0,000127749	8,56		
			8,56	
0		0,00		
6,15469E-06	0,002188293	0,28		total
			0,28	0,001056555
2,73542E-06		0,09		
4,78698E-06	0,002975174	0,16		
			0,25	
4,10313E-06		0,13		
4,10313E-06	0,003182609	0,13		
			0,26	
4,10313E-06		0,13		
2,73542E-06	0,003058175	0,09		
			0,22	
3,41927E-06		0,10		
2,73542E-06	0,003415437	0,08		
			0,18	
2,73542E-06		0,11		
2,05156E-06	0,002416179	0,08		
			0,20	

A/PM	sumatoria	% molar	Conversion total	moles
1,36771E-06		0,53		2MT
3,2825E-05	0,000255712	12,84		1,98318E-05
			13,37	
0		0,00		
1,91479E-05	0,000194957	9,82		
			9,82	
0		0,00		
1,84641E-05	0,000345468	5,34		6MT
			5,34	0,000130616
0		0,00		
2,05156E-05	0,000981838	2,09		
			2,09	
4,10313E-06		0,11		
7,5224E-06	0,003646647	0,21		total
			0,32	0,000150448
3,41927E-06		0,11		
4,78698E-06	0,002987109	0,16		
			0,27	
4,10313E-06		0,09		
1,43609E-05	0,004740686	0,30		
			0,39	
2,05156E-06		0,07		
4,10313E-06	0,002999826	0,14		
			0,21	
2,05156E-06		0,08		
4,10313E-06	0,002517406	0,16		
			0,24	
2,73542E-06		1,08		
4,78698E-06	0,000252178	1,90		
			2,98	

A/PM	sumatoria	% molar	Conversion total	moles
1,36771E-05				2MT
2,25672E-05				6,97531E-05

1,43609E-05
1,50448E-05

4,10313E-06
6,15469E-06

0,001381566

0,30
0,45

0,74

6MT
6,90693E-05

4,78698E-06
4,10313E-06

0,00217415

0,22
0,19

0,41

6,83854E-06
4,10313E-06

0,003276061

0,21
0,13

0,33

total
0,000138822

4,78698E-06
4,10313E-06

0,002330972

0,21
0,18

0,38

6,83854E-06
4,10313E-06

0,003276061

0,21
0,13

0,33

4,78698E-06
2,05156E-06

0,00232892

0,21
0,09

0,29

4,10313E-06
2,73542E-06

0,002109511

0,19
0,13

0,32

5,47083E-06
4,10313E-06

0,002453315

0,22
0,17

0,39

A/PM

sumatoria

% molar

Conversion total

moles

0

0,00

2MT

3,41927E-06

0,000516077

0,66

0,66

0

0

0,00

2,05156E-06

0,001090659

0,19

0,19

0

0,00

2,73542E-06

0,001728474

0,16

			0,16	6MT
				1,16255E-05
0		0,00		
0	0,000998594	0,00		
			0,00	
0		0,00		
0	0,001509845	0,00		total
			0,00	1,16255E-05
0		0,00		
0	0,0014782	0,00		
			0,00	
0		0,00		
0	0,001509845	0,00		
			0,00	
0		0,00		
0	0,0014782	0,00		
			0,00	
0		0,00		
0	0,00083685	0,00		
			0,00	
0		0,00		
3,41927E-06	0,000955599	0,36		
			0,36	

A/PM	sumatoria	% molar	Conversion tota	moles
0		#jDIV/0!		2MT
0	0	#jDIV/0!		0
			#jDIV/0!	
0		0,00		
0	9,2827E-05	0,00		
			0,00	
0		0,00		
0	0,000825598	0,00		6MT
			0,00	0
0		0,00		
0	0,003702532	0,00		

			0,00	
0		0,00		
0	0,006485232	0,00		total
			0,00	0
0		0,00		
0	0,005791139	0,00		
			0,00	
0		0,00		
0	0,006485232	0,00		
			0,00	
0		0,00		
0	0,005791139	0,00		
			0,00	
0		0,00		
0	0,00178692	0,00		
			0,00	
0		0,00		
0	0,001459916	0,00		
			0,00	

Selectividad de 2MT	Selectividad de 6MT
1,618122977	98,38187702

0,5

- 30
- 60
- 90
- 120
- 150
- 180
- 210
- 240
- 270
- 300

1

- 30
- 60
- 90
- 120
- 150
- 180
- 210
- 240
- 270
- 300

2

- 30
- 60
- 90
- 120
- 150
- 180
- 210
- 240
- 270
- 300

3

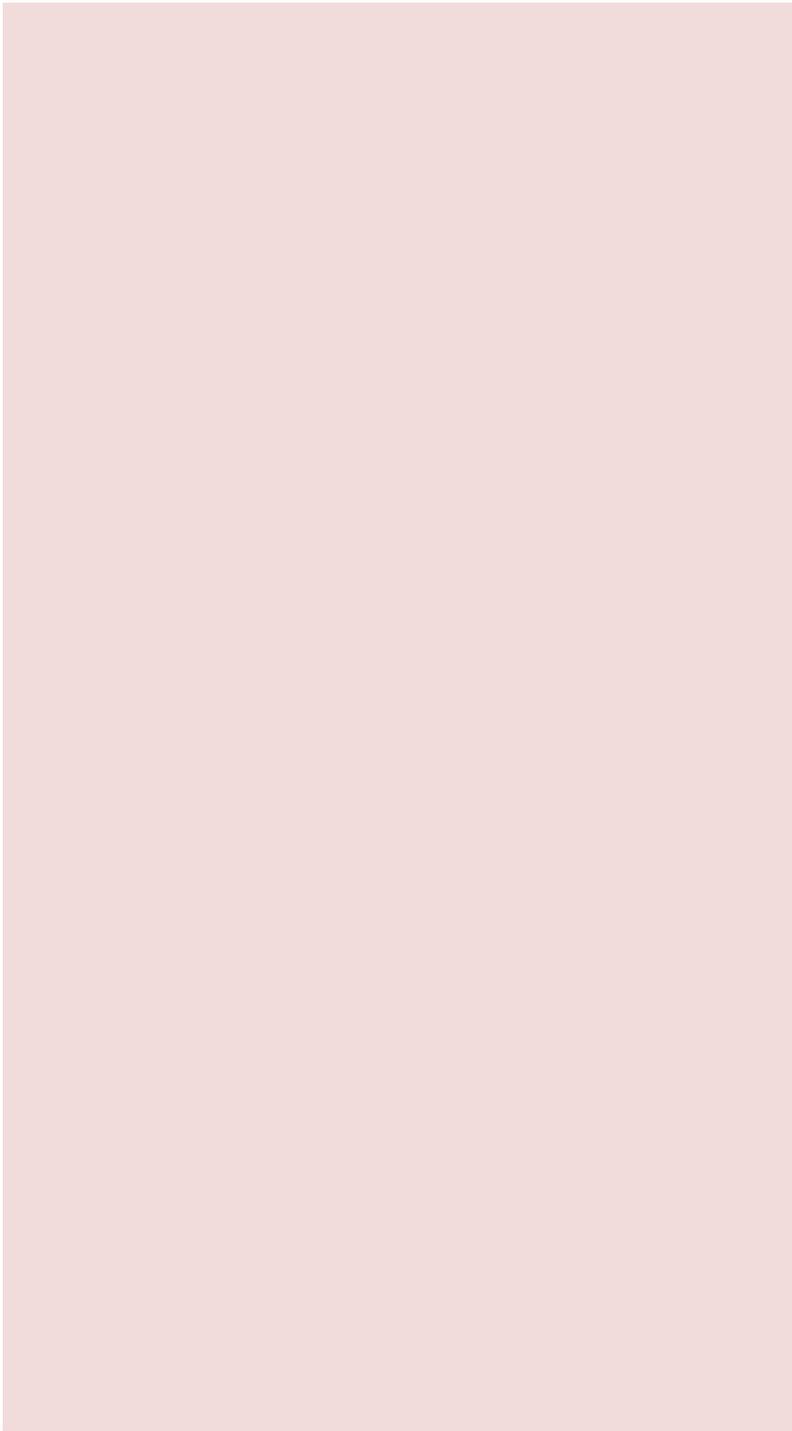
- 30

Selectividad de 2MT	Selectividad de 6MT
13,18181818	86,81818182

- 60
- 90
- 120
- 150
- 180
- 210
- 240
- 270
- 300

1

Selectividad de 2MT	Selectividad de 6MT
50,24630542	49,75369458



Selectividad de 2MT	Selectividad de 6MT
0	100



Selectividad de 2MT

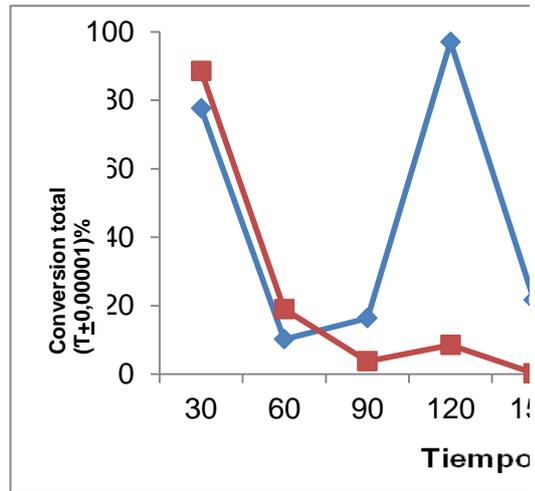
#jDIV/0!

Selectividad de 6MT

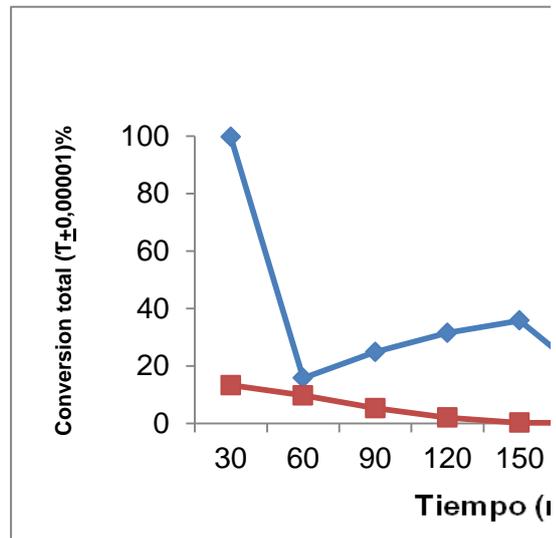
#jDIV/0!



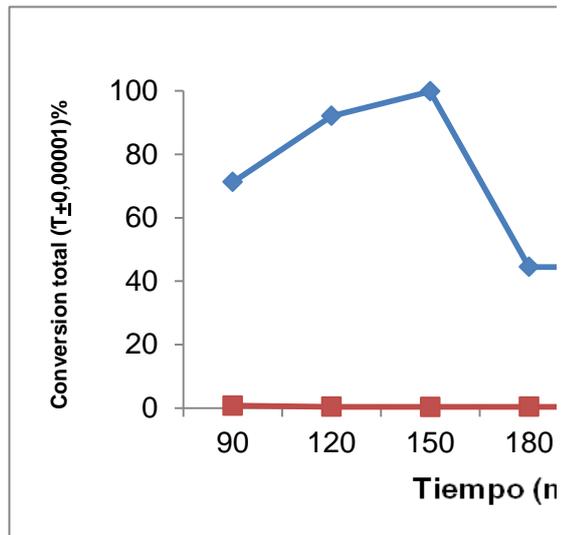
HDS	HYD
77,69967737	88,5957
10,21516962	19,0567
16,37332712	3,7928
97,08508625	8,5650
21,74194744	0,2813
89,21714847	0,2528
18,97453624	0,2578
20,21404337	0,2236
14,99942011	0,1802
7,198955616	0,1981



HDS	HYD
99,75811191	13,3716
15,84483763	9,8216
24,93850069	5,3446
31,5830679	2,0895
35,87018965	0,3188
15,36676624	0,2747
25,43285577	0,3895
100	0,2052
100	0,2445
21,24179685	2,9830



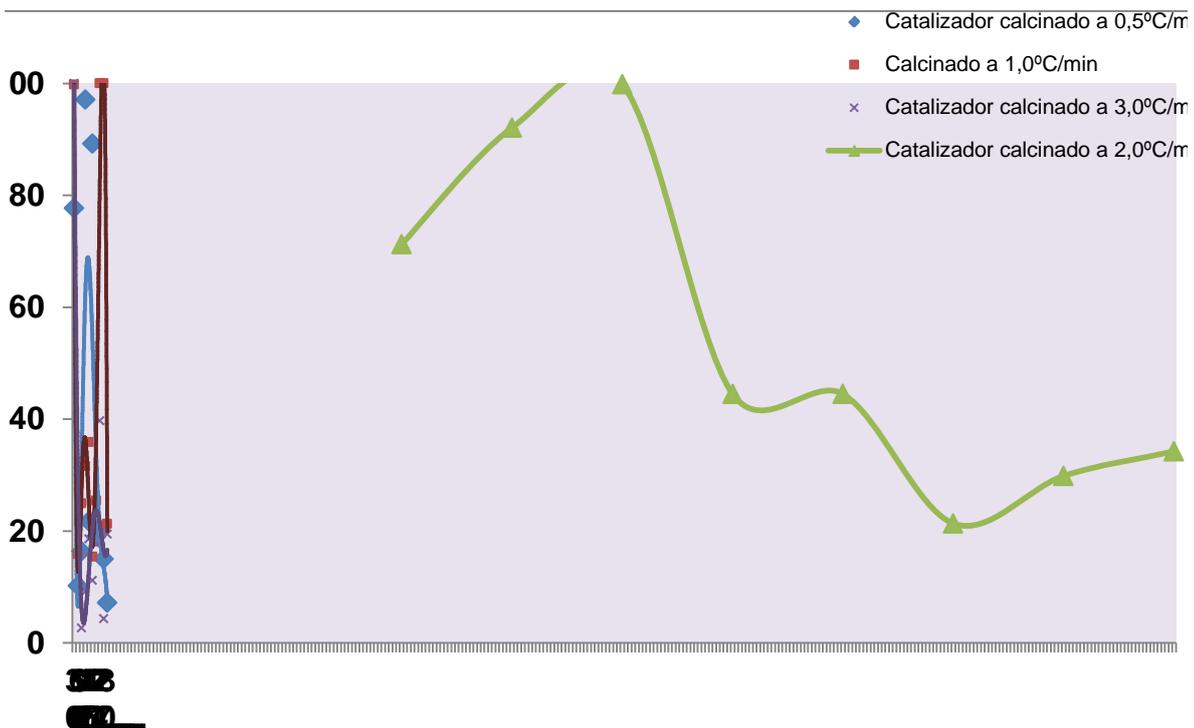
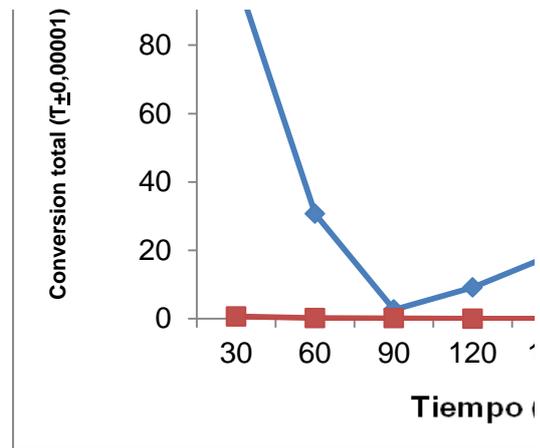
HDS	HYD
71,23935132	0,7425
92,09406199	0,4089
99,83014494	0,3340
44,47119821	0,3814
44,48223147	0,3340
21,34493285	0,2936
29,84795847	0,3242
34,2456378	0,3902

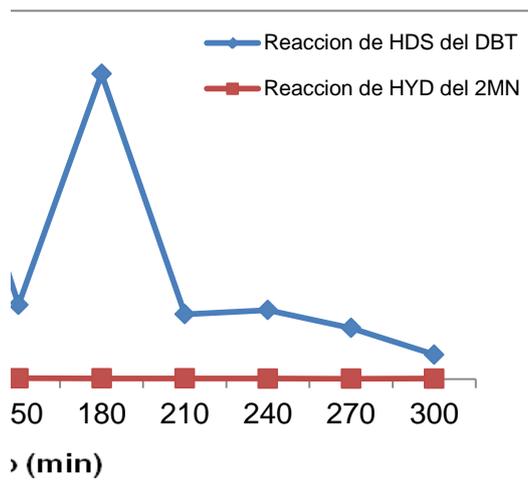


HDS	HDN
100	0,6625

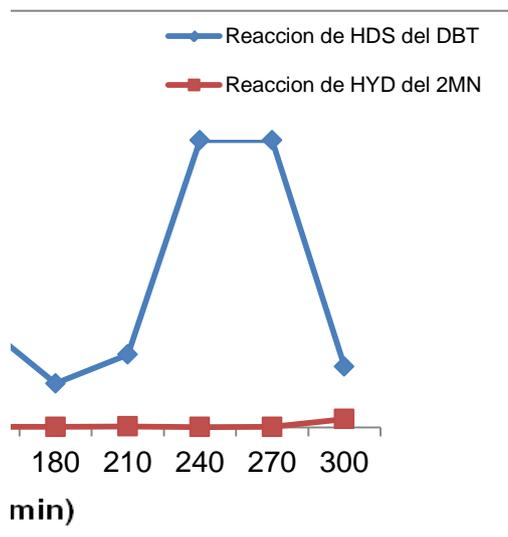
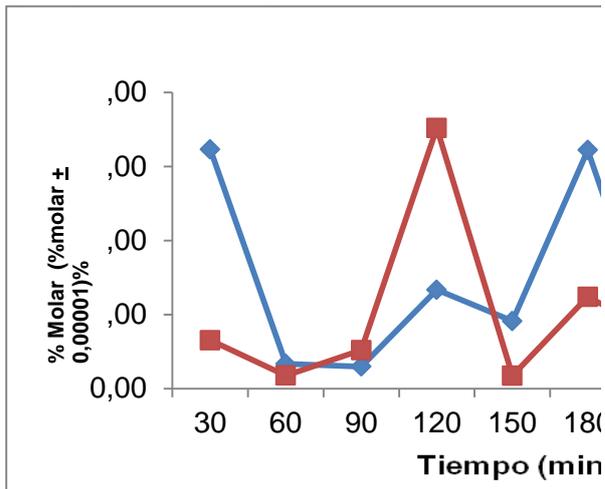


30,68140814	0,1881
2,665742589	0,1583
9,152649188	0,0000
18,56011413	0,0000
11,15408573	0,0000
17,66601572	0,0000
39,69193936	0,0000
4,30546531	0,0000
19,44736122	0,3578

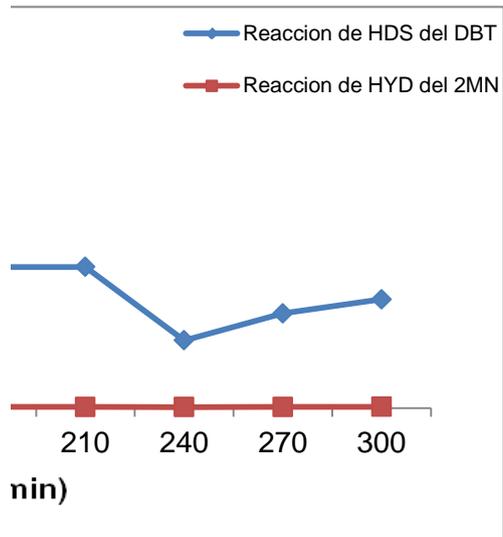
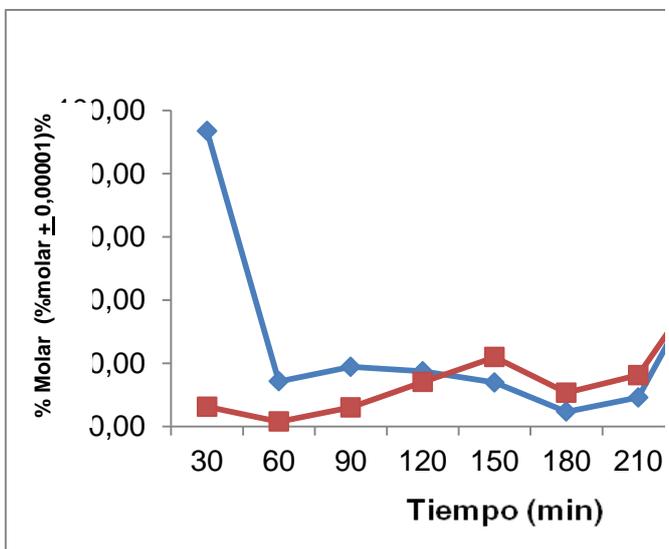




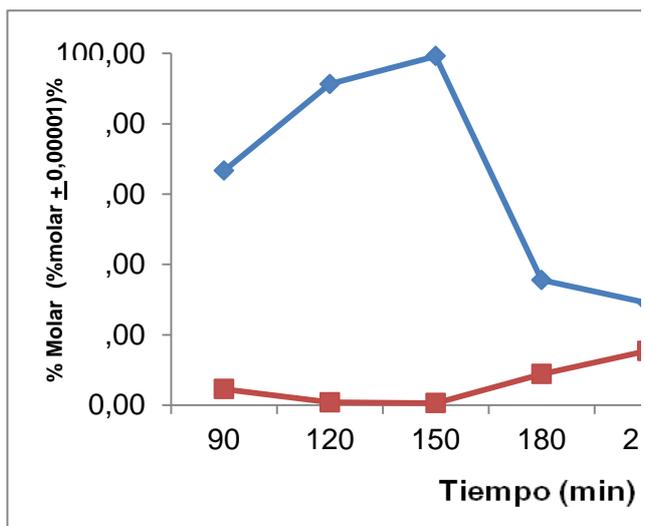
SELECTIVIDAD DE HDS



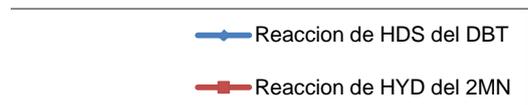
SELECTIVIDAD DE HDS

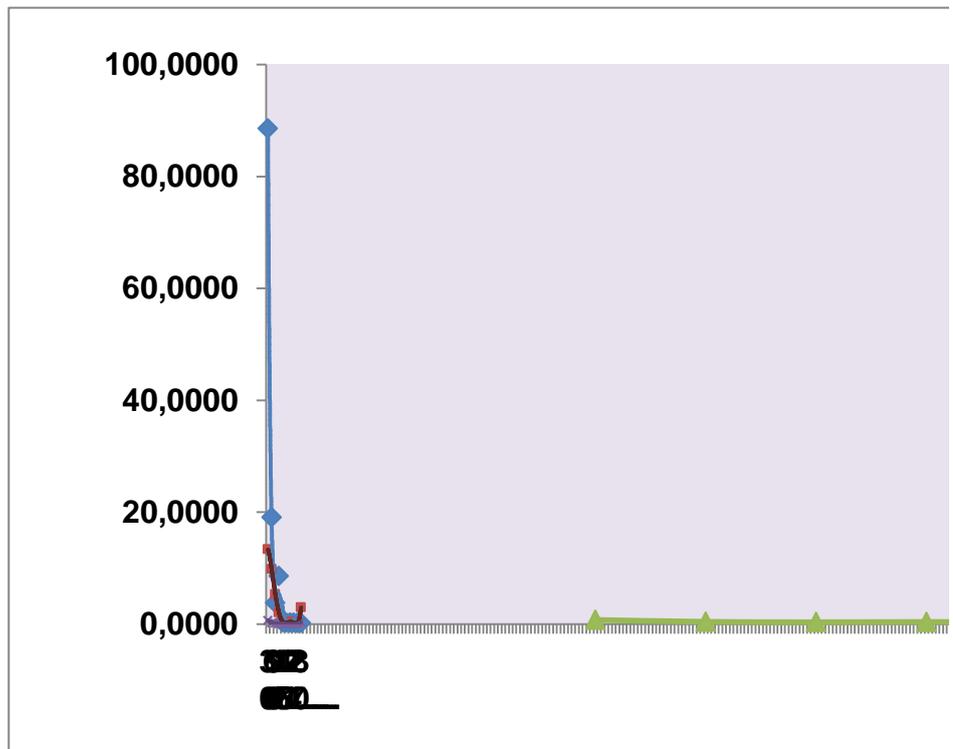
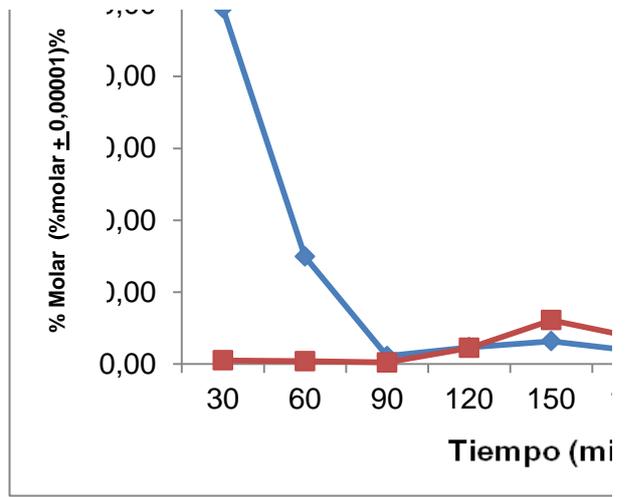
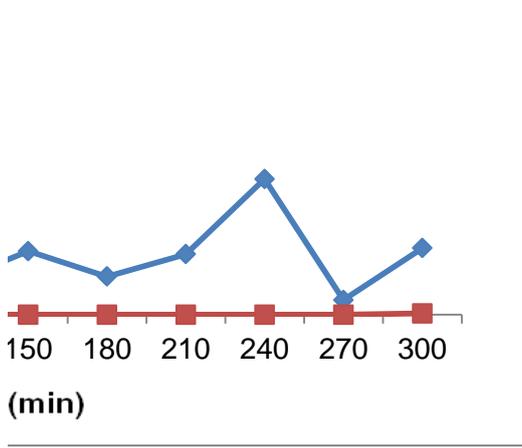


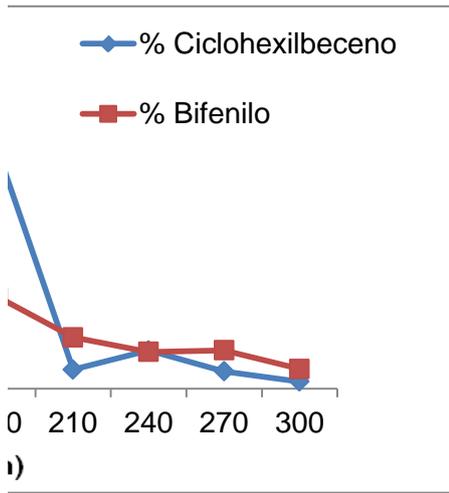
SELECTIVIDAD DE HDS



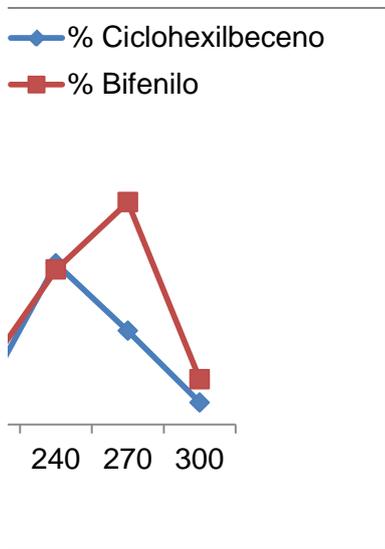
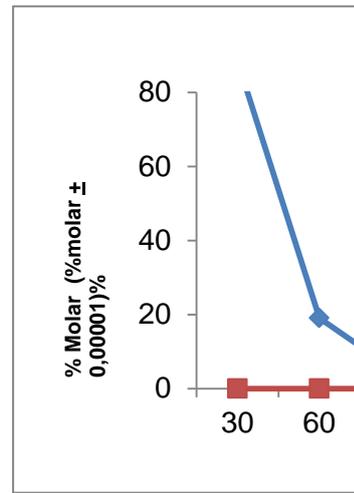
SELECTIVIDAD DE HDS



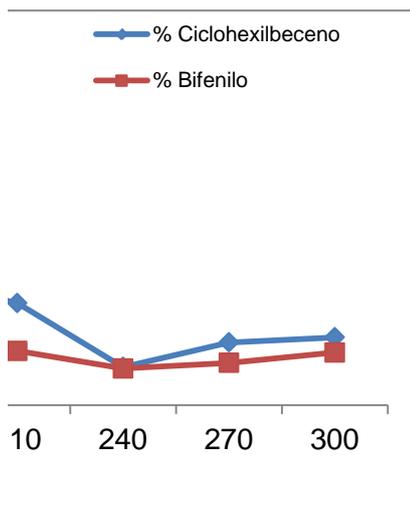
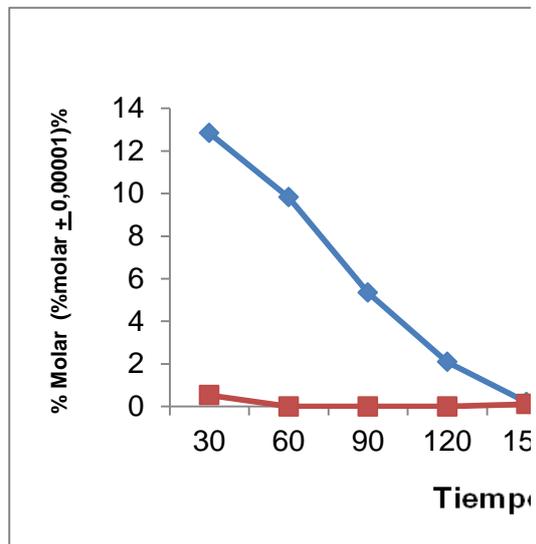




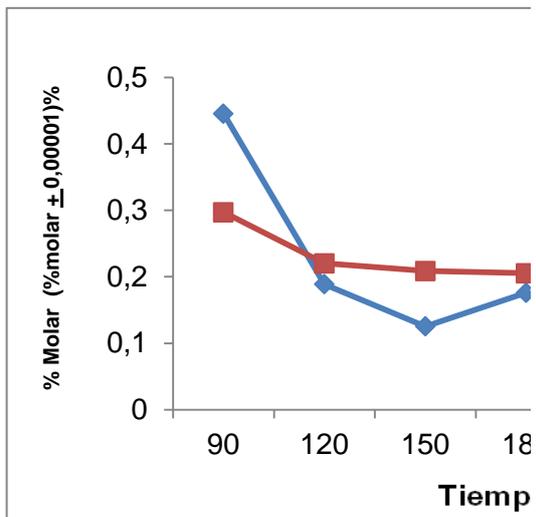
SELETIVIDAD DE HYD



SELETIVIDAD DE HYD

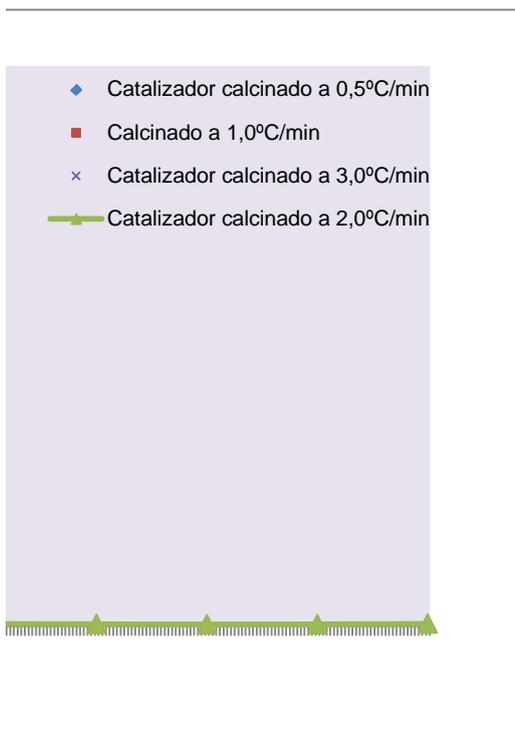
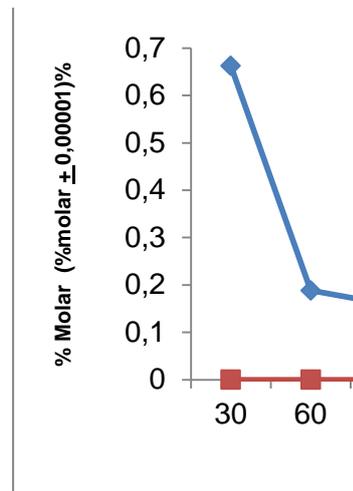
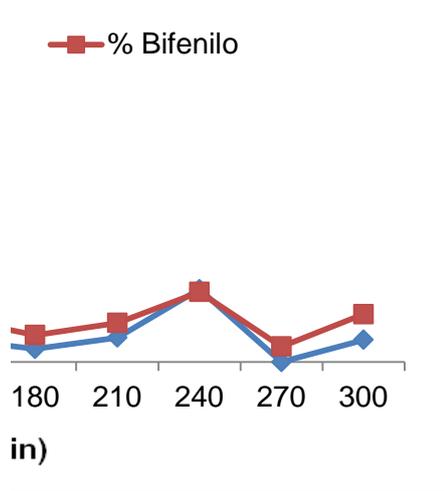


SELETIVIDAD DE HYD



SELETIVIDAD DE HYD

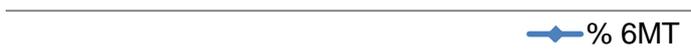
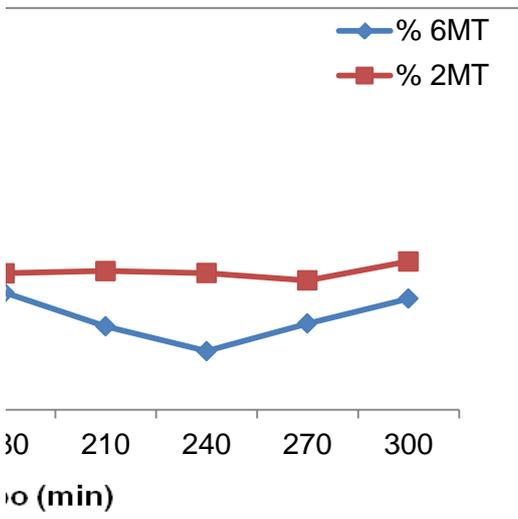
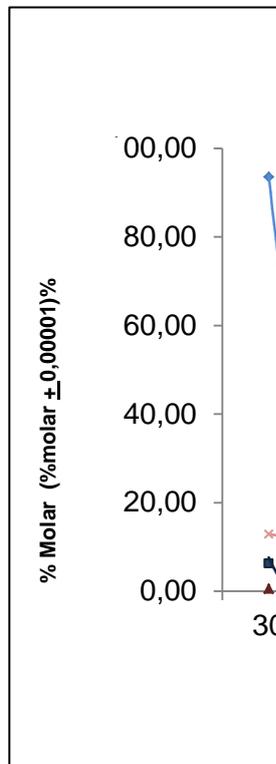
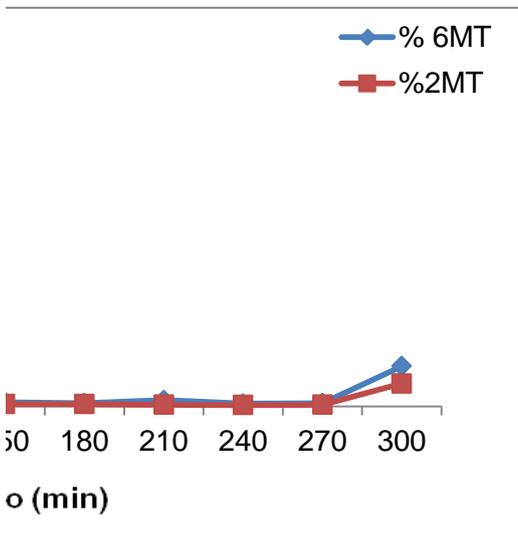
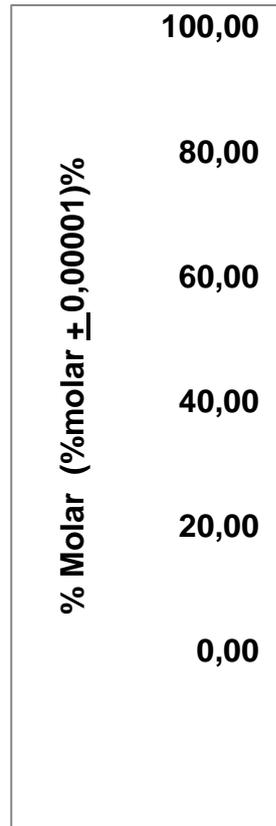
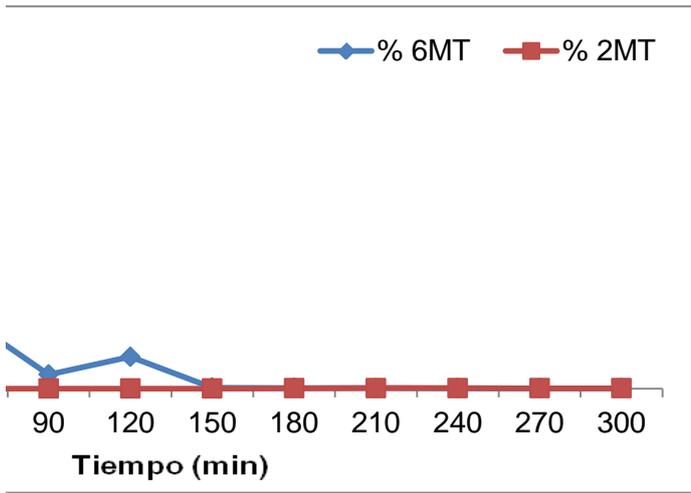


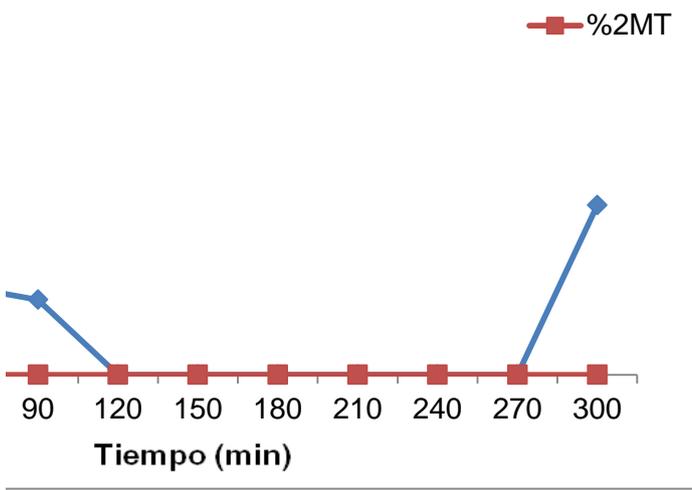


SELECTIVIDAD

HYD

HDS





Vertical line on the right side of the page.

Vertical line on the right side of the page.

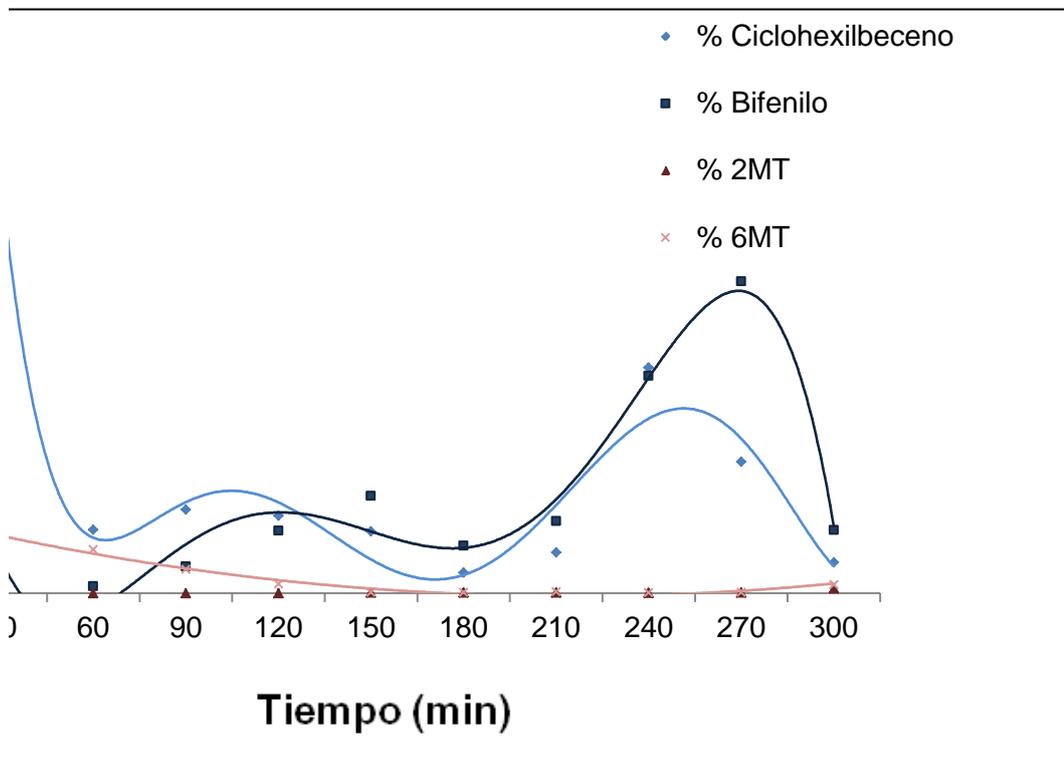
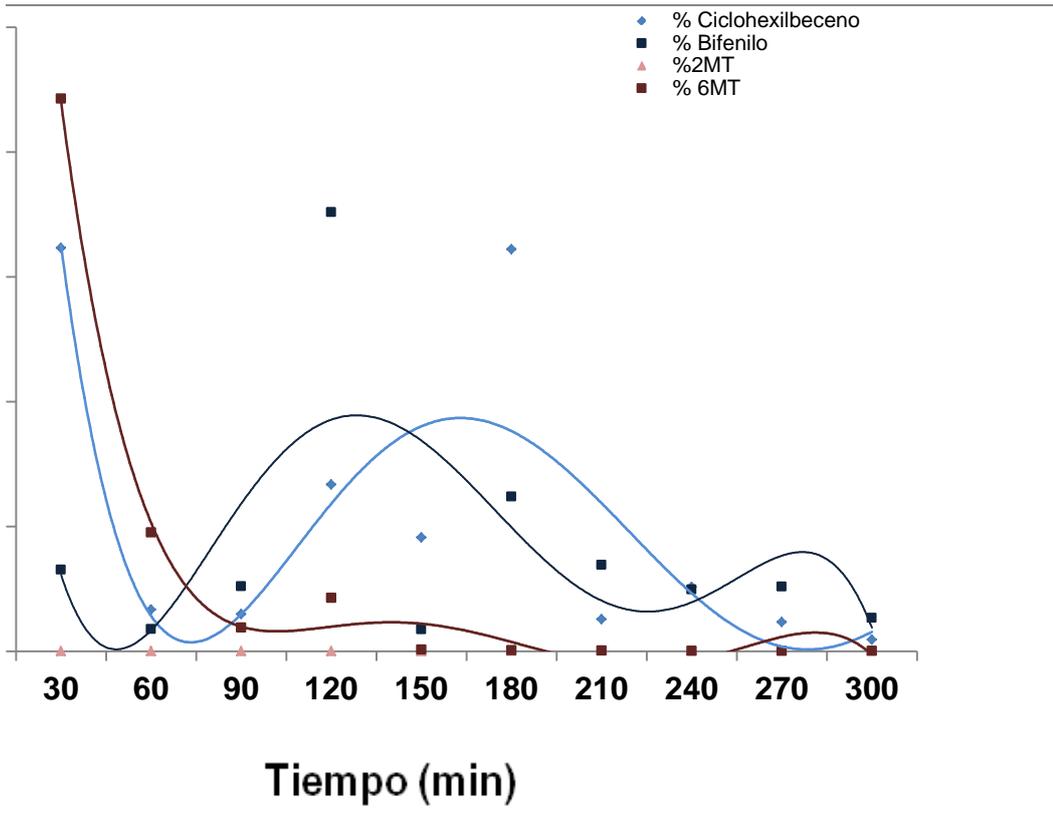
CATLIZADOR A 0,5

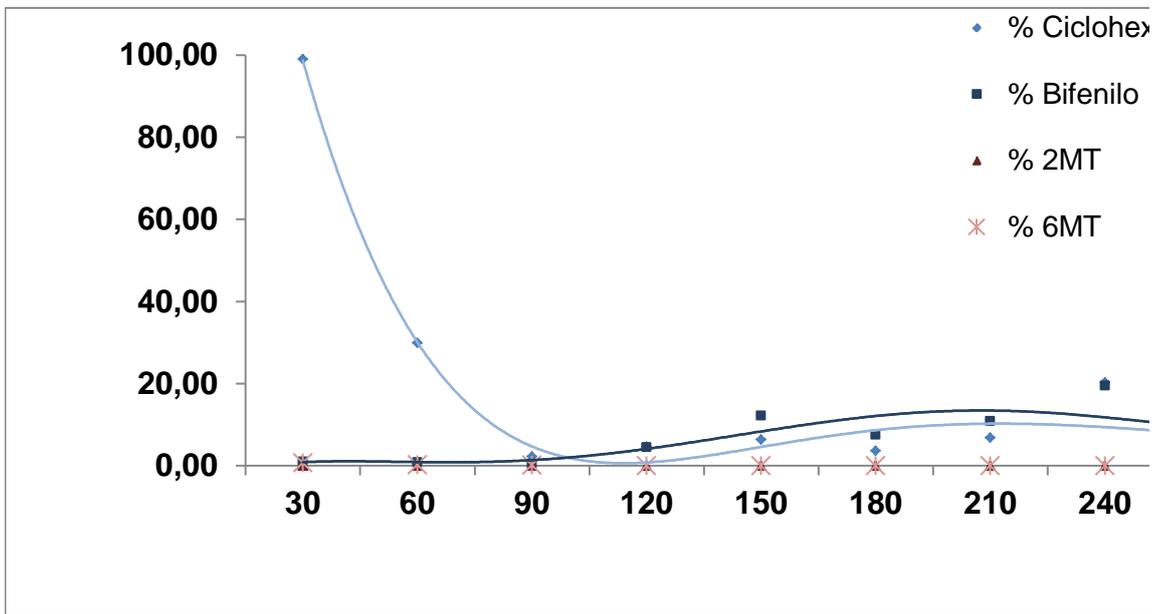
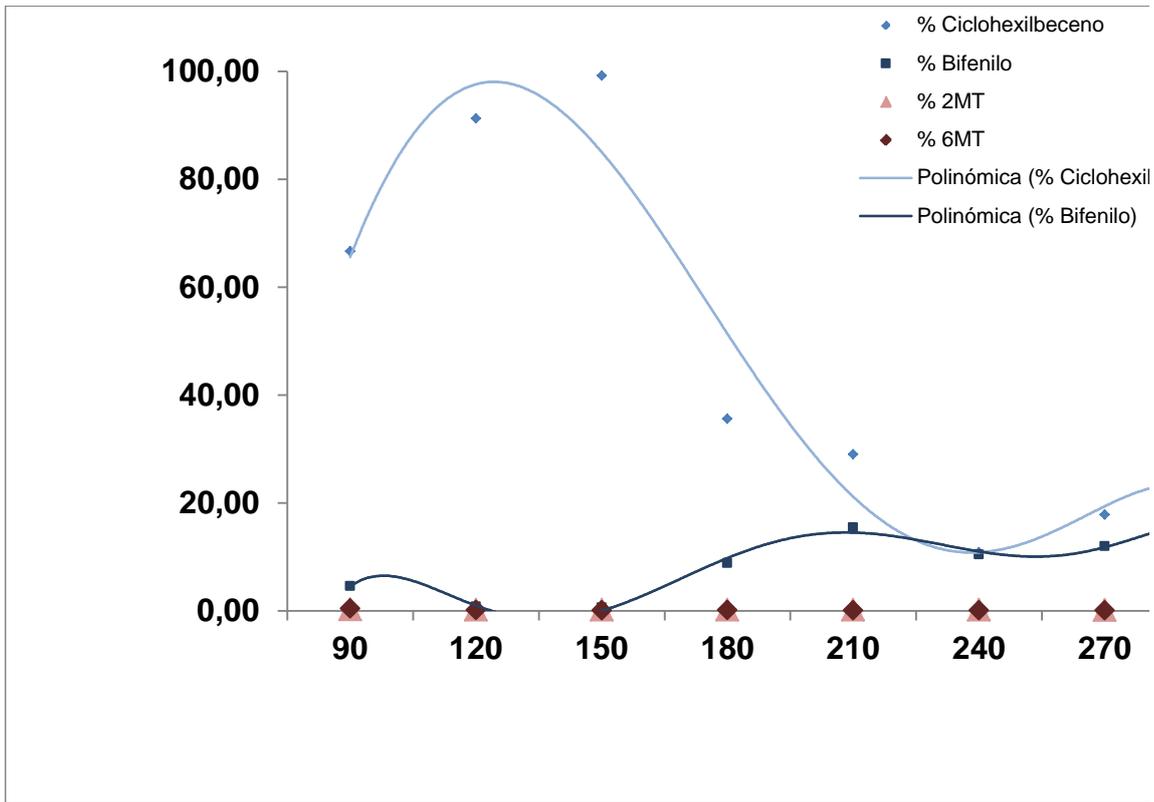
CATLIZADOR A 1,0

CATLIZADOR A 2,0

6MT/2MT

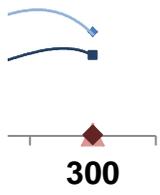
BF/CHB





CATLIZADOR A 3,0

lbeceno)



xilbeceno

