

0052



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

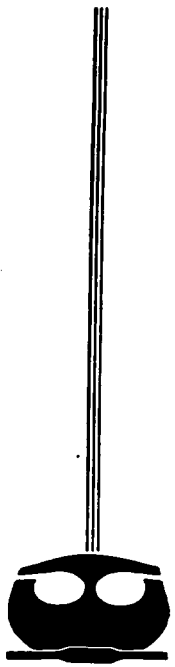
"CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES DE Mo, CoMo Y NiMo SOPORTADOS EN Al₂O₃ Y TiO₂ Y SU ACTIVIDAD CATALÍTICA EN LA HDS DE DIBENZOTIOFENO Y 4,6-DIMETIL DIBENZOTIOFENO"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

LUIS FELIPE ABREU GARCÍA



MÉXICO, D.F.



2003

EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

m216076



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente	Prof. Jorge Ramírez Solís
Vocal	Prof. Rogelio Cuevas García
Secretario	Prof. Aida Gutiérrez Alejandre
1er. Suplente	Prof. Tatiana Eugeniévna Klimova Bereatneva
2º. Suplente	Prof. Juvenal Flores de la Rosa

Sitio donde se desarrolló el tema:

Unidad de Investigación en Catálisis,
Facultad de Química,
UNAM.

Asesor:



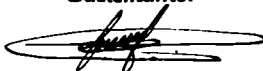
Dr. Jorge Ramírez Solís

Supervisor Técnico:



Dra. Aida Gutiérrez Alejandre

Sustentante:



Luis Felipe Abreu García

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

AGRADECIMIENTOS

A mi Madre, Patricia, por todo su amor, por su apoyo incondicional en todo momento de mi vida y por haberme enseñado a luchar por lo que quiero. ¡Mil gracias!

A mi hermano, Salomón, por su apoyo y cariño.

A Gabriela, por su paciencia, su cariño y su ayuda en todo momento.

A mis abuelitos, Lilia y Felipe, a mis tíos y primos, por las enseñanzas y el cariño que me han brindado siempre.

A mis Tíos, Teresa y Juan, por apoyarme siempre en los momentos difíciles. A mis primos, Juan Carlos y Ana Teresa, por la fortaleza y cariño que me han mostrado en todo momento.

Al Dr. Jorge Ramírez, por haber confiado en mí y por haberme ayudado a lograr esta meta, ser Ingeniero Químico.

A la Dra. Aída Gutiérrez, al M. en C. Rogelio Cuevas, a la I.Q. Perla Castillo, al Dr. Luis Cedeño, a la Dra. Tatiana Klimova y al M. en C. Horacio González, por sus consejos y por su paciencia.

A todos mis compañeros de la UNICAT, por los momentos tan gratos que pasé con ellos y por su ayuda que me brindaron siempre.

Al Instituto Mexicano del Petróleo por el financiamiento otorgado mediante el Proyecto FIES 98-116-II "Investigación Fundamental para Hidrotratamiento de Destilados Intermedios".

Al proyecto DGAPA IN-103599, por la beca otorgada.

...a todos los que creyeron que lo lograría.

Para las personas creyentes,

Dios esta al principio.

Para los científicos está
al final de todas sus reflexiones.

Max Planck

INDICE

CAPÍTULO 1.

Introducción.	4
---------------	---

CAPÍTULO 2.

Antecedentes.	14
---------------	----

2.1 Objetivo.	23
---------------	----

CAPÍTULO 3.

Desarrollo experimental.	24
--------------------------	----

3.1 Resumen.	25
--------------	----

3.2 Síntesis de catalizadores.	26
--------------------------------	----

3.2.1 Preparación de Soportes.	26
--------------------------------	----

3.2.2 Preparación de Catalizadores no promovidos.	27
---	----

3.2.3 Preparación de Catalizadores promovidos.	31
--	----

3.3 Evaluación de la Actividad Catalítica.	35
--	----

3.3.1 HDS de DBT en un Reactor de Flujo Continuo.	35
---	----

3.3.2 Reacción de Transformación de 4,6-DMDBT	38
---	----

3.4 Caracterizaciones.	39
3.4.1 Fisorción de Nitrógeno.	39
3.4.2 Espectroscopía UV-Vis de Reflectancia Difusa.	47
3.4.3 Difracción de rayos X.	50
3.4.4 Espectroscopía Raman.	54
3.4.5 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución.	56
CAPÍTULO 4.	
Resultados y Discusión.	60
4.1 Actividad catalítica.	61
4.1.1 HDS de DBT.	61
4.1.2 Reacción de Transformación de 4,6-DMDBT.	70
4.1.3 Comparación entre DBT y 4,6-DMDBT.	76
4.2 Caracterizaciones.	83
4.2.1 Fisorción de Nitrógeno.	83
4.2.2 Espectroscopía UV-Vis de Reflectancia Difusa.	89
4.2.3 Difracción de Rayos X.	95
4.2.4 Espectroscopía Raman.	97
4.2.5 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución.	100
CONCLUSIONES.	105

APÉNDICE A.

Cálculos de Rapidez de Reacción. -----I

APÉNDICE B.

Caracterizaciones. -----IV

B1 Fisorción de Nitrógeno. -----V

B2 HTREM. Activación de Catalizadores. -----XII

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS. -----XIV

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

El propósito de esta sección es dar una breve visión de la importancia del petróleo, su composición y procesamiento, así como los contaminantes existentes en éste y principalmente los efectos del azufre como contaminante ambiental y la reglamentación existente a nivel mundial y nacional.

La vida sin el petróleo no podría ser como la conocemos. Del crudo obtenemos gasolina y diesel para nuestros autos y autobuses, combustible para barcos y aviones. Lo usamos para generar electricidad, obtener energía calorífica para fábricas, hospitales y oficinas así como diversos lubricantes para maquinaria y vehículos. La industria petroquímica usa productos derivados del petróleo para hacer plásticos, fibras sintéticas, detergentes, medicinas, conservadores de alimentos, hules y agroquímicos.

El origen del petróleo ha sido, por mucho tiempo, un tema de investigación de gran interés. Se sabe que la formación del petróleo está asociada al desarrollo de rocas sedimentarias, depositadas en ambientes marinos o próximos al mar, y que es el resultado de procesos de descomposición de organismos de origen vegetal y animal que en tiempos remotos quedaron incorporados en esos depósitos.

Dependiendo del número de átomos de carbono y de la estructura de los hidrocarburos, que integran el petróleo, se tienen diferentes propiedades que los caracterizan y determinan su comportamiento como combustibles, lubricantes, ceras o solventes.

Las cadenas lineales de carbono asociadas a hidrógeno constituyen las parafinas, cuando las cadenas son ramificadas se tienen las isoparafinas, al presentarse dobles uniones entre los átomos de carbono se forman las olefinas, las moléculas en las que se forman ciclos de carbono son los naftenos, y cuando estos ciclos presentan dobles uniones alternas -anillo bencénico- se tiene la familia de los aromáticos (ver figuras 1.1-1.5).

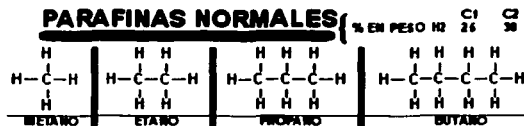


Figura 1.1. Algunos compuestos parafínicos presentes en el petróleo.

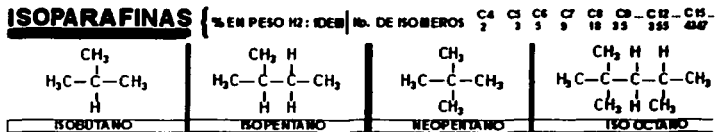


Figura 1.2. Algunos compuestos isoparafínicos presentes en el petróleo.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

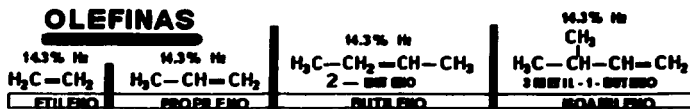


Figura 1.3. Algunos compuestos olefínicos presentes en el petróleo.

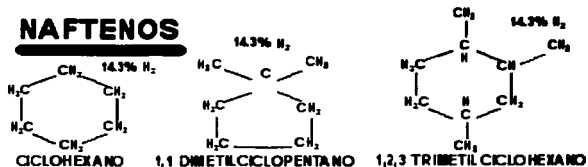


Figura 1.4. Algunos compuestos nafténicos presentes en el petróleo.

AROMATICOS

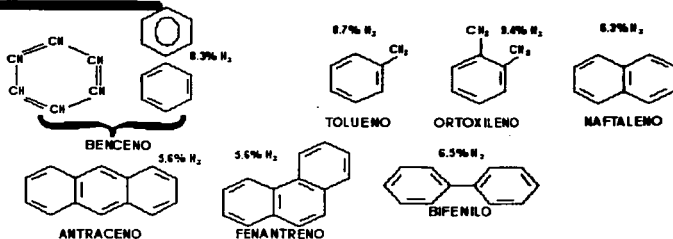


Figura 1.5. Algunos compuestos aromáticos presentes en el petróleo.

Además, hay hidrocarburos que contienen azufre, nitrógeno y oxígeno en su estructura, formando familias bien caracterizadas (ver figuras 1.6-1.8).

COMPUESTOS DE AZUFRE

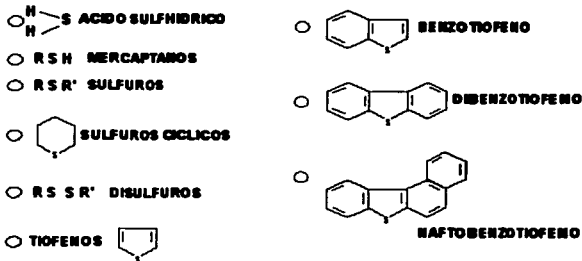


Figura 1.6. Ejemplo de compuestos con azufre presentes en el petróleo.

COMPUESTOS DE NITROGENO

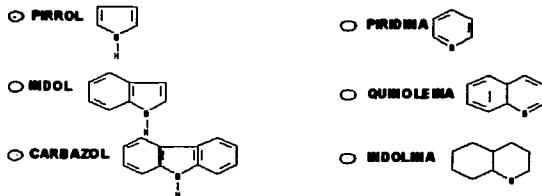


Figura 1.7. Ejemplo de compuestos con nitrógeno presentes en el petróleo.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

COMPUESTOS DE OXIGENO

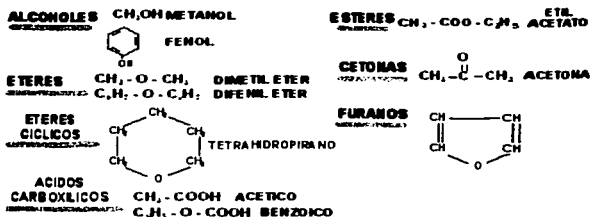


Figura 1.8. Ejemplo de compuestos con oxígeno presentes en el petróleo

El petróleo en estado natural es susceptible de generar, a través de procesos de transformación industrial, productos de alto valor como son los combustibles, lubricantes, ceras, solventes y derivados petroquímicos.

La destilación atmosférica y al vacío son los primeros procesos de transformación industrial empleados para obtener productos de alto valor, ya que permiten hacer una separación de los hidrocarburos aprovechando sus diferentes puntos de ebullición. Después de que el petróleo es separado en fracciones, se hace un procesamiento adicional para generar los productos principales que se venden en el mercado: gas LP, gasolina, turbosina, diesel y combustóleo.

Los procesos adicionales que se emplean en la refinación dependen de las características del crudo, así como de la cantidad y calidad de productos que se quieren obtener.

Por ejemplo, si la mayor parte de los productos obtenidos en el proceso de destilación primaria contienen azufre y nitrógeno, estos se someten a hidrot ratamiento para eliminar estos componentes de los productos y para la generación de gasolinas se incorporan procesos como reformación catalítica, síntesis de éteres (MTBE y TAME), alquilación e isomerización de pentanos-hexanos, intercalando estos procesos de tal forma que la mezcla resultante cumpla con la especificación establecida ⁽¹⁾.

Finalmente, para obtener la mayor cantidad de destilados ligeros, principalmente gasolina, se hace una desintegración catalítica fluida de los gasóleos de vacío y en los residuos de vacío se emplean procesos de hidrodesintegración o coquización para aumentar el rendimiento de destilados y procesos de hidrot ratamiento o reducción de viscosidad para generar combustóleo.

Los contaminantes más comunes en los combustibles derivados del petróleo, debido a la naturaleza del mismo y a los procesos de elaboración, son compuestos de azufre, nitrógeno, oxígeno, los hidrocarburos aromáticos y algunos metales como níquel (Ni) y vanadio (V).

Estos contaminantes, al ser transformados en la combustión, generan emisiones atmosféricas que posteriormente al reaccionar entre si o con sustancias presentes en la atmósfera, forman contaminantes que afectan la salud de humanos, animales, plantas o vida microbiana; dañan materiales, o interfieren con el disfrute de la vida.

Los compuestos de azufre, en especial el SO₂, se consideran un serio peligro para la salud, especialmente para las personas sensibles con dificultades respiratorias, los ancianos y los niños ⁽²⁾. Los estudios médicos realizados a grandes sectores de la población mundial han mostrado que quienes viven en las partes más contaminadas de las ciudades, presentan mayor incidencia de enfermedades respiratorias y menor expectativa de vida. Los efectos principales en la salud incluyen afecciones respiratorias, cardiovasculares, y en el peor de los casos la muerte.

Sin embargo, no todo el daño es causado por este contaminante, los compuestos como los SO_x y NO_x se oxidan e hidrolizan para formar H_2SO_4 y HNO_3 (ver figura 1.9), los cuales al mezclarse con la humedad de la atmósfera generan la lluvia ácida. El CO_2 también contribuye a la acidez del agua de lluvia, pero es más importante el hecho de que el CO_2 es el principal contribuyente del calentamiento atmosférico, ya que es transparente a la radiación solar, con longitud de onda corta, y opaco a las radiaciones que van de regreso al espacio desde la Tierra, con longitudes de onda más largas. Se estima que sólo el CO_2 causa alrededor del 50% del calentamiento atmosférico, el metano el 18% y los CFC el 14% aproximadamente.



Figura 1.9. Reacciones de formación de ácidos presentes en la lluvia ácida.

Con la implementación de las normas para la calidad de los combustibles en los años 90, se han obtenidos mejoras significativas en la reducción de emisiones. Sin embargo, año con año las regulaciones son cada vez más severas (ver figura 1.10). En la Unión Europea y Estados Unidos se han introducido nuevas especificaciones en cuestión de calidad de los combustibles, las cuales indican que en la Unión Europea y Estados Unidos, se reducirá a 50 ppm de azufre en el 2005 y en el 2006 hasta 30 ppm en Estados Unidos ⁽⁴⁾.

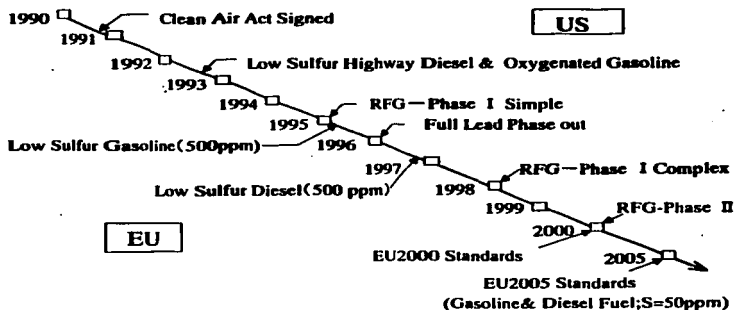


Figura 1.10 Tiempos de aplicación para regulaciones de combustibles en la Unión Europea y Estados Unidos.

En México, al igual que en la Unión Europea y Estados Unidos, se han incorporado regulaciones que especifican el contenido de contaminantes, como los compuestos de azufre, en los combustibles ^{(5), (6)}. Actualmente, la tendencia en México es tener los mismos estándares de calidad que Estados Unidos, debido a que son los principales socios y consumidores.

Por ello, las industrias de la refinación se ven en la necesidad de modificar los procesos ya existentes, así como a desarrollar nuevas tecnologías que les permitan tener niveles de calidad altos, en los combustibles, y lograr cumplir con las nuevas regulaciones.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

El propósito de esta sección es explicar la importancia de los procesos de hidrotratamiento, los catalizadores empleados para la eliminación de compuestos de azufre en los combustibles derivados del petróleo y cuál es el estado actual en el desarrollo de catalizadores.

El azufre presente en los combustibles derivados del petróleo, como el diesel, está contenido en compuestos orgánicos. Cerca del 60% de ellos han sido reconocidos como derivados del benzotiofeno y del dibenzotiofeno (ver figuras 1.6 y 2.1). Para la remoción de azufre, nitrógeno, oxígeno, metales y aromáticos se requiere de una serie de tratamientos posteriores a la destilación atmosférica, conocidos como procesos de hidrotratamiento que incluyen: Hidrodesulfuración (HDS), Hidrodenitrógenación (HDN), Hidrocrqueo (HCK), Hidrodemetalización (HDM) e Hidrogenación (HYD).

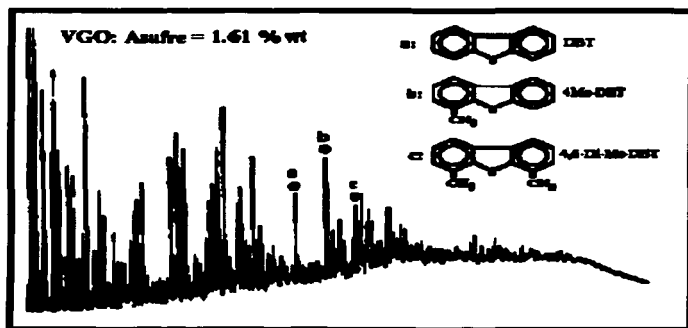


Figura 2.1 Cromatograma de los compuestos de azufre presentes en el gasóleo.

En forma generalizada, en los combustibles de hoy en día, se reducen los compuestos de azufre mediante el uso de procesos de hidrotratamiento o HDS, los cuales se basan en el uso de hidrógeno que reacciona, en presencia de un catalizador, con los compuestos de azufre presentes en los hidrocarburos para formar ácido sulfhídrico. Posteriormente, mediante el proceso Claus, este compuesto se convierte en azufre elemental sólido.

En el proceso de hidrotratamiento ocurren reacciones adicionales que permiten complementar el tratamiento al eliminar también compuestos nitrogenados, convertir las olefinas en compuestos saturados y reducir el contenido de aromáticos. El hidrotratamiento requiere de altas presiones y temperaturas, y tiene lugar en un reactor químico con catalizador sólido constituido por sulfuros metálicos principalmente.

Tradicionalmente, los catalizadores industriales se obtienen mediante la sulfuración del óxido de un elemento de los grupos VI-B (Mo ó W) y VIII (Co ó Ni) empleando generalmente como soporte a la alúmina. Los catalizadores actuales son de Mo, CoMo y NiMo soportados en γ -alúmina, los cuales además de remover azufre, hidrogenan olefinas y aromáticos.

Cuando el gasóleo es desulfurado con un catalizador convencional de HDS, los compuestos como el DBT, el 4-MDBT y el 4,6-DMDBT se mantienen presentes porque son moléculas resistentes al hidrotratamiento (ver figura 2.2).

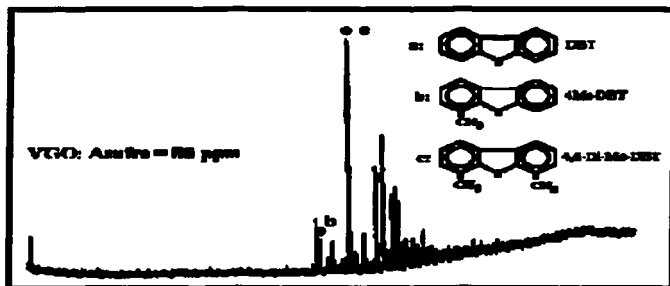


Figura 2.2 Compuestos de azufre remanentes en la HDS de gasóleo.

Para alcanzar las especificaciones futuras de los combustibles, se requiere que el 75% de los compuestos de azufre como el DBT, el 4-MDBT y el 4,6-DMDBT sean desulfurados, preferentemente sin afectar ninguno de los otros componentes del gasóleo ⁽⁸⁾. Sin embargo, los compuestos de azufre como el 4,6-DMDBT son muy difíciles de eliminar debido al efecto estérico generado por los sustituyentes localizados en las posiciones 4 y/o 6 del DBT y la rigidez de la molécula (ver figura 2.3).

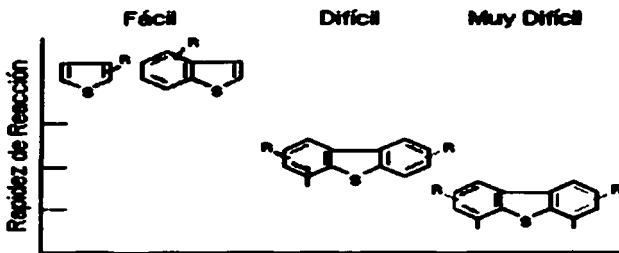


Figura 2.3 Gráfico cualitativo. Rapidez de reacción de compuestos con azufre.

Recientemente se han hecho pruebas con catalizadores de $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, utilizando DBT y 4,6-DMDBT como moléculas modelo, y han mostrado que la actividad catalítica intrínseca es similar, e inclusive ligeramente más alta, en las evaluaciones con 4,6-DMDBT ⁽⁷⁾.

Con los catalizadores utilizados actualmente se ve muy difícil alcanzar las especificaciones internacionales planteadas para el 2005, a menos de que se empleen condiciones severas de reacción, lo cual significa una menor calidad de los combustibles y una pérdida del rendimiento líquido por el rompimiento de moléculas, que se promueve a altas temperaturas (ver tabla 2.1) ⁽⁹⁾.

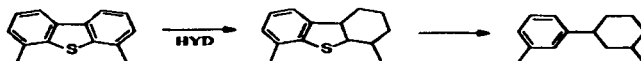


Figura 2.5 Hidrogenación de 4,6-DMDBT para reducir el efecto estérico.

Se ha mostrado que si se aumenta la actividad de hidrogenación (HYD) de aromáticos en los catalizadores de sulfuros mixtos aumenta también la actividad de la HDS de 4-metil-dibenzotiofeno y 4,6-DMDBT vía la ruta de hidrogenación. Por lo tanto, los catalizadores con una actividad de hidrogenación mejorada pueden tener un mejor desempeño en HDS profunda de gasóleos comparados con catalizadores CoMo y NiMo soportados en alúmina ^{(13), (14), (15)}.

En la actualidad se están realizando esfuerzos de investigación para obtener catalizadores para hidrodesulfuración de mejor desempeño y así alcanzar el contenido de azufre requerido bajo condiciones de presión y temperatura convencionales en la industria, incluyendo la desulfuración de compuestos de azufre como el 4,6-DMDBT.

Una manera de mejorar los catalizadores, actualmente empleados, sería la de encontrar un mejor soporte que la alúmina ^{(16), (17)}. Dentro de las investigaciones respecto a esta posibilidad, se han hecho muchos estudios con los catalizadores

de molibdeno soportados en titania (TiO_2). La mayor parte de dichos estudios se han llevado a cabo empleando al tiofeno como molécula modelo, y han mostrado que los catalizadores de Mo soportados en titania tienen una alta actividad catalítica intrínseca para HDS en comparación con los catalizadores de molibdeno soportados en alúmina ^{(8), (18)}.

Existen algunos estudios de la actividad catalítica de los catalizadores de Mo soportados en titania, empleando DBT como molécula modelo, y han mostrado que dichos catalizadores tienen, en menor proporción que con el tiofeno, una alta actividad catalítica intrínseca para HDS en comparación con los catalizadores de molibdeno soportados en alúmina ⁽¹⁸⁾.

La existencia de una actividad catalítica intrínseca mayor en los catalizadores de Mo soportados en titania se puede atribuir a la formación de una mayor cantidad de vacantes y al incremento en la sulfurabilidad ^{(17), (19), (20), (21)}, debido a:

- la posibilidad de que exista intercambio electrónico titania-metal, lo cual provoca la generación de ciclos redox que alteran las propiedades redox del óxido de molibdeno.

- la acidez de Lewis, presente en los catalizadores de titania, que puede favorecer la dispersión del molibdeno y provocar que la titania tenga una menor interacción con el molibdeno y exista una mejor sulfuración de la fase Mo⁽²²⁾.

2.1. Objetivo.

El presente trabajo tiene como objetivo la determinación del comportamiento de los catalizadores de Mo, CoMo y NiMo soportados en Al_2O_3 y en TiO_2 en las reacciones de HDS de Dibenzotiofeno y 4,6-Dimetildibenzotiofeno. Con el fin de cumplir dicho objetivo se llevó a cabo la síntesis, caracterización y estudio de la actividad catalítica de los catalizadores anteriormente mencionados.

CAPÍTULO 3

DESARROLLO

EXPERIMENTAL

El propósito de esta sección es hacer una descripción del trabajo experimental realizado, así como una breve explicación de las técnicas utilizadas para cumplir con los objetivos establecidos en la presente Tesis.

3.1 Resumen.

Se prepararon soportes de Al_2O_3 y TiO_2 con reactivos comerciales: "CATAPAL-B" y "P-25/DEGUSSA" respectivamente; y se sintetizaron catalizadores de Mo/TiO_2 , CoMo/TiO_2 , NiMo/TiO_2 , $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ por impregnación sucesiva con los reactivos siguientes: Heptamolibdato de Amonio, Nitrate de Cobalto Hexahidratado y Nitrate de Niquel Hexahidratado. Los catalizadores se prepararon con una concentración superficial de Mo de 2.8 átomos de Mo/nm^2 y una relación atómica $[P/(P+Mo)]=0.3$, donde P es el promotor (Co o Ni).

Los catalizadores preparados se caracterizaron por medio de las técnicas de Fisisorción de N_2 (BET), Espectroscopia Ultravioleta Visible de Reflectancia Difusa, Difracción de rayos X, Espectroscopia RAMAN y Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución.

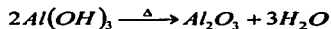
La actividad catalítica de los catalizadores preparados se evaluó mediante dos procesos de hidrodesulfuración. El primero, mediante la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno, llevada a cabo en un reactor continuo, con un flujo volumétrico de 0.2 mL/min de solución de 500 ppm de azufre en

dibenzotiofeno a 280, 300 y 350°C y una presión de 800 psi. El segundo, mediante la reacción de hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno, realizada en el mismo reactor y a las mismas condiciones de flujo, concentración y presión, a 350°C.

3.2 Síntesis de Catalizadores.

3.2.1 Preparación de Soportes.

Para obtener los soportes de alúmina y titania requeridos se calcinó el CATAPAL-B, que es una bohemita, para obtener γ -alúmina y el P-25/Degusta, que ya es el óxido de titanio, para eliminar las posibles impurezas que estuvieran presentes.



La calcinación de los soportes comerciales se realizó en una Mufla VULCAN™ 3-550 NEY a una temperatura de 550°C durante 4 horas, donde la velocidad de calentamiento fue de 3°C por minuto.

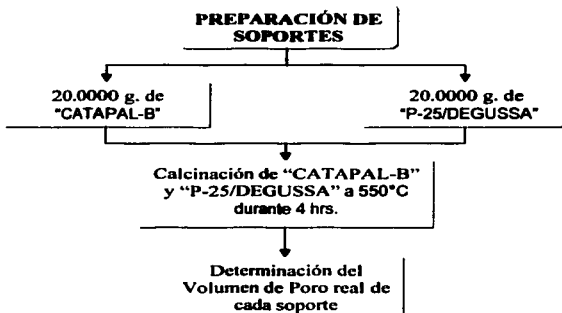


Figura 3.1. Diagrama de Flujo para la preparación de soportes.

3.2.2 Preparación de Catalizadores no promovidos.

Para la preparación de los catalizadores no promovidos, cada soporte se impregnó con una solución de $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ a modo de tener una concentración de 2.8 átomos de Mo por nm^2 mediante el método de impregnación incipiente.

Para saber cual es el volumen necesario de solución de $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, se realizó el cálculo siguiente:

$$\left(\frac{2.8 \text{ átomos Mo}}{1 \text{ nm}^2} \right) \left(\frac{"X" \text{ nm}^2}{1 \text{ g. soporte}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Mo}}{6.023 \cdot 10^{23} \text{ átomos Mo}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol } (NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O}{7 \text{ mol Mo}} \right)$$

$$\left(\frac{1235.86 \text{ g. } (NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O}{1 \text{ mol } (NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O} \right) = "X" \frac{\text{g. } (NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O}{\text{g. soporte}}$$

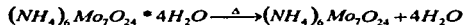
$$"X" \text{ g. soporte} \left(\frac{"X" \text{ mL agua destilada}}{1 \text{ g. soporte}} \right) = "X" \text{ mL solución}$$

$$"X" \text{ mL solución} \left(\frac{1 \text{ g. soporte}}{"X" \text{ mL agua destilada}} \right) \left(\frac{"X" \text{ g. } (NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O}{1 \text{ g. soporte}} \right) =$$

$$"X" \text{ g. de } (NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$$

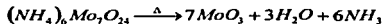
Una vez que se tuvieron las soluciones de $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ se impregnó cada soporte en una cápsula de porcelana, con el volumen necesario de solución para cada catalizador no promovido y se dejó madurar por 2 horas a temperatura ambiente.

Pasada la etapa de maduración en cada preparación, se secaron para eliminar toda el agua existente mediante la siguiente reacción de calentamiento:



El secado de las muestras se realizó en una estufa WTC/binder durante 4 horas a 100°C.

Después de secar las preparaciones, se calcinaron para obtener el óxido de molibdeno mediante la reacción siguiente:



La calcinación de las preparaciones se realizó en una Mufla VULCAN™ 3-550 NEY a una temperatura de 500°C durante 3 horas, donde la velocidad de calentamiento fue de 3°C por minuto.

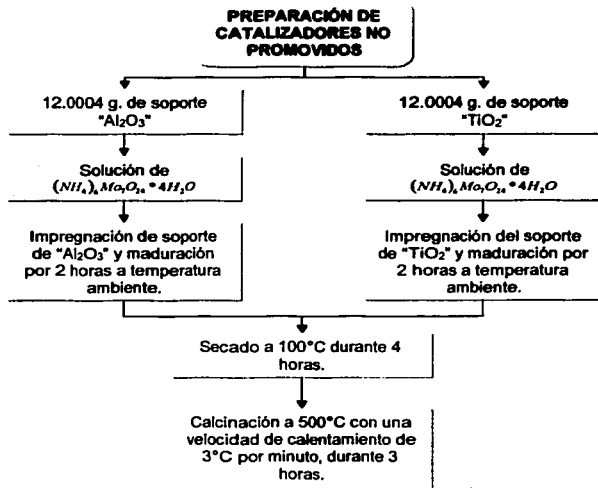


Figura 3.2. Diagrama de Flujo para la preparación de catalizadores no promovidos.

3.2.3 Preparación de catalizadores promovidos.

Con el volumen de poro real de cada catalizador (Mo/TiO_2 y $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$) y utilizando una relación atómica de $\frac{(\text{Ni ó Co})}{(\text{Ni ó Co}) + \text{Mo}}$ igual a 0.3, se calculó la cantidad de promotor a impregnar en los catalizadores no promovidos.

Para conocer el volumen a impregnar de las soluciones que contenían el promotor de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, se realizó el cálculo siguiente:

"CoMo/TiO₂" y "CoMo/Al₂O₃"

$$\left(\frac{2.8 \text{ átomos Mo}}{1 \text{ nm}^2} \right) \left(\frac{"X" \text{ nm}^2}{1 \text{ g. soporte}} \right) \left(\frac{1 \text{ g. catalizador "X"}}{"X" \text{ mL agua destilada}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Mo}}{6.023 \cdot 10^{23} \text{ átomos Mo}} \right) \cdot$$
$$\left(\frac{0.4286 \text{ Co}}{1.0000 \text{ Mo}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Co}} \right) \left(\frac{291.052 \text{ g. Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \right) =$$
$$"X" \frac{\text{g. Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{\text{mL solución}}$$

$$"X" \text{ g. catalizador} \left(\frac{"X" \text{ mL agua destilada}}{1 \text{ g. catalizador}} \right) = "X" \text{ mL solución}$$

$$"X" \text{ mL solución} \left(\frac{"X" \text{ g. Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mL solución}} \right) = "X" \text{ g. de Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

"NiMo/TiO₂" y "NiMo/Al₂O₃"

$$\left(\frac{2.8 \text{ átomos Mo}}{1 \text{ nm}^2} \right) \left(\frac{"X" \text{ nm}^2}{1 \text{ g. soporte}} \right) \left(\frac{1 \text{ g. catalizador "X"}}{"X" \text{ mL agua destilada}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Mo}}{6.023 \cdot 10^{23} \text{ átomos Mo}} \right) \cdot$$

$$\left(\frac{0.4286 \text{ Ni}}{1.0000 \text{ Mo}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ni}} \right) \left(\frac{291.00 \text{ g. Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \right) =$$

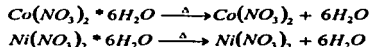
$$"X" \frac{\text{g. Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{\text{mL solución}}$$

$$"X" \text{ g. catalizador} \left(\frac{"X" \text{ mL agua destilada}}{1 \text{ g. catalizador}} \right) = "X" \text{ mL solución}$$

$$"X" \text{ mL solución} \left(\frac{"X" \text{ g. Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mL solución}} \right) = "X" \text{ g. de Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

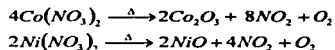
Una vez que se prepararon las soluciones de $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, se impregnó cada catalizador y se dejaron madurar por 2 horas a temperatura ambiente.

Pasada la etapa de maduración de cada preparación, se secaron para eliminar toda el agua existente mediante las siguientes reacciones de calentamiento:



El secado de las muestras se realizó en una estufa WTC/binder durante 4 horas a 100°C.

Después de secar las preparaciones, se calcinaron para obtener los óxidos de cobalto y níquel, mediante las reacciones siguientes:



La calcinación de las preparaciones se realizó en una Muffa VULCAN™ 3-550 NEY a una temperatura de 500°C durante 3 horas, donde la velocidad de calentamiento fue de 3°C por minuto.

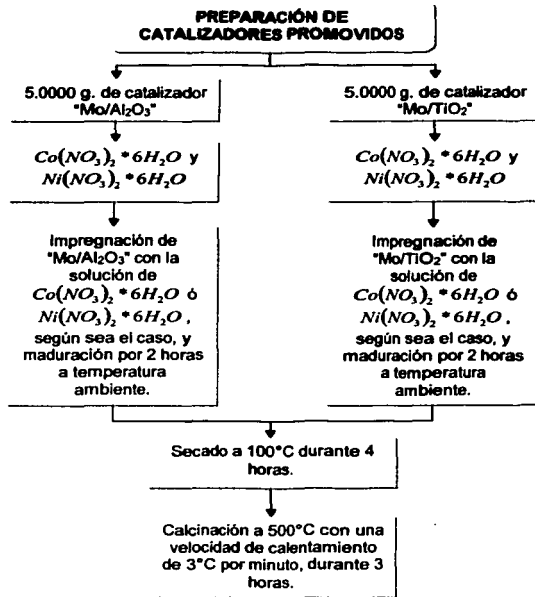


Figura 3.3. Diagrama de Flujo para la preparación de catalizadores promovidos.

Lo siguiente fue pesar cada catalizador (CoMo/TiO₂, NiMo/TiO₂, CoMo/Al₂O₃ y NiMo/Al₂O₃) para determinar la cantidad real de catalizador sintetizado.

Los catalizadores preparados, de acuerdo con el procedimiento descrito, se encuentran clasificados en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Catalizadores promovidos y no promovidos.

Soporte	Al₂O₃	TiO₂
No promovidos	Mo/Al ₂ O ₃	Mo/TiO ₂
Promovidos	CoMo/Al ₂ O ₃ NiMo/Al ₂ O ₃	CoMo/TiO ₂ NiMo/TiO ₂

3.3 Evaluación de la Actividad Catalítica.

3.3.1 HDS de DBT en un reactor de flujo continuo.

La evaluación de la actividad catalítica se efectuó con la reacción de HDS de DBT. Esta se llevó a cabo en un micro-reactor tubular de alta presión ISRI HP-100 automatizado, con un flujo volumétrico de 0.2 mL/min de solución de 500 ppm de azufre en dibenzotiofeno a 280, 300 y 350°C a una presión de 800 psi.

El procedimiento experimental empleado para las pruebas de actividad con DBT fue el siguiente:

1. Se pesaron 0.15 g de catalizador promovido y 0.3 g para las pruebas con catalizadores no promovidos.
2. Se midió el volumen al catalizador pesado y el de la fibra de vidrio, que se colocó en el fondo del reactor. Como el volumen total del reactor era 4.5 cm³ entonces se calculó el volumen necesario de carborundum para ocupar el volumen del reactor.
3. El micro-reactor se cargó de acuerdo al orden presentado en la Figura 3.4 y se instaló en el equipo de alta presión ISRI HP-100 automatizado que se muestra en la Figura 3.5.

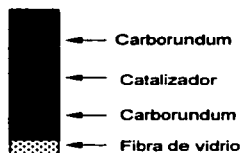


Figura 3.4. Distribución de materiales dentro del reactor de flujo continuo

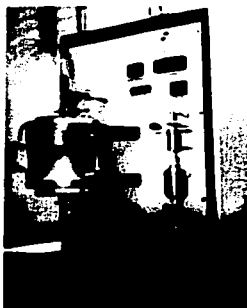


Figura 3.5. Micro-reactor ISRI HP-100.

4. El catalizador se activó mediante sulfuración con 0.1 mL/min de una solución de disulfuro de carbono en ciclohexano con una relación de 3.1 mL por cada 300 mL, durante 4 horas a 300°C con un flujo de hidrógeno de 104 mL/min.
5. Se evaluó la actividad catalítica con una mezcla de reacción de DBT con 500 ppm de azufre en n-hexadecano a un flujo de 0.2 mL/min y 104 mL/min de hidrógeno, una presión de 800 psi, a 280, 300 y 350°C. El tiempo de reacción fue de 4 horas con cada temperatura, tomando muestras cada hora.

6. Se analizó cada muestra de reacción en un Cromatógrafo de gases HP-6890 con detector de ionización de flama (FID) e inyector automático, con una columna capilar de 50 m de longitud por 0.2 mm de diámetro por 0.5 μm de espesor de película.

3.3.2 Reacción de Transformación de 4,6-DMDBT en un reactor de flujo continuo.

La reacción de transformación de 4,6-DMDBT se llevó a cabo en el mismo equipo de reacción, con un flujo volumétrico de 0.2 mL/min de solución de 500 ppm de azufre en 4,6-DMDBT a 350°C a una presión de 800 psi, y se evaluó para cada uno de los catalizadores.

El procedimiento experimental fue el mismo que en la HDS de DBT.

3.4 Caracterizaciones.

Las caracterizaciones fueron realizadas en las instalaciones de la Unidad de Investigación en Catálisis (UNICAT) a excepción de la difracción de rayos X, que fue realizada en la USAI (Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación) en la Facultad de Química.

3.4.1 Fisisorción de Nitrógeno.

Los catalizadores dependen para su actividad, en parte, de la extensión de su área específica. Esta área se determina comúnmente por medio de métodos basados en la adsorción física de un gas en la superficie sólida. La medición esta basada en la cantidad de nitrógeno gaseoso adsorbido en equilibrio al punto de ebullición normal (-195.8°C) en un intervalo de presiones inferiores a la presión de saturación. Sin embargo, bajo estas condiciones, se pueden adsorber consecutivamente varias capas de moléculas de nitrógeno sobre la superficie, por lo que se hace necesario identificar la cantidad adsorbida que corresponde a una capa molecular y así poder evaluar el área específica.

Uno de los métodos que nos permiten evaluar el área específica, debido a su capacidad de determinar el volumen adsorbido para una capa molecular, es el desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller (BET) ⁽²³⁾. En este método puede existir alguna incertidumbre con relación a si los valores obtenidos corresponden con exactitud al área específica, sin embargo, esto no tiene gran importancia porque el proceso está normalizado y los resultados son reproducibles.

Cabe aclarar que el área específica medida de esta manera puede no ser la efectiva para la catálisis, ya que el nitrógeno puede ser físicamente adsorbido en una extensión superficial grande mientras que los centros activos, que pueden ser efectivos para una quimisorción de un reactante, son una pequeña parte de la superficie. Además, cuando la fase activa del catalizador está dispersa en un portador o soporte de área considerable, es posible que sólo una parte del área del portador esté recubierta con átomos catalíticamente activos.

Sería muy útil conocer las áreas específicas para quimisorción del reactante en las condiciones de la reacción. Sin embargo, esto requeriría de la medición de cantidades de quimisorción relativamente pequeñas, a diferentes y a veces difíciles condiciones (alta temperatura y/o presión) para cada sistema reaccionante. Por lo tanto, la rápida y fácil adsorción del nitrógeno en forma

rutinaria y con equipo normal, hacen del método de BET la forma más viable para la evaluación del área específica.

En el método de BET, para determinar áreas específicas, se usa un aparato para medir el volumen del gas adsorbido en una muestra de material sólido. Este aparato opera a presiones bajas que pueden variarse desde casi cero hasta una atmósfera, la temperatura de operación es del orden de magnitud del punto de ebullición normal, los datos obtenidos son volúmenes de gas a una serie de presiones en la cámara de adsorción, los volúmenes observados se corrigen a centímetros cúbicos a 0°C y una atmósfera (temperatura y presión normales) y se grafican en función de la presión en milímetros o en forma de la relación entre la presión y la presión de saturación a la temperatura de operación ⁽²⁴⁾.

El modelo matemático empleado para el tratamiento de los datos obtenidos por esta técnica es la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller ⁽²³⁾, la cual se presenta a continuación:

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

donde P^0 es la presión de vapor a la temperatura de ebullición normal, c es una constante para cada temperatura y cada sistema gas-sólido, P es la presión

parcial del gas, V es el volumen adsorbido a la presión P y V_m es el volumen de gas necesario para formar una monocapa sobre la superficie del sólido.

De acuerdo con la ecuación anterior, una gráfica de $P/V(P^0 - P)$ en función de P/P^0 es una línea recta. Con los valores de la pendiente y la ordenada al origen se obtiene el valor de V_m , con lo cual se calcula el valor del área específica del sólido, a partir de la siguiente ecuación:

$$s = \left[\frac{V_m N_0}{V} \right] \alpha$$

donde N_0 es el número de Avogadro, V es el volumen que ocupa un mol de gas en condiciones normales de presión y temperatura y α es el área ocupada por una molécula de N_2 .

Los poros se clasifican en tres diferentes categorías, dependiendo de su tamaño:

1. Microporos (tamaño < 2 nm), Ultramicroporos (tamaño < 0.7 nm).
2. Mesoporos (2 nm $<$ tamaño < 50 nm).
3. Macroporos (tamaño > 50 nm).

Los poros pueden tener una forma regular o, más comúnmente, irregular. Las formas geométricas usadas para representar la forma del poro son la cilíndrica (en algunos óxidos como alúmina y magnesia), de hendidura (en carbones activados y arcillas) y de huecos entre esferas sólidas conectadas (en sílica y muchos sólidos obtenidos a partir de geles).

Estos modelos asumen que cada poro tiene un diámetro uniforme a todo lo largo, sin embargo, a menudo esto no resulta del todo cierto, ya que existen poros con forma de botella (el cuerpo del poro es mayor que la boca) o forma de embudo (lo contrario), los poros pueden estar cerrados (no son accesibles desde el exterior), tapados (abiertos en uno solo de sus extremos), o ser de tipo directo (abierto en sus dos extremos). Otro punto a considerar es la existencia de conexiones entre los poros, las cuales generan variaciones en la medición del área específica, ya que los poros pueden estar aislados o conectados con otros poros, formando una red porosa.

Las características morfológicas de mayor interés son el área específica, el volumen de poro y las distribuciones de tamaño de área y poro, debido a que permiten comprender el comportamiento catalítico en el medio de reacción.

Las principales razones de la importancia de estas características son las siguientes:

- Los procesos catalíticos tienen lugar sobre la superficie del catalizador, lo cual genera una fuerte dependencia de la actividad catalítica por el área específica.
- Las moléculas reactivas deben alcanzar los sitios activos, por lo tanto, estas moléculas tienen que trasladarse a través del sistema poroso, del mismo modo que los productos de reacción tienen que abandonar el catalizador.
- Los fenómenos de desactivación son grandemente afectados por el tamaño de poro. La deposición de carbono bloqueando las bocas de los micro y mesoporos y cubriendo las paredes de los meso y macroporos son ejemplos típicos.

Debido a que la efectividad de la superficie interna para reacciones catalíticas puede depender no solo de la cantidad de poros, sino también del tamaño de las bocas, es deseable conocer la distribución del volumen de poros en un catalizador en base al tamaño y a las bocas.

El método más empleado es el de desorción de nitrógeno (explicado anteriormente para la determinación del área específica), en el cual se continúa la desorción hasta que la presión del nitrógeno se aproxima al valor de saturación (1 atm al punto de ebullición normal) y el volumen de poros se llena con nitrógeno adsorbido y condensado.

Una vez que la saturación es alcanzada se establece la desorción, disminuyendo la presión en incrementos y midiendo la cantidad de nitrógeno evaporado y desorbido para cada incremento. Sin embargo, este proceso no lleva el mismo comportamiento que la adsorción, debido a que la evaporación usualmente tiene lugar a menor presión que la condensación capilar, generándose una histéresis.

Esta histéresis se atribuye usualmente a la tensión superficial y a tamaños diferentes de la boca y el cuerpo del poro. Por ejemplo, los poros en forma de botella, o a un comportamiento diferente en la adsorción y en la desorción en poros casi cilíndricos.

Se han identificado cuatro tipos de histéresis, las cuales se encuentran clasificadas en la figura 3.6, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC ⁽²³⁾.

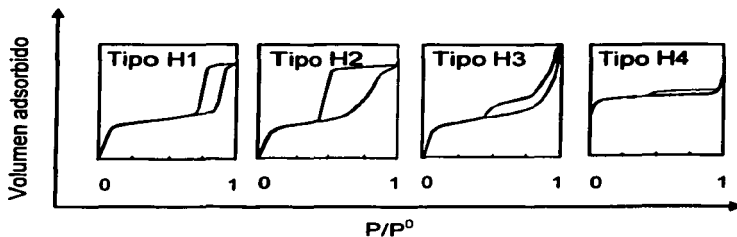


Figura 3.6. Tipos de histeresis de las isotermas de adsorción usualmente encontradas por adsorción de nitrógeno.

Las isotermas que se esperan obtener, para los catalizadores soportados en Al_2O_3 y TiO_2 son del tipo H1, debido a que esta clase de histeresis es característica de sólidos conformados por partículas cruzadas por canales casi cilíndricos o formados por agregados o aglomerados de partículas esféricas. En ambos casos los poros tienen forma y tamaño uniformes.

El área específica de BET, el volumen de poro y el tamaño de poro de los soportes y de los catalizadores fueron obtenidos de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno medidas a 77K, temperatura de ebullición del nitrógeno líquido, con un analizador automático Micromeritics ASAP 2000. Previo a las mediciones de fisiorción, todas las muestras fueron desgasificadas por 2h a 270°C.

3.4.2 Espectroscopia Ultravioleta Visible de Reflectancia Difusa (UV-Vis-DRS).

La espectroscopia de reflectancia difusa, conocida como espectrofotometría de luz reflectada difusa, mide la señal óptica resultado del espectro de luz ultravioleta dispersado por una muestra de catalizador, es decir, es el método en el cual la luz emitida desde la muestra lleva información de las especies absorbentes. Una explicación sencilla de su principio es la siguiente:

La reflexión debida a un sólido (figura 3.7 a), también llamada reflexión especular, involucra únicamente unas pocas capas atómicas y esta reflexión ocurre cuando un rayo de luz llega al límite de separación de dos medios. La luz reflejada en la primera superficie de contacto se llama componente especular. Estas incidencias de luz se repiten muchas veces en las estructuras granulares o fibrosas, cuando el haz encuentra en su trayectoria una nueva interfase en unas cuantas millonésimas de centímetro. El resultado es una difusión general, de tal manera que la superficie aparece uniformemente brillante en todas direcciones; esta luz reflejada es el componente difuso y es la causa del color, cuando éste existe. El espectro reflectado es también interesante en la construcción de aparatos ópticos, en los cuales se desea el mayor grado de reflexión posible.

De acuerdo con las leyes de la óptica, el rayo analizador que cae diagonalmente sobre la superficie de un material semitransparente (figura 3.7 b) es parcialmente reflejado (reflexión especular) y parcialmente refractado dentro del material. Esta última fracción de luz es la importante, porque debido a reflexiones internas, es atenuada por la absorción de algunas de las especies en la muestra cuando el rayo de luz reflejado lleva la información importante de la absorción a longitudes de onda particulares, que es la que se busca.

En un tercer caso (figura 3.7 c), se puede representar el rayo vertical de luz analizada. El rayo reflejado de manera especular escapa en la misma ruta que el rayo incidente. El rayo que penetra la muestra causa un fenómeno similar al caso del rayo diagonal, es decir, produce luz perdida reflectada, conteniendo información sobre nuevos compuestos y/o destrucción de los existentes en la muestra.

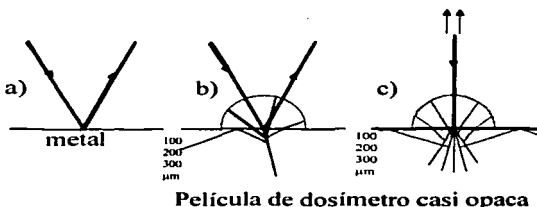


Figura 3.7. Gráfico simplificado del origen de la Espectroscopia de Reflectancia Difusa.

La figura 3.7 muestra que la cantidad de luz que escapa es pequeña y las pérdidas son sustanciales, debido en parte a las reflexiones internas totales. Es por eso que se hace un gran esfuerzo para coleccionar la mayor cantidad posible de luz emitida, aunque la distribución de la luz depende de muchos factores involucrados, no sólo de las propiedades del material, sino también de la longitud de onda ⁽²⁵⁾.

La teoría de la espectroscopia de reflectancia difusa data del primer cuarto del Siglo XX. Kubelka y Munk desarrollaron el tratamiento teórico del fenómeno, empleando ecuaciones relacionadas con ecuaciones tradicionales de extinción, conocidas como la ley de Lambert-Beer. La ecuación de Kubelka y Munk, después de un proceso matemático, nos permite hacer un tratamiento de los resultados obtenidos mediante diagramas de $F(R_{\infty})$ contra longitud de onda.

Donde la $F(R_{\infty})$ es $\frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}}$, en la cual R_{∞} es la Reflectancia, definida de la siguiente manera:

$$R_{\infty} = \frac{\text{intensidad de la luz reflejada de la muestra}}{\text{intensidad de la luz reflejada de la referencia}}$$

$F(R_{\infty})$ es proporcional a la concentración de las especies absorbentes a una longitud de onda definida sólo si las propiedades ópticas de la matriz no cambian con la variación de la concentración de las especies absorbentes.

La información que se espera obtener son los ambientes de coordinación de Mo, Co y Ni en las muestras preparadas, y así poder predecir la estructura de los componentes de cada catalizador, de acuerdo con los estudios previos.

Los espectros de reflectancia difusa UV-Vis fueron tomados a condiciones ambientales en un espectrómetro Cary 5E UV-VIS-NIR usando politetrafluoroetileno como referencia.

3.4.3 Difracción de Rayos X.

La difracción de rayos X, es una técnica espectroscópica que permite identificar fases cristalográficas del material en estudio. La identificación se realiza por comparación del difractograma obtenido del compuesto químico con las tarjetas de la American Society for Testing Materials (ASTM), que se encuentran en la base de datos del equipo de difracción.

Se ha convenido llamar rayos X a la radiación electromagnética cuya longitud de onda se encuentra entre 0.1 y 100 Å. La radiación X se produce generalmente bombardeando materia con electrones de alta energía. Al hacer incidir un haz de electrones acelerado por una diferencia de potencial, sobre un trozo de metal, este emite radiación X por efecto del bombardeo electrónico.

Los rayos X interactúan con la materia de tal manera que un rayo incidente en un material cristalino será difractado en varias direcciones por los átomos o iones del material. Si los centros de difracción se encuentran separados por distancias comparables a la longitud de onda de los rayos X puede ocurrir interferencia entre los rayos X difractados por algún átomo. Debido a un arreglo ordenado de los centros difractores se puede alcanzar interferencia máxima o mínima.

Las distancias entre los átomos o iones en los sólidos son típicamente de unos pocos cientos de picómetros, que son comparables con la longitud de onda producida por el bombardeo de metales con electrones. La difracción de rayos X de un sólido cristalino se puede ver al considerar la difracción de los puntos de una familia de planos (ver figura 3.8).

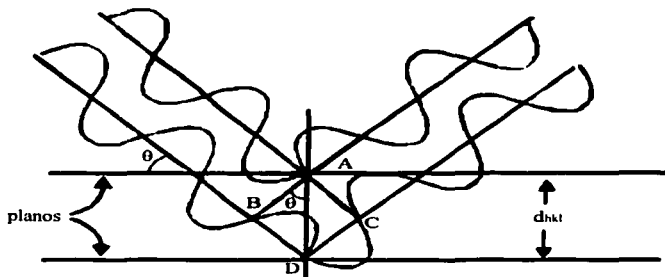


Figura 3.8. Esquema que representa la Ley de Bragg.

La difracción del rayo incidente a partir de los puntos A y D en los planos vecinos produce una difracción en fase (interferencia constructiva) si la distancia adicional recorrida por el fotón difractado de D es un múltiplo entero de la longitud de onda. Esta diferencia de trayectoria $BD+DC$ dependerá de la distancia interplanar d_{hkl} , donde hkl son los índices de Miller de los planos en consideración, y también está relacionada con el ángulo de incidencia θ del rayo X. Si la diferencia de trayectoria es un múltiplo entero de la longitud de onda se puede obtener la siguiente relación entre θ y d_{hkl} :

$$BD + DC = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta = n\lambda$$

Donde n es un entero y λ es la longitud de onda de los rayos X. La expresión $2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta = n\lambda$ se conoce como la ley de Bragg. Esta ecuación expresa el requerimiento de que los rayos difractados aparezcan sólo a ciertos ángulos discretos, cuando la radiación de una longitud de onda fija incide sobre los planos de un cristal cuyas distancias interplanares están dadas por d_{hkl} ⁽²⁶⁾.

El análisis de la difracción de rayos X se realiza de la siguiente forma: en el equipo de DRX se monta una muestra en el sistema rotatorio. Sobre esta muestra se hace incidir un haz de rayos X. Cuando los rayos X inciden en un plano, a un determinado ángulo, éstos se difractan y entonces aparece un pico en el difractograma. Cada compuesto posee ciertos planos característicos asociados a determinados ángulos, la mayoría de ellos, ya reportados en las tarjetas ASTM; por lo tanto, si los picos de la muestra sintetizada coinciden con los planos asignados al compuesto, se puede decir que se obtuvo el compuesto deseado.

Los espectros de rayos X fueron medidos en un rango de $5^\circ \leq 2\theta \leq 75^\circ$ en un difractómetro Siemens D-5000, usando una radiación Cu con un filtro de Ni ($\lambda=1.5406\text{Å}$) y una velocidad de goniómetro de $2^\circ (2\theta) \text{ min}^{-1}$.

3.4.4 Espectroscopía Raman.

Cuando las moléculas dispersan la luz monocromática, se observa que una pequeña parte de la luz dispersada tiene una frecuencia diferente a la del haz irradiante; a esto se le llama efecto Raman. Este efecto se basa en la dispersión inelástica de una radiación electromagnética debido a su interacción con vibraciones moleculares.

Cuando la radiación incide en una muestra, parte de los fotones son dispersados debido a los momentos dipolares inducidos a través de la polarizabilidad estática de los electrones. Esta es la dispersión elástica o Rayleigh. Sin embargo, una pequeña parte de los fotones es dispersada a través de la modulación de la polarizabilidad por movimientos electrónicos, vibracionales o rotacionales, dando lugar a la dispersión Raman o inelástica. La dispersión Raman es resultado de colisiones inelásticas entre fotones y moléculas.

Por otro lado, supóngase que un fotón de una energía dada (y longitud de onda) colisiona con una muestra. Cuando la energía es transferida de la molécula al fotón, la luz de más alta energía (menor longitud de onda) será dispersada por la muestra (dispersión anti-Stokes). Cuando la energía es transferida del fotón a la molécula, la luz de menor energía (mayor longitud de onda) será dispersada por la

muestra (dispersión Stokes). La cantidad de energía intercambiada entre la molécula y el fotón cambia los estados vibracional y rotacional de la molécula. De esta forma, la espectroscopia Raman da información sobre la naturaleza y estructura de las moléculas ⁽²⁷⁾.

Desde su descubrimiento en 1928, el efecto Raman se ha convertido en un importante método para la dilucidación de estructuras moleculares, para localizar las posiciones de los grupos funcionales o de los enlaces químicos en las moléculas y para el análisis cuantitativo de mezclas complejas, especialmente en cuanto a sus componentes principales.

Los espectros Raman fueron tomados en condiciones atmosféricas, con un instrumento Nicolet 950 FT equipado con un detector InGaAs y una fuente láser Nd:YAG, con una resolución de 4cm^{-1} y 200 barridos.

3.4.5 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución.

La microscopía electrónica es una técnica fundamental en la ciencia moderna. Desde su desarrollo en los años treinta, ha dado lugar a una infinidad de descubrimientos en áreas como física, biología, medicina, geología y materiales, entre otras.

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

Cuando el haz de electrones interacciona con la muestra se producen varios tipos de señales, las cuales nos permiten hacer la caracterización estructural y química de ésta. Estas señales son: electrones retrodispersados, secundarios, absorbidos, Auger, transmitidos y rayos X característicos. La figura 3.9 muestra

esquemáticamente la interacción haz electrónico-muestra y las señales que se generan.

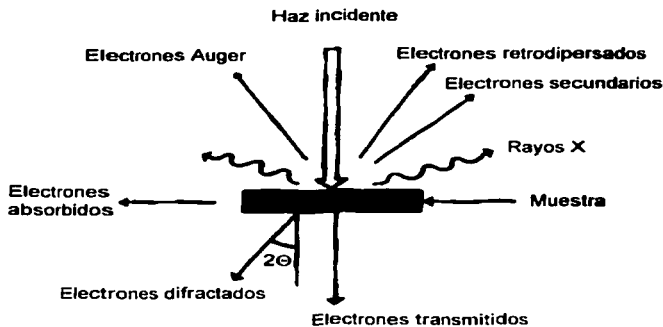


Figura 3.9 Interacción haz electrónico-muestra y señales generadas.

Los electrones retrodispersados y secundarios nos dan información sobre la superficie de la muestra, permitiéndonos de este modo obtener una imagen topográfica de ella; estos electrones son la fuente de información para la microscopía electrónica de barrido. Los electrones absorbidos, con el detector adecuado, nos dan información sobre la resistividad de la muestra. Los electrones Auger y los rayos X característicos dependen de la composición química de la muestra, permitiéndonos hacer, por lo tanto, un análisis químico de ella.

Los electrones que atraviesan la muestra los podemos clasificar en dos tipos: transmitidos, es decir, aquellos que pasan a través de la muestra; y difractados, que son aquellos que si son desviados de su dirección de incidencia. Los haces transmitidos y difractados son los que usa la lente objetiva para formar la imagen de la muestra en un microscopio electrónico de transmisión, debido a que aportan información sobre las características estructurales de ésta.

El microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HR TEM) mantiene el mismo principio que el microscopio electrónico de transmisión (TEM), sin embargo, tiene como característica principal la inclusión de una pequeña lente auxiliar y la calidad de su lente objetiva, que permiten disminuir bastante la aberración esférica del sistema y aumentar su poder de resolución.

Para poder obtener imágenes de alta resolución la apertura objetiva debe de permitir el paso de varios haces difractados. Mientras más grande es el número de haces difractados que son usados para formar la imagen final, más confiable será su contraste para conocer las características de la muestra ^{(28), (29)}.

Debido a que el catalizador se encuentra en estado oxidado a condiciones ambientales y que este trabaja en su forma sulfurada. Los catalizadores fueron previamente activados mediante sulfuración con una mezcla de H_2S/H_2 (14.99% H_2S) a 40 mL/min y 400°C durante 4 horas. El procedimiento empleado se encuentra en el apéndice B.

Con esta técnica, lo que se quiere es identificar los sulfuros que conforman los sitios activos del catalizador y determinar si éstos están o no dispersos. Las microscopías se realizaron en un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución, marca JEOL modelo 2010, con una amplificación de 250X y un voltaje de 200 kV.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El propósito de esta sección es presentar todos los resultados experimentales obtenidos, durante este trabajo de investigación, para su interpretación y discusión.

4.1 Actividad Catalítica.

4.1.1 Hidrodesulfuración de DBT.

Para poder realizar el estudio de la actividad catalítica de los catalizadores evaluados en la reacción de HDS de DBT se utilizarán los valores de la constante de reacción. Los resultados obtenidos de la evaluación de la actividad catalítica a 280, 300 y 350°C, después de estabilizar el reactor por cuatro horas y alcanzar régimen permanente, se presentan en la tabla 4.1.

*Tabla 4.1 Constantes de reacción de catalizadores con DBT.
($k = L/h \cdot m^2 \text{ cat.}$)*

CATALIZADOR	280°C		300°C		350°C	
	X_A	$k \cdot 10^4$	X_A	$k \cdot 10^4$	X_A	$k \cdot 10^4$
Mo/Al ₂ O ₃	0.12	0.241	0.30	0.692	0.54	1.518
Mo/TiO ₂	0.26	2.099	0.33	3.856	0.75	9.783
CoMo/Al ₂ O ₃	0.09	0.386	0.20	0.867	0.29	1.849
CoMo/TiO ₂	0.16	2.671	0.24	4.568	0.37	10.864
NiMo/Al ₂ O ₃	0.35	1.836	0.62	3.928	0.69	5.181
NiMo/TiO ₂	0.13	2.381	0.19	4.198	0.48	9.885

Donde k es la constante de reacción. Esta se presentó por metro cuadrado, con el objeto de poder comparar las actividades de los catalizadores que tienen

diferentes áreas y por lo tanto diferentes cargas de molibdeno. Estos resultados se pueden visualizar mejor en las figuras 4.1-4.3.

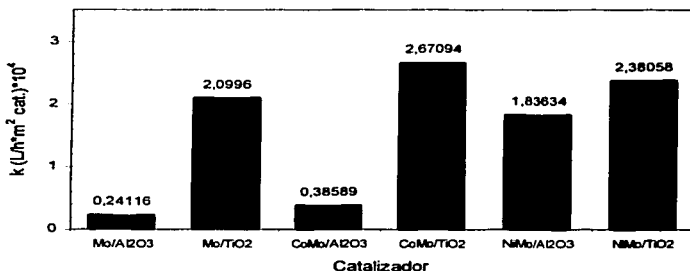


Figura 4.1 Constantes de reacción de catalizadores con DBT a 280°C

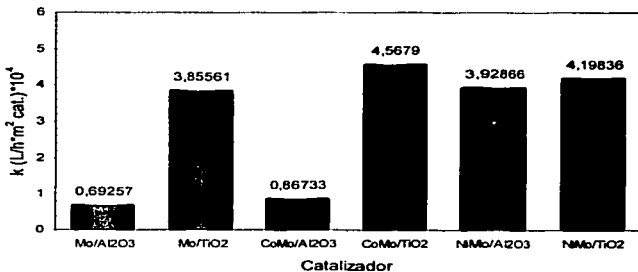


Figura 4.2 Constantes de reacción de catalizadores con DBT a 300°C

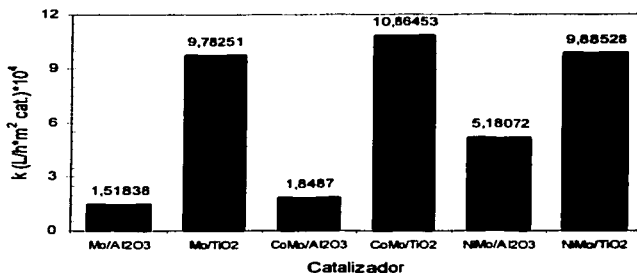


Figura 4.3 Constantes de reacción de catalizadores con DBT a 350°C

En las figuras 4.1-4.3 se observa que, a todas las temperaturas de reacción, la constante de reacción por metro cuadrado de catalizador, aumenta con la presencia de promotor y con el uso de un soporte diferente a la Al₂O₃, en este caso la TiO₂. Estos resultados confirman que el molibdeno es más reactivo en HDS cuando es soportado sobre TiO₂ en lugar de Al₂O₃ ^{(8), (10), (18)}.

También, se encontró que el catalizador de Mo/TiO₂ presentó un incremento en la constante de reacción por metro cuadrado de catalizador, de 7 veces la constante de reacción del Mo/Al₂O₃, el CoMo/TiO₂ obtuvo un incremento de 6 veces la del CoMo/Al₂O₃ y el NiMo/TiO₂ de 1.5 veces la del NiMo/Al₂O₃. El NiMo/Al₂O₃ de 4 veces el del CoMo/Al₂O₃ y el CoMo/TiO₂ de 1.1 veces el del NiMo/TiO₂.

Para la eliminación de compuestos de azufre como el DBT, el catalizador que presentó una mejor constante de reacción por metro cuadrado de catalizador, fue el CoMo/TiO₂.

Con la finalidad de determinar el efecto del promotor en la reacción de HDS de DBT, se calculó el efecto sinérgico para cada promotor empleado en los catalizadores.

El efecto promotor es la capacidad de una especie metálica de incrementar la actividad catalítica de un catalizador. Este efecto promotor se puede considerar cercano al efecto sinérgico, ya que la actividad de los promotores solos (Co ó Ni) es mínima. Los resultados de estos cálculos se muestran en la tabla 4.2.

Tabla 4.2 Efecto promotor de catalizadores con DBT.

CATALIZADOR	280°C	300°C	350°C
CoMo/Al ₂ O ₃	1.60	1.25	1.22
CoMo/TiO ₂	1.27	1.18	1.11
NiMo/Al ₂ O ₃	7.61	5.67	3.41
NiMo/TiO ₂	1.13	1.09	1.01

El efecto promotor fue calculado, mediante la división de la constante de reacción del catalizador no promovido entre la constante de reacción del catalizador promovido. Estos efectos se pueden visualizar mejor en las figuras 4.4-4.7.

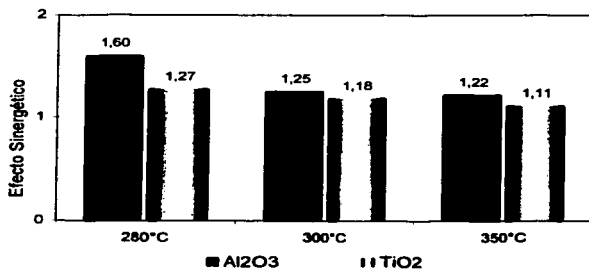


Figura 4.4 Efecto promotor de catalizadores de CoMo en DBT.

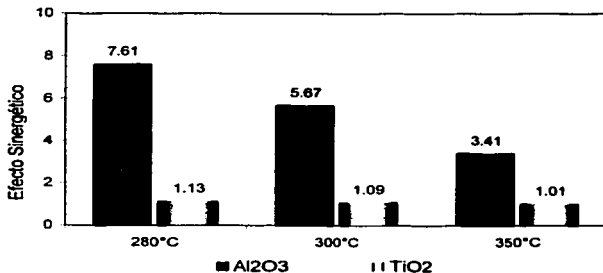


Figura 4.5 Efecto promotor de catalizadores de NiMo en DBT.

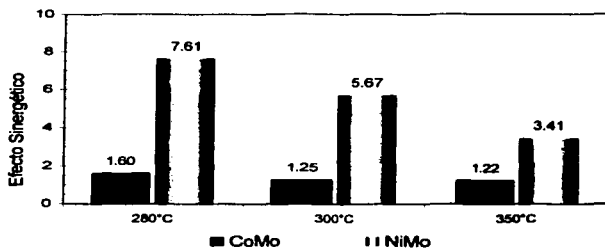


Figura 4.6 Efecto promotor de catalizadores soportados en Al_2O_3 en reacción con DBT.

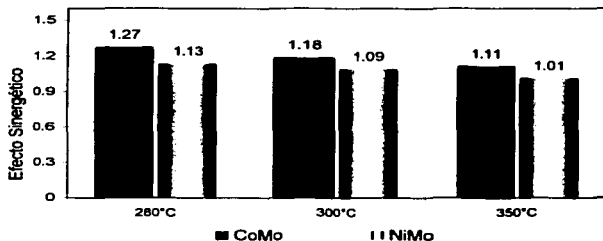


Figura 4.7 Efecto promotor de catalizadores soportados en TiO_2 en reacción con DBT.

En las figuras 4.4 y 4.5 se observa que los promotores (Co y Ni) impregnados, tienen un mayor efecto promotor en los catalizadores soportados sobre Al_2O_3 . El catalizador de $CoMo/Al_2O_3$ presentó un efecto promotor de 1.15 veces el del $CoMo/TiO_2$ y el $NiMo/Al_2O_3$ de 5 veces el del $NiMo/TiO_2$. En las figuras 4.6 y 4.7 se observa que el $NiMo/Al_2O_3$ presenta un efecto promotor de 4 veces el del $CoMo/Al_2O_3$ y el $CoMo/TiO_2$ de 1.1 veces el del $NiMo/TiO_2$.

En los productos de reacción de la HDS del DBT se identifican dos productos principales, el fenilciclohexano y el difenilo. Según el esquema planteado para esta reacción (figura 4.8), pueden presentarse dos rutas de reacción ^{(18), (30), (31)}. La mayor presencia del fenilciclohexano, indica que la reacción se llevó a cabo principalmente por la ruta de hidrogenación previa a la desulfuración, mientras que cuando aparece mayormente el difenilo, fue por la ruta de desulfuración directa. En el caso de los catalizadores evaluados, la presencia de difenilo y fenilciclohexano indica que ambas reacciones se efectuaron simultáneamente.

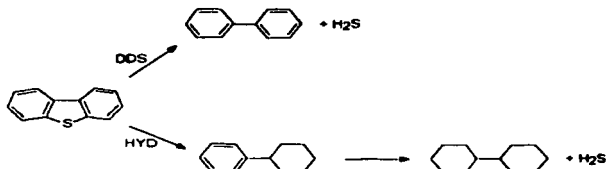


Figura 4.8 Esquema de reacción de la HDS de DBT.

Las tablas 4.3-4.5, muestran la fracción mol de los productos de la HDS de DBT, donde el difenilo se representa como DF y el fenilciclohexano como FCH.

*Tabla 4.3 Productos de reacción de la HDS de DBT a 280°C.
 (Fracción mol)*

CATALIZADOR	280°C		
	X _A	DF	FCH
Mo/Al ₂ O ₃	0.12	0.0084	0.0012
Mo/TiO ₂	0.26	0.0176	0.0309
CoMo/Al ₂ O ₃	0.09	0.0208	0.0013
CoMo/TiO ₂	0.16	0.0025	-
NiMo/Al ₂ O ₃	0.35	0.0827	0.0088
NiMo/TiO ₂	0.13	0.0268	0.0065

*Tabla 4.4 Productos de reacción de la HDS de DBT a 300°C.
 (Fracción mol)*

CATALIZADOR	300°C		
	X _A	DF	FCH
Mo/Al ₂ O ₃	0.30	0.0522	0.0286
Mo/TiO ₂	0.33	0.1076	0.060
CoMo/Al ₂ O ₃	0.20	0.0467	0.0045
CoMo/TiO ₂	0.24	0.0030	-
NiMo/Al ₂ O ₃	0.62	0.1685	0.0251
NiMo/TiO ₂	0.19	0.0423	0.0095

*Tabla 4.5 Productos de reacción de la HDS de DBT a 350°C.
 (Fracción mol)*

CATALIZADOR	350°C		
	X _A	DF	FCH
Mo/Al ₂ O ₃	0.54	0.1165	0.0404
Mo/TiO ₂	0.75	0.1719	0.0916
CoMo/Al ₂ O ₃	0.29	0.0747	0.0099
CoMo/TiO ₂	0.37	0.0178	0.0098
NiMo/Al ₂ O ₃	0.69	0.1919	0.0587
NiMo/TiO ₂	0.48	0.11412	0.0289

Estos resultados indican que la ruta más favorecida para los catalizadores promovidos y no promovidos es la desulfuración directa. Esto se puede observar mejor en la tabla 4.6.

*Tabla 4.6 Relación de productos de reacción de la HDS de DBT a 280, 300 y 350°C.
 (Fracción mol)*

CATALIZADOR	DF/FCH		
	280°C	300°C	350°C
Mo/Al ₂ O ₃	7.00	1.83	2.88
Mo/TiO ₂	0.57	1.79	1.88
CoMo/Al ₂ O ₃	16.00	10.38	7.54
CoMo/TiO ₂	-	-	1.82
NiMo/Al ₂ O ₃	9.40	6.71	3.27
NiMo/TiO ₂	4.12	4.45	3.95

Los cálculos de la tabla 4.6 muestran que se favorece más la ruta de desulfuración directa, que existe un incremento en la DDS al adicionar el promotor y la HYD previa a la desulfuración aumenta cuando se utiliza TiO_2 como soporte y se incrementa la temperatura.

En Mo/TiO_2 se observa que a una baja temperatura, la hidrogenación previa a la desulfuración es más favorecida que la desulfuración directa.

En algunos casos, la concentración de fenilciclohexano está a nivel de ruido en el análisis cromatográfico, por lo que no fue posible su cuantificación.

4.1.2 Reacción de Transformación de 4,6-DMDBT.

Debido a que el 4,6-DMDBT es un reactivo sumamente costoso, se tomó la decisión de evaluar la actividad catalítica únicamente a $350^\circ C$ para comparar los resultados obtenidos con los de DBT y por ser una temperatura representativa de las condiciones de reacción empleadas para la transformación de compuestos de azufre refractarios. Las rutas de reacción propuestas para la transformación del 4,6-DMDBT son las mostradas en la figura 4.9.

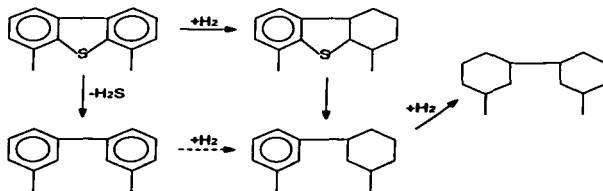


Figura 4.9 Esquema de reacción de la transformación de 4,6-DMDBT.

Para poder realizar el estudio de la actividad catalítica de los catalizadores evaluados en la reacción de transformación de 4,6-DMDBT, se utilizarán los valores de la constante de reacción. Los valores de la constante de reacción a 350°C, después de estabilizar el reactor por cuatro horas, se presentan en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7 Constantes de reacción de catalizadores con 4,6-DMDBT a 350°C.
 ($k = L/h \cdot m^2 \text{ cat.}$)

CATALIZADOR	X_A (350°C)	$k \cdot 10^4$ (350°C)
Mo/Al ₂ O ₃	0.76	1.396
Mo/TiO ₂	0.86	6.981
CoMo/Al ₂ O ₃	0.37	0.910
CoMo/TiO ₂	0.46	4.821
NiMo/Al ₂ O ₃	0.71	2.802
NiMo/TiO ₂	0.60	7.434

Los valores de la constante de reacción se presentaron por metro cuadrado de catalizador, con el objeto de poder comparar las actividades de los catalizadores que tienen diferentes áreas y por lo tanto, diferentes cargas de molibdeno. Estos resultados se pueden visualizar mejor en las figuras 4.10-4.12.

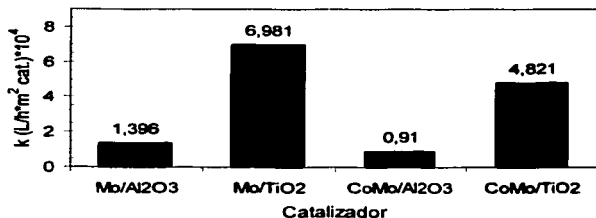


Figura 4.10 Constantes de reacción para los catalizadores de Mo y CoMo a 350°C.

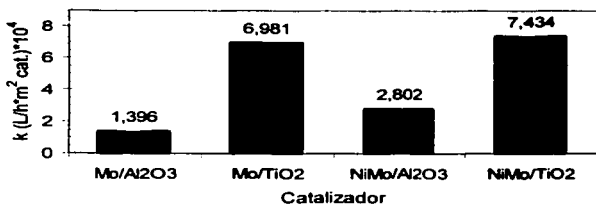


Figura 4.11 Constantes de reacción para los catalizadores de Mo y NiMo a 350°C.

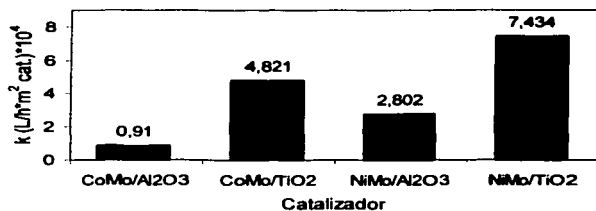


Figura 4.12 Constantes de reacción para los catalizadores de CoMo y NiMo a 350°C.

En las figuras 4.10-4.12, se observa que la constante de reacción por metro cuadrado de catalizador, aparentemente aumenta con la presencia de promotor y con el uso de un soporte diferente al de Al₂O₃, en este caso la TiO₂.

También se encontró, que el Mo/TiO₂ tiene un incremento en la constante de reacción por metro cuadrado de catalizador de 5 veces la constante de reacción del Mo/Al₂O₃, el CoMo/TiO₂ de 5.3 veces la del CoMo/Al₂O₃ y el NiMo/TiO₂ de 2.7 veces la del NiMo/Al₂O₃. Por lo tanto, la constante de reacción por metro cuadrado de catalizador aumenta con el uso de TiO₂ como soporte.

Para la reacción de transformación de compuestos de azufre como el 4,6-DMDBT, el catalizador que presentó una mejor constante de reacción por metro cuadrado de catalizador fue el NiMo/TiO₂.

Con la finalidad de determinar el efecto del promotor en la reacción de transformación del 4,6-DMDBT, se calculó este efecto para cada promotor empleado en los catalizadores. Los resultados de estos cálculos se muestran en la tabla 4.8.

Tabla 4.8 Efecto promotor de catalizadores con 4,6-DMDBT.

CATALIZADOR	350°C
CoMo/Al ₂ O ₃	0.65
CoMo/TiO ₂	0.69
NiMo/Al ₂ O ₃	2.01
NiMo/TiO ₂	1.06

El efecto promotor fue calculado, mediante la división de la constante de reacción del catalizador no promovido entre la constante de reacción del catalizador promovido. Estos resultados se pueden visualizar mejor en la figura 4.13.

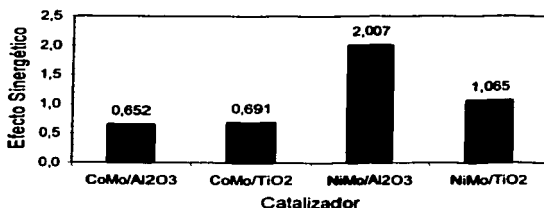


Figura 4.13 Efecto sinérgico de catalizadores con 4,6-DMDBT a 350°C

En la figura 4.13, se observa que en los catalizadores que se empleó Co, el efecto promotor fue mayor con el soporte de TiO₂. Sin embargo, independientemente del soporte, el Co no presentó una promoción en la reacción de transformación del 4,6-DMDBT.

En cambio, los catalizadores en los que se utilizó el Ni, presentaron un efecto promotor de 1.07 cuando se soportaron sobre TiO₂ y de 2 con Al₂O₃.

El NiMo/Al₂O₃ generó un efecto promotor de 1.9 veces el del NiMo/TiO₂. Aparentemente, la alúmina favorece la promoción del Ni en la reacción de transformación del 4,6-DMDBT, en cambio, la titania mejora la promoción del Co.

4.1.3 Comparación entre la HDS de DBT y la Reacción de Transformación de 4,6-DMDBT.

Para comparar los resultados de actividad catalítica entre la reacción de HDS de DBT y la reacción de transformación del 4,6-DMDBT, se presentan los valores de la constante de reacción por metro cuadrado de catalizador, a 350°C en la tabla 4.9.

*Tabla 4.9 Constante de reacción de catalizadores con DBT y 4,6-DMDBT a 350°C.
($k = L/h^2m^2 \text{ cat.}$)*

CATALIZADOR	DBT (350°C)		4,6-DMDBT (350°C)	
	X_A	$k \cdot 10^4$	X_A	$k \cdot 10^4$
Mo/Al ₂ O ₃	0.54	1.518	0.76	1.396
Mo/TiO ₂	0.75	9.783	0.86	6.981
CoMo/Al ₂ O ₃	0.29	1.849	0.37	0.910
CoMo/TiO ₂	0.37	10.865	0.46	4.821
NiMo/Al ₂ O ₃	0.69	5.181	0.71	2.802
NiMo/TiO ₂	0.48	9.885	0.60	7.434

Los valores de la constante de reacción por metro cuadrado de catalizador, se pueden visualizar mejor en las figuras 4.14-4.18.

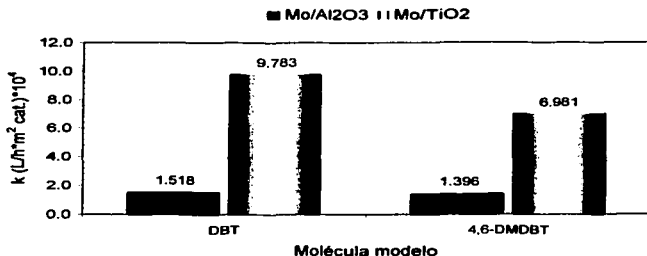


Figura 4.14 Constantes de reacción de catalizadores no promovidos, en reacción con DBT y 4,6-DMDBT a 350°C.

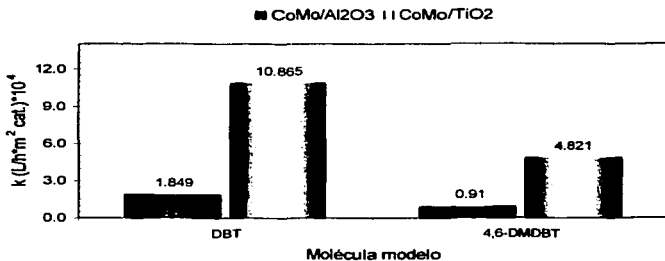


Figura 4.15 Constantes de reacción de catalizadores promovidos con Co, en reacción con DBT y 4,6-DMDBT a 350°C.

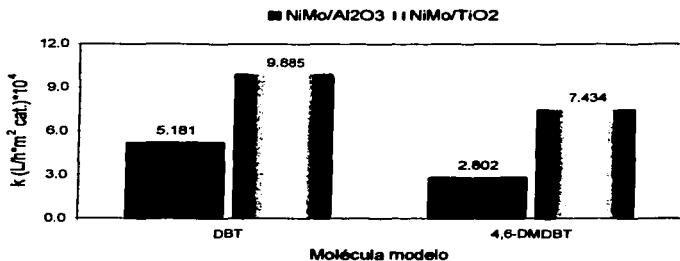


Figura 4.16 Constantes de reacción de catalizadores promovidos con Ni, en reacción con DBT y 4,6-DMDBT a 350°C.

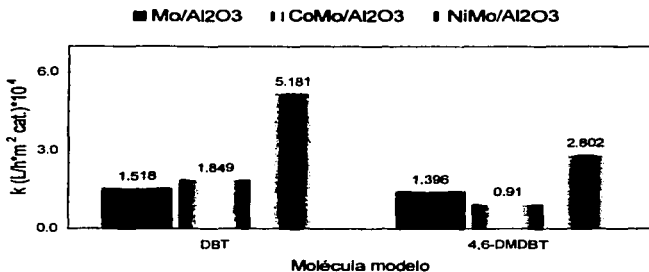


Figura 4.17 Constantes de reacción de catalizadores promovidos y no promovidos, soportados en Al₂O₃, en reacción con DBT y 4,6-DMDBT a 350°C.

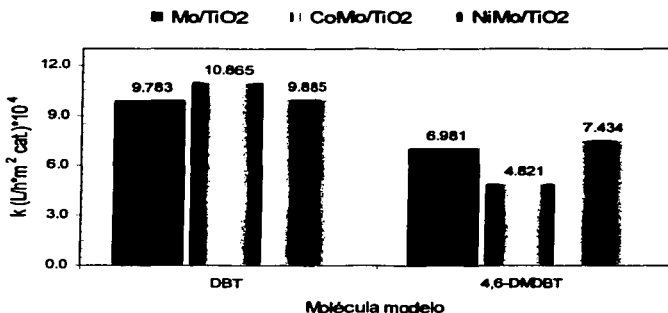


Figura 4.18 Constantes de reacción de catalizadores promovidos y no promovidos, soportados en TiO₂, en reacción con DBT y 4,6-DMDBT a 350°C.

En las figuras 4.14-4.18, se encontró que la constante de reacción del Mo/Al₂O₃ en la HDS del DBT es 1.09 veces la constante de reacción de la transformación del 4,6-DMDBT. Esto permite suponer que los catalizadores de Mo soportados en Al₂O₃ tienen prácticamente la misma actividad en DBT y 4,6-DMDBT, lo cual concuerda con lo reportado en la literatura ⁽⁷⁾.

También se observa que el NiMo/Al₂O₃, tiene una constante de reacción en la HDS de DBT de casi 2 veces la obtenida en la reacción de transformación de 4,6-DMDBT, en el NiMo/TiO₂ fue de 1.4 veces, en CoMo/Al₂O₃ de 2 veces y el

CoMo/TiO₂ de 2.4 veces. Esto es debido a que en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT la desulfuración directa (DDS) tiene una fuerte disminución, causada por el impedimento estérico del enlace C-S de la molécula ⁽⁷⁾.

Con la finalidad de comparar el efecto del promotor en los resultados de la constante de reacción entre la HDS de DBT y la reacción de transformación del 4,6-DMDBT, se presentan los valores del efecto promotor a 350°C en la tabla 4.10.

Tabla 4.10 Efecto promotor de catalizadores con DBT y 4,6-DMDBT a 350°C.

CATALIZADOR	DBT (350°C)		4,6-DMDBT (350°C)	
	X _A	ES	X _A	ES
CoMo/Al ₂ O ₃	0.29	1.22	0.37	0.65
CoMo/TiO ₂	0.37	1.11	0.46	0.69
NiMo/Al ₂ O ₃	0.69	3.41	0.71	2.01
NiMo/TiO ₂	0.48	1.01	0.60	1.06

Estos valores muestran que el Co y el Ni, tienen un efecto promotor mayor en la HDS de DBT que en la reacción de transformación de 4,6-DMDBT. Esto se puede observar mejor en la figura 4.19.

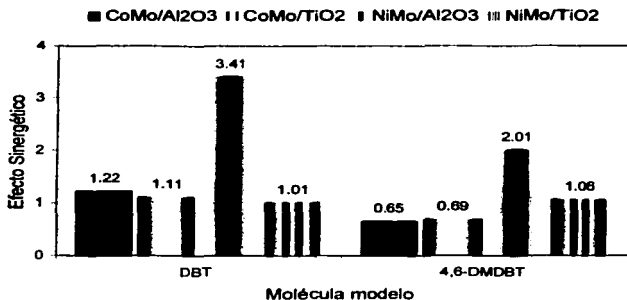


Figura 4.19 Efecto sinérgico de Co y Ni, como promotores en catalizadores de Mo soportados en TiO₂ y Al₂O₃, en reacción con DBT y 4,6-DMDBT a 350°C.

En la figura 4.19 se encontró que, en los catalizadores de Mo soportados en TiO₂, el Ni no genera una promoción en la HDS de DBT y en la reacción de transformación de 4,6-DMDBT, debido a que presentó un efecto promotor de 1. El Co presentó un efecto promotor en la HDS de DBT de 2 veces la obtenida en la reacción de transformación del 4,6-DMDBT, sin embargo, tuvo un efecto promotor negativo con el 4,6-DMDBT.

También se observó que, en los catalizadores de Mo soportados en Al_2O_3 , El Ni generó una promoción en la HDS de DBT de 2 veces la obtenida en la reacción de transformación del 4,6-DMDBT. El Co presentó un efecto promotor en la HDS de DBT de 1.8 veces la obtenida en la reacción de transformación del 4,6-DMDBT, aunque tuvo un efecto promotor negativo con el 4,6-DMDBT.

4.2 Caracterizaciones.

Para intentar entender los resultados de actividad se realizaron algunas caracterizaciones, las cuales se presentan a continuación:

4.2.1 Fisisorción de Nitrógeno.

Los datos de área específica obtenidos para cada catalizador y su respectivo soporte, se reportan en la tabla 4.11 y se representan claramente en las figuras 4.20 y 4.21.

Tabla 4.11 Área específica de soportes y catalizadores.

MUESTRA	Área específica (m ² /g)
Al ₂ O ₃	218
Mo/Al ₂ O ₃	205
CoMo/Al ₂ O ₃	207
NiMo/Al ₂ O ₃	189
TiO ₂	59
Mo/TiO ₂	57
CoMo/TiO ₂	53
NiMo/TiO ₂	54

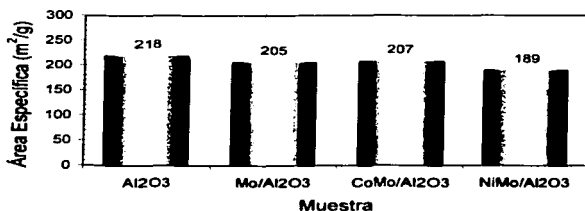


Figura 4.20 Área específica de catalizadores soportados en Al₂O₃.

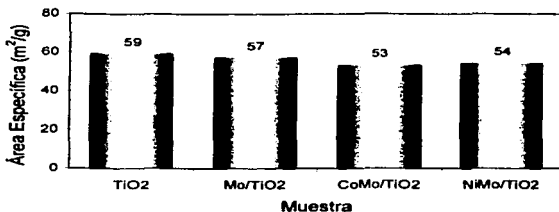


Figura 4.21 Área específica de catalizadores soportados en TiO₂.

De estos resultados se observa que existe una gran diferencia (casi 4 veces) entre el área superficial que presenta la Al₂O₃ y la TiO₂, lo cual explica la necesidad de comparar la actividad de los catalizadores por metro cuadrado de catalizador, ya que se tienen diferentes cargas de Mo. La incorporación de metales al soporte causa solo una ligera disminución del área, este resultado indica una buena dispersión de las fases soportadas.

Los datos de distribución de tamaño de poro se representan claramente en las figuras 4.22 y 4.23.

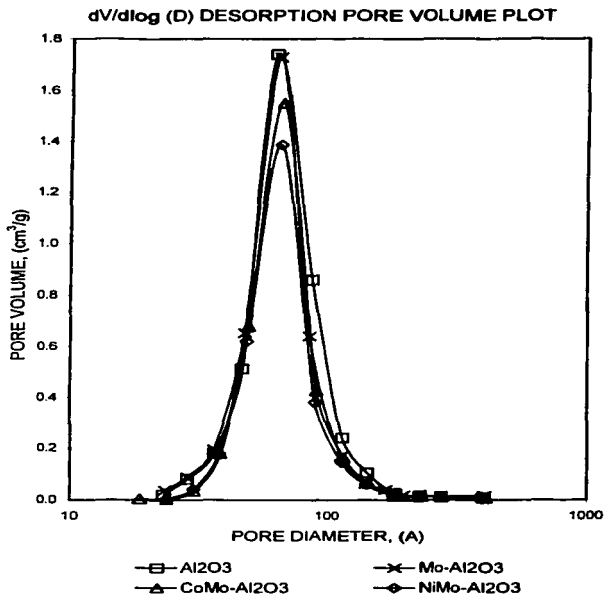


Figura 4.22 Distribución de volumen de poro de catalizadores soportados en Al₂O₃.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Las figuras 4.22 y 4.23 muestran que los catalizadores soportados en Al_2O_3 tienen el mismo diámetro de poro, esto es debido a que no hay obstrucciones importantes. Los catalizadores soportados en TiO_2 presentaron el mismo comportamiento. También se observa que todos los catalizadores son monomodales, es decir, la mayoría de los poros son de un mismo tamaño.

Las isotermas obtenidas para todos los catalizadores preparados se representan claramente en las figuras 4.24 y 4.25.

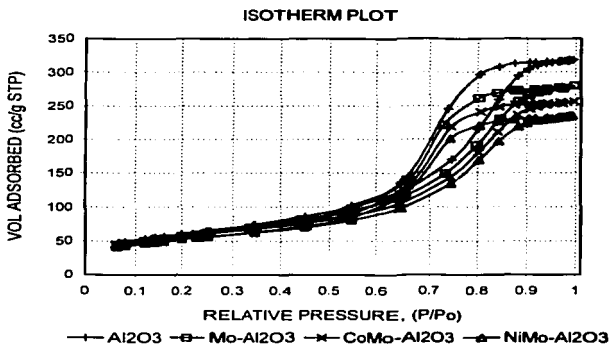


Figura 4.24 Isotermas de adsorción de catalizadores soportados en Al_2O_3 .

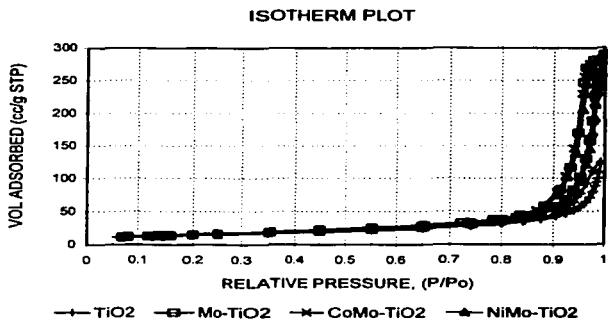


Figura 4.25 Isotermas de adsorción de catalizadores soportados en TiO₂.

Las figuras 4.23 y 4.24 muestran que las isotermas obtenidas para todos los catalizadores aquí evaluados son del tipo H1, lo cual se atribuye usualmente a tamaños diferentes de la boca y del cuerpo del poro o a un comportamiento diferente en la adsorción y en la desorción en poros casi cilíndricos.

Las isotermas del tipo H1 nos indican que los catalizadores preparados presentan un único tamaño y forma de poro ⁽²³⁾.

4.2.2 Espectroscopia UV-Vis de Reflectancia Difusa.

La información que se espera obtener son los ambientes de coordinación de Mo, Co y Ni en las muestras preparadas, y así poder predecir la estructura de los componentes de cada catalizador, de acuerdo con los estudios previos. Los espectros obtenidos de los soportes, así como de los catalizadores, son los presentados en las figuras 4.26-4.31.

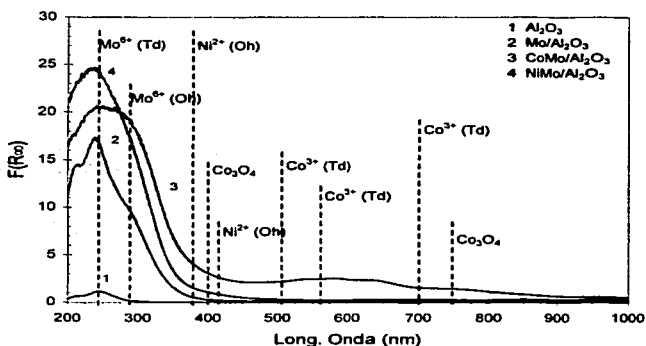


Figura 4.26 Espectros DRS de catalizadores soportados en Al_2O_3 .

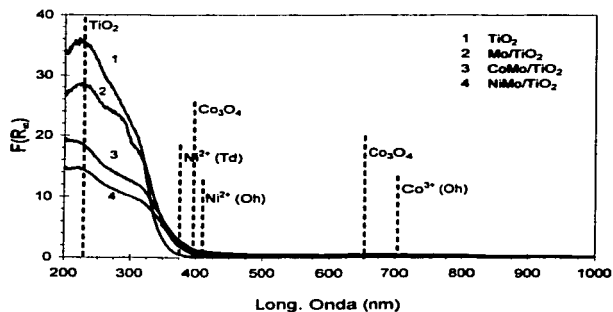


Figura 4.27 Espectros DRS de catalizadores soportados en TiO_2 .

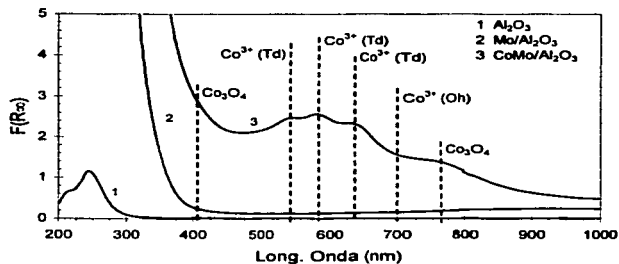


Figura 4.28 Espectros DRS de catalizadores soportados en Al_2O_3 .

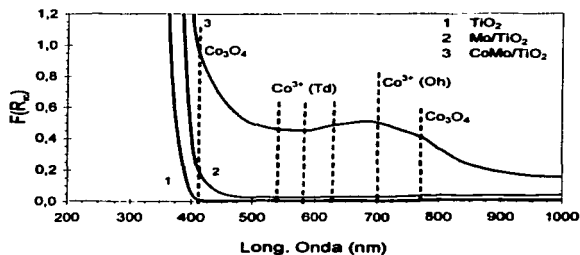


Figura 4.29 Espectros DRS de catalizadores soportados en TiO_2 .

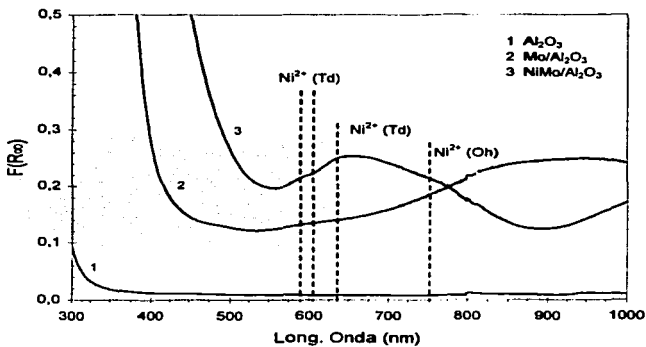


Figura 4.30 Espectros DRS de catalizadores soportados en Al_2O_3 .

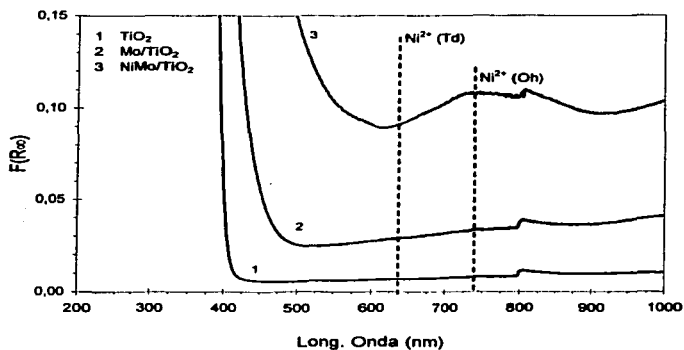


Figura 4.31 Espectros DRS de catalizadores soportados en TiO₂.

Estas figuras muestran que en CoMo/Al₂O₃, hay un triplete de Co³⁺ tetraédrico entre 500 y 700 nm, con un máximo en 580 nm, y una banda de Co₃O₄ en 400 y 770 nm. En NiMo/Al₂O₃ hay un doblete de Ni²⁺ tetraédrico entre 590 y 610 nm, una banda de Ni²⁺ tetraédrico a 377 y 630 nm y una banda de Ni²⁺ octaédrico a 415 y 750 nm. Las especies de Mo⁶⁺ se encontraron a 240 y 280 nm y fueron en su mayoría tetraédricas.

También se observa que en CoMo/TiO_2 , hay una banda de Co^{3+} octaédrico a 700 nm y una banda de Co_3O_4 a 400 y 770 nm. En NiMo/TiO_2 hay una banda de Ni^{2+} octaédrico a 415 y 740 nm. Las especies de Mo^{6+} no se pueden detectar en los catalizadores soportados en TiO_2 , debido a la interferencia de las bandas del TiO_2 (200-350 nm).

Las especies presentes en los catalizadores preparados, se muestran en la tabla 4.11 y fueron identificadas mediante la comparación con valores reportados en la literatura ^{(18), (32), (33)}.

Tabla 4.11 Especies presentes en los catalizadores de Al_2O_3 y TiO_2 .

ESPECIE PRESENTE	LONGITUD DE ONDA (nm)	CATALIZADOR
Ni^{2+} (Td)	377	$\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$, NiMo/TiO_2
Ni^{2+} (Oh)	415 y 740	$\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$, NiMo/TiO_2
Ni^{2+} (Td) "doblete"	595-620	$\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$
Mo^{6+} (Td)	235-280	$\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$
Mo^{6+} (Oh)	280-330	Mo/TiO_2 , CoMo/TiO_2 , NiMo/TiO_2 , $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$
Co^{3+} (Td) "tripleto"	500-700	$\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$
Co^{3+} (Oh)	700	CoMo/TiO_2
Co_3O_4	400, 650-900	$\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$, CoMo/TiO_2

Según lo reportado en la literatura, las especies con coordinación octaédrica son las que dan lugar a los sitios activos, debido a que se sulfuran más fácilmente al no interaccionar tan fuertemente con el soporte como las especies tetraédricas ⁽³³⁾. Esto explica que los catalizadores soportados en TiO_2 , en los cuales la mayoría de las especies presentes son de coordinación octaédrica, presenten una actividad catalítica por metro cuadrado de catalizador mayor que los catalizadores soportados en Al_2O_3 , en los cuales se encuentran mayormente las especies de coordinación tetraédrica.

La presencia de Co_3O_4 en los catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y CoMo/TiO_2 explica la baja actividad catalítica por metro cuadrado que se presentó en las evaluaciones de actividad con DBT y 4,6-DMDBT, debido a que el Co_3O_4 al sulfurarse pasa a Co_9S_8 el cual es una especie que no contribuye a la actividad catalítica ya que la fase activa es la de Co-Mo-S ⁽³³⁾.

4.2.3 Difracción de Rayos X.

La técnica de difracción de rayos X es de gran utilidad, ya que permite determinar el tipo de fases cristalinas presentes en el catalizador y proporciona información que sirve para determinar si los óxidos depositados en el soporte se encuentran bien dispersos. Los difractogramas obtenidos para los soportes y los catalizadores empleados se muestran en las figuras 4.32 y 4.33.

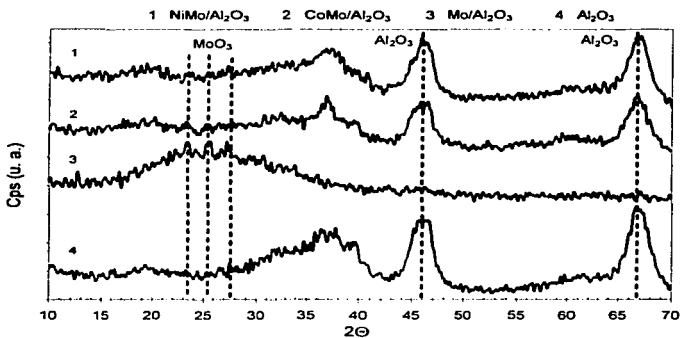


Figura 4.32 Difractogramas de los catalizadores soportados en Al_2O_3 .

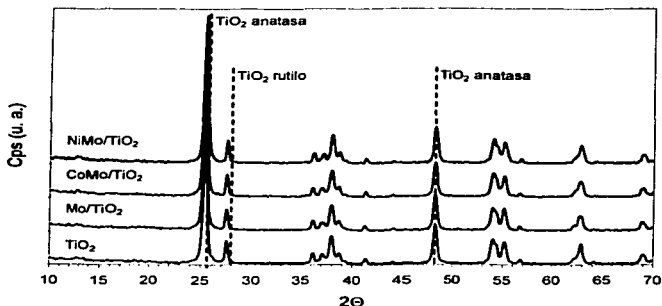


Figura 4.33 Difractogramas de los catalizadores soportados en TiO₂.

En la figura 4.32 se muestran principalmente las líneas de difracción características del MoO₃ a 23.2, 25.8 y 27.2 grados, las cuales se presentaron en Mo/Al₂O₃. Las especies de cobalto y níquel no se encontraron, debido a que son cristales menores a 40 Å, indicando por lo tanto, que hay una buena dispersión de estas especies en los catalizadores de CoMo/Al₂O₃ y NiMo/Al₂O₃. Las líneas de difracción características de γ -Al₂O₃ se encuentran en 45.2 y 67 grados.

En la figura 4.33 se muestran las líneas de difracción características de la TiO_2 anatasa a 25.2 y a 48 grados. Las especies de molibdeno, cobalto y níquel no se encontraron, debido a que son cristales muy pequeños, razón por la cual están bien dispersas en los catalizadores de Mo/TiO_2 , CoMo/TiO_2 y NiMo/TiO_2 .

El catalizador de $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ presentó una aglomeración de cristales de MoO_3 , lo cual indica que el Mo no está bien disperso sobre la superficie del catalizador. En el caso de los catalizadores promovidos no se detectó la especie MoO_3 , ya que el promotor (Co ó Ni) se coordina en los bordes de los cristales del óxido y del sulfuro de Mo, impidiendo que los cristales crezcan ⁽⁴⁰⁾, esto origina una mayor dispersión de la fase activa y por tanto una mayor actividad.

4.2.4 Espectroscopia Raman.

Los espectros obtenidos mediante esta técnica, para los soportes y los catalizadores empleados, son los que se muestran en las figuras 4.34-4.36.

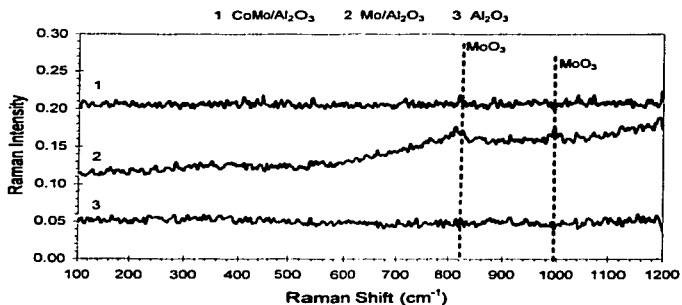


Figura 4.34 Espectros Raman de catalizadores soportados en Al₂O₃.

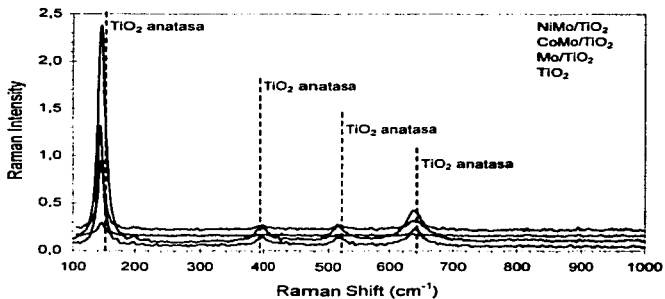


Figura 4.35 Espectros Raman de catalizadores soportados en TiO₂.

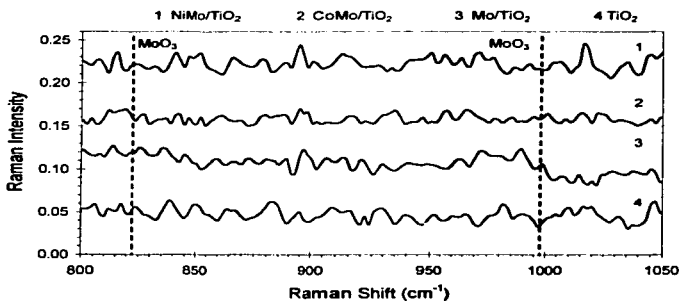


Figura 4.36 Espectros Raman de catalizadores soportados en TiO_2 .

En estos espectros sólo se observa la señal del MoO_3 en el catalizador $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, lo cual nos confirma la existencia de una aglomeración ya previamente observada con la técnica de difracción de rayos X. En los catalizadores restantes no se observa ninguna señal de los óxidos depositados y el molibdeno se encuentra disperso en el soporte ^{(19), (30), (34)}.

4.2.5 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución.

Los estudios de cristales, microcristales y polvos de MoS_2 han ayudado a comprender la relación entre la morfología de los cristales y sus propiedades catalíticas. Esta técnica se utilizó para identificar los sulfuros presentes en los catalizadores y determinar el grado de dispersión de éstos ^{(28), (29), (35), (36)}.

Las figuras 4.37-4.43 muestran los sulfuros identificados por HRTEM para los catalizadores empleados en este trabajo.

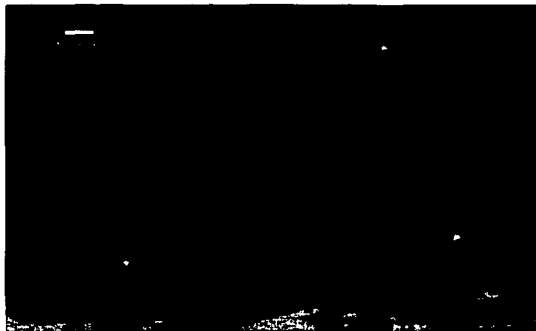


Figura 4.37 Catalizador sulfurado de $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

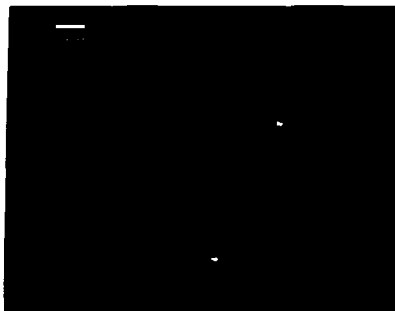


Figura 4.38 Catalizador sulfurado de Mo/TiO₂.

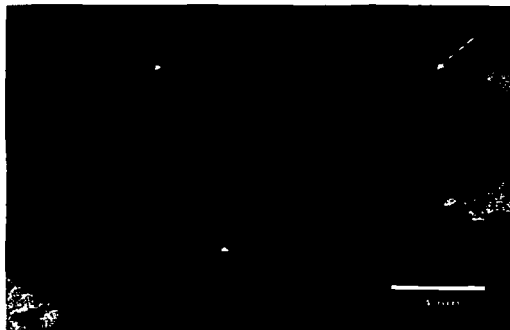


Figura 4.39 Catalizador sulfurado de CoMo/Al₂O₃.

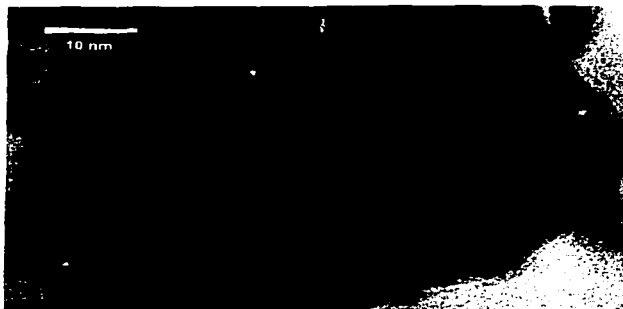


Figura 4.40 Catalizador sulfurado de CoMo/TiO₂.

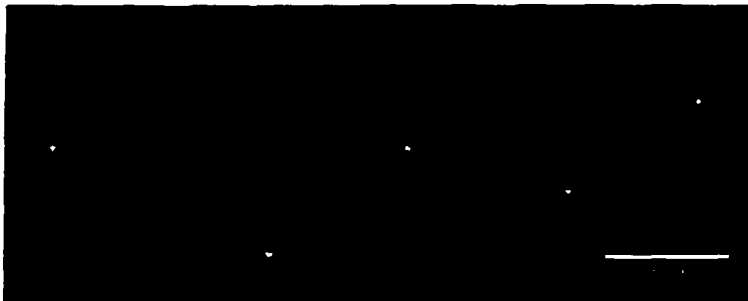


Figura 4.41 Catalizador sulfurado de NiMo/Al₂O₃.

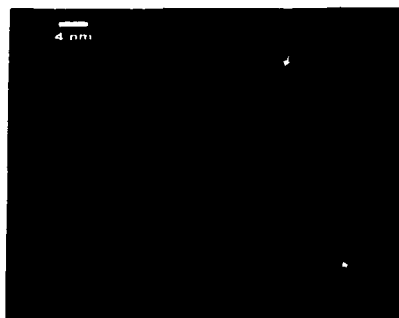


Figura 4.42 Catalizador sulfurado de NiMo/TiO₂.

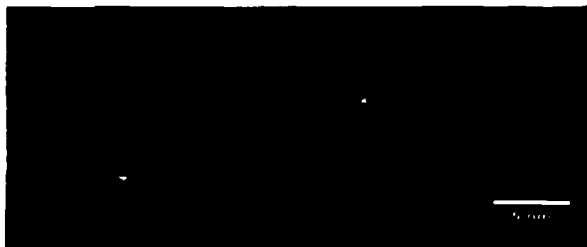


Figura 4.43 Catalizador sulfurado de NiMo/TiO₂.

En las figuras anteriores, se pueden observar claramente las estructuras típicas de los cristallitos de MoS_2 con diferentes grados de apilamiento ^{(29), (35), (36)}. En los catalizadores soportados en Al_2O_3 , los sulfuros se encuentran distribuidos por toda la superficie del soporte y presentan una gran cantidad de apilamiento. En los catalizadores soportados en TiO_2 , al contrario, los sulfuros están más dispersos por toda la superficie del soporte y presentan una menor cantidad de apilamiento.

El tamaño del cristal de MoS_2 en los catalizadores de $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$, $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ es mayor que los encontrados en los catalizadores de Mo/TiO_2 , CoMo/TiO_2 y NiMo/TiO_2 . Los promotores no se pueden observar en HTREM, debido a que se encuentran intercalados entre los sitios octaédricos de los bordes del MoS_2 .

La mayor actividad catalítica por metro cuadrado de catalizador, evaluada en los catalizadores soportados en TiO_2 , puede ser debida a una mayor generación de bordes en los cristales de MoS_2 , ya que dichos cristales son más pequeños y se encuentran más dispersos por toda la superficie del TiO_2 . Se sabe que una mayor cantidad de bordes en la superficie catalítica promueve la generación de más sitios activos ^{(41), (42)}.

CONCLUSIONES

El propósito de esta sección es presentar todas las conclusiones a las cuales se llega, a partir de los resultados experimentales y dar culminación al objetivo del presente trabajo.

Las conclusiones de la presente tesis son:

- Para la reacción de HDS de DBT y la reacción de transformación de 4,6-DMDBT, los catalizadores de Mo promovidos y no promovidos, son más reactivos cuando se soportan sobre TiO_2 que sobre Al_2O_3 , debido a que promueven la presencia de especies con arreglo octaédrico las cuales son precursoras de la fase activa sulfurada.

- El catalizador con una mejor actividad catalítica por metro cuadrado de catalizador en la reacción de HDS de DBT fue el CoMo/TiO_2 y en la reacción de transformación de 4,6-DMDBT el NiMo/TiO_2 . Esto es congruente con la mayor capacidad hidrogenante de los catalizadores promovidos por Ni.

- En la reacción de HDS de DBT y la reacción de transformación de 4,6-DMDBT, el uso de TiO_2 como soporte promueve una mayor actividad catalítica por metro cuadrado de catalizador a tal grado que, la presencia del promotor (Co ó Ni) no genera un incremento considerable en la actividad. Este resultado indica una posible promoción del Mo por el TiO_2 .

- El efecto sinérgico del Ni es mayor al del Co en la reacción de HDS de DBT y la reacción de transformación de 4,6-DMDBT. Además, este efecto es más grande al utilizar Al_2O_3 como soporte.

- En la reacción de HDS de DBT la ruta de reacción más favorecida, para los catalizadores preparados, es la desulfuración directa.

- El uso de TiO_2 como soporte incrementa la hidrogenación previa a la desulfuración en la reacción de HDS de DBT y provoca que la ruta de reacción más favorecida sea la hidrogenación previa a la desulfuración en Mo/TiO_2 .

- Los catalizadores preparados, en la reacción de HDS de DBT, tienen una mayor actividad catalítica por metro cuadrado en comparación con la reacción de transformación de 4,6-DMDBT.

- La mayor actividad catalítica por metro cuadrado de catalizador de los catalizadores soportados sobre TiO_2 , puede ser debida a que el TiO_2 promueve la existencia de especies octaédricas del Mo y del promotor, las cuales son las especies que al sulfurarse forman los sitios activos del catalizador.

APÉNDICE A
CÁLCULOS DE RAPIDEZ
DE REACCIÓN

A1. Cálculo de la Rapidez de Reacción en la HDS de DBT y la Reacción de Transformación de 4,6-DMDBT.

La ecuación de diseño para un reactor integral isotérmico se puede expresar de la siguiente manera:

$$\frac{W}{F_{A0}} = \int \frac{dX_A}{R_A}$$

donde W esta dada en gramos de catalizador (g de cat.), F_{A0} en moles de DBT ó de 4,6-DMDBT por hora (mol DBT ó 4,6-DMDBT/ h), X_A en conversión de DBT ó 4,6-DMDBT y R_A en moles de DBT ó 4,6-DMDBT convertidos por hora y por metro cuadrado de catalizador (mol DBT ó 4,6-DMDBT /h*m² cat.).

Si se considera una cinética de pseudo primer orden respecto al reactivo limitante DBT^{(37), (38), (39)}, entonces se puede decir que:

$$\frac{W}{F_{A0}} = \int \frac{dX_A}{kC_{A0}(1-X_A)}$$

que integrando con límites desde X_{A0} (conversión de DBT inicial) hasta X_A (conversión de DBT en el tiempo a analizar) nos da:

PAGINACIÓN

DISCONTINUA

$$k = -\frac{C_{A0} \ln(1 - X_A)}{W \cdot F_{A0}}$$

La X_A es la conversión de DBT a la hora analizada. Con esta ecuación se puede calcular la k de cada reacción y a su vez, mediante $R_A = kC_{A0}(1 - X_A)$, la rapidez de reacción.

Esta R_A tiene unidades de mol de DBT/h* g cat., así que al dividirla entre el área específica de cada catalizador se obtiene una R_A en mol de DBT/h*m² cat.

APÉNDICE B

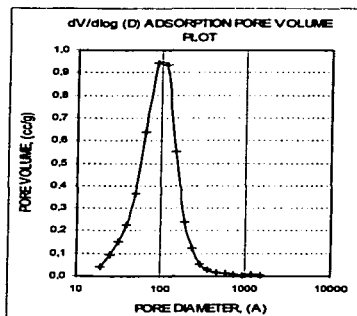
CARACTERIZACIONES

B.1 Fisisorción de Nitrógeno.

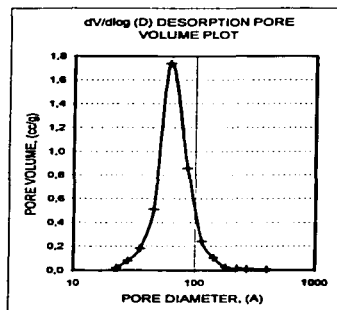
En las reacciones catalíticas, el conocer la distribución del tamaño de poros de un catalizador es muy importante, ya que no solo depende de la cantidad de espacios vacíos sino también del tamaño de estos. Sin embargo, esto no resulta ser tan fácil porque los poros de una determinada partícula no son uniformes en cuanto a tamaño, forma y longitud y por lo general se encuentran interconectados.

El volumen de poros de una partícula catalítica se estima en base a la cantidad total de nitrógeno adsorbido sobre la muestra, a una presión cercana a la saturación. Para todos los diferentes poros, este volumen se determina por la desorción del nitrógeno contenido en ellos a diversas presiones relativas (P/P_0).

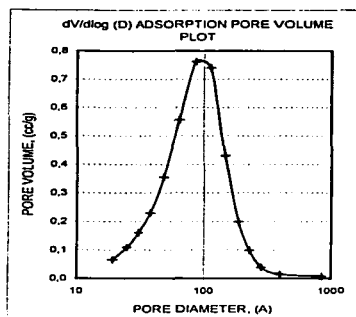
La diferencia de la curva para un volumen de poros acumulativo, en función del radio, proporciona la distribución de tamaños de poro. Los gráficos de distribución de tamaño de poro y las curvas de adsorción que se obtuvieron de cada catalizador preparado son los siguientes:



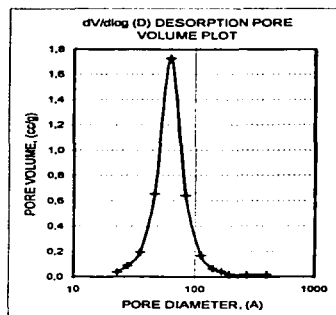
Volumen de poro. Adsorción de Nitrógeno. Al_2O_3



Volumen de poro. Desorción de Nitrógeno. Al_2O_3

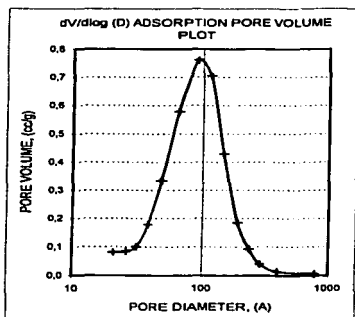


Volumen de poro. Adsorción de Nitrógeno. Ma/Al_2O_3

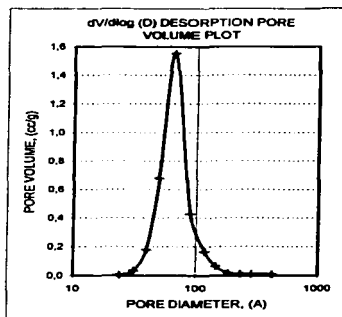


Volumen de poro. Desorción de Nitrógeno. Ma/Al_2O_3

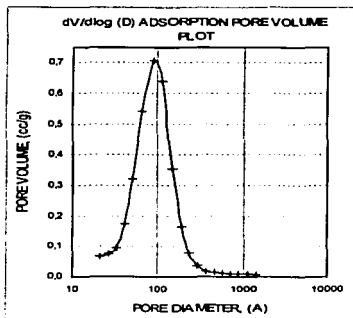
APENDICE B
Caracterizaciones



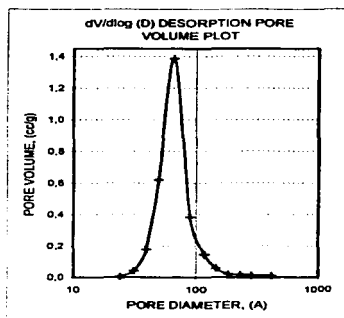
Volumen de poro. Adsorción de Nitrógeno. CoMo/Al₂O₃



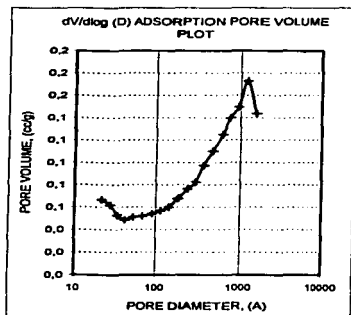
Volumen de poro. Desorción de Nitrógeno. CoMo/Al₂O₃



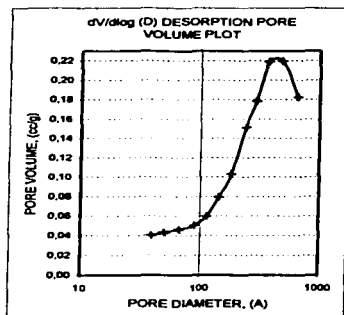
Volumen de poro. Adsorción de Nitrógeno. NiMo/Al₂O₃



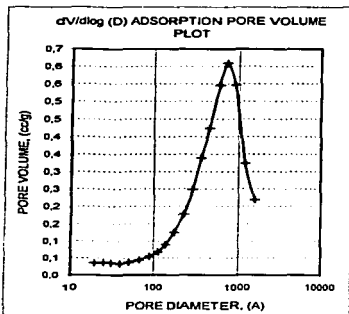
Volumen de poro. Desorción de Nitrógeno. NiMo/Al₂O₃



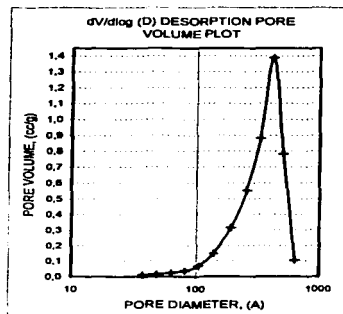
Volumen de poro. Adsorción de Nitrógeno. TiO₂



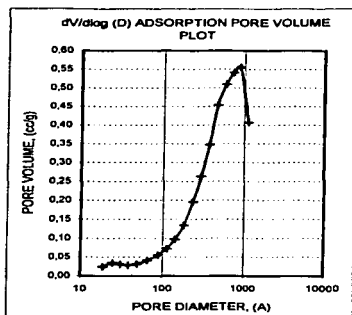
Volumen de poro. Desorción de Nitrógeno. TiO₂



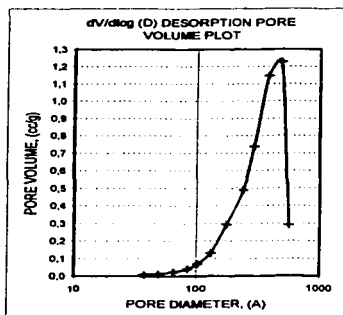
Volumen de poro. Adsorción de Nitrógeno. Mo/TiO₂



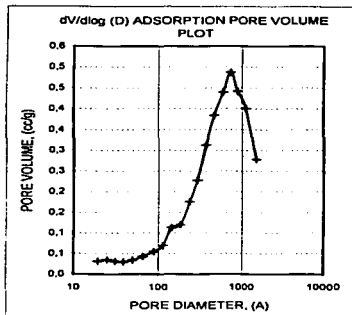
Volumen de poro. Desorción de Nitrógeno. Mo/TiO₂



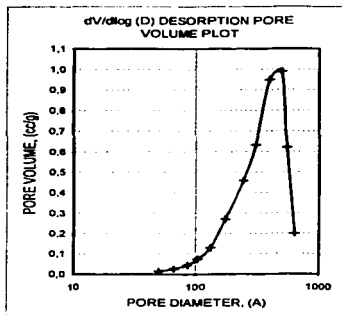
Volumen de poro. Adsorción de Nitrógeno. CoMo/TiO₂



Volumen de poro. Desorción de Nitrógeno. CoMo/TiO₂

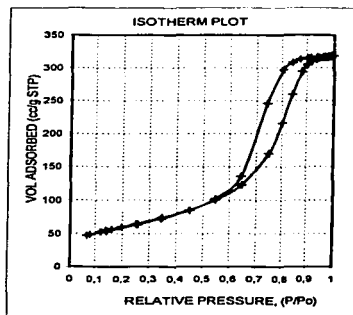


Volumen de poro. Adsorción de Nitrógeno. NiMo/TiO₂

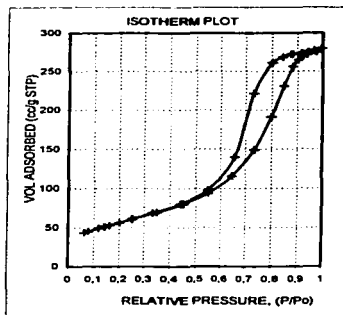


Volumen de poro. Desorción de Nitrógeno. NiMo/TiO₂

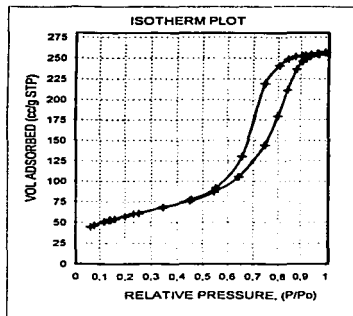
APENDICE B
Caracterizaciones



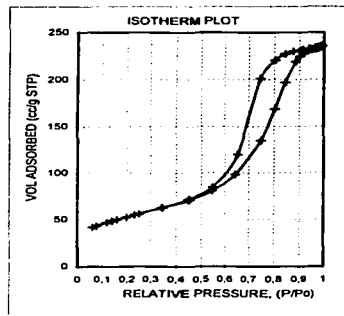
*Isotherma de Adsorción de Nitrógeno.
Al₂O₃*



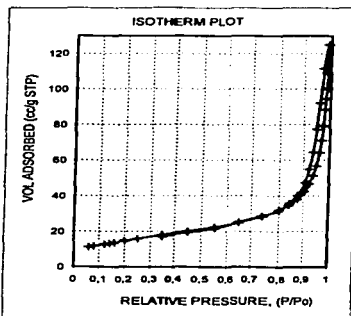
*Isotherma de Adsorción de Nitrógeno.
Mo/Al₂O₃*



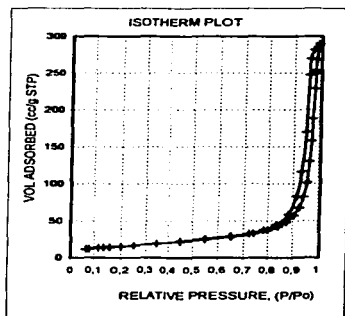
*Isotherma de Adsorción de Nitrógeno.
CoMo/Al₂O₃*



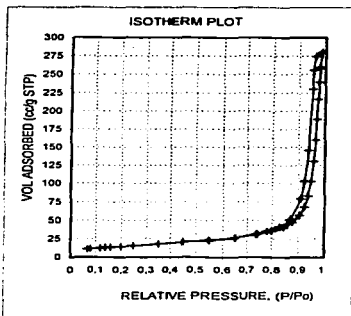
*Isotherma de Adsorción de Nitrógeno.
NiMo/Al₂O₃*



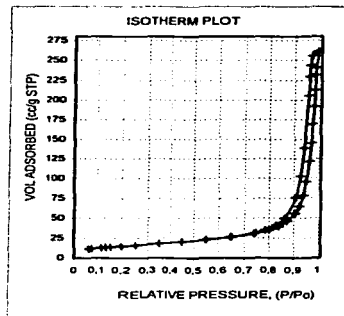
*Isotherma de Adsorción de Nitrógeno.
TiO₂*



*Isotherma de Adsorción de Nitrógeno.
Mo/TiO₂*



*Isotherma de Adsorción de Nitrógeno.
CoMo/TiO₂*



*Isotherma de Adsorción de Nitrógeno.
NiMo/TiO₂*

B.2 HTREM. Activación de Catalizadores.

Para identificar los sulfuros que conforman los sitios activos del catalizador y determinar si éstos están o no dispersos, los catalizadores fueron previamente activados mediante sulfuración con un flujo de 40 mL de una mezcla de H₂S/H₂ (14.99% H₂S) a 400°C durante 4 horas.

El proceso de activación fue llevado a cabo en un reactor de vidrio, operado en continuo y equipado con un sistema de calentamiento y control de temperatura automáticos; así como un medidor de flujo con válvulas de aguja para el control de los flujos de gases (H₂S, H₂, N₂). El reactor es un tubo de vidrio en forma de U con un plato poroso, donde el catalizador es depositado.

La secuencia experimental para la activación del catalizador se presenta a continuación:

1. Depositar 0.15g de catalizador en el plato poroso del reactor.
2. Colocar el termopar en el termopozo del reactor.
3. Hacer fluir una corriente de N₂ por el reactor con un flujo aproximado de 25 ml/min.

4. Calentar el reactor con un horno a una velocidad de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar la temperatura de sulfuración de 400°C .
5. Cuando el reactor haya alcanzado una temperatura de 80°C cambiar el flujo de N_2 por el de una mezcla que contenía 14.99% de H_2S y el resto de Hidrógeno a razón de $40 \text{ ml}/\text{min}$. Al llegar a la temperatura de 400°C , la sulfuración se mantiene isotérmica por 4 horas a presión atmosférica.
6. Al término del tiempo de sulfuración, la muestra es enfriada lentamente en la mezcla de sulfuración hasta alcanzar 80°C y después en una corriente de N_2 hasta alcanzar temperatura ambiente.

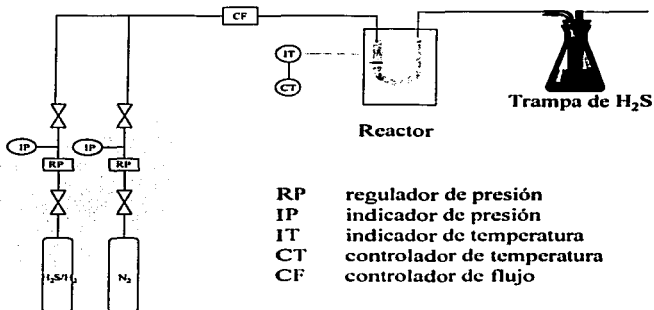


Figura B2.1 Equipo de sulfuración empleado para la activación de catalizadores evaluados en HREM.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) www.imp.mx/petroleo/apuntes/composicion.htm
- (2) Henry, J. G., Heinke, G. W., "Ingeniería Ambiental", Pearson, México, 2000.
- (3) **Nalco Chemical Company**; "Manual del agua: su naturaleza, tratamiento y aplicaciones". Frank N. Kemmer, John Mccallion. McGraw-Hill. 1999. Cap. 2 y 3.
- (4) Kim G. Knudsen, Barry H. Cooper, Henrik Topsøe; "Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel". Applied Catalysis A: General, 189 (1999) 205-215.
- (5) Norma Oficial Mexicana NOM-086-ECOL-1994
- (6) www.imp.mx/comunicados.htm "Aportaciones del IMP para reducir azufre en gasolinas". Comunicado de prensa No. 16, 21 de mayo de 2001.
- (7) F. Bataille, J.L. Lemberton, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schultz, M. Breyse, S. Kaztelan; "Alkyldibenzothiophenes Hydrodesulfurization-promoter effect, reactivity and reaction mechanism". Journal of Catalysis 191 (2000) 409-422.

- (8) Kohichi Segawa, Kazushige Takahashi, Shinobu Satoh; "Development of new catalysts for deep hydrodesulfurization of gas oil". Catalysis Today, 63 (2000) 123-131
- (9) Hamdy Farag, D. D. Whitehurst, Kinya Sakanishi, Isao Mochida; "Carbon versus alumina as a support for Co-Mo catalysts reactivity towards HDS of dibenzothiophenes and diesel fuel". Catalysis Today, 50 (1999) 9-17.
- (10) P. Michaud, J.L. Lemberon, G. Pérot; "Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene: effect and acid component on the activity of a sulfided NiMo on alumina catalyst". Applied Catalysis A: General 169 (1998) 343-353.
- (11) V. Meille, E. Schulz, M. Lemaire, M. Vrinat; "Hydrodesulfurization of 4-methyl-dibenzothiophene: a detailed mechanistic study". Applied Catalysis A: General 187 (1999) 179-186.
- (12) B. C. Gates y Henrik Topsøe, Pergamon; "Reactivities in deep catalytic hydrodesulfurization: challenges, opportunities, and the importance of 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene". Polyhedron 16 (1997) 3213-3217.

- (13) T. Kabe, K. Akamatsu, A. Ishihara, S. Otzuki, M. Godo, Q. Zhang, W. "Deep Hydrodesulfurization of Light Gas Oil. Kinetics and Mechanisms of dibenzothiophene hydrodesulfurization". Qian. Ind. Eng. Chem. Res. 36 (1997) 5146-5152.
- (14) M. Vrinat, M. Breysse, C. Geantet, J. Ramirez, F. Massoth. "Effect of MoS₂ morphology on the HDS activity of hydrotreating catalysts". Catalysis Letters. Enero 1994. 223-245.
- (15) Emmanuel Lecrenay, Kinya Sakanishi, Isao Mochida, "Catalytic hydrodesulfurization of gas oil and model sulfur compounds over commercial and laboratory-made CoMo and NiMo catalysts: activity and reaction scheme". Catalysis Today 39 (1997) 13-20.
- (16) Y. Xi-yao, Z. Kai, X. Lou, J. He. "Influence of TiO₂ on surface properties of Al₂O₃". React. Kinet. Catal. Lett. 46 (1992) 179-186.
- (17) Jorge Ramirez, Aida Gutiérrez-Alejandre. "Relationship between hydrodesulfurization activity and morphological and structural changes in NiW hydrotreating catalysts supported on Al₂O₃-TiO₂ mixed oxides". Catalysis Today, 43 (1998) 123-133.
-

- (18) E. Olguin, M. Vrinat, L. Cedeño, J. Ramirez, M. Borque, A. López-Agudo: "The use of TiO_2 - Al_2O_3 binary oxides as supports for Mo-based catalysts in hydrodesulfurization of thiophene and dibenzothiophene". Applied Catalysis A: General, 165 (1997) 1-13.
- (19) J. Ramirez and A. Gutiérrez-Alejandre, "Characterization and Hydrodesulfurization activity of W-based catalysts supported on Al_2O_3 - TiO_2 mixed oxides". Journal of catalysis 170 (1997) 108-122.
- (20) J. Ramirez, L. Ruiz-Ramirez, L. Cedeño, V. Harle, M. Vrinat, M. Breyse. "Titania-alumina mixed oxides as supports for molybdenum hydrotreating catalysts". Applied Catalysis A: General 93 (1993) 163-180.
- (21) A. Gutiérrez-Alejandre, J. Ramirez, G. Busca. "The electronic structure of oxide-supported tungsten oxide catalysts as studied by UV spectroscopy". Catalysis Letters 56 (1998) 29-33.
- (22) M. P. Borque, A. López-Agudo, E. Olguin, M. Vrinat, L. Cedeño, J. Ramirez., "Catalytic activities of Co(Ni)Mo/ TiO_2 - Al_2O_3 catalysts in gasoil and thiophene HDS and pyridine HDN: effect of the TiO_2 - Al_2O_3 composition". Applied Catalysis A: General 180 (1999) 53-61.

- (23) G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturilli. "Surface area and pore texture of catalysts". Catalysis Today 41 (1998) 207-219.
- (24) J.M. Smith, "Ingeniería de la Cinética Química". CECSA, México, 2000, pp 385-391.
- (25) Z. P. Zagórski, A. Rafalsky. "Diffuse reflectance spectroscopic (DRS) quantification of absorbed radiation dose indicated by labels". Radiation Physics and Chemistry 57 (2000) 725-730.
- (26) Mark T. Welle, "Inorganic Materials Chemistry". Oxford University Press, Gran Bretaña, 1994 pp 1-25.
- (27) Guido Busca, The use of vibrational spectroscopies in studies of heterogeneous catalysis by metal oxides: an introduction. Catalysis Today 27 (1996) 323-352.
- (28) Miguel José Yacamán, José Reyes; "Microscopía Electrónica. Una visión del microcosmos". Edit. Fondo de Cultura Económica, México, 1995.

- (29) M. Daage and R.R. Chianelli; "Structure-Function Relations in Molybdenum Sulfide Catalysts: The Rim-Edge Model". Journal of Catalysis 149 (1994) 414-427. Referencias.
- (30) Z.B. Wei, Weihong Yan, Hui Zhang, Tieli Ren, Qin Xin, Zhongcheng Li, "Hydrodesulfurization activity of NiMo/TiO₂-Al₂O₃ catalysts". Applied Catalysis A: General 167 (1998) 39-48.
- (31) C. Pophal, F. Kameda, K. Hoshino, S. Yoshinaka, K. Segawa. "Hydrodesulfurization of dibenzothiophene derivatives over TiO₂-Al₂O₃ supported sulfided molybdenum catalysts". Catalysis Today 39 (1997) 21-32.
- (32) S. Damyanova, A. Spojakina, K. Jiratova. "Effect of mixed titania-alumina supports on the phase composition of NiMo/ TiO₂-Al₂O₃ catalysts". Applied Catalysis A: General 125 (1995) 257-269.
- (33) J. Ramirez, R. Cuevas and L. Gasque; "Promoting effect of fluorine on cobalt-molybdenum/titania hydrodesulfurization catalysts". Applied catalysis, 71 (1991) 351-361.

- (34) John R. Bartlett and Ralph P. Cooney; "Spectroscopy of Inorganic-based Materials". John Wiley 1987. Cap. 3.
- (35) Yukio Sakashita, Yasuhiro Araki, Kosaku Honna, Hiromichi Shimada; "Orientation and Morphology of molybdenum sulfide catalysts supported on titania particles, observed by using high-resolution electron microscopy". Applied Catalysis A: General 197 (2000) 247-253.
- (36) Y. Sakashita and T. Yoneda; "Orientation of MoS₂ Clusters Supported on two kinds of γ -Al₂O₃ single Crystal Surfaces with different Indices". Journal of Catalysis 185 (1999) 487-495.
- (37) L. Vradman, M. V. Landau, M. Herskowitz; "Deep desulfurization of diesel fuels: kinetic modeling of model compounds in trickle-bed". Catalysis Today 48 (1999) 41-48.
- (38) J.R. Grzechowiak, J. Rynkowski, I. Wereszczako-Zielińska. "Catalytic hidrotreatment on alumina-titania supported NiMo sulphides". Catalysis Today 65 (2001) 225-231.

- (39) J.W. Parker, J.A. King, R.L. McCormick, H. W. Haynes Jr. Evaluation of titania-alumina supported hydrogenation catalysts for coal liquefaction applications. Energy & Fuels 3 (1989) 350-356.
- (40) H. Topsøe, B. S. Clausen, F. E. Massoth; "Hydrotreating Catalysis". Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Alemania. 1996.
- (41) Abhaya K. Datye, David J. Smith; "The Study of Heterogeneous Catalysts by High-Resolution Transmission Electron Microscopy". Catal. Rev.- Sci. Eng., 34 (1 y 2), 129-178 (1992).
- (42) Kerry C. Pratt, John V. Sanders and Victor Christov; "Morphology and Activity of MoS₂ on Various Supports: Genesis of the Active Phase". Journal of Catalysis, 124, 416-432 (1990).
- (43) Toshiaki Kabe, Yasuo Aoyama, Danhohg Wang, Atsushi Ishihara, Weihua Qian, Masataka Hosoya, Qin Zhang; "Effects of H₂S on hydrodesulfurization of dibenzothiophene on alumina-supported NiMo and NiW catalysts". Applied Catalysis A: General 209 (2001) 237-247.