



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**



**FACULTAD DE QUÍMICA**

**CATALIZADORES DE HIDROTRATAMIENTO  
NiMoP/TiO<sub>2</sub> PREPARADOS CON  
HETEROPOLICOMPUESTOS REDUCIDOS**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA**

**JORGE OMAR OSORIO HERNÁNDEZ**



**MÉXICO, D.F.**

**2011**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:**           **Profesor: Carlos Guzmán de las Casas**

**VOCAL:**                 **Profesor: Rogelio Cuevas García**

**SECRETARIO:**       **Profesor: Aida Gutiérrez Alejandre**

**1er. SUPLENTE:**      **Profesor: Perla Yolanda Castillo Villalón**

**2° SUPLENTE:**        **Profesor: María Rafaela Gutiérrez Lara**

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**UNICAT. LABORATORIO E-225.**

**CONJUNTO E. FACULTAD DE QUÍMICA.**

**CIUDAD UNIVERSITARIA.**

**ASESOR DEL TEMA:**

**SUSTENTANTE:**

\_\_\_\_\_

**DRA. AIDA GUTIÉRREZ ALEJANDRE**

\_\_\_\_\_

**JORGE OMAR OSORIO HERNÁNDEZ**

***“Quien no se resuelve a cultivar el hábito de pensar, se pierde el mayor placer de la vida”***

**THOMAS ALVA EDISON**



## **Agradecimientos.**

A Dios por ser tan generoso conmigo.

A la virgen de Guadalupe por protegerme siempre.

A mis padres por darme la mejor de las herencias: educación. Por inculcarme los valores que me han permitido llegar a ser el hombre que soy. Por estar ahí en todo momento. Por sufrir, reír, llorar, y sobre todo celebrar conmigo. Porque nunca me han limitado, alentándome siempre a perseguir mis sueños. Porque sin ustedes no sería nada. Porque nunca ha pasado un segundo de mi vida sin que me brinden apoyo y amor incondicional y desinteresado. Por el privilegio y el orgullo de ser su hijo.

A mis hermanos:

Rafael, por estar conmigo cuando más te necesité, por lo grandes momentos, las locuras, los inventos y experimentos. Porque sé que cuento contigo en todo momento. Porque nunca has dejado de mostrarme apoyo, cariño y comprensión.

Rosalía por apoyarme y alentarme siempre. Porque me has enseñado que debemos luchar por lo que queremos. Porque siempre has mostrado interés y preocupación por lo que me pasa. Por el cariño, el reconocimiento y los grandes momentos llenos de alegría.

Luis Armando por existir. Por ser mi mejor amigo, sin dejar de ser un gran hermano. Por ser el motor principal de todos mis proyectos. Por los grandiosos y felices momentos. Por tenerme siempre presente en tu vida y ser una parte fundamental en la mía. Porque nunca dejas de sorprenderme, haciendo de mi existencia algo más maravilloso aún, llenándola de alegría. Por la confianza, el cariño, al apoyo, la complicidad y el reconocimiento.

A estas cinco maravillosas e incomparables personas porque mi vida no sería la misma sin ninguna de ellas, nunca terminaré de agradecer todo lo que me han dado. Los amo.

A mis abuelitos Alfonso y Fausta por llenarme de amor, buenos consejos y estar presentes en todos mis logros, alentándome y apoyándome.

A mi abuelita Amalia por brindarme tanto amor, cuidarme en todo momento desde el cielo y porque sé que nunca dejará de rezar por mí.

A mis tíos (hermanos de mi papá) porque nunca dejaron de alentarme, mostrándome siempre su apoyo y recordarme que todo mi esfuerzo ha valido la pena. Por su reconocimiento, cariño, comprensión y motivación. Por formar parte de esto y estar presentes en mi vida. A mi tía Nena por todo esto, por sus consejos, por la sinceridad de su alegría y por su constante interés en cada etapa de mi carrera y de mi vida.

A mis tías (hermanas de mi mamá) porque nunca deje de ver en sus ojos la más sincera de las alegrías al saberme en este gran reto. Porque nunca dejaron de pedir por mí. Por sus grandes y sabios consejos. Por su incondicional cariño, amor, apoyo y comprensión. Por ser una parte muy importante en mi vida y en este enorme logro.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y su Facultad de Química por el privilegio y orgullo de pertenecer a ella, representando un gran reto y regalarme una de las más grandes satisfacciones de mi vida: formarme como Ingeniero Químico.

Al Doctor Jorge Ramírez Solís por darme la oportunidad de pertenecer al UNICAT.

A la Doctora Aida Gutiérrez Alejandre, a quien admiro y respeto, por brindarme todo su apoyo para hacer realidad este proyecto. Por la paciencia, los conocimientos y el tiempo. Por enseñarme mucho más que catálisis.

A los Doctores del UNICAT Rogelio Cuevas, Luis Cedeño y Perla Villalón por su experiencia y el apoyo en la realización de este trabajo.

Al Profesor Carlos Guzmán de las Casas por su valiosa colaboración en la mejora de este trabajo.

A OLLIN por el privilegio. Por ser mucho más que un exitoso equipo de trabajo y permitirme conocer a excelentes personas y grandes amigos.

A mis amigos:

Chio, Gaby, Pam, Oswaldo, Raúl y Den por permitirme formar parte de sus vidas y "correr" a su lado. Por regalarme una gran amistad. Por todos los momentos juntos. Por las frustraciones, decepciones, alegrías, tristezas y celebraciones. Por todo el apoyo y cariño. Porque sé que nunca podre apartarme de ustedes.

Mara y David por estar presentes en mi vida y ser mucho más que compañeros de tesis: grandes amigos. Por los grandes momentos, los chistes, los paseos y por hacer de mi paso por el laboratorio algo realmente grandioso.

Naye, Susana, Tania, Adrian, Chucho, y Anita por su valiosa amistad y gran apoyo.

Ana Areli y Kenia, por estar conmigo y hacer de la preparatoria algo memorable.

Al apoyo financiero de los proyectos: DGAPA PAPIIT INI102709 y SENER-CONACyT 116003.

A Iván Puente Lee por la asistencia técnica en los trabajos de HRTEM y SEM-EDS.

Al Doctor Roberto Sato por las facilidades técnicas para las determinaciones por espectroscopia Raman.



<b>Resumen</b>	<b>i</b>
<b>Introducción</b>	<b>iii</b>
<b>Capítulo I: Marco teórico</b>	<b>1</b>
1.1. El Petróleo	2
1.1.1. Contenido de azufre	2
1.1.2. Regulación	4
1.2. Hidrotratamiento	9
1.2.1. Hidrodesulfuración de 4,6-Dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT)	12
1.3. El Catalizador	14
1.3.1. Componentes de un Catalizador	15
1.3.2. Catalizadores para Hidrodesulfuración	17
1.3.3. El Fósforo en el Catalizador	18
1.4. Caracterización de Catalizadores	19
1.4.1. Espectroscopía de Infrarrojo	19
1.4.1.1. Espectrofotómetro de IR por Transformada de Fourier (FTIR)	20
1.4.1.2. Adsorción de Piridina	23
1.4.2. Fisisorción de N <sub>2</sub> . Método BET	24
1.4.2.1. Clasificación de las Isotermas de Adsorción	25
1.4.2.2. Histéresis	26
1.4.2.2.1. Tipos de Curvas de Histéresis	27
1.4.2.2.2. Clasificación de Poros	28
1.4.3. Microscopía Electrónica	28
1.4.4. Espectroscopía Raman	31
1.5. Heteropolicompuestos	34
1.5.1. Historia	35
1.5.2. Nomenclatura	36



1.5.3. Estructura de los Polioxometalatos	37
1.5.3.1. Estructura de Keggin	38
1.5.3.2. Estructura de Wells-Dawson	41
1.5.3.3. Estructura de Anderson-Evans	42
1.5.3.4. Estructura de Dexter-Silverton	43
1.5.4. Estabilidad Térmica	43
1.5.5. Propiedades Redox	44
1.5.6. Propiedades Ácidas	45
1.5.7. Heteropolicompuestos y Catálisis	45
<b>Capítulo II: Antecedentes</b>	<b>47</b>
<b>Capítulo III: Objetivos</b>	<b>53</b>
3.1. Objetivo General	54
3.2. Objetivos Particulares	54
<b>Capítulo IV: Desarrollo experimental</b>	<b>55</b>
4.1. Síntesis del Heteropoliácido ( $H_7PMo_{12}O_{40}$ ) y el Heteropolicompuesto ( $Ni_{7/2}PMo_{12}O_{40}$ ) con estructura de Keggin	56
4.2. Preparación del Catalizador	58
4.2.1. Soporte	58
4.2.2. Determinación del volumen de impregnación	58
4.2.3. Impregnación	58
4.2.4. Calcinación	59
4.2.5. Activación	60
4.3. Evaluación Catalítica	60
4.3.1. Carga del Reactor	62



4.4. Caracterización	62
4.4.1. Propiedades Texturales. Fisisorción de N <sub>2</sub> , Método BET	62
4.4.2. Acidez Superficial. Adsorción de piridina y su análisis por FTIR	63
4.4.3. Microscopía Electrónica de Transmisión	63
4.4.4. Carga Real del Catalizador (Microscopía Electrónica de Barrido)	64
<b>Capítulo V: Resultados y Discusión</b>	<b>66</b>
5.1. Actividad Catalítica. HDS de 4,6-DMDBT	67
5.2. Selectividad	70
5.3. Caracterización	76
5.3.1. Fisisorción de N <sub>2</sub> . Método BET	76
5.3.2. Adsorción de piridina y su análisis por espectroscopía de infrarrojo. Acidez Superficial	79
5.3.3. Espectroscopía Raman	84
5.3.4. Microscopía Electrónica de Transmisión	90
5.4. Efecto del Soporte	93
<b>Capítulo VI: Conclusiones</b>	<b>95</b>
<b>Bibliografía</b>	<b>99</b>
<b>Apéndice</b>	<b>107</b>
A. Preparación de catalizadores	108
B. Estudio Cinético	109
C. Adsorción de Piridina	114
D. Número de capas de MoS <sub>2</sub> presentes en los catalizadores sulfurados	116
E. Carga Real del Catalizador	119
F. Cromatografía de Gases	120



# RESUMEN

# Resumen



## Resumen.

El presente trabajo tiene como eje principal evaluar el desempeño de catalizadores NiMoP/TiO<sub>2</sub>, preparados utilizando un heteropolicompuesto (HPC) reducido como sal precursora, en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de 4,6 dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT).

Para esta evaluación catalítica se sintetizaron catalizadores NiMoP a partir del HPC Ni<sub>7/2</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> con estructura de Keggin (obtenido mediante un intercambio iónico del heteropoliácido (HPA) H<sub>7</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) soportados en titania (TiO<sub>2</sub>), variando la carga de Mo en cada catalizador.

Se corroboró que tanto el HPA como el HPC tuvieran la estructura de Keggin mediante un análisis de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).

La evaluación catalítica se lleva a cabo mediante la reacción de HDS de 4,6-DMDBT a una temperatura de 320°C y una presión de 1200 psi durante 6 horas, tomando muestras del producto de reacción cada determinado tiempo y evaluándolas mediante cromatografía de gases.

Bajo la premisa de que en el proceso de calcinación (altas temperaturas) la estructura de Keggin se puede colapsar, se realizó una reacción adicional utilizando el catalizador con menor carga, para el cual se eliminó este paso, es decir, solamente se secó. La conversión obtenida en la evaluación catalítica de este último catalizador es mayor a la de su homólogo calcinado, esto puede atribuirse a que la estructura de Keggin pudo colapsar en la calcinación del catalizador.

Se llevaron a cabo las caracterizaciones de los catalizadores mediante fisisorción de nitrógeno (propiedades texturales), adsorción de piridina y su análisis FTIR (acidez superficial), microscopía electrónica de barrido (carga real del catalizador), finalmente microscopía electrónica de transmisión y espectroscopía Raman (dispersión de la fase sulfurada).





# Introducción



## Introducción.

El petróleo y sus derivados, como la gasolina, son la principal fuente de combustible que se utiliza en la actualidad, y en su composición figura una gran gama de compuestos químicos, siendo los compuestos azufrados y nitrogenados los mayores generadores de la contaminación proveniente de este medio.

Los contenidos de azufre de varias fracciones de petróleo utilizadas para propósitos de transporte o en la generación de energía llevan a niveles de emisiones de compuestos gaseosos que no son aceptados por la sociedad moderna. Es por esto que los compuestos azufrados deben ser removidos de las fracciones de petróleo, tanto por razones ambientales como técnicas: reducir la contaminación atmosférica debida a los óxidos de azufre ( $\text{SO}_x$ ) producidos durante la combustión de combustibles a base de petróleo, para prevenir el envenenamiento de los catalizadores metálicos sensibles al azufre utilizados en las reacciones subsecuentes al reformado, y para evitar problemas de corrosión en motores.

Existen en México, como en la mayoría de los países, normas que especifican tanto los contenidos de azufre en los combustibles, como los niveles máximos permisibles de emisión de  $\text{SO}_x$  a la atmósfera. Con el paso del tiempo estas normatividades son cada vez más severas debido al creciente deterioro ambiental que conlleva el uso de combustibles derivados del petróleo.

El hidrotratamiento es el nombre genérico aplicado a la colección de procesos utilizados a lo largo de las refinerías y en muchas operaciones petroquímicas, los cuales son utilizados para “limpiar” corrientes removiendo azufre, nitrógeno, olefinas y otros átomos o moléculas indebidos presentes en estas corrientes. Dependiendo de qué compuesto deba ser eliminado, se utilizan diferentes nombres para designar dicho proceso: el proceso utilizado para la remoción de



azufre es llamado hidrodesulfuración (HDS) en el cual el azufre es convertido en ácido sulfhídrico ( $H_2S$ ); para la eliminación de nitrógeno, el proceso es llamado hidrogenitrogenación (HDN), etc.

En los procesos de hidrotratamiento se llevan a cabo muchas reacciones químicas. A nivel de química orgánica, estas reacciones son bastante bien conocidas: el azufre, nitrógeno y oxígeno son removidos de las cadenas y moléculas cíclicas, acompañado de la adición de hidrógeno.

El hidrotratamiento se lleva a cabo en presencia de un catalizador. En los diferentes procesos de hidrotratamiento se utilizan variaciones en la composición química del mismo catalizador, el cual contiene óxidos de molibdeno y/o cobalto o níquel. Pueden ser utilizados diferentes soportes para este catalizador como alúmina, vanadia, titania, etc.

Las principales mejoras tecnológicas en los catalizadores de HDS han sido a través de: (a) modificar el soporte, (b) introducir aditivos tales como fósforo, boro, flúor o de un agente complejante con el fin de aumentar la actividad y la estabilidad térmica, y (c) aumentar la carga de los componentes activos. Entre estas posibilidades, los catalizadores modificados con fósforo mostraron mayor actividad catalítica de HDS a la obtenida con catalizadores  $Ni(Co)Mo(W)/Al_2O_3$  [28, 29] en especial aquellos preparados con heteropoliácidos o heteropolicompuestos. Estos compuestos presentan propiedades que los hacen atractivos, una de ellas es que poseen acidez fuerte y propiedades redox, características necesarias para lograr un mayor nivel de remoción de compuestos de azufre altamente refractarios a la HDS. Por otro lado se sabe que cuando se emplea un soporte de titania se tiene un mayor desempeño catalítico en la HDS de algunos compuestos azufrados ya que ésta actúa como un segundo promotor participando en la formación de la fase activa [30].



Por lo anterior en el presente trabajo se evaluará una serie de catalizadores NiMoP soportados en titania y preparados con heteropolicompuestos. Los materiales preparados serán caracterizados mediante fisisorción de nitrógeno (propiedades texturales), adsorción de piridina y su análisis por FTIR (acidez superficial), finalmente microscopía electrónica de transmisión y espectroscopía Raman (dispersión de la fase sulfurada, MoS<sub>2</sub>).



# 1

# Marco Teórico

## 1 Marco Teórico

### 1.1 El Petróleo

#### 1.1.1 Contenido de azufre

Son miles los compuestos químicos que constituyen el petróleo, y, entre muchas otras propiedades, estos compuestos se diferencian por su temperatura de ebullición. En este marco, el petróleo crudo contiene una considerable gama de componentes de azufre con puntos de ebullición ampliamente variantes. En la figura 1.1 se muestran algunas moléculas que contienen azufre.

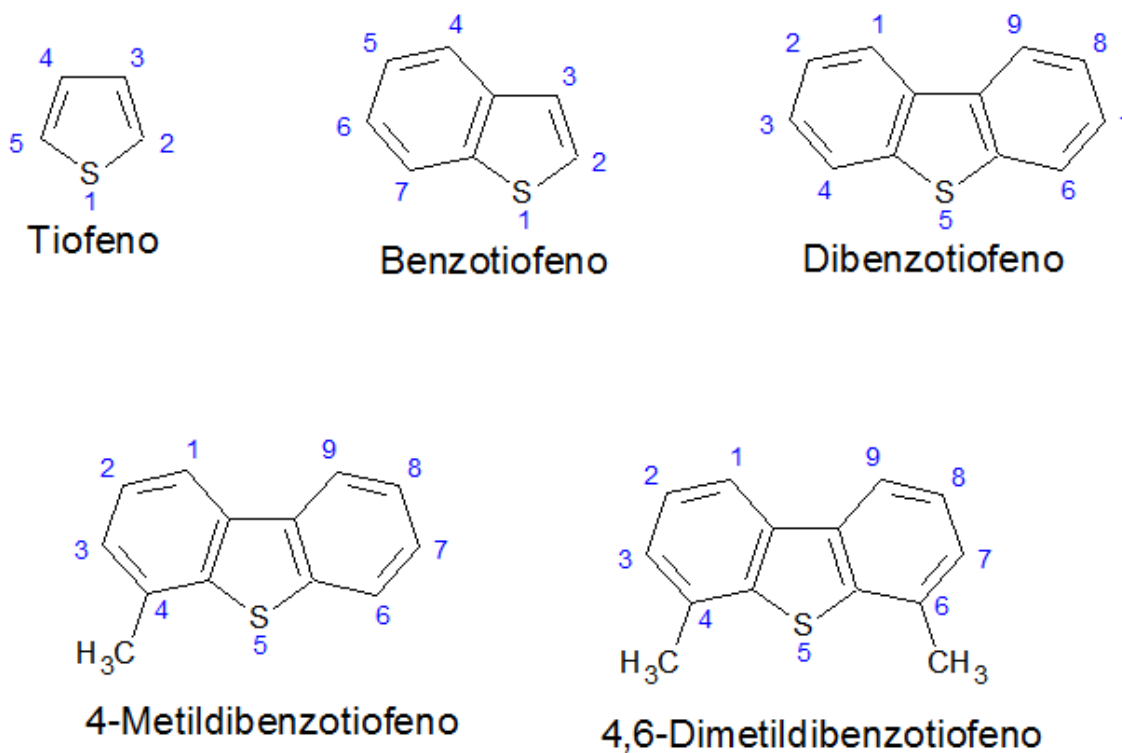


Figura 1.1 Ejemplos de moléculas azufradas.

Gracias a las curvas de destilación TBP (del inglés “true boiling point”, temperatura real de ebullición) se puede distinguir a los diferentes tipos de petróleo y definir los



rendimientos que se pueden obtener de los productos por separación directa. Por ejemplo, mientras que en el crudo Istmo se obtiene un rendimiento volumétrico de 26% de gasolina, en el Maya sólo se obtiene 15.7%.

La industria mundial de hidrocarburos líquidos clasifica el petróleo de acuerdo con su densidad API (parámetro internacional del Instituto Americano del Petróleo, que diferencia las calidades del crudo), como se muestra en la tabla 1.1

Tabla 1.1 Clasificación del petróleo de acuerdo a su graduación API.

<b>Aceite crudo</b>	<b>Densidad ( g/ cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Densidad grados API</b>
Extrapesado	>1.0	10.0
Pesado	1.0 - 0.92	10.0 - 22.3
Mediano	0.91 - 0.87	22.2 - 31.1
Ligero	0.86 - 0.83	31.0 - 39
Superligero	< 0.83	> 39

En México se obtienen tres variedades de petróleo crudo:

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

Los contenidos de azufre de varias fracciones de petróleo utilizadas para propósitos de transporte o en la generación de energía llevan a niveles de emisiones de compuestos gaseosos que no son aceptados por la sociedad moderna. Es por esto que los compuestos azufrados deben ser removidos de las fracciones de petróleo, tanto por razones ambientales como técnicas, por ejemplo,



para reducir la contaminación atmosférica debida a los óxidos de azufre ( $\text{SO}_x$ ) producidos durante la combustión de combustibles a base de petróleo, para prevenir el envenenamiento de los catalizadores metálicos sensibles al azufre utilizados en las reacciones precedentes al reformado, y para evitar problemas de corrosión en motores. Existen en México, como en la mayoría de los países, normas que especifican tanto los contenidos de azufre en los combustibles, como los niveles máximos permisibles de emisión de  $\text{SO}_x$  a la atmósfera principalmente. Con el paso del tiempo estas normatividades son cada vez más severas debido al creciente deterioro ambiental que conlleva el uso de combustibles derivados del petróleo.

### 1.1.2 Regulación.

Dentro de las diferentes normas mexicanas de regulación de contaminantes existen aquellas que:

- Regulan los niveles máximos permisibles de emisión a la atmósfera de humos, partículas suspendidas totales, óxidos de nitrógeno y bióxido de azufre de los equipos de combustión de las fuentes fijas. [7]
- Dictaminan que el límite máximo permisible es de 2% en peso de azufre en el combustible líquido denominado gasóleo industrial, que se consume por las fuentes fijas en la Zona Metropolitana de la Ciudad de México, para equipos de combustión mayores a 3,500 MJ/h. [8]
- Contienen las especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental, tablas 1.2 y 1.3 [9]





Tabla 1.2 Especificaciones Generales de las Gasolinas de acuerdo a la NORMA Oficial Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SCFI-2005

Nombre del Producto			Pemex Premium	Pemex Magna
Propiedad	Unidad	Método de Prueba		
Azufre	ppm	Determinación de S en productos de petróleo por espectroscopia de rayos X de fluorescencia por dispersión de energía (ASTM D 4294-03)	250 Promedio 300 Máximo	300 promedio 500 máximo
		Determinación de azufre total en hidrocarburos ligeros (ASTM 5453-05)	Octubre 2006: 30 promedio/80 máximo	ZMVM, ZMG, ZMM Octubre 2008: 30 promedio/80 máximo.  Resto del país <sup>(2)</sup> Enero 2009: 30 promedio/80 máximo

(2) Para esta tabla, se considera Resto del País toda la extensión del territorio nacional excluyendo las Zonas Metropolitanas del Valle de México (ZMVM), de Guadalajara (ZMG) y de Monterrey (ZMM)



Tabla 1.3 Especificaciones del Diesel. De acuerdo a la NORMA Oficial Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SCFI-2005

Nombre del Producto			PEMEX DIESEL	DIESEL <sup>(1)</sup>
Propiedad	Unidad	Método de Prueba		
Azufre total	ppm	Determinación de azufre en productos de petróleo por espectroscopia de rayos X de fluorescencia por dispersión de energía (ASTM D 4294-03)	500 Máximo	500 máximo
		Determinación de azufre total en hidrocarburos ligeros (ASTM 5453-05)	Zona Fronteriza Norte Enero 2007: 15 máximo ZMVM, ZMG, ZMM Enero 2009: 15 máximo Resto del País: Septiembre 2009: 15 máxima	

(1) Producto para motores a diesel para servicio agrícola y marino. No debe utilizarse en motores a diesel para uso automotriz.

- Establece los límites máximos permisibles de emisión de gases contaminantes provenientes del escape de los vehículos automotores en circulación que usan gasolina como combustible. [36]

La remoción de los compuestos azufrados en las refinerías requiere de procesos especiales, sin embargo nunca es completa debido a las limitaciones técnicas y económicas, aunque con el paso de los años ha evolucionado enormemente la refinación del petróleo ver figura 1.2 y 1.3 [10]:

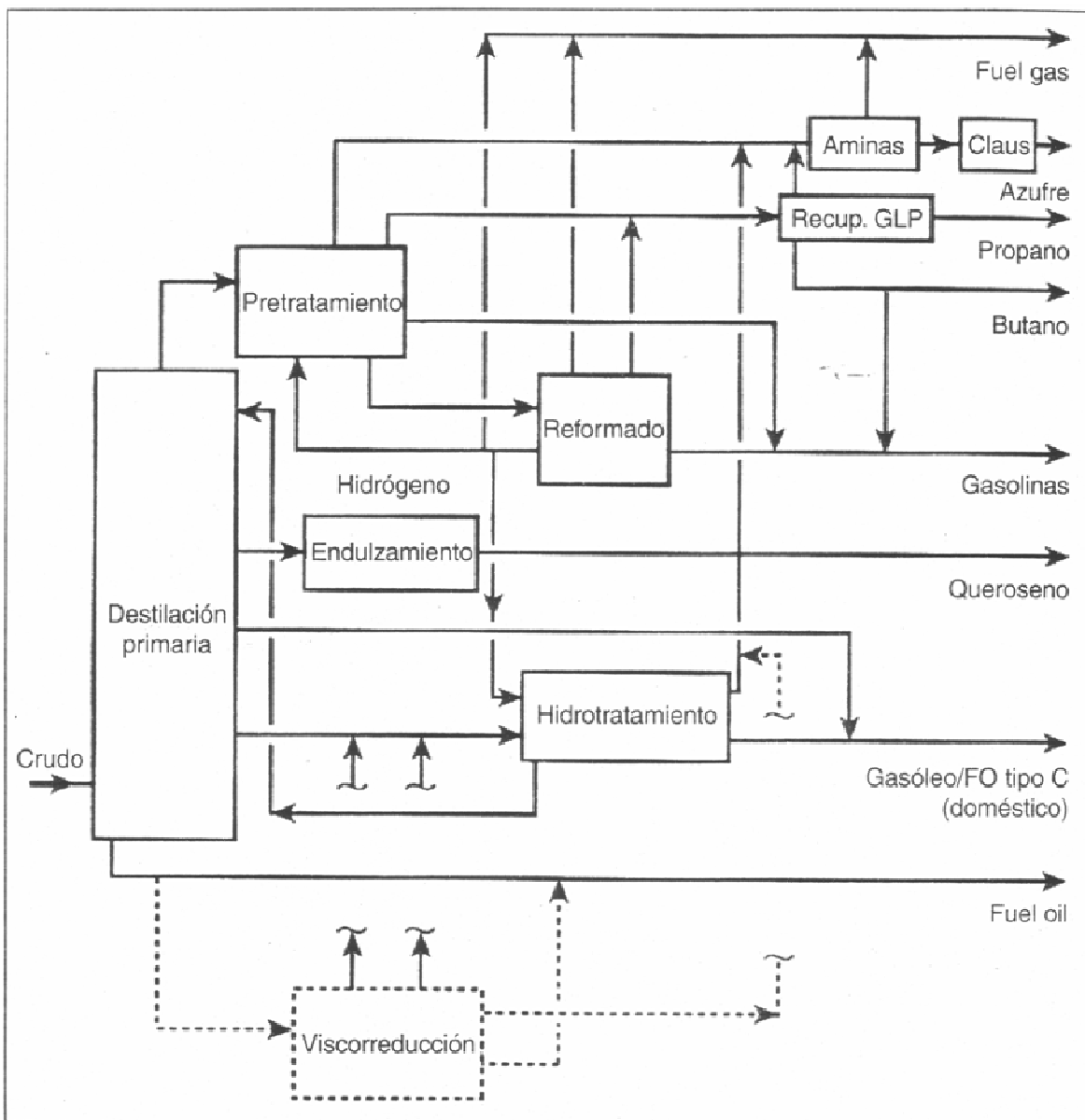
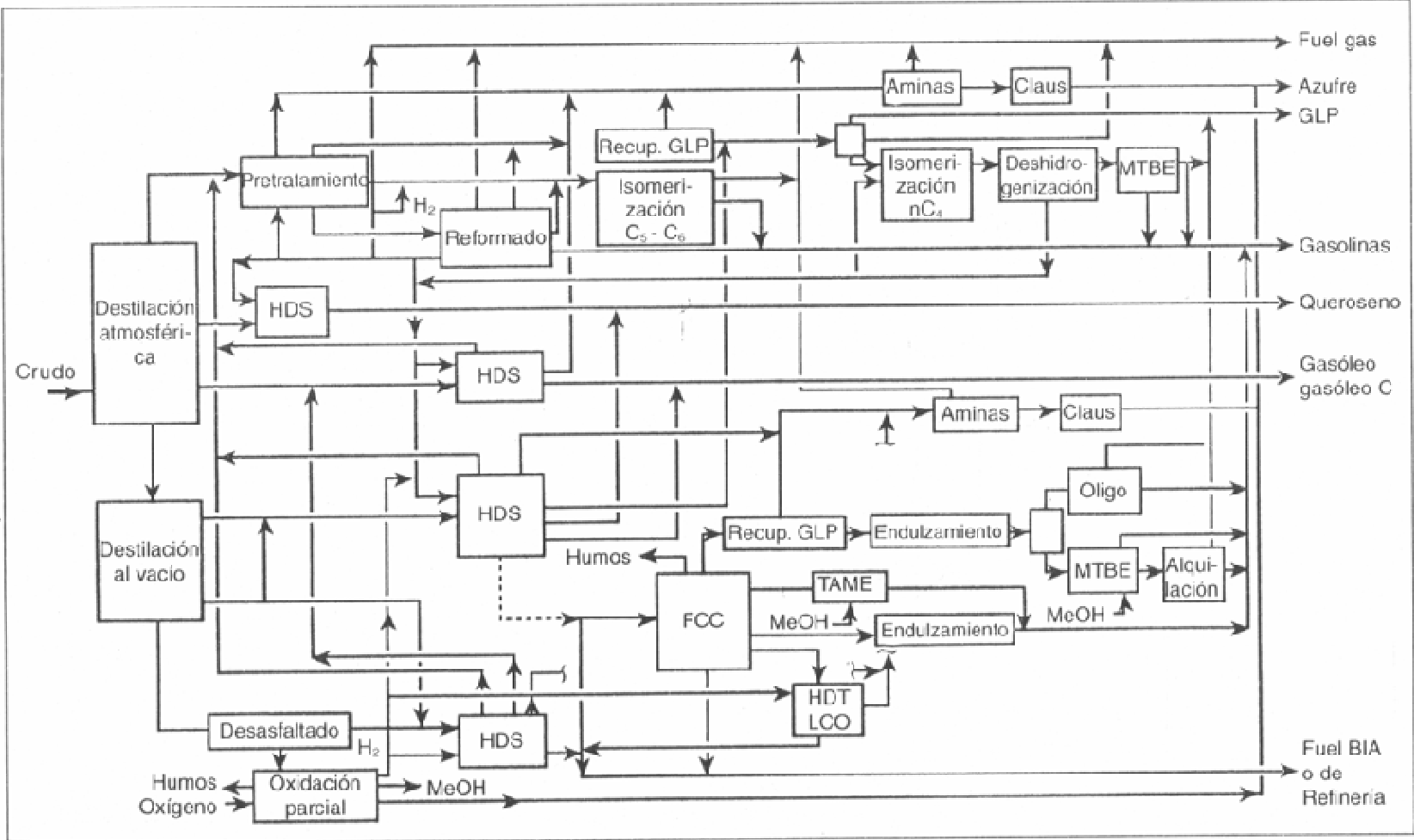


Figura 1.2 Esquema de refinación en las décadas 50-70

Figura 1.3 Esquema de refinación en el año 2000





## 1.2 Hidrotratamiento.

El hidrotratamiento es el nombre genérico aplicado a los procesos utilizados en las refinerías y otras operaciones petroquímicas para “limpiar” corrientes removiendo azufre, nitrógeno, olefinas y otros átomos o moléculas indebidos presentes en estas corrientes.

El proceso de refinación de petróleo ha sufrido muchos cambios a través del tiempo, desde sus inicios en los años 50 hasta nuestros días (ver figuras 1.2 y 1.3). Durante este tiempo se han incrementado más procesos a la refinación, con el fin de cumplir con las constantemente cambiantes especificaciones de los productos, debido a las ya mencionadas legislaciones ambientales y al avance tecnológico.

Como su nombre lo implica, el hidrotratamiento es un proceso que se lleva a cabo en una atmósfera de hidrógeno, usualmente a presiones mayores a 500 psig. Dependiendo de qué compuesto deba ser eliminado, se utilizan diferentes nombres para designar dicho proceso: el proceso utilizado para la remoción de azufre es llamado hidrodesulfuración (HDS) en el cual el azufre es convertido en ácido sulfhídrico ( $H_2S$ ); para la eliminación de nitrógeno, el proceso es llamado hidrogenitrogenación (HDN), etc.

Un diagrama detallado de flujo para una refinería moderna con una alta conversión tiene diversas unidades de hidrotratamiento a lo largo de la misma. Existen varias razones que implican el uso de procesos de hidrotratamiento algunas de ellas son:

- Para disminuir el contenido de azufre de la alimentación al reformador. Esto protege los catalizadores de platino, los cuales son sensibles al azufre.
- Para remover el azufre y el nitrógeno e incrementar la relación hidrógeno – hidrocarburo (H/HC) de la alimentación a la Unidad Catalítica



Fluida (FCC), lo que mejora la actividad del rompimiento. Este pretratamiento es realizado para reducir las emisiones de azufre provenientes de FCC, para cumplir con las especificaciones de los productos y para incrementar el rendimiento de rompimiento de FCC.

- Para remover nitrógeno en la alimentación a la sección de hidrorompimiento, el cual es veneno para los catalizadores ácidos. Este proceso también disminuye la cantidad de azufre a niveles muy bajos.

En los procesos de hidrotratamiento se llevan a cabo muchas reacciones químicas. A nivel de química orgánica, estas reacciones son bastante conocidas; el azufre, nitrógeno y oxígeno son removidos de las cadenas y moléculas cíclicas, acompañado de la adición de hidrógeno. Algunas reacciones se muestran en la figura 1.4 [23].

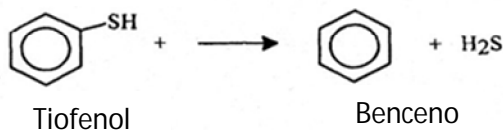
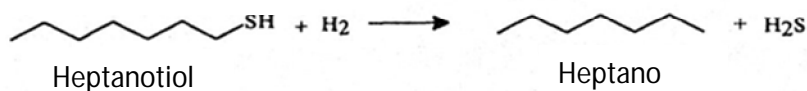
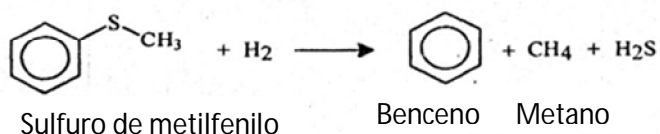
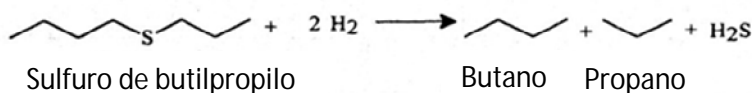
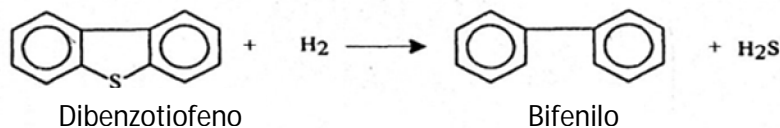
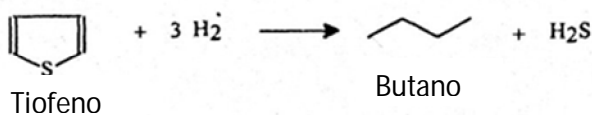
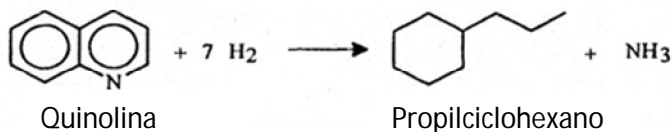

**Mercaptano azufrado**

**Sulfuro**

**Tiofeno**

**Piridina**


Figura 1.4 Ejemplo de reacciones durante la hidrogenación de compuestos azufrados y nitrogenados.

El hidrot ratamiento se lleva a cabo en presencia de un catalizador. En los diferentes procesos de hidrot ratamiento se utilizan variaciones en la composición química del mismo catalizador, el cual contiene óxidos de molibdeno y/o cobalto. Pueden ser utilizados diferentes soportes para este catalizador como alúmina, titanía, vanadia, etc. El catalizador generalmente utilizado para este fin es óxido de cobalto y molibdeno en alúmina.



### 1.2.1 Hidrodesulfuración de 4,6-Dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT).

El dibenzotiofeno y sus derivados alquil-sustituídos son la mayor parte del azufre presente en la fracción de alto punto de ebullición del petróleo crudo. Siendo el 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y el 4,6-DMDBT los compuestos más apropiados para la investigación de nuevos catalizadores y mecanismos de reacción [19].

Muchos trabajos se han realizado acerca de HDS de 4,6-DMDBT y varios sugieren que esta reacción se lleva a cabo por las siguientes rutas [11, 12]:

- Desulfuración Directa (DDS). En esta ruta se lleva a cabo la remoción directa del átomo de azufre, obteniéndose como producto 3,3'-DMDF. Algunos autores sugieren que este proceso se lleva a cabo mediante un dihidro-intermediario hidrogenado, el cual pierde  $H_2S$  por eliminación; otros autores proponen que este proceso ocurre por la ruptura del enlace C-S por hidrogenólisis [19].
- Hidrogenación (HYD). En este caso, la molécula de 4,6-DMDBT es primero hidrogenada a tetrahydro-, hexahydro- y decahydro- intermediarios (TH-DMDBT, HH-DMDBT y DH-DMDBT, respectivamente), en los cuales se rompe el enlace C-S para formar 3,3'-dimetilciclohexilbenceno (3,3'DMCHB) y el 3,3'-dimetildiciclohexil (3,3'-DMDCH).
- Isomerización (ISOM). Mediante esta vía se obtiene una molécula más activa, que puede seguir la ruta de DDS o HYD. [13]
- Dealquilación (DA): en este proceso se lleva a cabo la remoción de uno de los metilos sustituyentes, la molécula resultante puede perder el otro metilo sustituyente o desulfurizarse.



La HDS de 4,6-DMDBT ocurre predominantemente a través de la ruta de HYD (figura 1.5) ya que la adsorción directa de esta molécula está obstaculizada debido a los dos grupos metilo localizados en la posición 4 y 6 [19]. Por lo tanto para hidrodesulfurizar este tipo de moléculas refractarias es indispensable que la capacidad hidrogenante del catalizador sea alta [11].

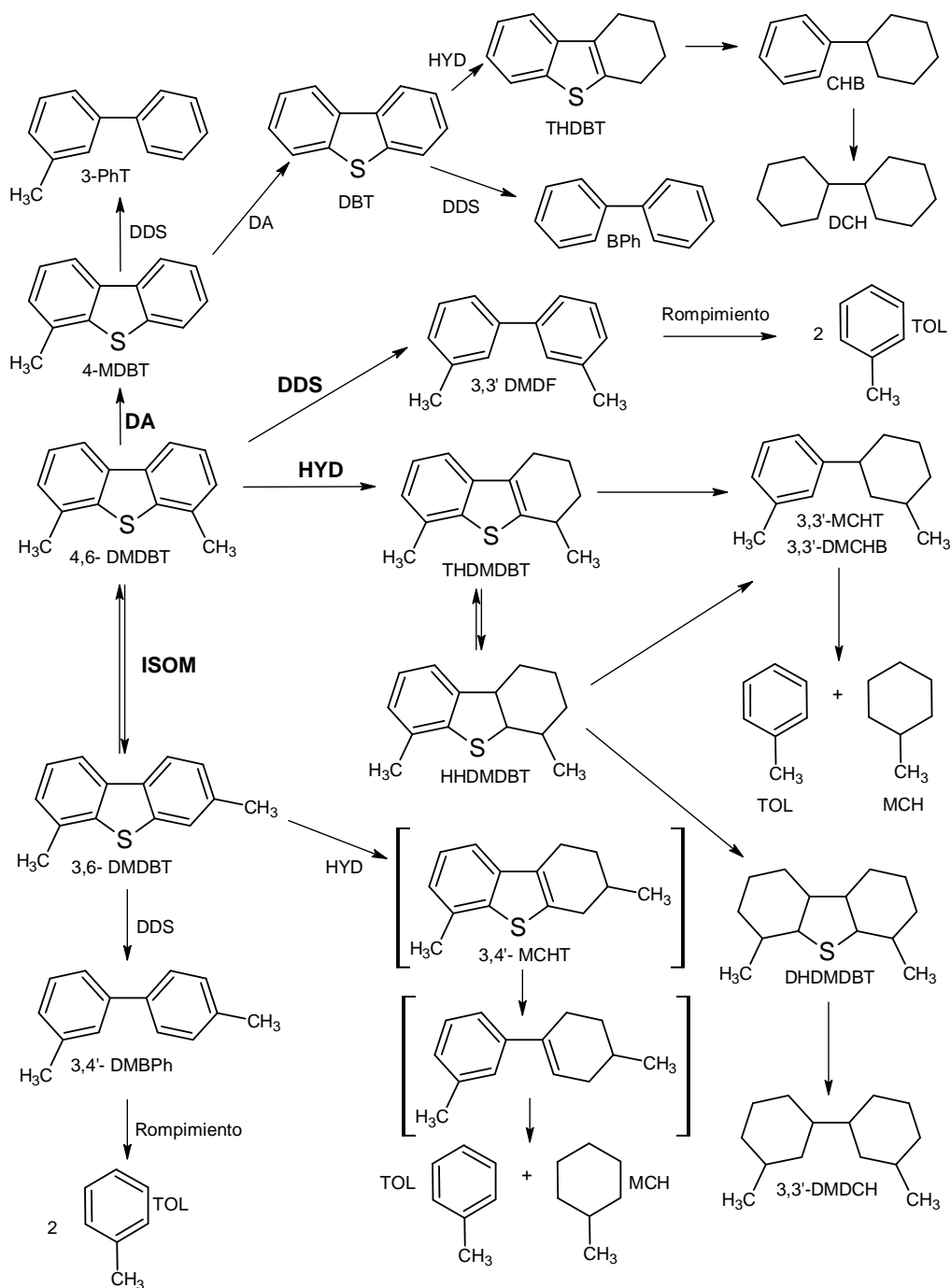


Figura 1.5 Esquema de reacción para HDS de 4,6-DMDBT [13, 32, 33, 34, 35]

### 1.3 El Catalizador.

Un catalizador es una sustancia que incrementa la rapidez en una reacción química, sin involucrarse permanentemente en la reacción.

El estado químico del catalizador está sujeto a todas las reglas de la química en su interacción con los reactivos y su definición implica que permanece sin cambio al final de la reacción, sin embargo esto no es cierto en la mayoría de los casos.

La correcta formulación de un catalizador es un compromiso entre buen flujo de fluidos, actividad y estabilidad. La importancia relativa de estos factores depende de la reacción, diseño del reactor, condiciones de proceso y el factor económico. La figura 1.6 esquematiza las características de un catalizador.



Figura 1.6 Características de Ingeniería para el catalizador

Basados en la fase en la que ocurre la reacción, existen dos tipos de catalizadores:

- **Homogéneos:** el catalizador se encuentra en la misma fase que los reactivos y productos (siendo la fase líquida la más común).
- **Heterogéneos:** los reactivos y el catalizador se encuentran en diferentes fases (comúnmente los catalizadores sólidos son utilizados con reactivos en fase gaseosa o líquida, algunas veces en ambas).

### 1.3.1 Componentes de un catalizador.

La mayoría de los catalizadores tiene tres componentes principales: componente activo, soporte y promotor. La figura 1.7 esquematiza los componentes de un catalizador.

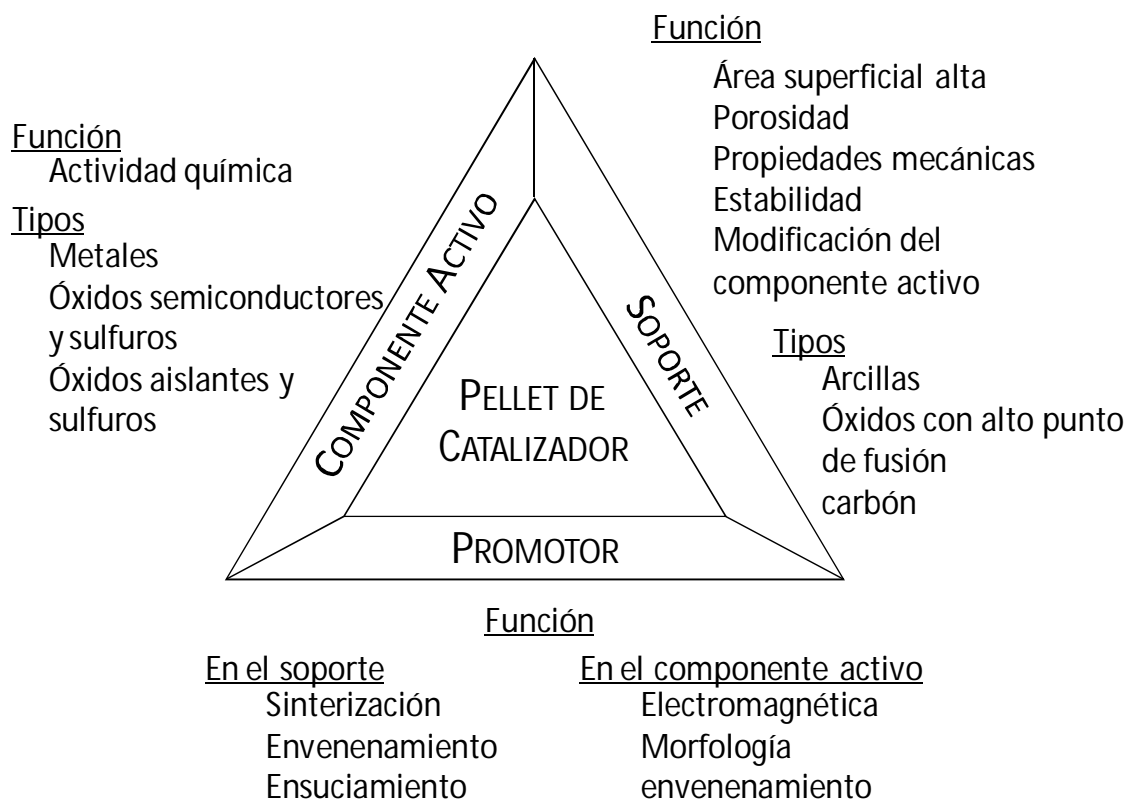


Figura 1.7 Componentes del catalizador.



- **Componente Activo.** Es el responsable de la reacción química principal y la selección de este componente es el primer paso en el diseño de un catalizador. Históricamente, ha sido conveniente catalogar los componentes activos de acuerdo al tipo de conductividad eléctrica, esta clasificación se muestra en la tabla 1.4.

Tabla 1.4 Clasificación de los componentes activos

Clase	Conductividad / Tipo de reacción	Reacciones	Ejemplos	
Metales	Conductores	Hidrogenación	Fe, Ni, Pt	
	Redox	Hidrogenólisis Oxidación	Pd, Cu, Ag	
Óxidos y sulfuros	Semiconductores	Hidrogenación	NiO, ZnO, CuO	
	Redox	selectiva Hidrogenólisis Oxidación	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MoS <sub>2</sub> .	
Óxidos	Aislantes	Polimerización	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , MgO	
	Iones carbonio	Isomerización	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
		Rompimiento		
		Deshidratación		Zeolitas

- **Soporte.** Desempeña diferentes funciones (ver figura 1.7), pero el más importante es mantener una alta área superficial para el componente activo. El soporte funciona como una superficie estable sobre la que el componente activo es dispersado de tal manera que la sinterización es reducida; debe tener un alto punto de fusión, por lo menos más alto que el componente activo (normalmente en óxidos, considerados como materiales cerámicos). La tabla 1.5 muestra algunos soportes utilizados.



Tabla 1.5 Soportes con gran área superficial comúnmente utilizados

Soporte
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
$\text{SiO}_2$
C (activado)
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

- **Promotor.** Es un tercer agente que cuando es agregado, aún en pequeñas cantidades, resulta en efectos deseables de actividad, selectividad o estabilidad. Los promotores están diseñados para ayudar ya sea al soporte o al componente activo, por ejemplo, son agregados al soporte con el fin de inhibir actividad indeseable como la formación de coque. La promoción del componente activo puede ser estructural o electrónica. Algunos ejemplos de promotores son: Ni, Co y P en catalizadores  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  para reacciones de hidrotratamiento; Pt para incrementar la oxidación de CO en convertidores catalíticos, entre otros

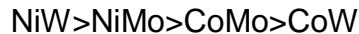
### 1.3.2 Catalizadores para Hidrodesulfuración.

Para efectos de esta investigación, los catalizadores de mayor interés son aquellos involucrados en reacciones de hidrodesulfuración, y ya que hemos estudiado qué es un catalizador y los componentes del mismo, a continuación se mencionan las características principales de éstos.

Los catalizadores típicos para HDS consisten en Mo o W promovidos con Co o Ni, soportados en alúmina (óxido de aluminio), también son utilizadas mezclas trimetálicas como  $\text{CoNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Los componentes azufrados que son convertidos en HDS profunda son dibenzotiofenos con sustituyentes en las posiciones 4 y/o 6, siendo la hidrogenación un paso importante en la transformación de estos compuestos.



Generalmente es aceptado que la actividad de hidrogenación decrece en el siguiente orden:



Los catalizadores preparados con metales nobles como Pt y Pd presentan una alta actividad hacia hidrogenación, pero soportados en alúmina son demasiado sensibles al envenenamiento con azufre, es por ello que es necesaria la búsqueda de nuevos catalizadores que tengan las ventajas que muestran los metales nobles, pero que no exhiban sus desventajas.

### 1.3.3 El Fósforo en el Catalizador.

Para incrementar la actividad y estabilidad de los catalizadores de hidrotratamiento, un gran número de elementos son utilizados como aditivos. Estos son sustancias químicas que al ser agregadas a algún compuesto mejoran sus propiedades, en este caso, al ser incorporado al catalizador mejora su capacidad catalítica. Entre todos estos elementos, el fósforo es el más frecuentemente utilizado como tercer elemento en los catalizadores de hidrotratamiento. [14]

En base a numerosas patentes, el fósforo es clasificado como el segundo promotor en catalizadores para hidrotratamiento preparados con Mo, es decir, al adicionar P en los catalizadores CoMo o NiMo, se tienen dos promotores, Ni o Co y P [17].

Al aumentar la cantidad de fósforo en el catalizador la actividad para HDS aumenta llegando a un máximo cuando se tiene 2-3 % p/p fósforo, si se sigue aumentando la carga de P la actividad disminuye debido al aglomeramiento de Mo. El incremento en la actividad del catalizador no solo depende de la carga de P, sino también del método de preparación. Si primero es impregnado el fósforo y después los metales (Ni y Mo), el incremento en la actividad es mayor que en el caso de un catalizador preparado mediante coimpregnación [15, 17].



## 1.4 Caracterización de Catalizadores.

Con el objetivo de entender y explicar el comportamiento de los catalizadores se realizan diferentes procedimientos que ayuden a conocer más acerca de sus propiedades y estructura y cómo repercuten estas características en el desempeño del catalizador.

La medida de los parámetros de los catalizadores no solo sirve para verificar la eficiencia del material, sino también para proporcionar especificaciones para futuros productos, es decir, crear pautas acerca de las propiedades de los materiales. [39]

### 1.4.1 Espectroscopia de Infrarrojo.

La zona de radiación infrarroja del espectro electromagnético está limitada por las regiones del espectro visible y de microondas. Existen, dentro de la región del infrarrojo tres zonas espectrales: infrarrojo próximo, infrarrojo medio e infrarrojo lejano; siendo la zona del infrarrojo medio la que tiene mayor aplicación analítica.

La espectroscopia de adsorción en el infrarrojo tiene su origen en las vibraciones moleculares; ya que, los átomos unidos por un enlace están en continuo movimiento vibratorio sobre sus posiciones de equilibrio a una distancia promedio llamada longitud de enlace.

El espectro de infrarrojo de una molécula se obtiene como resultado de medir la intensidad de una radiación exterior adsorbida, para cada longitud de onda, que hace posible la transición entre dos niveles de energía vibracional diferentes. Cada una de estas adsorciones características de energía corresponde con un movimiento vibracional de los átomos en la molécula.

Existen dos tipos de espectrofotómetros: los del tipo dispersivo y por transformada de Fourier. Los espectrofotómetros de rayos infrarrojos convencionales (del tipo



dispersivo) usan un monocromador como sistema de dispersión; con este tipo de dispositivos es difícil acceder a la región de 10 a 400  $\text{cm}^{-1}$  (IR lejano). En la actualidad existen nuevos dispositivos que permiten barrer toda la región del infrarrojo y en particular la región de infrarrojo medio que es la de mayor interés: espectrofotómetro de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), que han desplazado a espectrofotómetros dispersivos.

#### **1.4.1.1 Espectrofotómetro de IR por Transformada de Fourier (FTIR).**

Este tipo de instrumentos utilizan, en lugar de un monocromador, un interferómetro para producir los patrones de interferencia, los cuales contienen la información acerca de los espectros de infrarrojo; sin embargo, utilizan las mismas fuentes de radiación que los dispositivos dispersivos.

El interferómetro, que es el elemento central de un espectrofotómetro de infrarrojo por transformada de Fourier, es un instrumento que utiliza un haz de luz, el cual incide en un espejo semirreflejante que separa el haz de luz en dos haces idénticos, uno es reflejado hacia un espejo fijo y el otro refractado hacia un espejo móvil. Estos dos espejos (tanto el móvil como el fijo) reflejan los haces en sentido contrario, es decir hacia el espejo semirreflejante recombinándolos en una pantalla de observación o sistema de detección. Existen muchos tipos de interferómetros, sin embargo, el interferómetro de Michelson es uno de los más conocidos y el que utiliza el espectrofotómetro por transformada de Fourier (figura 1.8).



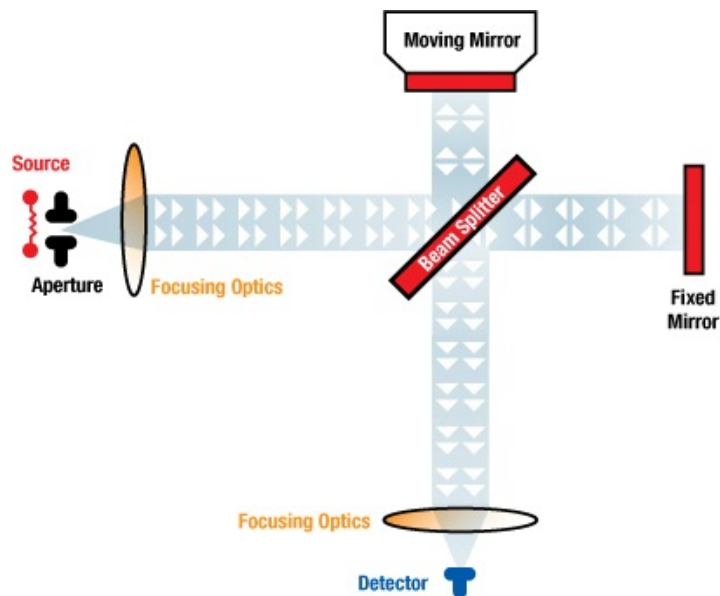


Figura 1.8 Interferómetro de Michelson.

Cuando los rayos vuelven a unirse (superponerse) en el espejo semirreflejante, el haz resultante incide en la muestra, para finalmente dirigirse al sistema detector (figura 1.9).

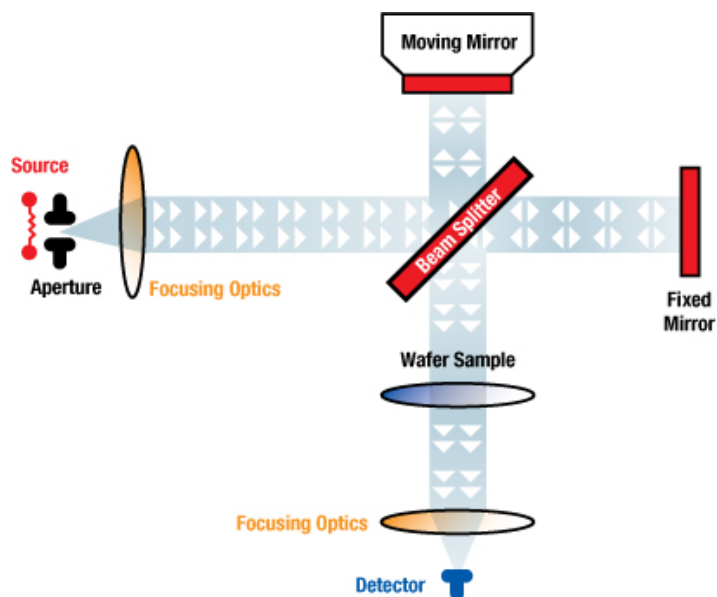


Figura 1.9 Espectrofotómetro por transformada de Fourier

Los haces de luz infrarroja que provienen de los espejos (móvil y fijo) generalmente están desfasados entre sí, es decir, existe una diferencia entre los caminos recorridos por ambos haces, esta diferencia está determinada por el desplazamiento del espejo móvil y es conocida como retardo o desfase.

La intensidad resultante de la superposición de los dos haces reflejados, es una función del retardo, lo que da como resultado un gráfico Intensidad vs. Retardo que es conocido como interferograma, el cual, con la ayuda de la transformada de Fourier, se descompone en una serie de Fourier, es decir en una suma de términos con senos y cosenos, que finalmente nos da como resultado el espectro ordinario de infrarrojo (figura 1.10).

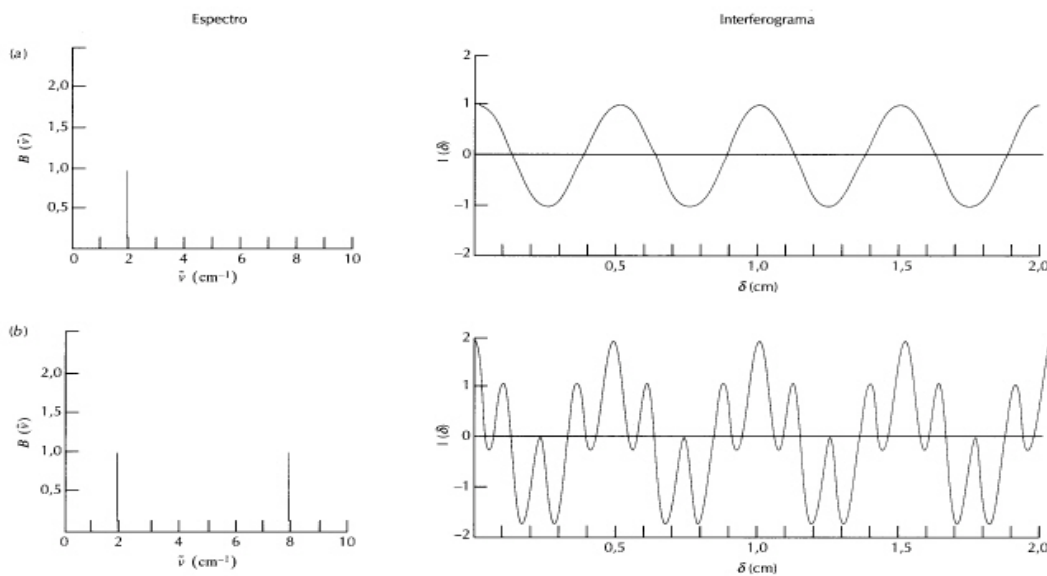


Figura 1.10 Ejemplos de interferograma y su respectivo espectro.



### 1.4.1.2 Adsorción de Piridina.

Una propiedad de los heteropolicompuestos es que tienen sitios ácidos tanto en su superficie como en el seno, y que pueden fácilmente adsorber, como una fase pseudo-líquida, compuestos que contienen oxígeno, tales como agua, alcohol y éter y compuestos que contienen nitrógeno como piridina y amoníaco. [27]

Existen muchas técnicas para medir la acidez de un catalizador, sin embargo, la adsorción de piridina junto con el análisis de infrarrojo (IR) ha sido aceptada como una práctica general para identificar los tipos de ácidos en la superficie.

La piridina interactúa con el catalizador de la siguiente forma:

- Con un sitio coordinativamente insaturado: sitio ácido de Lewis (capacidad de un sólido de aceptar un par de electrones).
- Mediante protonación: sitio ácido de Brønsted (propiedad de un sólido de donar un protón).
- Mediante la formación de un enlace de hidrógeno: grupos OH. [48]

La adsorción de piridina en sitios ácidos de Brønsted forma un ión piridinio, dando lugar a bandas de adsorción en  $1540\text{ cm}^{-1}$ ; en sitios ácidos de Lewis, la adsorción de piridina produce especies enlazadas covalentemente, dando bandas características en  $1445\text{ cm}^{-1}$  [26].

La fuerza ácida de los sitios está relacionada con el desplazamiento de la banda, si la banda sufre un corrimiento hacia mayores frecuencias, el sitio ácido es más fuerte. [48]



### 1.4.2 Fisisorción de N<sub>2</sub>. Método BET

Cuando una molécula de gas golpea una superficie sólida, puede rebotar o quedar fija sobre la superficie, es decir, sufrir adsorción; la adsorción física de un gas (adsorbato) al entrar en contacto con una superficie sólida (adsorbente) se llama fisisorción y es el método más común para la medición de áreas. En este marco, el método BET (Brunnauer, Emmett y Teller) es el método más utilizado para la determinación del área superficial de materiales porosos.

Este método tiene 3 postulados bajo los cuales se rige [13]:

- Todos los sitios de adsorción en la superficie son energéticamente idénticos (equivalentes).
- Sólo se consideran interacciones adsorbato-adsorbente (verticales) y se desprecian las interacciones adsorbato-adsorbato (horizontales).
- Todas las capas segunda y mayores se consideran equivalentes.

El modelo matemático para la adsorción de capas múltiples es la ecuación de BET es el siguiente [31]:

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c - 1}{v_m c} \frac{p}{p_0}$$

Donde  $v$  es el volumen de nitrógeno adsorbido,  $v_m$  es el volumen de la monocapa en [cm<sup>3</sup>/g],  $p$  es la presión de trabajo,  $p_0$  es la presión de vapor o de saturación y  $c$  es una constante relacionada con la entalpia de adsorción (constante BET), para cada temperatura y cada sistema gas-sólido.

El área superficial con este método se calcula de la siguiente manera:

$$S_{BET} = \frac{v_m N_A a_m}{22414} \cdot 10^{-20}$$



Donde  $N_A$  es el número de Avogadro, y  $a_m$  es área ocupada por una molécula de nitrógeno ( $16.2 \text{ \AA}^2$ )

#### 1.4.2.1 Clasificación de las Isotermas de Adsorción.

La mayoría de las isotermas de fisisorción pueden ser clasificadas en 6 tipos diferentes como lo muestra la figura 1.11. En muchos casos, cuando la superficie cubierta es suficientemente baja, la isoterma toma una forma lineal, en cuyo caso es conocida como región de la Ley de Henry. Los tipos de isotermas son:

- Isoterma reversible **Tipo I**: a veces referida como isoterma de Langmuir, es cóncava al eje de la presión relativa ( $p/p^\circ$ ) y la cantidad adsorbida ( $n^a$ ) tiende a un valor límite cuando  $p/p^\circ \rightarrow 1$ . Este tipo de isoterma está dada por sólidos microporosos, por ejemplo: carbón activado, zeolitas y determinados óxidos porosos.
- Isoterma reversible **Tipo II**: es la forma normal de las isotermas obtenidas por sólidos no porosos o macroporosos. El punto B representa el comienzo de la sección media casi lineal de la isoterma.
- Isoterma reversible **Tipo III**: es convexa a todo el eje  $p/p^\circ$ , por lo que no exhibe punto B. Este tipo de isoterma no es común, sin embargo, existen varios ejemplos, como nitrógeno en polietileno, en los que la interacción adsorbato-adsorbato no juega un papel importante.
- **Tipo IV**: una característica de este tipo de isoterma son las curvas de histéresis, las cuales están asociadas con la condensación capilar que toma lugar en mesoporos. Este tipo de isoterma son el resultado de un llenado en multicapas.
- **Tipo V**: este tipo es poco común, y, al igual que el tipo III, las interacciones adsorbente-adsorbente son débiles; sin embargo, se obtiene con ciertos sólidos porosos.

- **Tipo VI:** representa paso a paso la adsorción de multicapas en una superficie uniforme no porosa, por ejemplo, argón o kriptón en carbón grafitizado a temperatura de nitrógeno líquido [37].

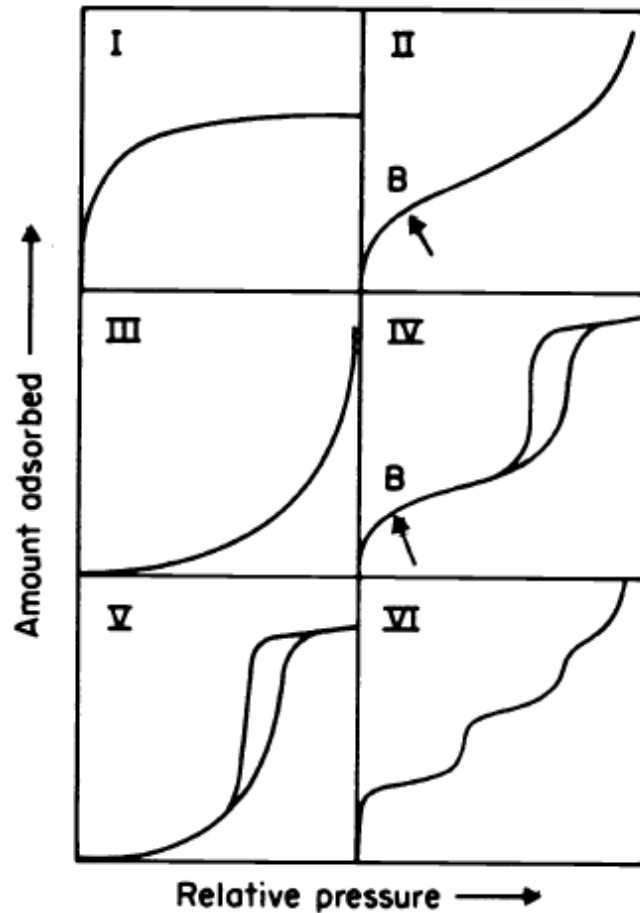


Figura 1.11 Tipos de Isothermas de fisiorción [37].

#### 1.4.2.2 Histéresis.

La histéresis aparece en el rango de multicapas de las isothermas de fisiorción y es usualmente asociada con la condensación capilar en las estructuras mesoporosas.

### 1.4.2.2.1 Tipos de curvas de Histéresis [37, 38].

Las curvas de histéresis pueden exhibir varias formas, como lo muestra la figura 1.12.

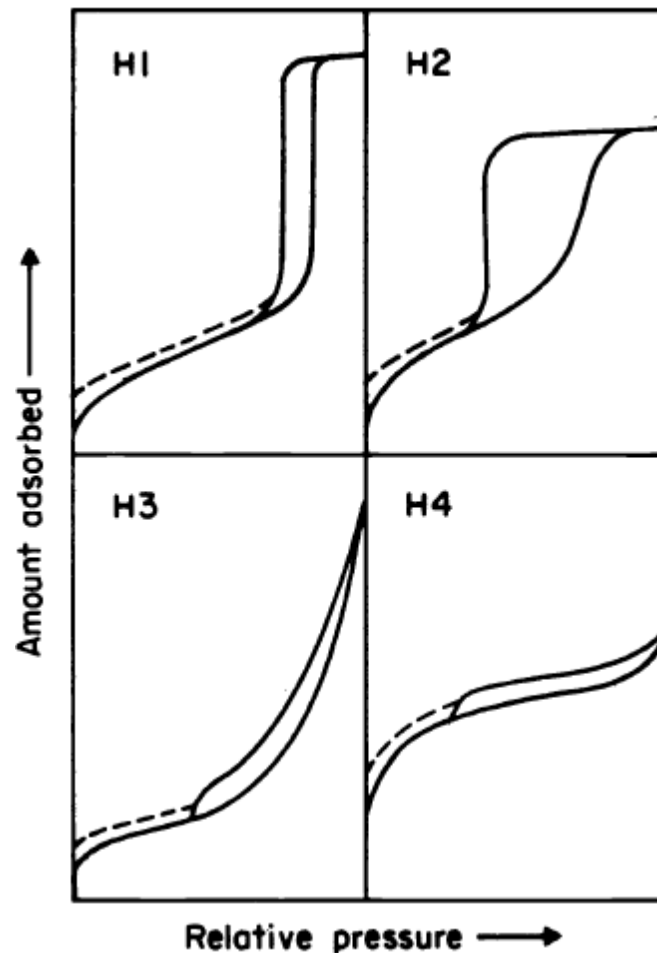


Figura 1.12 Curvas de Histéresis [37]

- **Tipo H1:** es representativo de un material con una estrecha distribución de mesoporos relativamente uniformes.
- **Tipo H2:** está asociada con una estructura de poro más compleja en la que los efectos de red son importantes. Este tipo de histéresis es especialmente difícil de interpretar; sin embargo, esta dada por materiales que contienen poros estrechos con forma de hendidura tal como el carbón activado.



- **Tipo H3:** no exhibe ningún límite de adsorción a alta presión relativa. Es observada en agregados de partículas tipo plato dando lugar a poros en forma de hendidura, como por ejemplo en las arcillas.
- **Tipo H4:** al igual que el tipo H3, no tiene límite de adsorción a alta presión relativa. Es a menudo asociada con poros estrechos tipo hendidura.

Los tipos H1 y H4 son casos extremos. En la primera, tanto la curva de adsorción como la de desorción son prácticamente verticales y casi paralelas para un apreciable rango de consumo de gas; mientras que en la última de estas curvas son horizontales y paralelas sobre un ancho rango de  $p/p^\circ$ . Los casos H2 y H3 pueden ser tomados como casos intermedios [37].

#### 1.4.2.3 Clasificación de poros.

La IUPAC establece una clasificación del tamaño de los poros, según sea el valor de su diámetro promedio, así se señalan los siguientes tres grupos:

- Microporos: poros con diámetros medios inferiores a 2 nm (20 Å)
- Mesoporos: poros con diámetros medios comprendidos entre 2 y 50 nm (20 a 500 Å).
- Macroporos: poros con diámetros medios superiores a 50 nm (500 Å).

#### 1.4.3 Microscopia Electrónica.

Básicamente, un microscopio, es un sistema óptico que permite observar objetos que son demasiado pequeños para observarlos a simple vista, obteniendo una imagen del objeto y magnificándola para observar sus detalles característicos.

Existe una gran variedad de microscopios, siendo el microscopio óptico el más común, el cual utiliza luz y tienen una resolución del orden de micrómetros; sin embargo, el microscopio electrónico, que tiene grandes aplicaciones dentro de la





catálisis, utiliza un haz de electrones, lo que permite a este aparato una resolución del orden de angstroms.

Las partes principales del sistema óptico-electrónico del microscopio son:

- **Cañón de electrones**, que emite los electrones, lo que crea la imagen aumentada.
- **Lentes magnéticas** con el objetivo de dirigir y enfocar el haz de electrones.
- **Sistema de vacío**. Ya que los electrones pueden ser desviados por las moléculas de aire, es muy importante tener un sistema de vacío que nos proporcione un vacío casi total.
- **Placa fotográfica o pantalla fluorescente**. Está es colocada detrás del objeto que se visualizará, y fluoresce cuando es bombardeada por los electrones, lo que genera una imagen magnificada.
- **Sistema de registro**. Registra y muestra la imagen aumentada de la muestra, producida por los electrones.

Existen dos tipos principales de microscopios electrónicos: el microscopio electrónico de transmisión (TEM, ver figura 1.13) y el microscopio electrónico de barrido (SEM ver figura 1.14); el primero nos permite observar la estructura interna y detalles estructurales de una muestra, mientras que el segundo nos da información sobre la morfología y características de la superficie. Ambos microscopios son muy similares tienen ciertas características comunes como un cañón de electrones donde se genera el haz de electrones que “chocan” (SEM) o atraviesan (TEM) la muestra, lentes condensadoras y lentes objetivo, sistema de vacío, etc. La principal diferencia entre ellos es la manera en la que forman y magnifican la imagen. Mientras que en el TEM los electrones atraviesan la muestra, en el SEM el haz de electrones barre la muestra punto por punto, es decir, los electrones “chocan” contra la muestra y de ahí surgen señales como electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X, electrones Auger, etc. Todas estas señales son captadas por diferentes detectores, siendo el de

electrones secundarios (de baja energía) el más común y con el que se hace la mayoría de las imágenes de los microscopios de barrido.

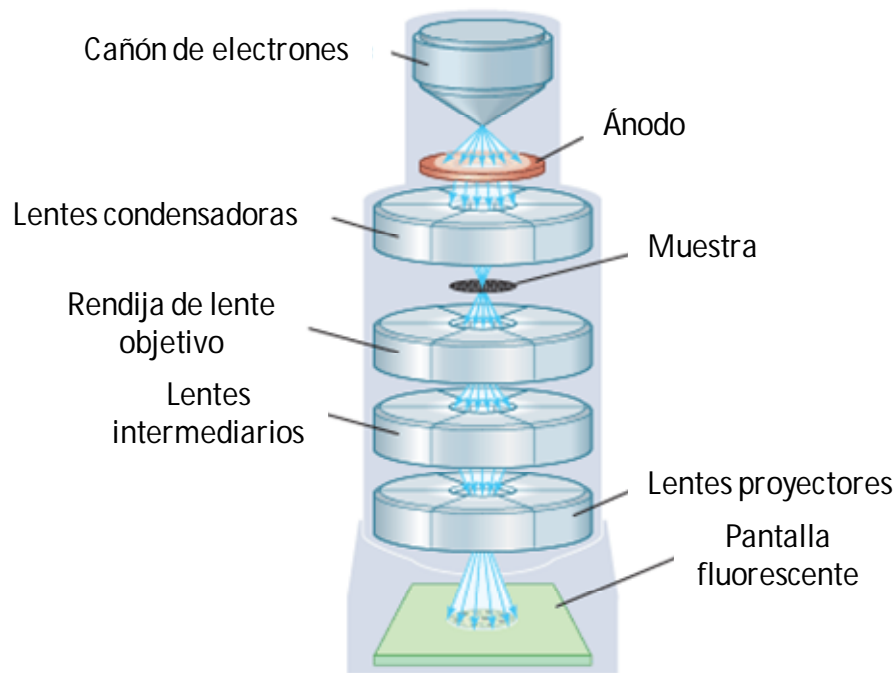


Figura 1.13 Microscopio electrónico de transmisión (TEM)

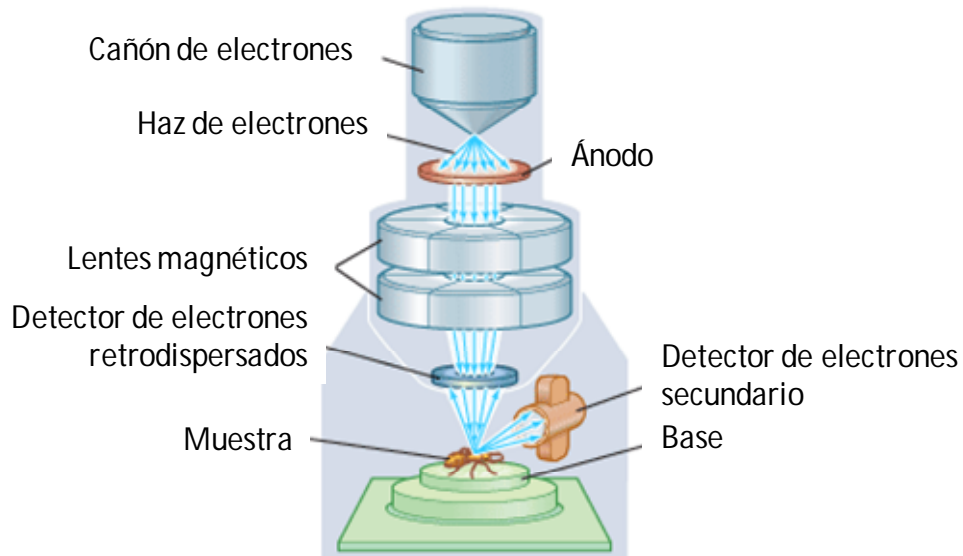


Figura 1.14 Microscopio electrónico de barrido (SEM)

### 1.4.4 Espectroscopia Raman

Es una técnica espectroscópica usada para estudiar modos de baja frecuencia como los vibratorios o rotatorios, a los cuales corresponde un valor determinado de energía molecular. Este tipo de análisis se basa en los fenómenos de dispersión inelásticos o dispersión de Raman de la luz monocromática, generalmente de láser, en el rango de luz visible, en el infrarrojo cercano o en el rango ultravioleta cercano. Dentro de la dispersión de Raman existen dos tipos: Stokes, en la que la luz dispersada tiene menor energía que la luz incidente; y anti-Stokes, en este caso, la luz dispersada es de mayor energía que la luz incidente. Cabe mencionar que a temperatura ambiente, la probabilidad de observar dispersión Stokes es mucho mayor que la dispersión anti-Stokes, debido a que las moléculas se encuentran en estado vibracional de menor energía. La figura 1.15 muestra todos los componentes de este tipo de espectrómetro y su funcionamiento.

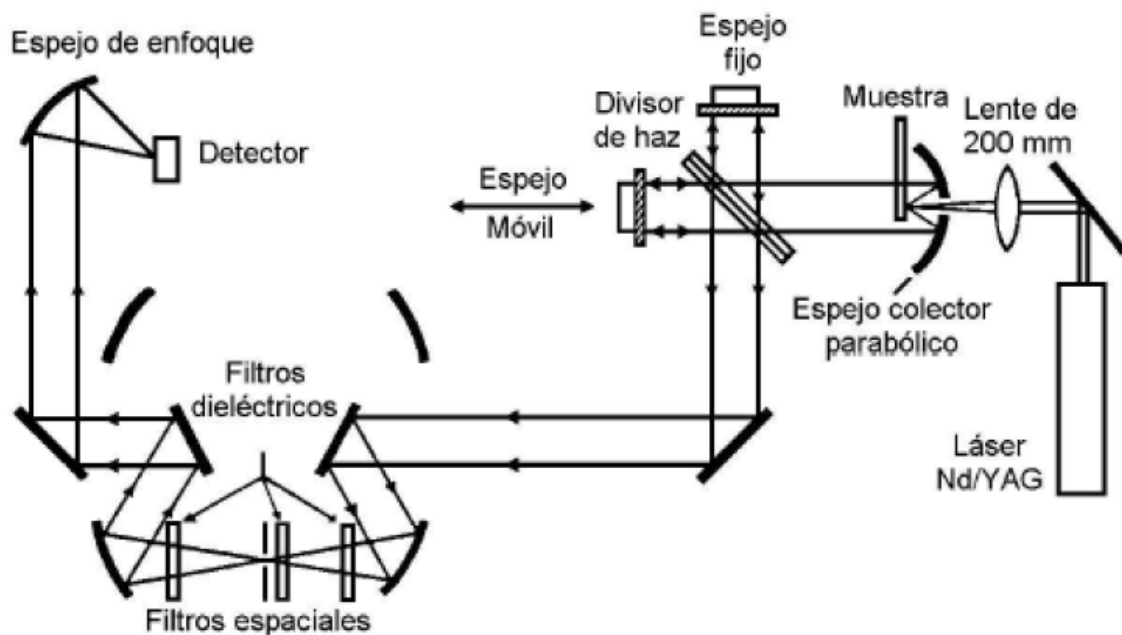


Figura 1.15 Espectrofotómetro Raman [57]



Esta técnica tiene muchas ventajas, una de ellas es que permite obtener espectros a partir de volúmenes muy pequeños de muestra, que permiten la identificación de especies en compuestos orgánicos e inorgánicos, en cualquier estado (sólido, líquido y gaseoso), además de que el agua no interfiere de manera apreciable, este análisis se realiza directamente sobre la muestra a analizar.

La anatasa, que es la fase de titania utilizada en el presente estudio, tiene seis modos activos Raman:  $A_{1g}$ ,  $2B_{1g}$  y  $3E_g$ , [50] y estos modos aparecen a  $144\text{ cm}^{-1}$   $E_g$ ,  $197\text{ cm}^{-1}$   $E_g$ ,  $399\text{ cm}^{-1}$   $B_{1g}$ ,  $513\text{ cm}^{-1}$   $A_{1g}$ ,  $519\text{ cm}^{-1}$   $B_{1g}$  y  $639\text{ cm}^{-1}$   $E_g$  [50,51]. Por otro lado, el sulfuro de molibdeno, que es nuestra fase activa y resulta de la sulfuración del catalizador, tiene cuatro modos activos Raman de primer orden:  $286\text{ cm}^{-1}$   $E_{1g}$ ,  $383\text{ cm}^{-1}$   $E^1_{2g}$ ,  $408\text{ cm}^{-1}$   $A_{1g}$  y  $32\text{ cm}^{-1}$   $E^2_{2g}$  [52, 53, 54]. Finalmente, para el caso del óxido de molibdeno existe una gran cantidad de bandas características para los espectros Raman de este compuesto, como puede verse en la tabla 1.6.



Tabla 1.6 Frecuencias ( $\text{cm}^{-1}$ ) e intensidades de los picos en el espectro Raman de  $\text{MoO}_3$  [56]. Donde d=débil, m=media, f=fuerte y mf=muy fuerte.

$\alpha\text{-MoO}_3$	$\beta\text{-MoO}_3$	$\text{MoO}_3$	
		Micro	Macro
	76 (f)	78 (f)	
82 (f)			82 (f)
	91		
98			
115 (m)			115 (m)
129 (d)			
	130 (d)		
158 (m)			157 (m)
	176		
	194		
198 (d)			
217 (d)			
	237 (d)	239 (d)	
245			
283 (m)	283 (d)		284 (m)
291			
	310 (d)		
337 (m)			337 (m)
	349 (m)	353 (m)	
365 (d)			
379			
	391 (d)		
	414 (d)		
471 (d)			
667 (d)			
	774 (f)	775 (f)	774 (f)
819 (mf)			818 (mf)
	849 (mf)	848 (mf)	847 (mf)
	904 (m)	904 (d)	904 (d)
			946 (f)
995 (f)			995 (d)
1003 (d)			



En la tabla 1.6 podemos observar la gran gama de fases que se puede tener de este óxido, sin embargo, con ayuda del estudio realizado por Aleksandrov y col [55] quienes encontraron bandas en  $950\text{ cm}^{-1}$  para  $\text{MoO}_3$ , es factible localizar las bandas para este compuesto. Por otro lado V. Macías [57] menciona tres especies de molibdeno:

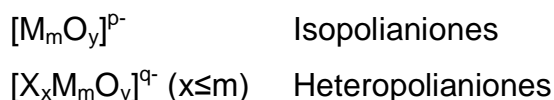
1. Especies de óxido de molibdeno monoméricas, caracterizadas por una banda principal a  $980\text{ cm}^{-1}$  (estiramiento del enlace terminal  $\text{Mo}=\text{O}$ ).
2. Fase polimolibdato, con una banda principal en  $950\text{ cm}^{-1}$ .
3. Monocristales de  $\text{MoO}_3$ , caracterizados principalmente por bandas en  $996$ ,  $820$  y  $666\text{ cm}^{-1}$ .

Sin embargo, aún no ha sido establecida la naturaleza exacta de la fase polimolibdato.

### 1.5 Heteropolicompuestos.

Los heteropolicompuestos o polioxometalatos (oxoaniones poliméricos) pertenecen a una gran clase de aniones nanométricos formados por grupos metal-oxígeno, los cuales se forman por un proceso de autoensamble, típicamente en soluciones acuosas ácidas y pueden ser aislados como sólidos con un contracatión apropiado, por ejemplo  $\text{H}^+$ , catión de metal alcalino,  $\text{NH}_4^+$ , etc.

Generalmente se distinguen dos tipos de polioxometalatos con base en su composición química: isopolianiones y heteropolianiones, los cuales pueden ser representados mediante las fórmulas generales:



Donde M es el átomo de adición y X es el heteroátomo, llamado también átomo central cuando está localizado en el centro del polianión.

La figura 1.16 muestra los elementos típicos en un HPC como átomo de adición o heteroátomo.

(H)																	He		
Li	(Be)													(B)	(C)	(N)	(O)	(F)	Ne
(Na)	Mg													(Al)	(Si)	(P)	(S)	(Cl)	Ar
K	Ca	Sc	(Ti)	(V)	(Cr)	(Mn)	(Fe)	(Co)	(Ni)	(Cu)	(Zn)	(Ga)	(Ge)	(As)	(Se)	(Br)	Kr		
Rb	Sr	Y	(Zr)	(Nb)	(Mo)	(Tc)	(Ru)	(Rh)	(Pd)	(Ag)	(Cd)	(In)	(Sn)	(Sb)	(Te)	(I)	Xe		
Cs	Ba	La	Hf	(Ta)	(W)	(Re)	(Os)	(Ir)	(Pt)	(Au)	(Hg)	(Tl)	(Pb)	(Bi)	(Po)	(At)	Rn		
Fr	Ra	Ac	(Rf)	(Ha)															

La	(Ce)	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac	(Th)	Pa	(U)	(Np)	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Figura 1.16 Átomos de adición (□) y heteroátomos (○) conocidos incorporados en heteropolianiones.

### 1.5.1 Historia

La historia de los polioxometalatos data del año 1826 cuando Berzelius descubre el primer heteropolianión, amonio 12-molibdofosfato. Después en 1848, Svanberg y Struve introducen este compuesto en química analítica como la base para la determinación de fósforo, y ha sido ampliamente utilizado desde entonces. Por 1908, aproximadamente 750 heteropolicompuestos habían sido reportados. Sin embargo, la estructura de los polioxometalatos había seguido siendo un misterio por casi un siglo después de su descubrimiento. Fue Keggin quien, en 1933, descubrió la estructura del más importante tipo de heteropolianión 12:1 mediante difracción de rayos X en polvo de  $\text{H}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Esta estructura contiene 12 unidades  $\text{WO}_6$  en coordinación octaédrica unidas por borde o esquina compartida con el heteroátomo ocupando un hueco tetraédrico en el centro. En 1948 Evans determinó la estructura de otro tipo generalizado, el heteropolianión de Anderson



(6:1) mediante un análisis por rayos X de un cristal simple de  $[\text{Te}^{6+}\text{Mo}_6\text{O}_{24}]^{6-}$ ; esta estructura hoy en día es referida como estructura de Anderson-Evans. En 1953 Dawson reportó la siguiente nueva estructura (frecuentemente referida como estructura de Wells-Dawson) del heteropolianión 18:2  $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ ; esta estructura mostró estar estrechamente relacionada con la estructura de Keggin. En 1968 Dexter y Silverton reportaron los resultados de un análisis de rayos X realizados a la estructura de  $[\text{Ce}^{4+}\text{Mo}_{12}\text{O}_{42}]^{8-}$  y mostraron que el gran heteroátomo Ce está en un icosaedro central  $\text{CeO}_{12}$ . Desde los 70's la química de los polioxometalatos había sido ampliada considerablemente; este periodo está asociado con trabajos costosos de muchos grupos, especialmente de Souchay (Francia), Ripan (Rumania), Spitsyn (USSR) y Baker (USA). En los 80's y 90's el número de los grupos involucrados en este campo creció en gran medida, paralelamente con la ampliación de las aplicaciones de los polioxometalatos. Alrededor de 1995 fueron reportados los análisis de rayos X de las estructuras de aproximadamente 180 polioxometalatos, entre ellos sales de heteropolianiones gigantes tales como  $[\text{La}_{16}\text{As}_{12}\text{W}_{148}\text{O}_{542}]^{76-}$  (con una masa de casi de 40000 unidades de masa iónica y un diámetro de 40Å) y otros fueron preparados y caracterizados por Müller y sus colaboradores.

La aplicación de modernas técnicas de caracterización ha llevado a comprender mucho mejor los principios estructurales de los polioxometalatos y sus propiedades. Sin embargo, aun hay un gran margen para seguir trabajando en este campo, así como muchas preguntas fundamentales con respecto a los principios estructurales, mecanismos de síntesis y reactividad de los polioxometalatos que aún permanecen sin respuesta.

### 1.5.2 Nomenclatura

Se ha desarrollado nomenclatura sistemática para los polioxometalatos, que es utilizada como sistema de etiquetado para átomos metálicos y, en algunos casos, para los átomos de oxígeno con el fin de evitar ambigüedades. Sin embargo, los

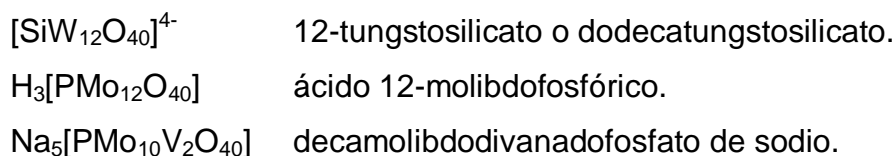




nombres resultantes son demasiado largos y complicados, y por lo tanto prácticamente no son utilizados para propósitos de rutina.

Usualmente, nomenclatura convencional simplificada, algunas veces incluso nombres triviales son suficientes para reportar información en este campo.

La nomenclatura actual trata los polioxometalatos como cuasi complejos de coordinación. El heteroátomo, si se presenta, es considerado como el átomo central del complejo, y las adiciones como los ligandos. En las fórmulas de los heteropolianiones los heteroátomos están situados antes de las adiciones y los contracciones antes de los heteroátomos; el heteropolianión se pone entre paréntesis cuadrados y así están separados de los contracciones, como se ilustra en los siguientes ejemplos:



Por sencillez, los contracciones y la carga del polianión e incluso los átomos de oxígeno pueden ser omitidos; por ejemplo,  $\text{Na}_6[\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]$  puede abreviarse como  $[\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}]$  o  $[\text{P}_2\text{Mo}_{18}]$ .

### 1.5.3 Estructura de los polioxometalatos

La estructura de los heteropolicompuestos en estado sólido está caracterizada mediante una estructura primaria, estructura secundaria y estructura terciaria.

La estructura primaria es la estructura del polianión como se ha descrito anteriormente. La estructura secundaria es el arreglo tridimensional de los polianiones y los contracciones, usualmente forman un cristal iónico. La estructura terciaria relaciona el tamaño de partícula, área superficial, estructura de poro y la no uniformidad en la composición.

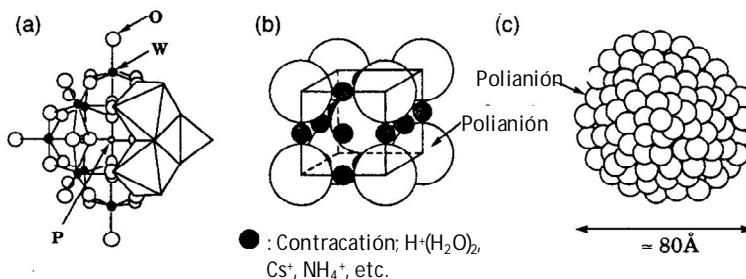


Figura 1.17 (a) Estructura primaria ( $PW_{12}O_{40}^{3-}$ , estructura de Keggin); (b) estructura secundaria ( $H_3PW_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$ ); (c) ejemplo de estructura terciaria, partícula primaria de  $Cs_3PW_{12}O_{40}$ .

El área superficial, la estructura del poro y, por lo tanto, la actividad catalítica dependen en gran medida del contracción; cuando el contracción es pequeño o multivalente ( $Na^+$ ,  $Cu^{2+}$ , etc., incluyendo  $H^+$ . Clase A) los polioxometalatos son solubles en solventes polares y tienen muy pequeña área superficial. Las sales que tiene contracciones grandes pero con pequeña carga positiva ( $Cs^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ . Clase B) y que son apenas solubles en agua, generalmente tienen estructura secundaria rígida y altas áreas superficiales, así como microporos y mesoporos.

Existen tres estructuras principales, con un tetraedro, octaedro e icosaedro como poliedro central  $XO_n$  ( $n=4, 6$  ó  $12$ ) que determinan la simetría del polianión entero. Estas estructuras, que ya han sido mencionadas, son: la estructura de Keggin, con estructura de tetraedro; la estructura de un anión hipotético  $\{XM_{12}O_{38}\}$  con estructura octaédrica, la cual no ha sido observada por sí misma, pero sí en sus derivados, por ejemplo, el anión Anderson-Evans  $\{XM_6O_{24}\}$ ; y la estructura de Dexter-Silverton, con estructura icosaédrica.

### 1.5.3.1 Estructura de Keggin.

Esta estructura es la primera caracterizada y la mejor conocida y es adoptada por muchos polioxometalatos. Esta estructura es la más estable y más fácilmente disponible.

Los heteropolianiones de Keggin están representados por la fórmula  $[XM_{12}O_{40}]^{x-8}$ , donde X es el heteroátomo, x es su estado de oxidación y M es el átomo de adición (usualmente  $Mo^{6+}$  o  $W^{6+}$ ). Los iones  $M^{6+}$  pueden ser sustituidos por muchos otros iones metálicos, por ejemplo,  $V^{5+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , etc. El anión de Keggin tiene un diámetro de 1.2 nm y está compuesto por un tetraedro central  $XO_4$  rodeado por 12 octaedros  $MO_6$  con esquina y borde compartidos metal-oxígeno.

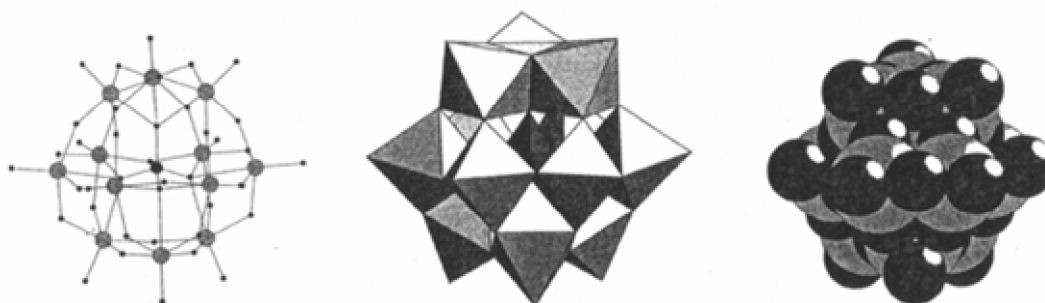


Figura 1.18 Representaciones de la estructura de Keggin.

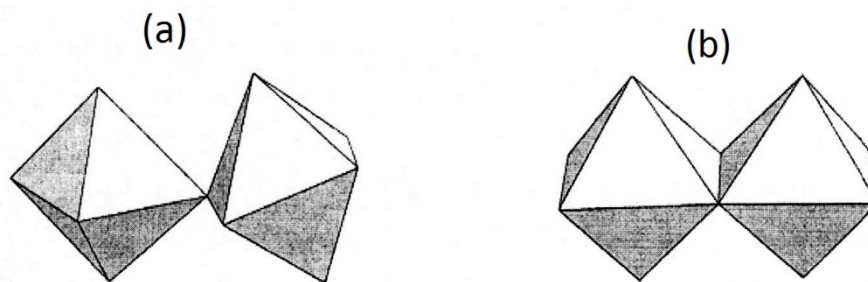


Figura 1.19 Posibles uniones de las unidades  $Mo_6$  (a) esquina compartida, (b) borde compartido.

El octaedro está organizado en cuatro grupos  $M_3O_{13}$ . Cada grupo está formado por tres octaedros con borde compartido y teniendo un átomo de oxígeno común, el cual también está compartido con el átomo central tetraédrico  $XO_4$ .

Los oxígenos son de cuatro tipos: doce terminales  $M=O$ , doce en enlace angular puentado  $M-O-M$  con borde compartido por el octaedro dentro del grupo  $M_3O_{13}$ , doce en enlace puentado cuasi lineal  $M-O-M$  con esquina compartida conectando dos grupos  $M_3O_{13}$  diferentes, y cuatro internos  $X-O-M$ .

Cada grupo  $M_3O_{13}$  puede ser rotado sobre su eje, lo que conduce a la formación de isómeros geométricos (figura 1.20). El isómero más común de la estructura de Keggin es el isómero  $\alpha$ , la rotación de uno de sus grupos  $M_3O_{13}$  produce el isómero  $\beta$ , la rotación de dos, tres o los cuatro grupos  $M_3O_{13}$  producen los isómeros  $\gamma$ ,  $\delta$  y  $\epsilon$  respectivamente. Los isómeros pueden ser separados mediante cristalización fraccionada.

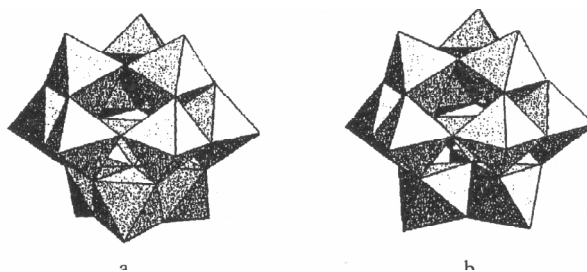


Figura 1.20 Estructura de Keggin del anión  $[XM_{12}O_{40}]^{x-8}$ : (a) isómero  $\alpha$  y (b) isómero  $\beta$ .

Uno o más átomos M del polianión de Keggin pueden ser removidos en solución bajo ciertas condiciones dando como resultado los derivados lacunares, en los cuales los espacios vacíos son usualmente ocupados por moléculas de solvente.

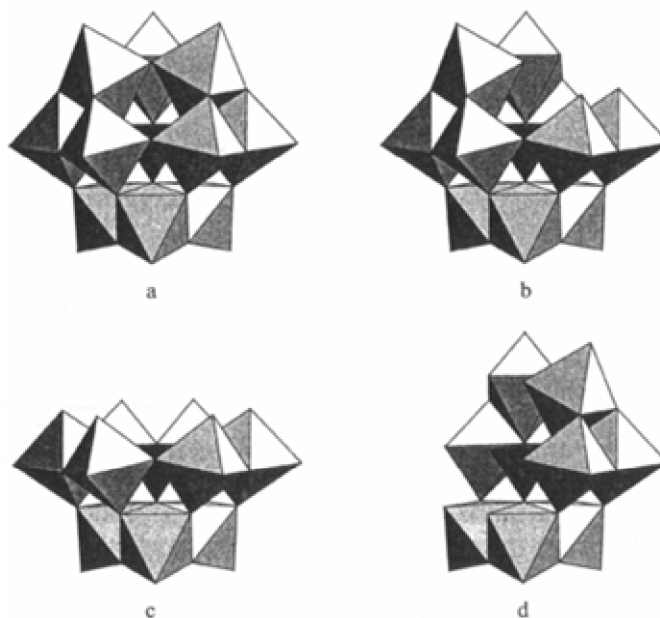


Figura 1.21 Estructura de Keggin del anión  $\alpha [XM_{12}O_{40}]^{x-8}$  (a) y sus derivados lacunares: (b) monovacante, (c) trivacante A- $\{XM_9\}$  y (d) trivacante B- $\{XM_9\}$

En la figura 1.21 se muestran los derivados lacunares del polianión  $\alpha$ -Keggin, las especies trivacantes corresponden a la pérdida de grupos  $\text{MO}_6$  con esquina compartida (tipo A) o grupos de borde compartido (tipo B).

Los derivados lacunares son importantes intermediarios para la sustitución de heteroátomos y para la preparación de otros heteropolianiones. En la figura 1.22 se muestra un ejemplo de polianiones del tipo Dawson  $[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]^{6-}$ , el cual está formado mediante la remoción de un grupo  $\text{W}_3\text{O}_{13}$  del heteropolianión  $\alpha$ -Keggin  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  y conectando otro de los polianiones lacunares restantes.

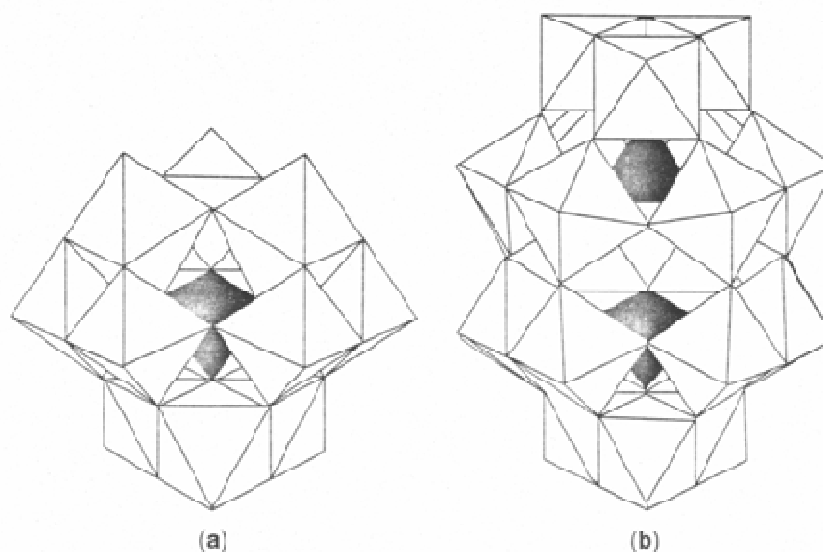


Figura 1.22 Heteropolianiones típicos: (a)  $\alpha$ -isómero del heteropolianión  $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  con estructura de Keggin y (b) heteropolianión  $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$  con estructura de Dawson.

### 1.5.3.2 Estructura Wells-Dawson.

Como se mencionó antes, la estructura de Wells-Dawson (2:18) puede ser el resultado de la unión de dos derivados lacunares del heteropolianión  $\alpha$ -Keggin, por ejemplo el heteropolianión dimérico  $[\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{2x-16}$  ( $\text{M}=\text{Mo}^{6+}$  o  $\text{W}^{6+}$ ,  $\text{X}=\text{P}^{5+}$  o  $\text{As}^{5+}$ ) (figura 1.23). El anión consiste en dos especies trivacantes de Keggin A- $[\text{XM}_9]$  ligados directamente a través del sitio lacunar (sitio vacío). La estructura de

Wells-Dawson contiene dos grupos  $M_3O_{13}$ , los cuales pueden ser rotados sobre su eje para de esta manera obtener el isómero  $\beta$  de esta estructura.

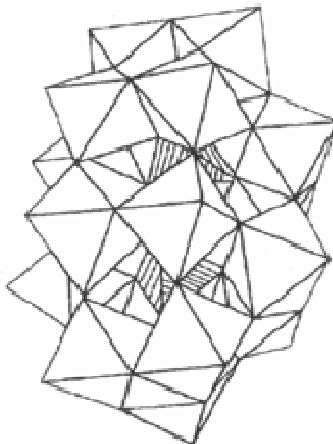


Figura 1.23 Heteropolianión  $\alpha$ -isómero  $[X_2M_{18}O_{62}]^{2x-16}$  con estructura de Wells-Dawson

### 1.5.3.3 Estructura de Anderson-Evans

Esta estructura representa un tipo completamente diferente con un octaedro como poliedro central. Esta estructura es adoptada por 6-heteropolianiones ( $[Te^{6+}Mo_6O_{24}]^{6-}$ ). Consiste de seis octaedros  $MO_6$  coplanares con borde compartido organizado en un anillo cerrado. El heteroátomo ocupa el octaedro formado en el centro del anillo.

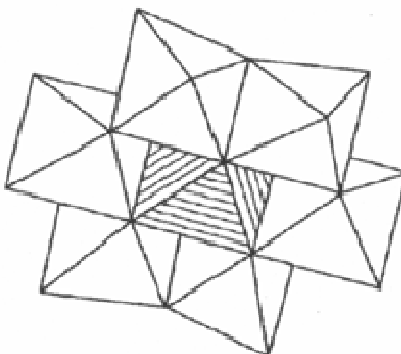


Figura 1.24 Heteropolianión  $[Te^{6+}Mo_6O_{24}]^{6-}$  con estructura de Anderson-Evans.

#### 1.5.3.4 Estructura de Dexter-Silverton.

El tipo menos común de 12-heteropolinión  $[XM_{12}O_{42}]^{x-12}$ , donde M es Molibdeno y X es cerio, uranio o torio, adopta esta estructura. En este anión, el átomo central está rodeado por 12 átomos de oxígeno que forman un icosaedro como poliedro central. El octaedro  $MO_6$  está organizado en pares con cara compartida.

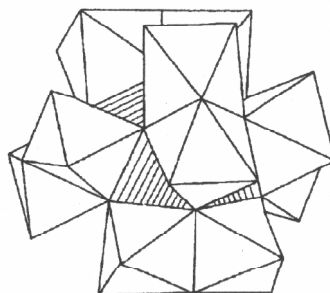


Figura 1.25 Heteropolianión  $[XM_{12}O_{42}]^{x-12}$  con estructura de Dexter-Silverton

#### 1.5.4 Estabilidad Térmica.

La estabilidad térmica de los heteropolicompuestos es de gran importancia para la catálisis heterogénea. Algunos compuestos son bastante estables y pueden utilizarse como catalizadores a temperaturas moderadamente altas, hasta 300-350°C. Sin embargo, la estabilidad térmica, puede no ser la adecuada, en el caso que se requiera, para la regeneración del catalizador.

La descomposición térmica de los polioxometalatos eventualmente forma una mezcla de óxidos y es un proceso complejo que involucra varias etapas, si esto no se toma en cuenta, la actividad del catalizador puede perderse irreversiblemente en una etapa temprana de la descomposición.

La estabilidad térmica puede ser determinada por métodos térmicoanalíticos: análisis térmico gravimétrico (TGA), análisis térmico diferencial (DTA) y calorimetría diferencial de barrido (DSC), frecuentemente en combinación con otras técnicas, como difracción de rayos-X, espectroscopia de infrarrojo, resonancia magnética nuclear (NMR) en estado sólido, etc. Las temperaturas de



descomposición dependen de muchos parámetros, como la rapidez de calentamiento, la cantidad de la muestra, la forma del crisol, la pureza de la muestra, la atmósfera, etc. Además de esto, la superficie de la muestra se puede descomponer a una temperatura menor que la que tiene el seno de la misma.

Generalmente, los heteropolicompuestos con estructura de Keggin son el tipo más estable.

### 1.5.5 Propiedades REDOX.

La química redox de los polioxometalatos es muy diversa, se han encontrado muchas aplicaciones tanto en análisis químico como en oxidación catalítica selectiva.

Los polioxometalatos pueden ser clasificados en dos grandes grupos de acuerdo a sus habilidades redox: los tipo I, “mono-oxo” y los tipo II, “cis-dioxo”. Esta clasificación se basa en el número de átomos de oxígeno terminales adjuntos a cada átomo de adición, por ejemplo, molibdeno o tungsteno en el polianión. Los polianiones de Keggin, de Wells-Dawson y sus derivados son ejemplos de polioxometalatos del tipo I, los cuales tienen un átomo de oxígeno terminal  $M=O$  por cada átomo de adición (ver figuras 1.18 y 1.23). Los polianiones del tipo II pueden ser representados por el anión Dexter-Silverton los cuales tienen dos átomos de terminales oxígeno en posición cis en cada átomo de adición.

Los aniones tipo I pueden ser reducidos fácil y frecuentemente de manera reversible a especies con valencias mixtas, heteropoliazules, los cuales mantienen la estructura de aniones oxidados de la que parten; esta reducción frecuentemente depende del pH. En contraste, los polioxometalatos del tipo II son reducidos con mayor dificultad y de manera irreversible a complejos con estructura aun desconocida.

Por esta razón, solo los heteropolicompuestos del tipo I, por lo general los de Keggin, son de interés para la catálisis oxidativa.

Los heteroátomos que son fuertes oxidantes pueden incrementar significativamente su potencial de oxidación.





### 1.5.6 Propiedades ácidas.

Los heteropoliácidos son la forma ácida de los heteropolianiones; las aplicaciones de estos en catálisis tienen una larga historia y existen muchos procesos industriales sintéticos en los cuales los heteropoliácidos son utilizados como catalizadores.

Típicamente los heteropoliácidos tienen estructura de Keggin, tal como  $H_3PW_{12}O_{40}$  y  $H_3PMo_{12}O_{40}$  (abreviados como HPW y HPMo respectivamente), estos son fuertemente ácidos y en solución acuosa están completamente disociados. Los heteropoliácidos son ácidos mucho más fuertes que los ácidos minerales, tales como HCl o  $HNO_3$ , y su fuerza ácida varía con los elementos que los constituyen y la estructura del polianión, los heteropoliácidos con estructura de Dawson son más débiles que aquellos con estructura de Keggin.

La fuerte acidez de los heteropoliácidos se atribuye a la baja carga negativa en los oxígenos periféricos y la deslocalizabilidad de los electrones después de la disociación de los protones.

En estado sólido los heteropoliácidos forman, generalmente, cristales iónicos compuestos por los heteropolianiones, protones hidratados y agua de hidratación. La clase de contracción, el grado de hidratación, el tipo de soporte, etc., afectan en gran medida las propiedades ácidas de estos compuestos. El agua de hidratación puede ser fácilmente removida con ayuda de calor, lo que ocasiona que la acidez aumente debido a la deshidratación de los protones.

Los heteropoliácidos poseen acidez de Brønsted, son ácidos protónicos puros y son más fuertes que ácidos sólidos convencionales como silica-alúmina o zeolita.

### 1.5.7 Heteropolicompuestos y catálisis.

Dentro de las numerosas aplicaciones de los heteropolicompuestos, la catálisis es la más importante.

Los heteropolicompuestos tienen muchas ventajas como catalizadores y estas los hacen atractivos económica y ambientalmente, las más importantes son su



multifuncionalidad y su estructura móvil; por un lado (heteropoliácidos), como ya se mencionó anteriormente, tienen fuerte acidez de Brønsted, acercándose a la región súper ácida; y por otro lado son oxidantes eficientes; tienen muy alta solubilidad en solventes polares y una estabilidad térmica bastante alta en estado sólido. Sus características ácido-base y redox pueden variar en una amplia gama cambiando la composición química.

Estas propiedades hacen de los heteropolicompuestos catalizadores ácidos, redox y bifuncionales potencialmente prometedores tanto en sistemas homogéneos como heterogéneos.

Los heteropolicompuestos son frecuentemente utilizados como sistemas modelo para investigaciones fundamentales, proporcionando oportunidades únicas para realizar estudios mecánicos a nivel molecular.

En el futuro, la cantidad de procesos catalíticos a base de heteropolicompuestos indudablemente se incrementará porque presentan mayor actividad que los catalizadores tradicionales [43], por ejemplo en reacciones de esterificación ( $\text{BuOH} + \text{HOAc} \rightarrow \text{BuOAc} + \text{H}_2\text{O}$ ) o deshidratación ( $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ).



# 2

# Antecedentes



## 2. Antecedentes.

Este capítulo tiene como fin plasmar lo más relevante de la investigación previa realizada con el fin de localizar trabajos relacionados con el presente proyecto, centrándose en aquellos trabajos que involucren heteropolicompuestos como sal precursora en la preparación de distintos catalizadores, analizando su desempeño en distintas reacciones y finalmente en reacciones de hidrotratamiento.

La catálisis heterogénea ácida mediante heteropoliácidos tiene el potencial de grandes recompensas económicas y beneficios ambientales. En recientes años ha habido considerable actividad relacionada con HPAs, enfocándose principalmente en óxidos que comprenden polioxometalatos de tungsteno (VI) y óxidos de Nb (V), Zr (IV) y Ti (IV) como matriz oxida [18].

En este marco, existen muchos trabajos publicados, en los cuales se realiza el estudio del desempeño de heteropolicompuestos como catalizadores en muchas reacciones diferentes, como el trabajo realizado por H. Benaissa y col [41] quienes evalúan el desempeño de HPAs  $H_{3+n}[PMo_{12-n}V_nO_{40}]$  ( $n=0,2$ ) y su sal  $Cs^+$  como catalizador en la reacción de hidrogenación de ácido propanoico en fase vapor a  $350^\circ C$  y una presión de  $H_2$  de 1 bar, encontrando altas conversiones al principio de la reacción. Kyutae y col [46] realizaron la isomerización skeletal de n-butano utilizando el ácido 12-tugstofosfórico como catalizador.

De la misma manera se han realizado trabajos con el objetivo de estudiar la desactivación de los heteropoliácidos, por ejemplo, los trabajos realizados por Kozhevnikov [18, 44] en los cuales propone varias soluciones para enfrentar la desactivación de los catalizadores a partir de heteropoliácidos.

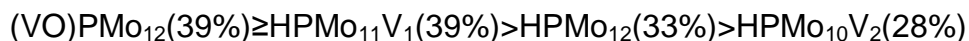
Existen también diversas publicaciones enfocadas al estudio de las propiedades de los HPCs como la investigación realizada por Timofeeva [43] quien realiza



estudios de la acidez, disociación, basicidad, entre otras propiedades de diferentes heteropoliácidos, evaluando también la actividad catalítica de los mismos concluyendo que debido a sus propiedades fisicoquímicas únicas, los HPAs pueden ser utilizados en sistemas homogéneos, heterogéneos y bifásicos; y que en muchos casos, los catalizadores a base de HPAs son más activos que los catalizadores tradicionales. Toshio Okuhara [39, 40] realiza una investigación en la cual encuentra que la sal analizada  $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$  puede desempeñarse catalíticamente en reacciones aún en presencia de agua [42].

Sin embargo, para efectos de la presente investigación, los trabajos de mayor importancia son aquellos en los cuales se estudia la reacción de HDS de partículas azufradas, en las que los catalizadores son preparados a partir de sales de HPCs.

A. A. Spojakina y col trabajaron con los heteropoliácidos  $HPMo_{12}$ ,  $HPMo_{11}V_1$ ,  $HPMo_{10}V_2$  y el heteropolicompuesto  $(VO)PMo_{12}$  para la preparación de los catalizadores, que fueron soportados en  $SiO_2$ . Llevaron a cabo la reacción de HDS de tiofeno, donde la máxima conversión en estado no estacionario se observa de 1 a 2 horas después de empezada la reacción y la actividad catalítica de los catalizadores se comporta como sigue [22]:



El valor dentro de los paréntesis representa la conversión para cada catalizador.

En otra investigación realizada por Raheel Shafi y col utilizaron como catalizador ácido tungstofosfórico soportado en  $SiO_2$  y fue evaluado en la reacción de HDS para dibenzotiofeno. En este estudio, el catalizador no mostró pérdida de actividad durante 56 horas de reacción y obtuvieron un valor de conversión de 58% a  $290^\circ C$  y de 80% a  $350^\circ C$  [20].



En otro trabajo publicado por B. Pawelec y col, [21] utilizando catalizadores a base de heteropolíácidos soportados en silica hexagonal mesoporosa (HMS), modificada con Ti, Zr, y Zr+Al; encontraron que el orden de conversión, para la prueba catalítica (HDS de dibenzotiofeno) efectuada a 300°C es: HPW/TiHMS >> HPW/HMS > HPMo/ZrAlHMS >> HPMo/ZrHMS  $\cong$  HPMo/TiHMS > HPMo/HMS. También aseguran que la modificación de HMS con Ti conduce a un incremento en la actividad catalítica del catalizador HPW/HMS.

A. Gutiérrez Alejandro y col [47] trabajaron con sales comerciales de HPA y nitrato de níquel con 12.5 % MoO<sub>3</sub>, una relación P/Mo=1:12 y Ni/Mo=0.4 soportado en SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, así mismo prepararon convencionalmente un catalizador de referencia NiMoP con la misma carga de Mo. Encontraron que la conversión de 4,6-DMDBT, después de 6 horas de reacción, fue de 50% con el catalizador preparado con la sal de HPA (NiHPA) mientras que para el catalizador convencional (NiMoP) fue de alrededor de 20%, calcularon también la relación HYD/DDS, siendo de 4 para el catalizador NiMoP y de 5 para el catalizador NiHPA.

A. Griboval y col. [24], trabajaron con heteropolicompuestos no reducidos y reducidos (Co<sub>3/2</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> y Co<sub>7/2</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> respectivamente), modificando el proceso de calcinación, realizándolo en aire y nitrógeno, a 400 y 500 °C. Estos catalizadores fueron evaluados en la reacción de HDS de tiofeno. Sus resultados muestran que los heteropolicompuestos reducidos tienen un mejor desempeño para la HDS que los no reducidos, obteniendo un 15% de conversión para el heteropolicompuesto no reducido, calcinado a 400°C en aire, mientras que para el catalizador preparado con el heteropolicompuesto reducido obtuvieron un 32% de conversión, siendo esta la mayor alcanzada en esta investigación, sin embargo este último fue calcinado a 400°C y en atmósfera de nitrógeno. La prueba catalítica se realizó en un reactor continuo.



A. Romero [13] en su investigación realizó la reacción de HDS de 4,6-DMDBT a 325°C utilizando catalizadores preparados convencionalmente y otros preparados con HPCs reducidos y no reducidos soportados en alúmina recubierta con sílice (10% p). El autor concluyó que el uso de catalizadores preparados con heteropolícompuestos presenta resultados promisorios ya que la conversión de 4,6-DMDBT fue del 100% después de 6 horas de reacción. El comportamiento observado en actividad fue atribuido al grado de apilamiento observado en los catalizadores preparados con heteropolícompuestos (2.5-3 capas de  $\text{MoS}_2$ ). En un trabajo similar, L. Chávez [48] prepara catalizadores  $\text{NiMoP/SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  evalúa el efecto de la carga de  $\text{MoO}_3$ . Las cargas utilizadas son de 11, 12, 13 y 14%. Encontró que después de 6 horas de reacción, el catalizador que presenta el mejor desempeño es aquel con la menor carga de  $\text{MoO}_3$  (11%), el cual logra que la carga de S baje hasta 3.1 ppm mientras que el catalizador con una carga de 14% de Mo logra disminuirla solamente hasta 118.3 ppm. Los cambios de actividad catalítica fueron correlacionados con las propiedades ácidas superficiales.

En general, se piensa que el aumento observado en la rapidez de reacción al utilizar este tipo de precursores para la preparación de catalizadores de HDS se debe a la ventaja que se tiene de contar con todos los elementos a ser depositados en el mismo compuesto. De esta manera la ausencia de contraiones ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) permite que exista una fuerte interacción entre el metal promotor (Ni o Co) y el heteropolícompuesto en la solución impregnante, dando lugar durante la etapa de activación del catalizador (sulfuración) a un mayor número de estructuras de fase mixta  $\text{NiMoS}$  (fase activa).

En la actualidad existen muy pocos trabajos publicados en donde se evalúe el desempeño de catalizadores preparados con heteropolícompuestos reducidos para reacciones de hidrosulfuración y no existe ningún trabajo que reporte el desempeño en dicha reacción para este tipo de catalizadores soportados en titanía.



Por lo tanto, el objetivo de la presente investigación es preparar catalizadores NiMoP soportados en titania, variando la carga de molibdeno, para evaluarlos en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.





# 3

# Objetivos



### 3 Objetivos

Este breve capítulo tiene como fin resaltar los objetivos que se perseguirán durante el desarrollo del presente trabajo de investigación.

#### 3.1 Objetivo General.

Evaluar el efecto de la carga de Mo en catalizadores NiMoP/TiO<sub>2</sub> para la reacción de hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT, preparados utilizando como sal precursora el heteropolicompuesto Ni<sub>7/2</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> con estructura de Keggin.

#### 3.2 Objetivos particulares.

A partir del heteropoliácido H<sub>7</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> realizar la síntesis del heteropolicompuesto Ni<sub>7/2</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, mediante un intercambio iónico.

Preparar catalizadores a base de molibdeno con carga variable a partir de la sal Ni<sub>7/2</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, utilizando TiO<sub>2</sub> como soporte.

Evaluar la actividad catalítica de los catalizadores preparados mediante la reacción de hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT.

Caracterizar los catalizadores preparados mediante fisisorción de nitrógeno, adsorción de piridina analizada por FTIR, espectroscopia Raman y microscopia electrónica de alta resolución.



# 4

# DESARROLLO Experimental

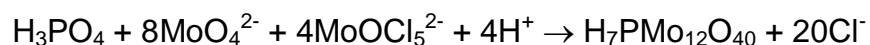


## 4 Desarrollo Experimental

En este capítulo se concentra y explica todo el procedimiento experimental realizado con el objetivo de evaluar el desempeño catalítico de catalizadores preparados a partir de HCP reducidos soportados en titania, desde la síntesis del heteropoliácido hasta la caracterización de los catalizadores; así mismo se indican los aparatos e instrumentos utilizados para tales fines.

### 4.1 Síntesis del Heteropoliácido ( $H_7PMo_{12}O_{40}$ ) y del Heteropolicompuesto ( $Ni_{7/2}PMo_{12}O_{40}$ ) con estructura de Keggin.

Para la síntesis del heteropoliácido reducido ( $H_7PMo_{12}O_{40}$ ) se prepara una solución acuosa 1M de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ , 85% Mallinckrodt), una solución acuosa 2M de molibdato de sodio ( $Na_2Mo_4$ , >99% Fluka) y una solución ácida de  $MoOCl_5^{2-}$  (95%, Aldrich) mediante la hidrólisis de cloruro de molibdeno ( $MoCl_5$ ) en una solución 3M de HCl, todas ellas preparadas con las cantidades estequiométricas de acuerdo con la ecuación:



Con el objetivo de eliminar el cloro presente en forma de sal (NaCl) se lleva a cabo una recristalización utilizando etanol como solvente.

Cuando el producto está completamente seco se realiza un análisis de Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR) para verificar la obtención de la estructura de Keggin (figura 4.1).

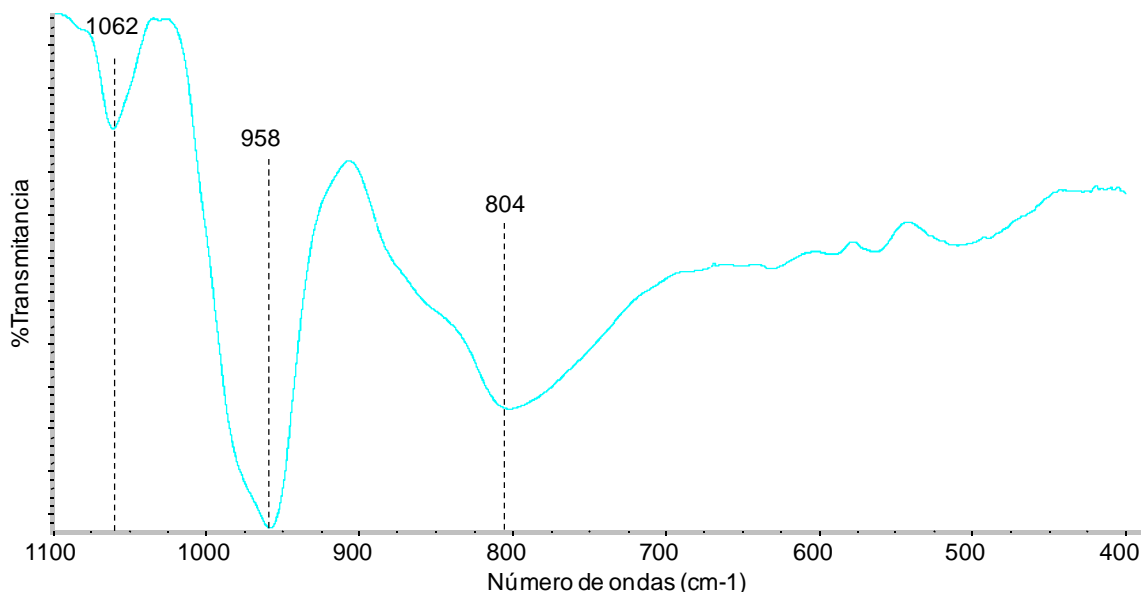


Figura 4.1 Espectro IR del heteropoliácido sintetizado y purificado

Claude Rocchiccioli-Deltcheff y col [60], en su investigación encontraron que el espectro IR del HPA  $H_7PMo_{12}O_{40}$  con estructura de Keggin tiene bandas características en  $\sim 1056$ ,  $953$  y  $804\text{ cm}^{-1}$ . Estos resultados concuerdan con lo reportado por A. Grivobal y col [61], quienes aseguran que las principales bandas características para la estructura de Keggin están en  $1065$  y  $965\text{ cm}^{-1}$ .

Para la síntesis de la sal ( $Ni_{7/2}PMo_{12}O_{40}$ ) se utiliza como precursor de níquel, carbonato de níquel ( $NiCO_3$ ).

Se mezcla el heteropoliácido con la cantidad estequiométrica de carbonato de níquel en agua desmineralizada. La muestra se seca completamente en un desecador.

Finalmente se hacen dos estudios: Uno de espectroscopia de Infrarrojo para asegurar que la sal también tiene la estructura de Keggin; y otro de análisis elemental por Microscopia de Barrido para determinar el contenido de níquel intercambiado



## 4.2 Preparación del catalizador.

### 4.2.1 Soporte.

El soporte utilizado es titania comercial ( $\text{TiO}_2$ , Degussa P-25), con una superficie específica de  $52 \text{ m}^2/\text{g}$ . Antes de impregnar el soporte, se elaboran pastillas del polvo las cuales se muelen y tamizan utilizando una malla 100-150. De esta manera se obtienen partículas con un diámetro entre 105 y 149 micrómetros.

### 4.2.2 Determinación del volumen de impregnación.

Para determinar este volumen se necesita un gramo del soporte, en este caso la titania, y se agrega agua desmineralizada gota a gota hasta lograr que todo el polvo quede perfectamente mojado y se forme un espejo de agua, este procedimiento se lleva a cabo a temperatura y presión ambiente. Se encontró que el volumen de impregnación de la titania en las condiciones en las que se midió es de  $0.8 \text{ mL/g}$ .

### 4.2.3 Impregnación.

Para llevar a cabo la impregnación es necesario realizar las soluciones acuosas de heteropolicompuento necesarias, de acuerdo a la concentración de átomos de molibdeno requeridas. En esta investigación se pretende impregnar utilizando cargas teóricas de 2.8, 3.5 y  $4.2 \text{ atm Mo/nm}^2$ . Los catalizadores serán denominados  $\text{NiMoP}(x)$ , donde  $x$ =átomos de molibdeno/ $\text{nm}^2$  que corresponde a la carga real determinada después de la preparación con ayuda de un análisis de espectroscopia de barrido (SEM). De acuerdo con el trabajo realizado por Boonyawan Yoosuk y col. [19] para un catalizador NiMo soportado la relación  $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo})$  óptima se encuentra entre 0.2 y 0.33; es por ello que estos



catalizadores también están preparados con una relación atómica Ni/(Ni+Mo) teórica como sigue.

Tabla 4.1 Relación Ni/Ni+Mo presente en cada catalizador

Catalizador	Ni/(Ni+Mo)
2.8 átomos	0.226
3.5 átomos	0.226
4.2 átomos	0.226

Una vez conocida la cantidad de heteropolicompuesto necesaria para cada caso se preparan las soluciones, midiendo el pH de cada una, y se realiza la impregnación adicionando gota a gota la solución hasta cumplir con el volumen de impregnación determinado anteriormente.

Después de realizar todas las impregnaciones se dejan los catalizadores en un desecador para eliminar el exceso de agua y con el fin de secarlos completamente, se colocan en la estufa, calentando desde temperatura ambiente hasta 100°C.

#### 4.2.4 Calcinación.

Para los catalizadores calcinados, esta etapa se lleva a cabo durante 3 horas con un flujo de nitrógeno de 30 mL/min a T=400°C.

Con el objetivo de evaluar el efecto del proceso de calcinación del catalizador, teniendo en cuenta que a altas temperaturas la estructura de Keggin se destruye, se evaluó catalíticamente el catalizador preparado con HPC con una carga de 2.8 átomos Mo/nm<sup>2</sup>, eliminando precisamente el paso de calcinación. EL catalizador aso preparado se denomina SCNiMoP(2.8).



#### 4.2.5 Activación.

Para la activación del catalizador se lleva a cabo la sulfuración del mismo. Se pesa alrededor de 0.2 gramos de catalizador y se coloca en un reactor en forma de “U”, el cual es puesto en un sistema que consta esencialmente de una tubería por la cual fluirán los gases necesarios ( $N_2$  y mezcla  $H_2/H_2S$  en este caso), y de un sistema de calentamiento (horno). Una vez que se ha colocado el reactor con el catalizador en el sistema, se hace fluir la mezcla de  $H_2/H_2S$  y se comienza el calentamiento a una rapidez de  $1^\circ C/min$  hasta que se alcance una temperatura de  $400^\circ C$ , a la cual permanecerá durante 4 horas.

Cuando han terminado las 4 horas se detiene el calentamiento y al llegar a temperatura ambiente se hace pasar una corriente de  $N_2$  (20 mL/min) antes de retirar el catalizador del reactor.

#### 4.3 Evaluación Catalítica.

Para este objetivo se realiza la reacción de hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT. Se prepara una mezcla de 4,6-DMDBT (1000 ppm S) en decano (40 mL).

En un reactor por lote (PARR) se adiciona el catalizador, la mezcla y se introduce  $H_2$  gas. La reacción se lleva a cabo durante seis horas a una temperatura de  $320^\circ C$  y una presión de 1200 psi. Para el análisis de los productos se toma muestra cada media hora durante las primeras tres horas y cada hora durante las últimas tres. Estas muestras son analizadas en un cromatógrafo de gases (Hewlett Packard) ver apéndice F.

Las figuras 4.2 y 4.3 muestran el esquema del sistema utilizado para la evaluación catalítica de los catalizadores preparados en la presente investigación.



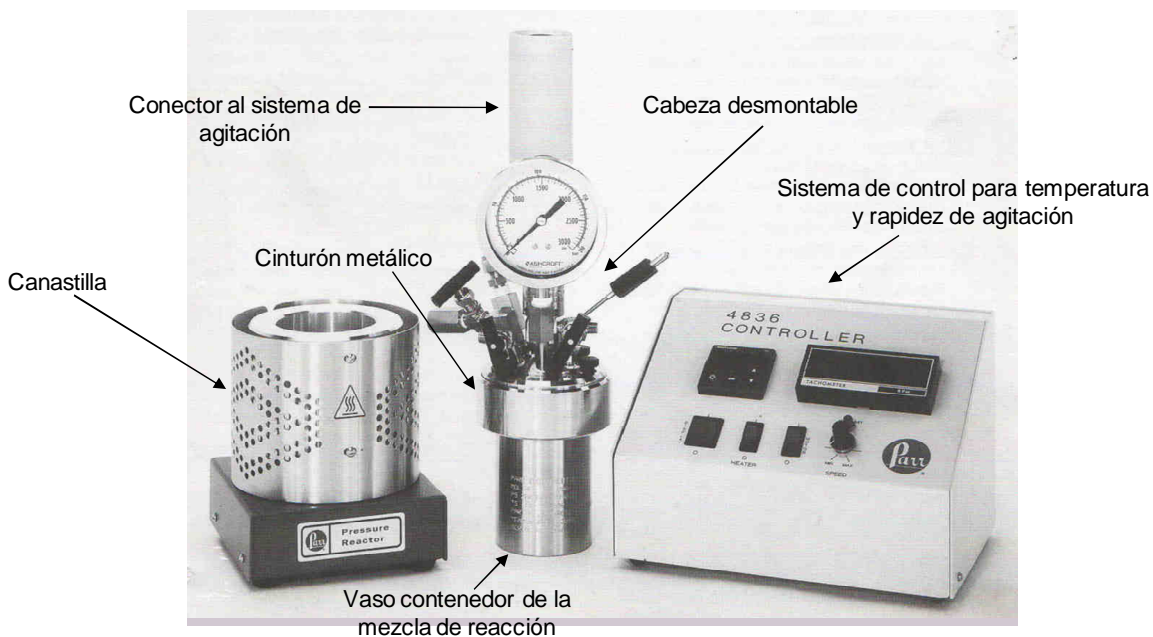


Figura 4.2 Esquema del sistema utilizado para la evaluación catalítica.

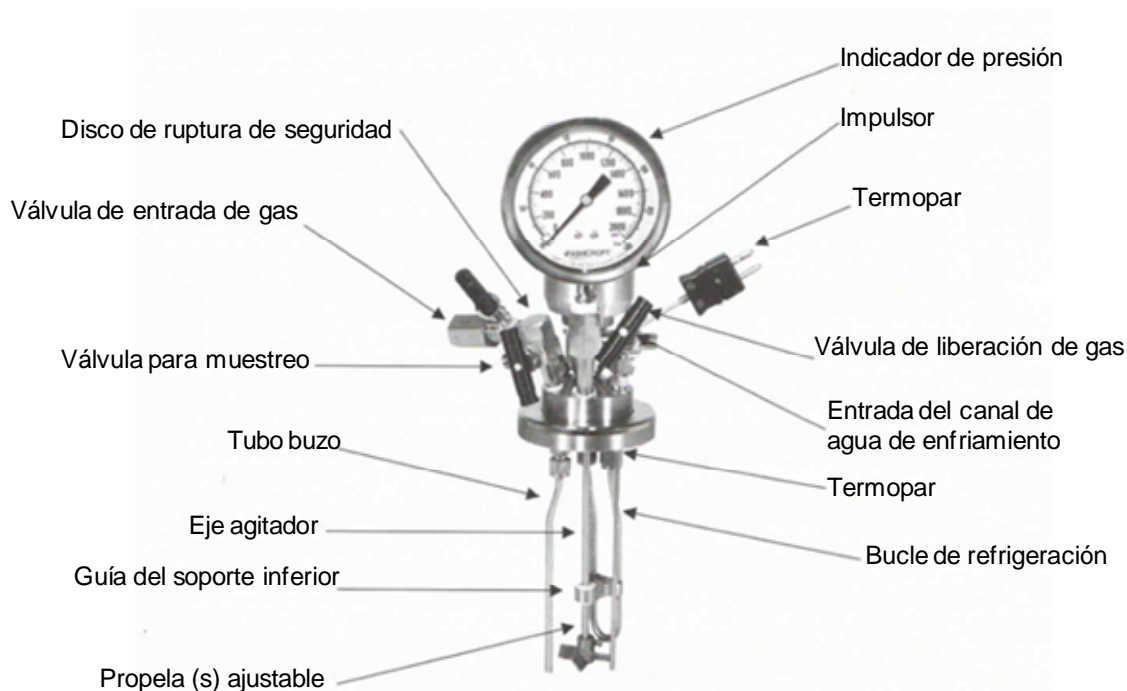


Figura 4.3 Esquema de la cabeza desmontable del reactor.



### 4.3.1 Carga del reactor.

Para llevar a cabo la prueba catalítica, el procedimiento para cargar el reactor es el siguiente: con la solución de 4,6-DMDBT en decano ya en el vaso del reactor, se introduce el catalizador, una vez que se determinó su peso, este paso debe realizarse rápidamente y con mucho cuidado, evitando su contacto con el aire. Una vez que se tiene en el vaso la muestra de reacción, se tapa y sella con ayuda de un cinturón metálico. Después del sellado del reactor, se desplaza completamente el aire, se reemplaza por hidrógeno y se comprueba que no haya fugas en el reactor. El reactor es colocado en la canastilla, se acopla al sistema de agitación, al control de rapidez de agitación y temperatura, y se conecta al canal de agua de enfriamiento, para finalmente comenzar con la reacción.

## 4.4 Caracterización.

### 4.4.1 Propiedades Texturales. Fisorción de N<sub>2</sub>, método BET.

Antes de realizar la medición de áreas de los catalizadores, las muestras se someten a un pretratamiento en el cual se lleva a cabo la desgasificación de las mismas a una temperatura de 270°C durante 3 horas, con la ayuda del equipo Micromeritics VacPrep 061 Sample Degas System.

Una vez finalizado el pretratamiento se realiza la medición de áreas mediante la adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a -196°C con ayuda de un analizador automático Micromeritics TriStar Surface area and Porosity Analyzer.



#### 4.4.2 Acidez Superficial. Adsorción de piridina y su análisis por FTIR

Con cada uno de los catalizadores se prepara una pastilla de aproximadamente 20 mg, se colocan en una celda especial para ser activada a las mismas condiciones de sulfuración que para las pruebas de actividad catalítica.

Con la pastilla sulfurada, se realiza un pretratamiento a 450°C durante dos horas en vacío. Una vez finalizadas las dos horas, se deja enfriar la muestra hasta temperatura ambiente y se toma el espectro antes de la introducción de la molécula sonda. Este será el espectro de referencia.

Se introducen “pulsos” de piridina y nuevamente se toma un espectro IR, todo esto a temperatura ambiente. Se evacua la piridina, nuevamente a temperatura ambiente y se registra el espectro correspondiente. Se calienta la celda a 100°C y se deja 15 minutos a esa temperatura. Después se enfría la muestra a Ambiente y se registra el espectro.

Finalmente se calienta la celda a 200°C y se deja 15 minutos a esa temperatura, se enfría hasta temperatura ambiente y se registra el espectro final

Todos los espectros fueron registrados utilizando un espectrofotómetro FTIR marca NICOLET mod. Magna 760. Por cada espectro se toman 100 barridos con resolución de 4 cm<sup>-1</sup>.

#### 4.4.3 Microscopia Electrónica de Transmisión.

Se toma alrededor de 0.2 g de cada catalizador y se tratan a las mismas condiciones que para la activación del catalizador y se coloca en heptano. Con ayuda de un capilar se coloca la muestra en sobre una rejilla de cobre que está recubierta con formvar y carbón, para finalmente introducirla al microscopio.



Las micrografías de los catalizadores analizados se obtuvieron con un microscopio electrónico marca JEOL modelo 2010.

#### 4.4.4 Carga Real del Catalizador (Microscopia Electrónica de Barrido).

Con el objetivo de conocer la carga que realmente tiene cada catalizador, se realizó un análisis de la composición de los mismos (EDS), que nos permitirá analizar de una manera más precisa el desempeño de éstos.

En un portamuestras de aluminio se coloca una película de carbón (0.5 mm de espesor), para después colocar la muestra sin ningún recubrimiento ni tratamiento previo e introducirla al microscopio.

El equipo empleado en este análisis es un microscopio electrónico marca JEOL, modelo JSM 5900-LV.

Tabla 4.2 Carga Real de cada catalizador

Catalizador	Carga Real
NiMoP(2.8)	2.4
NiMoP(3.5)	2.9
NiMoP(4.2)	3.6

En la tabla anterior se concentran los resultados del análisis de la composición de los catalizadores, de tal manera que, ahora que se conoce la carga real de los catalizadores, se cambiará la nomenclatura de los mismos:



Tabla 4.3 Nomenclatura para los catalizadores a partir de la carga real del catalizador

Catalizador	Carga Real
SCNiMoP(2.8)	SCNiMoP(2.4)
NiMoP(2.8)	NiMoP(2.4)
NiMoP(3.5)	NiMoP(2.9)
NiMoP(4.2)	NiMoP(3.6)



# 5

# Resultados y Discusión

## 5. Resultados y Discusión.

En este capítulo se realiza el tratamiento analítico de los resultados obtenidos a partir del Desarrollo Experimental de este proyecto, con la ayuda de una exhaustiva investigación bibliográfica, misma que se encuentra registrada en el Marco Teórico y los Antecedentes del presente trabajo.

### 5.1 Actividad Catalítica. HDS de 4,6-DMDBT

En una prueba de actividad catalítica la conversión alcanzada con el catalizador analizado es muy importante para evaluar el desempeño del mismo; en este caso nos interesa saber la conversión obtenida para la reacción de HDS de 4,6-DMDBT. En la figura 5.1 se muestra la conversión alcanzada después de seis horas de reacción en un reactor intermitente.

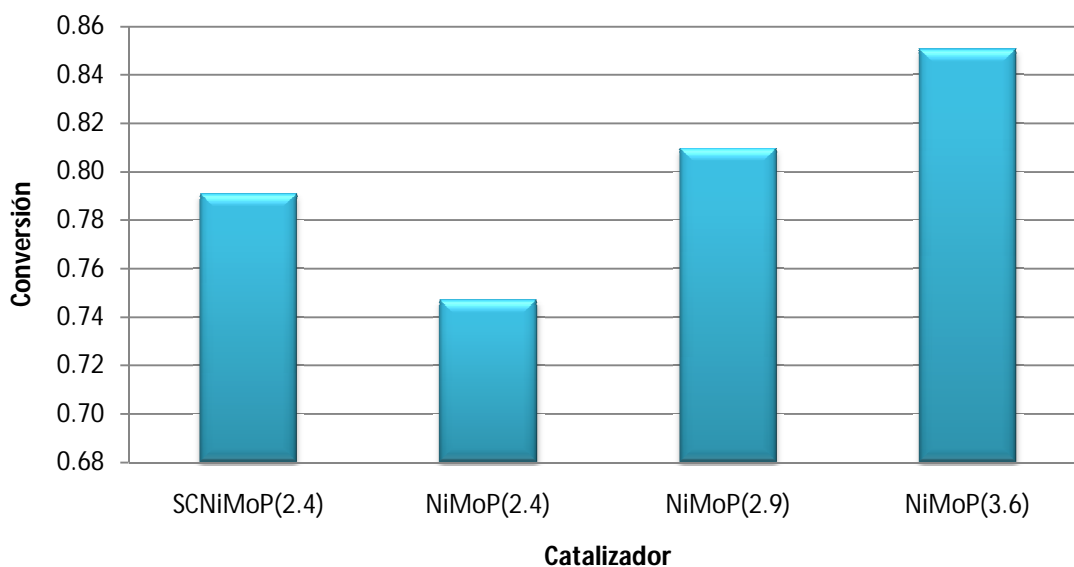


Figura 5.1 Conversión final de 4,6-DMDBT después de 6 horas para los diferentes catalizadores. T=320°C, 1200 psi.



La figura 5.1 muestra con gran claridad que a medida que se aumenta la carga de Mo en el catalizador se alcanza una conversión mayor, de tal manera que con el catalizador con una carga de 3.6 átomos de Mo por  $\text{nm}^2$  se obtiene la mayor conversión. Al comparar los resultados obtenidos con los catalizadores con 2.4 átomos de molibdeno por nanómetro cuadrado, calcinado y seco, se observa que si en la preparación del catalizador se elimina el paso de calcinación se obtiene una conversión mayor, ya que la conversión aumenta 6%, obteniendo así una conversión casi igual al catalizador con una carga de 2.9 átomos de Mo por  $\text{nm}^2$  calcinado.

También, en la figura 5.1 se puede evidenciar que no encontramos un óptimo en la carga de molibdeno, es decir, es necesario aumentar aún más la carga, para de esta manera hallar el máximo en la grafica anterior.

Además de la conversión, es muy importante conocer la constante de rapidez de reacción, para esto se considera la HDS de 4,6-DMDBT como una reacción de pseudo-primer orden y de esta manera se estimaron gráficamente las constantes de rapidez de reacción.

Tabla 5.1 Constante de rapidez de reacción para la hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT. T=320°C, 1200 psi.

Catalizador	k [1/h]	S [ppm]
SCNiMoP(2.4)	0.24	209
NiMoP(2.4)	0.22	253
NiMoP(2.9)	0.25	190
NiMoP(3.6)	0.31	149

La tabla 5.1 revela una tendencia igual a la evidenciada con la conversión, al incrementar la carga de molibdeno en el catalizador, la constante de rapidez aumenta, contrariamente a lo que sucede con las partes por millón de azufre restantes que disminuyen a medida que aumenta la carga de molibdeno, logrando un máximo remanente de azufre de 149 ppm de las 1000 ppm iniciales, con el





catalizador NiMoP(3.6). También es importante hacer notar que, la cantidad de azufre restante después de 6 horas de reacción disminuye si en la preparación del catalizador se elimina el paso de calcinación, logrando una disminución de este azufre remanente en un 17.4%.

Es importante ver el comportamiento de la conversión con respecto al tiempo. En la figura 5.2 se muestran estos resultados.

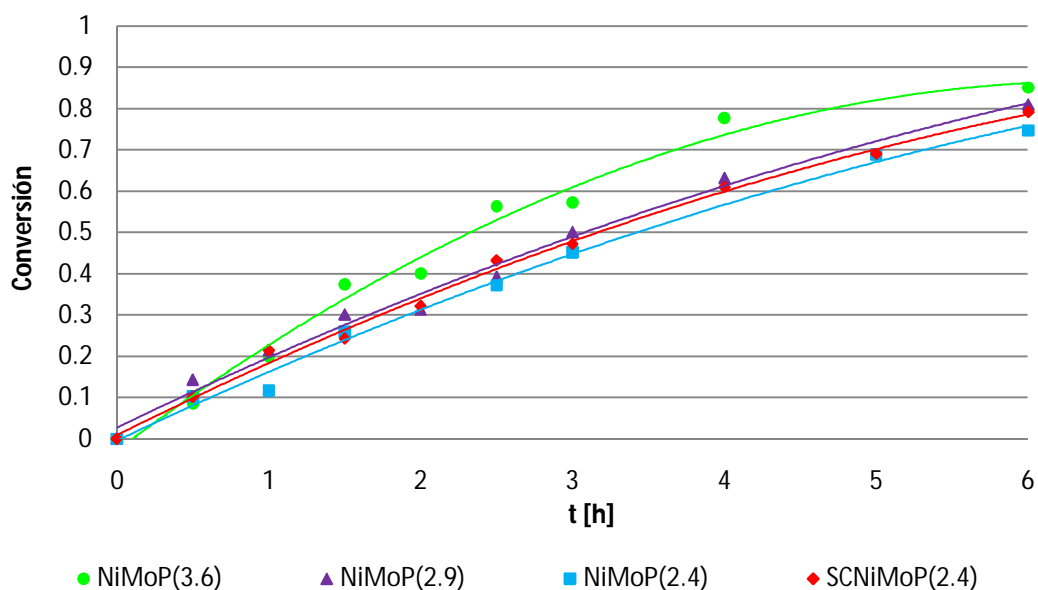


Figura 5.2 Conversión a través del tiempo para los catalizadores preparados.  
T=320°C, 1200 psi.

Las figura 5.2 muestra un comportamiento muy similar para todos los catalizadores, conforme aumenta el tiempo la conversión aumenta, mostrando, hacia el final de la reacción, una ligera tendencia a disminuir la tasa de crecimiento de la conversión, es decir, la curva comienza a hacerse constante; en el catalizador NiMoP(3.6) esta tendencia es más evidente.

## 5.2 Selectividad

Para el análisis de las rutas de reacción de la conversión de 4,6-DMDBT se agruparon los productos provenientes de hidrogenación (3,3-DMDCH, 3,3-MCHT y los intermediarios como TH-DMDBT y HH-DMDBT) y aquellos obtenidos de la desulfuración directa (3,3-DMBF). Se tiene un rubro denominado otros donde se agruparon los compuestos provenientes de los productos antes mencionados. El análisis de tolueno y metilciclohexano, se hace por separado, es decir, no se contempla en HYD o DDS debido a que no se sabe exactamente con cuánto tolueno contribuye cada ruta. En las figuras 5.3 a la 5.6 se muestran los resultados obtenidos de este análisis. No se encontraron productos provenientes de las rutas de isomerización y dealquilación como ha sido reportado por otros autores. Esto probablemente se debe a que la acidez superficial de los materiales estudiados es baja para que se lleven a cabo reacciones de isomerización.

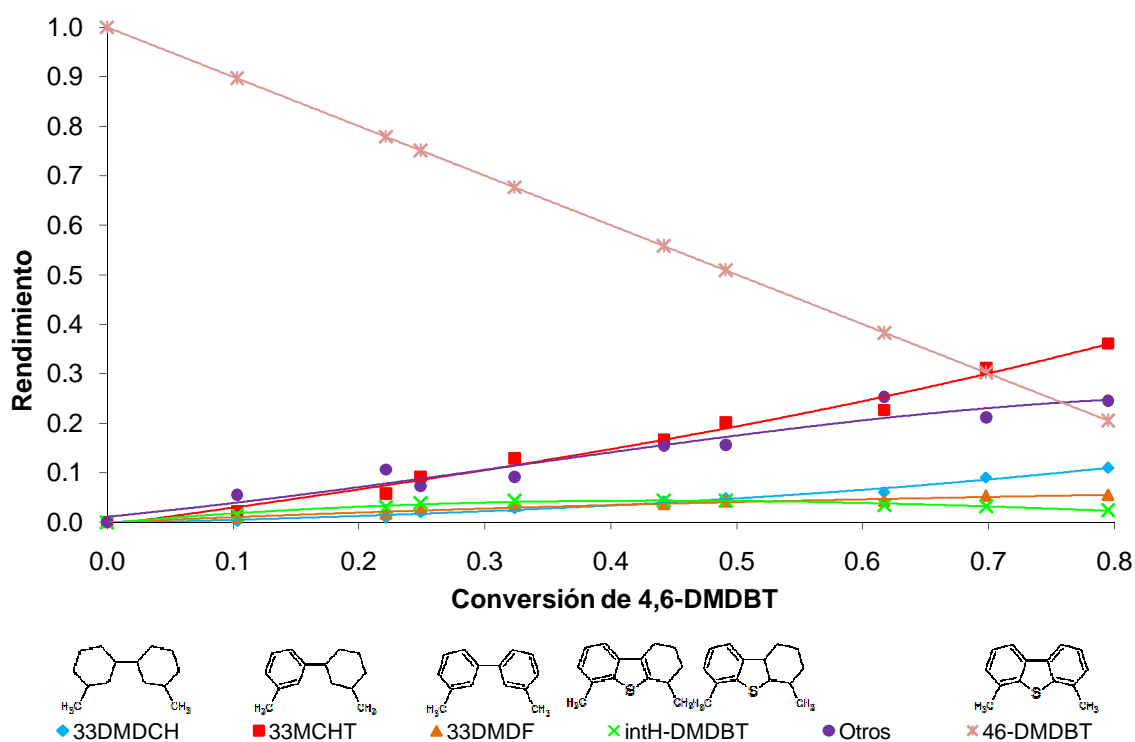


Figura 5.3 Rendimiento de productos de HYD y DDS para la reacción de HDS de 4,6-DMDBT obtenida con el catalizador SCNiMoP (2.4). T=320°C, 1200 psi.

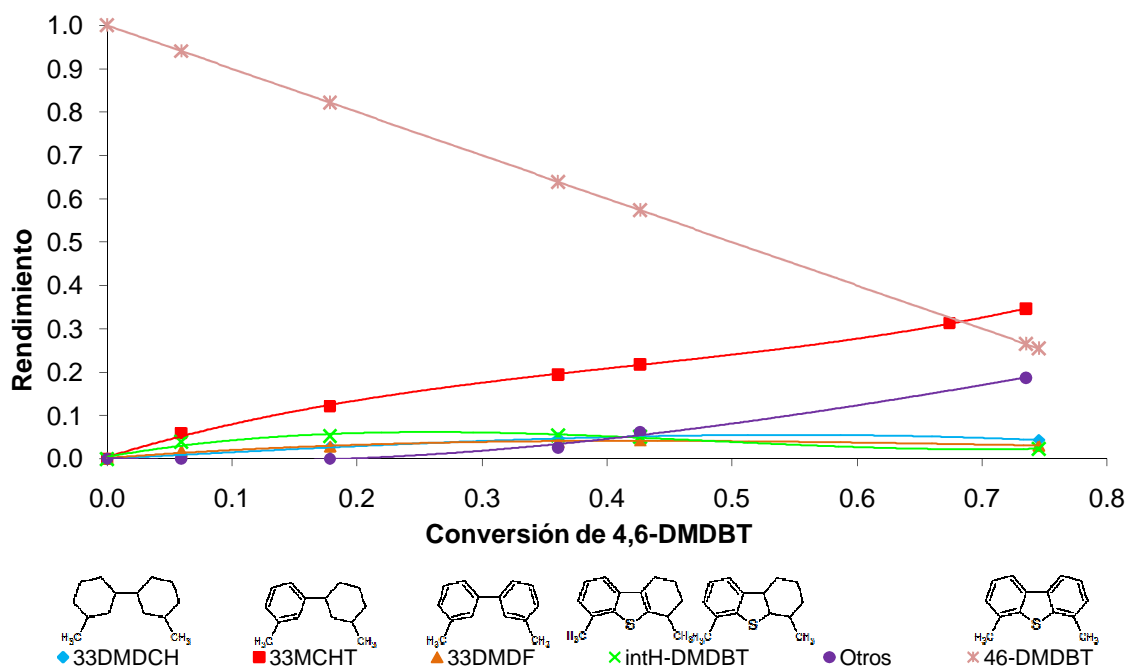


Figura 5.4 Rendimiento de productos de HYD y DDS para la reacción de HDS de 4,6-DMDBT obtenida con el catalizador NiMoP (2.4). T=320°C, 1200 psi.

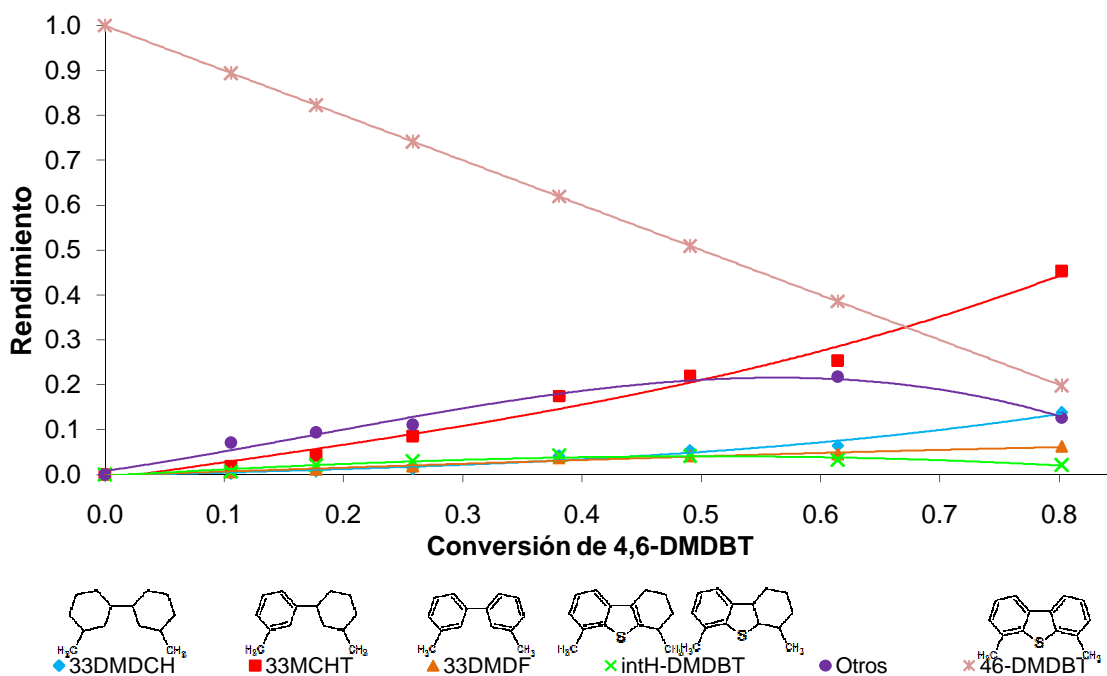


Figura 5.5 Rendimiento de productos de HYD y DDS para la reacción de HDS de 4,6-DMDBT obtenida con el catalizador NiMoP (2.9). T=320°C, 1200 psi.

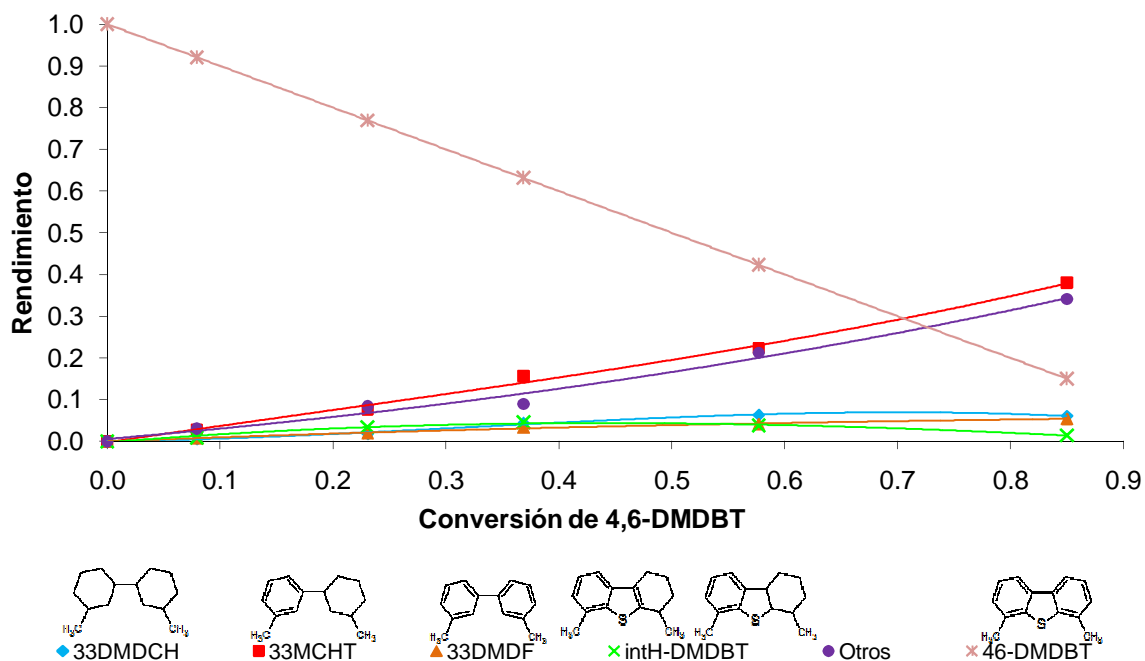


Figura 5.6 Rendimiento de productos de HYD y DDS para la reacción de HDS de 4,6-DMDBT obtenida con el catalizador NiMoP (3.6). T=320°C, 1200 psi.

Es muy importante conocer la relación HYD/DDS lo que indicará qué ruta es predominante. Para este objetivo se realizaron todas las figuras anteriores, en las que se toman en cuenta, de acuerdo a nuestro mecanismo de reacción (marco teórico pág. 13), cuatro productos de reacción que son: 3,3'-MCHT en el que se toma en cuenta su isómero 3,Y'-MCHT, que son un producto de la ruta de hidrogenación; los intermediarios THDMDBT y HHDMDBT que se encuentran englobados en intH-DMDBT y son producidos en la ruta de hidrogenación también, dando como resultado el 3,3'-DMDCH; y finalmente el 3,3'-DMDPh que es el único producto de DDS.

A partir de las gráficas anteriores podemos concluir que la ruta predominante es la hidrogenación ya que en todos los casos la cantidad de los productos de esta ruta es mayor a la cantidad de 3,3'-DMPH que es el único producto de desulfuración directa.



Analizando la curva de 3,3'-DMBPh podemos ver que tiene una tendencia ascendente en todo momento, sin embargo ésta es muy ligera, lo que nos indica que este producto no se hidrogena si no que se rompe para dar lugar a dos moléculas de tolueno, pero en una proporción menor a su formación, esto indica también que la ruta dominante es la hidrogenación.

Por otro lado, la curva de los compuestos intermediarios sigue la misma tendencia en todos los catalizadores, comienza creciendo para finalmente decrecer. El THDMDBT se desulfuriza hacia 3,3'-MCHT, sin embargo también se puede hidrogenar para formar el otro intermediario que es el HHDMDBT, el cual puede ya sea desulfurizarse a 3,3'-MCHT o seguir hidrogenándose para formar el DHDMDBT. En la presente investigación no se identificó este último producto en el análisis cromatográfico, por lo que se puede concluir que la desulfuración del DHDMDBT a 3,3'-DMDCH es muy rápida, prueba de ello es el comportamiento siempre creciente de este último.

El 3,3'-MCHT es el compuesto de mayor producción, este comportamiento indica que este producto, como se ve en el esquema de reacción, no se hidrogena para formar 3,3'-DMDCH si no que sigue su ruta de rompimiento para formar tolueno y metil ciclohexano, sin embargo esta ruptura se lleva a cabo en una proporción mucho menor a las producción del 3,3'-MCHT, lo que da lugar al comportamiento siempre creciente que exhibe este último. Lo anteriormente descrito se resume en la tabla 5.2. En esta tabla se observa que aparentemente al efectuar la etapa de calcinación se tiene una ligera disminución de productos provenientes de la ruta de DDS. También se puede observar que independientemente de la carga de molibdeno la selectividad se mantiene prácticamente constante para todos los catalizadores.



Tabla 5.2 Relación HYD/DDS al 30% de conversión de 4,6-DMDBT. T=320°C, 1200 psi.

Catalizador	Selectividad (HYD/DDS)
SCNiMoP(2.4)	6.10
NiMoP(2.4)	7.11
NiMoP(2.9)	6.76
NiMoP(3.6)	7.04

La selectividad fue calculada mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{HYD}{DDS} = \frac{3,3 \text{ DMDCH} + 3,3 \text{ MCHT} + \text{intH} - \text{DMDBT}}{3,3 \text{ DMDF}}$$

Debido a que el tolueno (TOL) es producido de ambas rutas y está ligado al producción metilciclohexano (MCH), es importante calcular la relación que existe entre estos dos compuestos (MCH/TOL); de la estequiometría tenemos que esta relación debe ser igual a tres y este valor indicaría que la reacción está siguiendo ambas rutas sin preferir una de ellas, los datos se muestran en la tabla 5.3.

Tabla 5.3 Relación MCH/TOL para cada catalizador

Catalizador	MCH/TOL
SCNiMoP(2.4)	1.1
NiMoP(2.4)	1.4
NiMoP(2.9)	1.2
NiMoP(3.6)	1.1

En la tabla 5.3 podemos ver claramente que la relación entre el metilciclohexano y el tolueno está muy por debajo de 3 para todos los catalizadores. Con excepción del catalizador NiMoP(2.4), se tiene una relación prácticamente constante, con una máxima variación de 8% (entre 1.1 y 1.2), que es relativamente pequeña, por

otro lado, el catalizador NiMoP(2.4) exhibe una variación mucho mayor, de casi 21.5% (entre 1.1 y 1.4), sin embargo, en todos los casos la relación MCH/TOL es cercana a uno; si analizamos la ruta de reacción podremos encontrar que en la ruta de hidrogenación la relación MCH/TOL es 1, esto nos indica que si se obtienen valores cercanos a la unidad la ruta preferente es la hidrogenación, con una pequeña contribución de la ruta de desulfuración directa, esto es congruente con la selectividad calculada en la tabla 5.2, que también indica que la ruta preferente es la hidrogenación.

De acuerdo con los resultados obtenidos del análisis de los productos de la hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT el esquema simplificado se presenta en la figura 5.7.

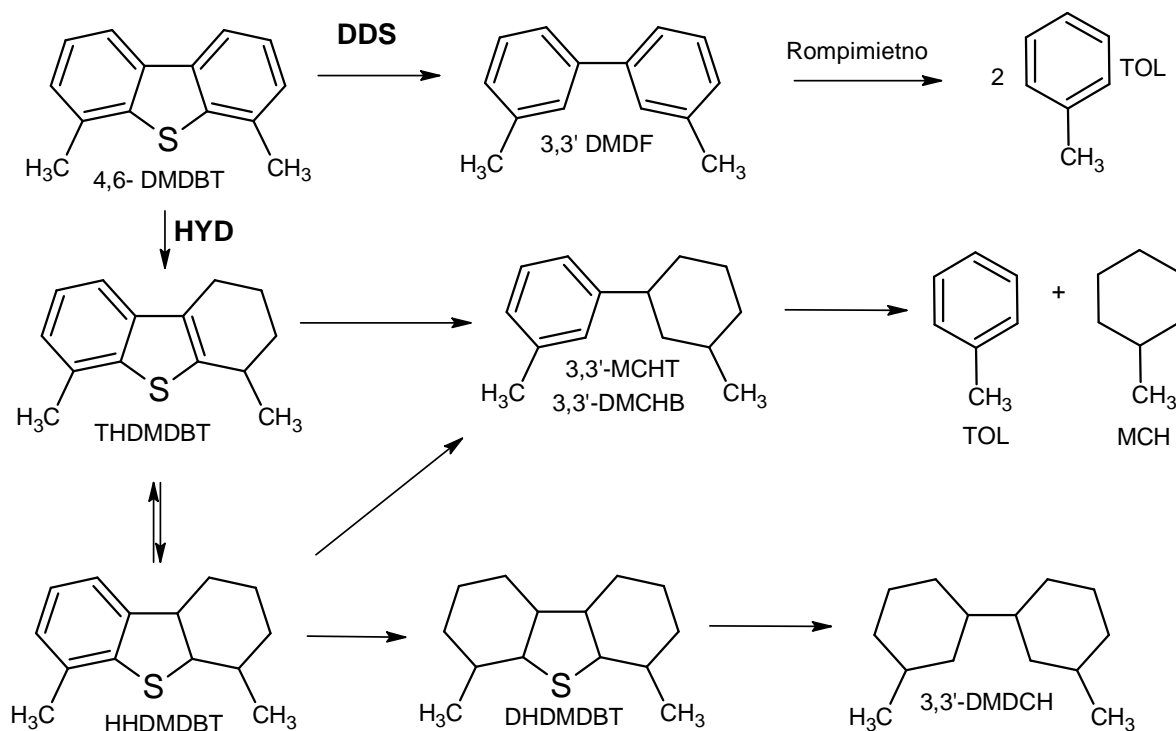


Figura 5.7 Esquema de reacción simplificado para HDS de 4,6-DMDBT.



De los resultados de las pruebas de actividad catalítica se sugiere que con las cargas de molibdeno utilizadas no se tiene pérdida de dispersión de la fase soportada ya que no se observó un máximo en la conversión aún cuando la carga correspondía a 3.6 átomos de molibdeno por nanómetro cuadrado. La ruta preferente para la HDS de 4,6-DMDBT fue la de hidrogenación y la selectividad se mantuvo prácticamente constante para todas las cargas utilizadas.

### 5.3 Caracterización.

Con el objetivo de comprender más a cerca del desempeño del catalizador se realizaron caracterizaciones fisicoquímicas tales como fisisorción de nitrógeno (propiedades texturales) y espectroscopía Raman (especies superficiales) en catalizadores en estado oxidado. En el estado sulfurado, se presentan los resultados obtenidos mediante la adsorción de una molécula sonda como lo es la piridina (acidez superficial), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (dispersión) y espectroscopía Raman (apilamiento de capas de sulfuro de molibdeno).

#### 5.3.1 Fisisorción de N<sub>2</sub>. Método BET

Si bien la actividad catalítica no está directamente relacionada con el área superficial es un importante requisito en la caracterización de catalizadores. En la tabla 5.4 se presenta un resumen de las propiedades texturales (volumen de poro, distribución de tamaño de poro y área superficial), determinadas por el método BET, para los diferentes catalizadores sintetizados.





Tabla 5.4 Propiedades texturales de los catalizadores

Catalizador	Volumen promedio de Poro (cm <sup>3</sup> /g)	Diámetro promedio de Poro (Å)	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)
TiO <sub>2</sub>	0.24	172	53
NiMoP(2.4)	0.22	133	52
NiMoP(2.9)	0.24	139	54
NiMoP(3.6)	0.22	131	53

La tabla 5.4 muestra que para todos los catalizadores evaluados tanto el volumen promedio de poro como el área superficial son prácticamente iguales, sin embargo existe diferencia más marcada en el volumen de poro.

Con el fin de comparar las características de poro en los diferentes catalizadores es necesario realizar tanto una gráfica de distribución de poro como la isoterma de adsorción, para decidir qué tipo de material es el que estamos trabajando; estas dos gráficas se muestran en las figuras 5.8 y 5.9 respectivamente.

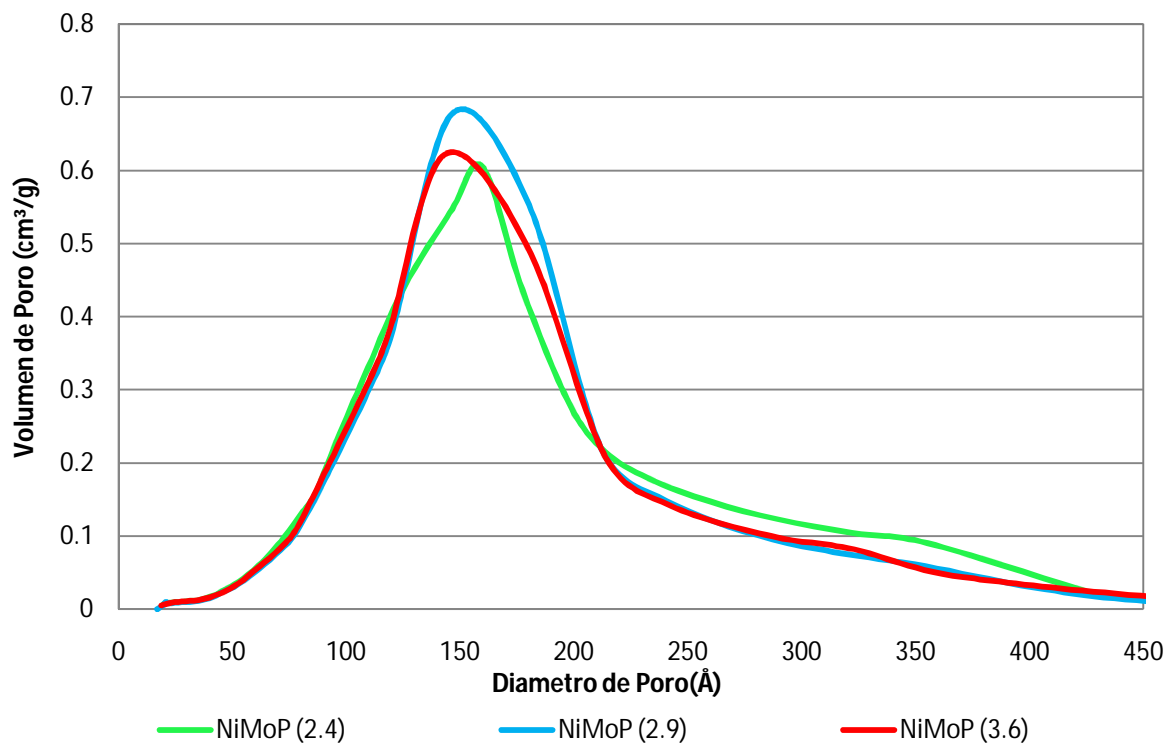


Figura 5.8 Distribución de poro para cada catalizador

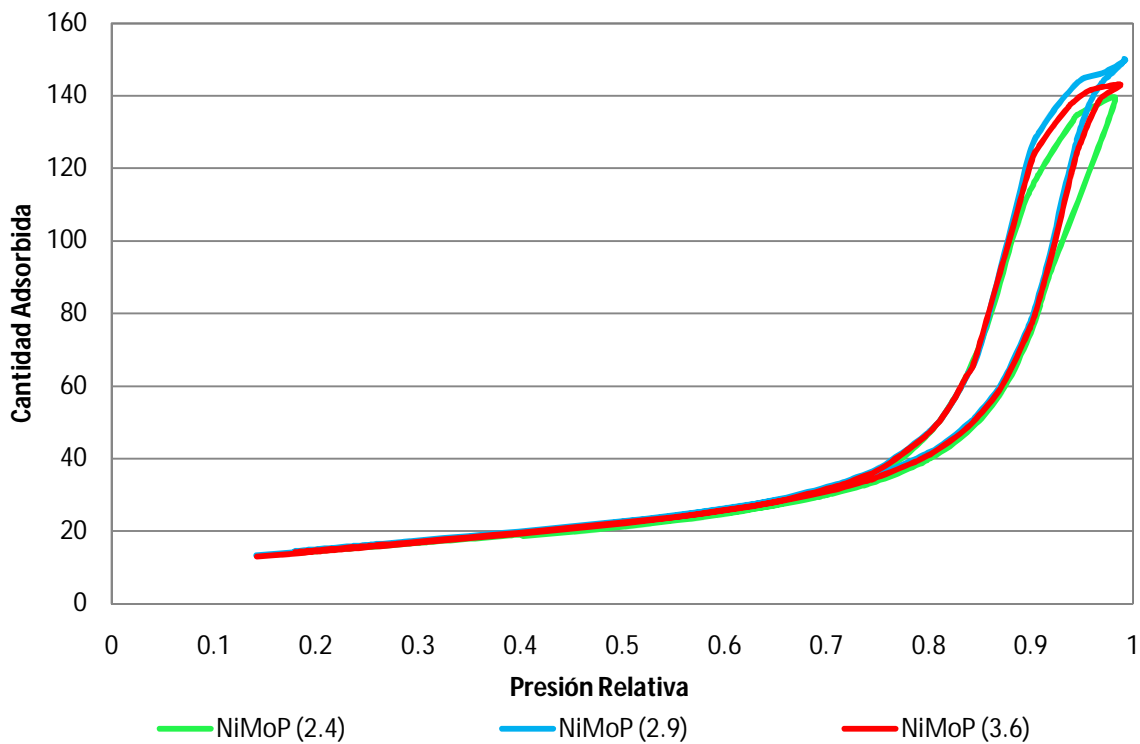


Figura 5.9 Isotermas de adsorción-desorción para cada catalizador.



En la figura 5.8 podemos observar con mayor claridad la distribución de poro para cada catalizador y podemos apreciar que las curvas son muy similares entre sí, es por ellos que las tres propiedades texturales de interés son prácticamente las mismas para todos los catalizadores preparados. De la misma manera, en la figura 5.9, podemos ver que las isotermas de adsorción son también muy similares entre sí, lo que nos permite corroborar lo anterior.

### **5.3.2 Adsorción de piridina y su análisis por espectroscopia de infrarrojo.**

#### **Acidez superficial**

Como podemos recordar, para favorecer la ruta de hidrogenación, que es nuestra prioridad, es necesario tener cierta acidez superficial, por lo tanto se debe realizar un estudio de la misma en los catalizadores sintetizados. En el presente apartado se presenta los resultados obtenidos en este estudio.

Es importante recordar en qué forma interactúa la piridina con el catalizador: con un sitio coordinativamente insaturado dando como resultado un sitio ácido de Lewis (Pi-L); mediante protonación para obtener un sitio ácido de Brønsted (Pi-B) o mediante la formación de un enlace de hidrógeno (Pi-H). Así mismo es importante recordar cuales son las bandas de absorción características para cada sitio:  $1445\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$  para Pi-L,  $1540\text{ cm}^{-1}$  para Pi-B y  $1440\text{ cm}^{-1}$  para Pi-H

Para este análisis partimos de los espectros de adsorción de piridina en los diferentes catalizadores, los cuales se presentan de la figura 5.10 a 5.12.

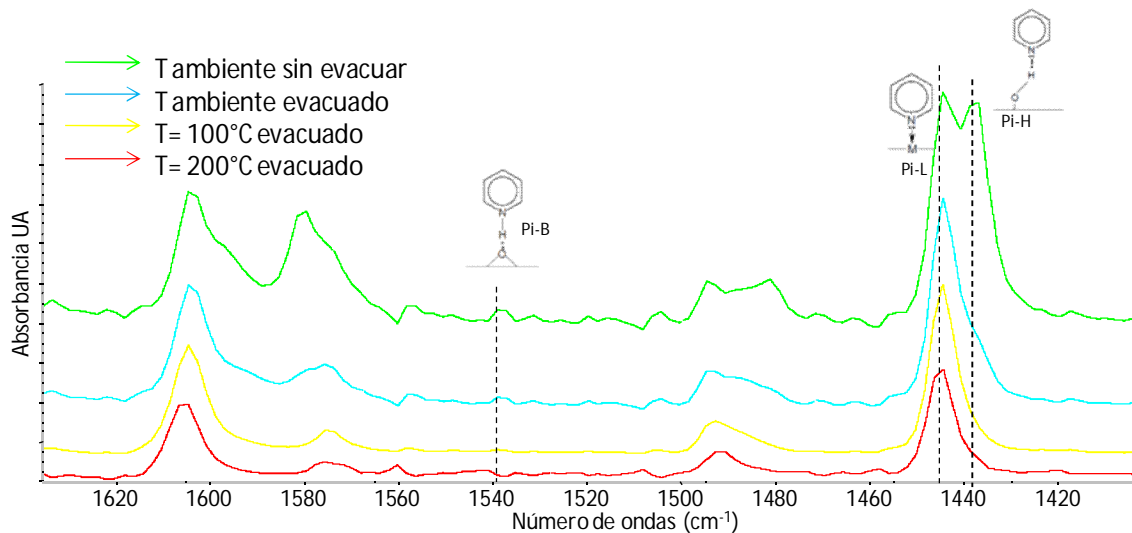


Figura 5.10 Espectro IR de piridina adsorbida en el catalizador sulfurado SCNiMoP (2.4)

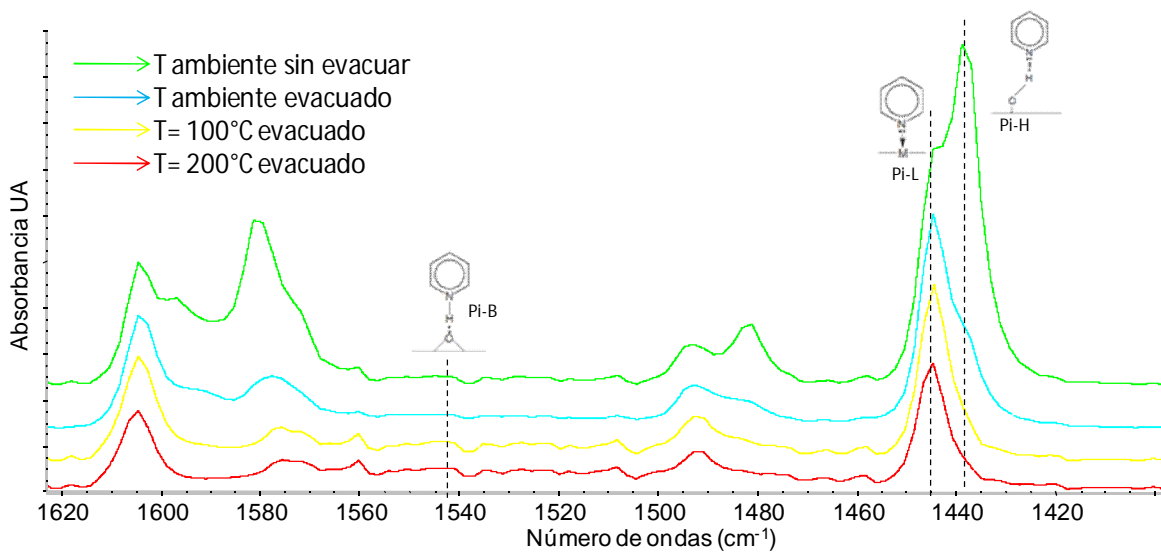


Figura 5.11 Espectro IR de piridina adsorbida en el catalizador sulfurado NiMoP (2.4)

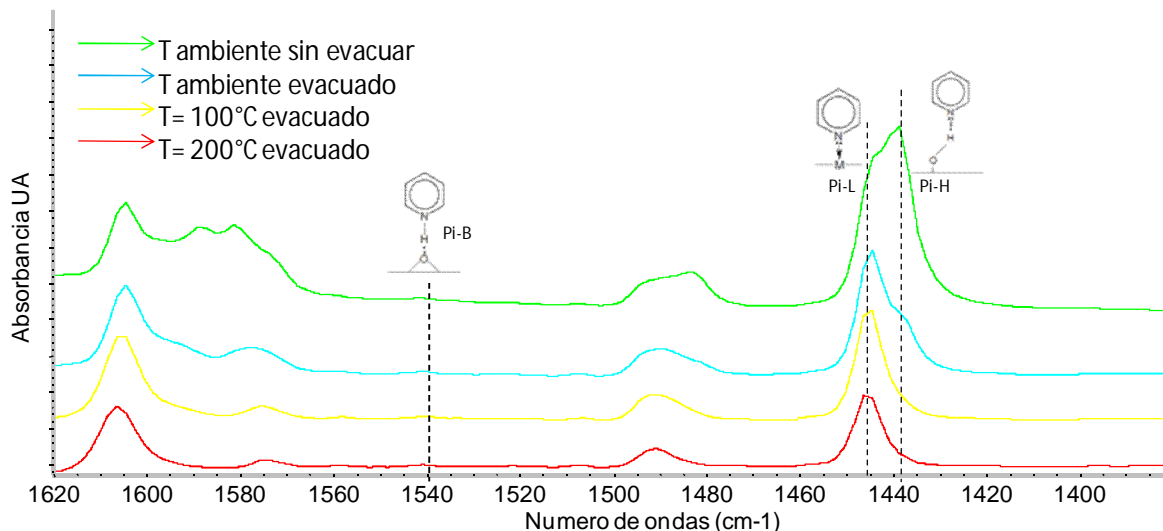


Figura 5.12 Espectro IR de piridina adsorbida en el catalizador sulfurado NiMoP (3.6)

Como lo demuestran las figuras 5.10 a 5.12, alrededor de  $1445\text{ cm}^{-1}$  se tiene la presencia de una banda muy intensa, mientras que en  $1540\text{ cm}^{-1}$  se exhibe una banda de baja intensidad. Esto indica que existe una gran cantidad de sitios ácidos de Lewis contrariamente a los sitios de Brønsted, que prácticamente podría decirse que no hay. Cabe mencionar que, con el fin de evitar la contribución de la piridina fisisorbida, es necesario, para este análisis de sitios ácidos, considerar solamente aquellos espectros de IR que se obtienen de la muestra una vez que es evacuada a temperaturas mayores a  $100^\circ\text{C}$ , en este caso, el espectro denotado con color rojo, obtenido evacuando la celda a una temperatura de  $200^\circ\text{C}$ . A esta temperatura la piridina que interactúa mediante enlace de hidrogeno prácticamente es removida por completo.

Es posible realizar una cuantificación de la piridina adsorbida en cada sitio utilizando los coeficientes de extinción calculados y reportados por Emeis [49]. Los cálculos se detallan en el apéndice C.



Tabla 5.5 Cantidad de piridina adsorbida en los catalizadores sulfurados (mmol/g cat).

Catalizador	C [mmol/g cat]		C <sub>TOT</sub> [mmol/g cat]	Lewis/Brønsted
	Brønsted	Lewis	Brønsted+ Lewis	
SCNiMoP(2.4)	0.031	0.421	0.452	13.44
NiMoP(2.4)	0.011	0.387	0.398	36.62
NiMoP(3.6)	0.026	0.875	0.900	33.98

En la tabla 5.5 es bastante apreciable que la cantidad de piridina coordinada (sitios Lewis) es mucho mayor que la de piridina protonada (sitios Brønsted). También podemos ver que para los sitios ácidos de Brønsted, el catalizador con mayor concentración de piridina adsorbida es el catalizador no calcinado. Este resultado puede correlacionarse con lo obtenido en la prueba de HDS de 4,6-DMDBT donde se observó que de todas las muestras preparadas, en este catalizador hay una disminución del 14.2% en la relación HYD/DDS con respecto al catalizador calcinado y con la misma carga, mientras que en todos los catalizadores calcinados prácticamente es constante esta relación.

NiMoP(3.6) es el catalizador que mayor acidez total presenta (Brønsted+ Lewis) y también el que alcanza la mayor conversión de HDS de 4,6-DMDBT. Tomando en cuenta que la HDS de este compuesto se efectuó principalmente por la ruta de HYD y la mayor contribución a la acidez del catalizador la proporcionan los sitios ácidos de Lewis se puede considerar que esta ruta se ve favorecida por la presencia de sitios ácidos superficiales tipo Lewis. No se debe olvidar que la acidez de Lewis en los catalizadores sulfurados corresponde a los sitios coordinativamente insaturados del soporte y fase soportada. Sin embargo, el hecho de tener una mayor concentración de sitios de este tipo (coordinativamente insaturados) al aumentar la carga de molibdeno indica que en estos catalizadores se tiene una mayor concentración de sitios activos para la HDS, posiblemente una



mayor cantidad de sitios de fase mixta NiMoS lo que da como resultado un aumento en la conversión de HDS de 4,6-DMDBT.

Al comparar los catalizadores que tienen la misma carga de molibdeno, SCNiMoP(2.4) y NiMoP(2.4), el efecto de la etapa de calcinación se refleja en el decremento en el número de sitios ácidos, siendo del 8% para la acidez de Lewis. Este comportamiento se ve reflejado en la conversión de 4,6-DMDBT donde la disminución de la conversión es del 6% para NiMoP(2.4) con respecto al catalizador sin calcinar. Nuevamente se tiene una correlación entre el número de sitios ácidos de Lewis y la conversión de 4,6-DMDBT, como se muestra en la figura 5.13.

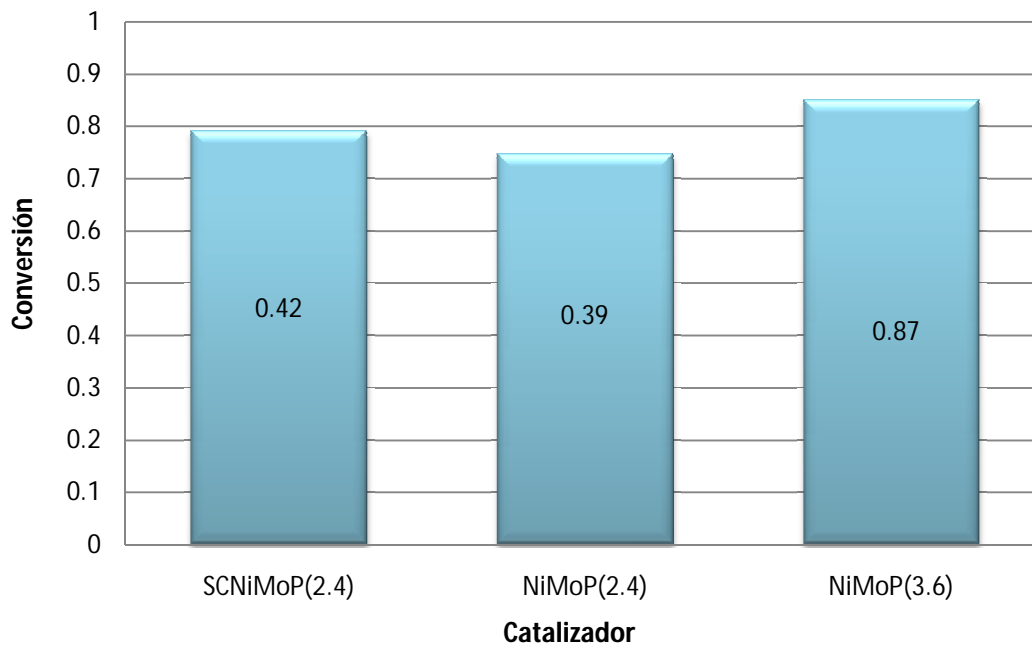


Figura 5.13 Relación entre la concentración de sitios ácidos de Lewis (valor que se encuentra dentro de cada barra) y conversión.

La figura 5.13 muestra la relación que existe entre la concentración de sitios ácidos de Lewis y la conversión de 4,6-DMDBT, a mayor cantidad de sitios ácidos de este tipo, la conversión aumenta, así mismo, esta figura pone de manifiesto que si un catalizador es calcinado, la concentración de sitios ácidos de Lewis disminuye.

### 5.3.3 Espectroscopia Raman.

Con el objeto de obtener información acerca de las especies superficiales presentes antes y después de la etapa de sulfuración se efectuó el análisis de espectroscopia Raman.

Para este análisis se registraron varios espectros Raman para cada muestra antes y después de sulfuración, es decir se hizo el análisis para diferentes regiones del catalizador bajo estudio, con el objetivo de investigar acerca de la homogeneidad de la superficie del catalizador (ver figura 5.14)

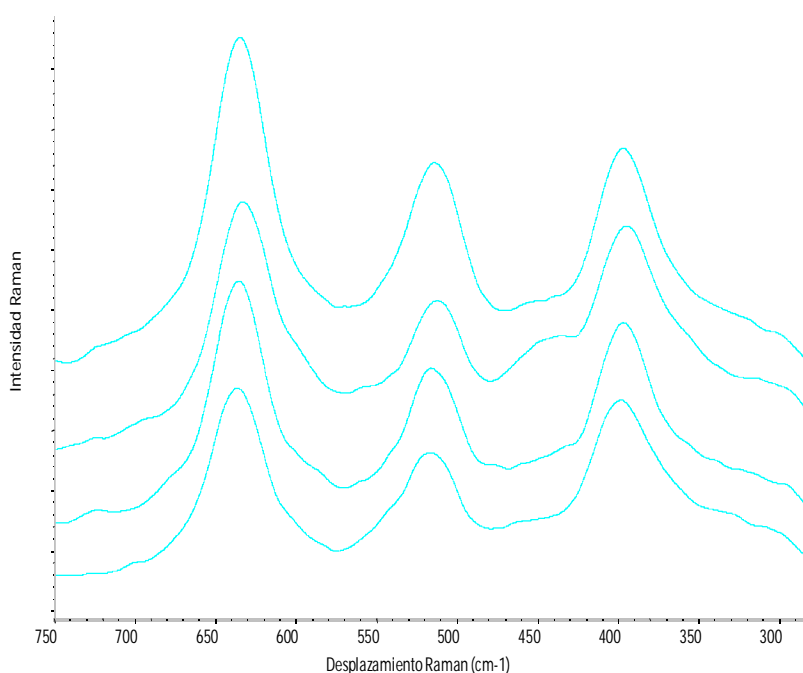


Figura 5.14 Espectros Raman para el catalizador sulfurado SCNiMoP (2.4)

En la figura 5.14 se presentan los espectros obtenidos para el caso de un catalizador sulfurado, estos espectros son el resultado de hacer incidir el haz en diferentes puntos del catalizador. Esta figura muestra claramente que independientemente del lugar en el que se haga incidir el haz, se obtienen bandas con el mismo desplazamiento Raman. Debido a que en todos los casos los



espectros obtenidos son prácticamente iguales (bandas a la misma frecuencia, pero pequeñas diferencias en la intensidad), tanto para los catalizadores oxidados como para los sulfurados, se optó por elegir el mejor de los espectros (bandas de mayor intensidad) en cada caso y solamente éste es analizado.

En la figura 5.15 se muestran los espectros obtenidos por los catalizadores antes de la sulfuración.

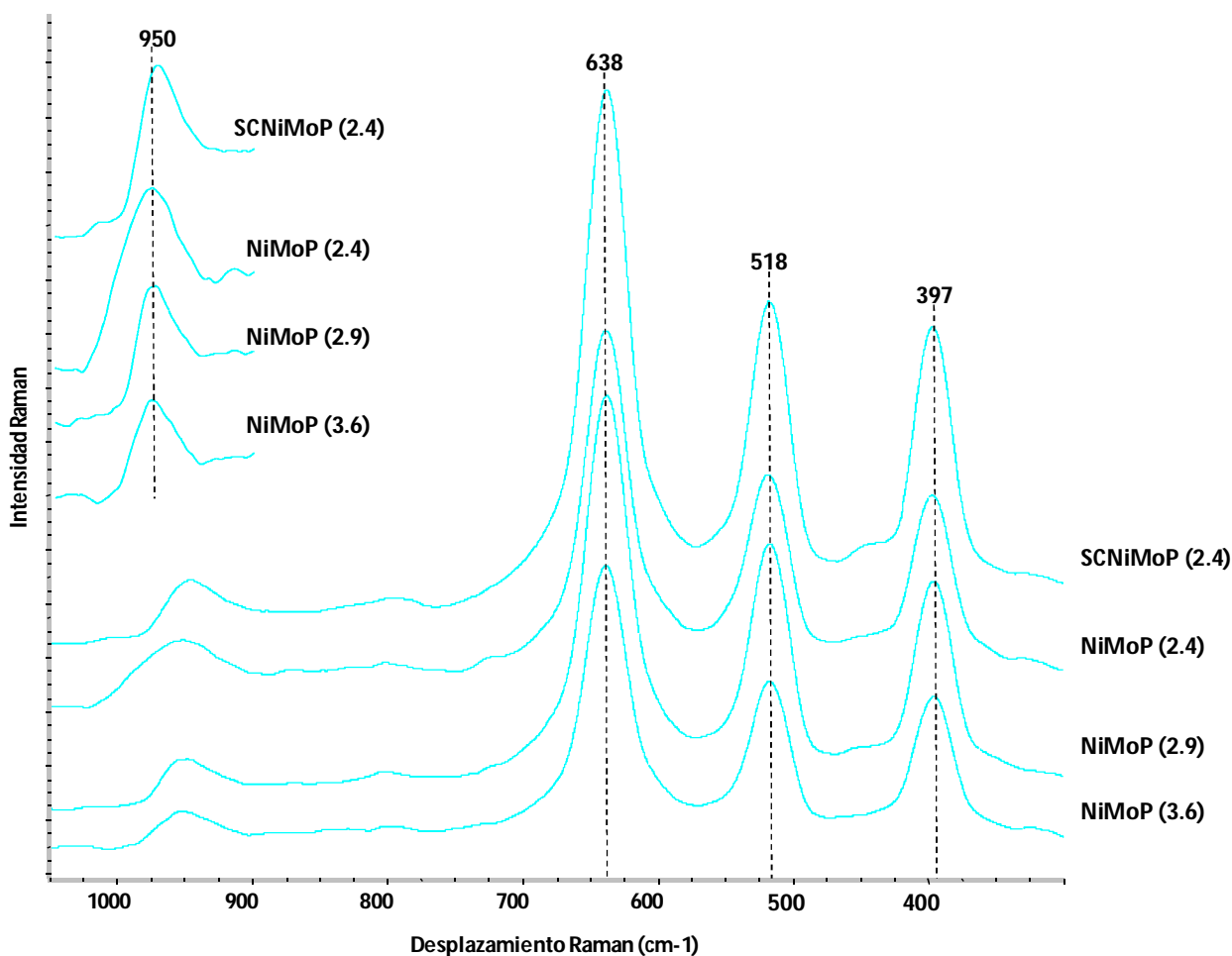


Figura 5.15 Espectros Raman de los catalizadores no sulfurados.

La figura 5.15 muestra claramente que para todos los catalizadores no sulfurados existe la presencia de bandas características de titania (fase anatasa) que de acuerdo a lo reportado en la bibliografía se presentan en 399, 519 y 639  $\text{cm}^{-1}$ . Por otro lado, también es evidente la presencia de dos bandas de menor intensidad, a



mayor frecuencia, localizadas en 794 y 950  $\text{cm}^{-1}$ . La banda en 794  $\text{cm}^{-1}$  se asigna al sobretono de la banda fundamental en 399  $\text{cm}^{-1}$  del soporte de titanía. Por otro lado debido a que las bandas en 399, 519 y 639  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes al soporte son muy intensas es necesario hacer una ampliación del espectro Raman en la región de 850-1050  $\text{cm}^{-1}$  para facilitar el análisis de esta región que corresponde a la vibración de M=O. La figura 5.15 muestra que el máximo de la banda se encuentra en 950  $\text{cm}^{-1}$  y de acuerdo a reportes previos en sistemas similares [57] corresponde a la vibración de estiramiento Mo=O en estructuras tipo polimolibdatos bien dispersos.

Únicamente en el catalizador NiMoP(2.4) se tiene una banda amplia que presenta además del máximo en 950  $\text{cm}^{-1}$  un hombro en  $\sim 980 \text{ cm}^{-1}$ , frecuencia característica de la vibración Mo=O correspondiente a especies monoméricas. Este resultado indica que en la superficie de este catalizador se tienen ambos tipos de especies es decir polimolibdatos y molibdeno monomérico.

Para el resto de los catalizadores, el hecho de no encontrar evidencia de otras bandas indica que independientemente de la carga de molibdeno utilizada, las especies presentes en la superficie de los catalizadores antes de activación son especies poliméricas bien dispersas.

Por otro lado, no se tienen bandas características de molibdeno cristalino localizadas en 996, 820 y 666  $\text{cm}^{-1}$ .

Una vez analizados los espectros Raman de los catalizadores antes de activación, se procede al análisis de los mismos después del proceso de sulfuración a las mismas condiciones que las efectuadas para la reacción catalítica.

La figura 5.16 concentra los espectros obtenidos para los catalizadores sulfurados, en los que es evidente la presencia del soporte (bandas en 399, 515 y 636  $\text{cm}^{-1}$ ) y una señal de muy baja intensidad, pico en 958  $\text{cm}^{-1}$ , que puede asignarse a la presencia de polimolibdatos superficiales para SCNiMoP(2.4) y NiMoP(2.4). Este resultado indica que para estas muestras, después del tratamiento a 400 °C en

atmósfera de  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  durante 4 horas una pequeña parte de las especies precursoras no son capaces de sulfurarse completamente.

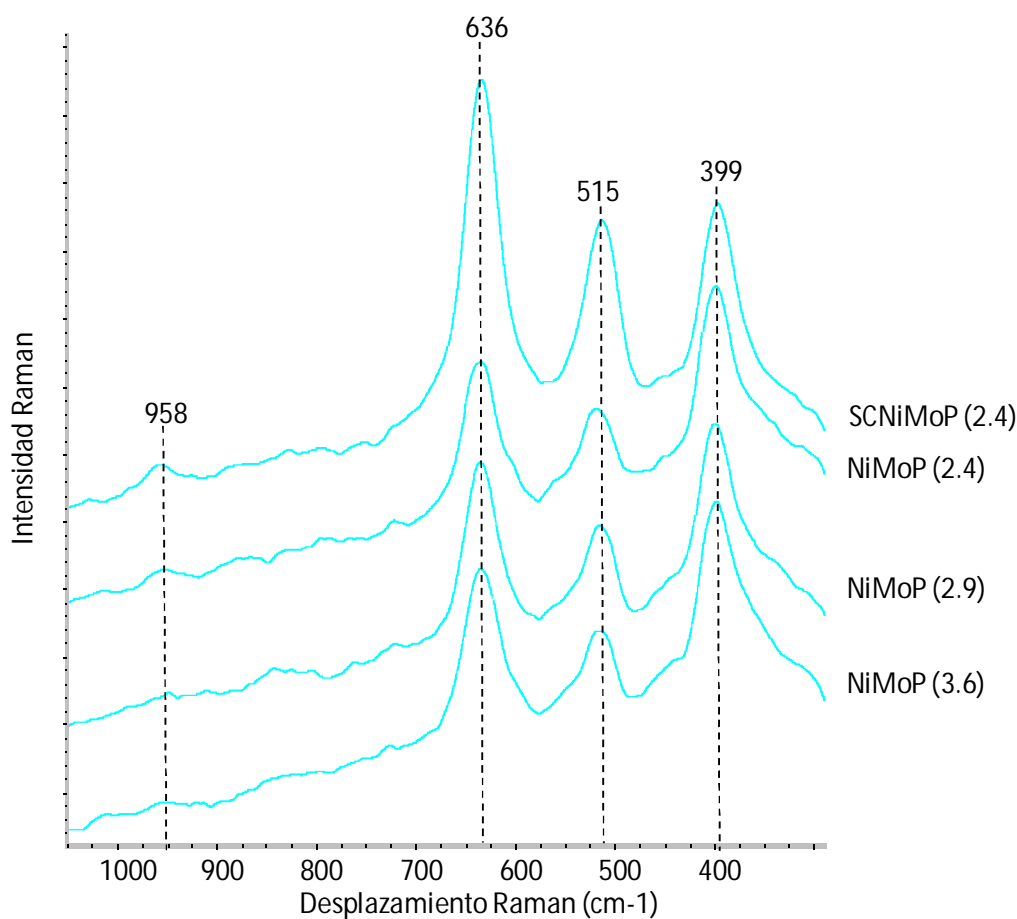


Figura 5.16 Espectros Raman de los catalizadores sulfurados.

La fase cristalina de  $\text{MoS}_2$  en catalizadores no soportados se caracteriza por dos picos intensos en  $405 \text{ cm}^{-1}$ , modo de vibración  $A_{1g}$ , y en  $380 \text{ cm}^{-1}$  asignado al modo de vibración  $E_{2g}^1$  [58]. En la región de  $350\text{-}450 \text{ cm}^{-1}$  existe una banda intensa y ancha con hombros en  $\sim 382$  y  $412 \text{ cm}^{-1}$ . Sin embargo, su asignación es difícil ya que se tiene en esta región el traslape con la contribución del soporte de titania anatasa que tiene un máximo en  $399 \text{ cm}^{-1}$ , ver figura 5.17. Para obtener información acerca de la contribución de la fase soportada y del soporte se procede a realizar la deconvolución del espectro Raman en esa región. Para



realizar la deconvolución de los espectros se utilizó el programa Peak Fit. Los resultados se muestran en la figura 5.18 y en la tabla 5.5.

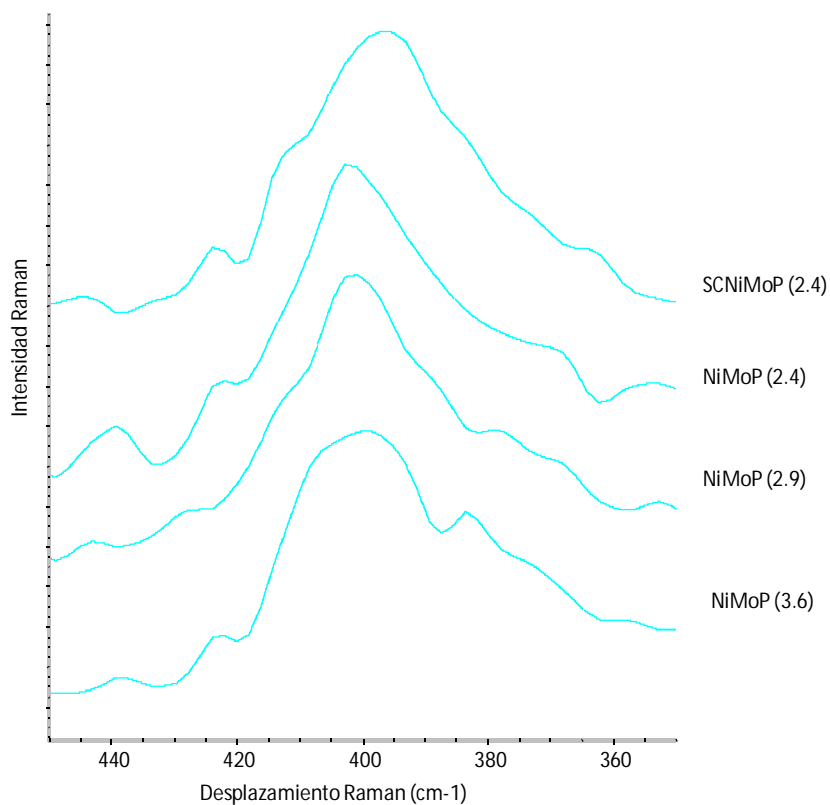


Figura 5.17 Banda en 399 cm<sup>-1</sup> de los espectros Raman para los catalizadores sulfurados.

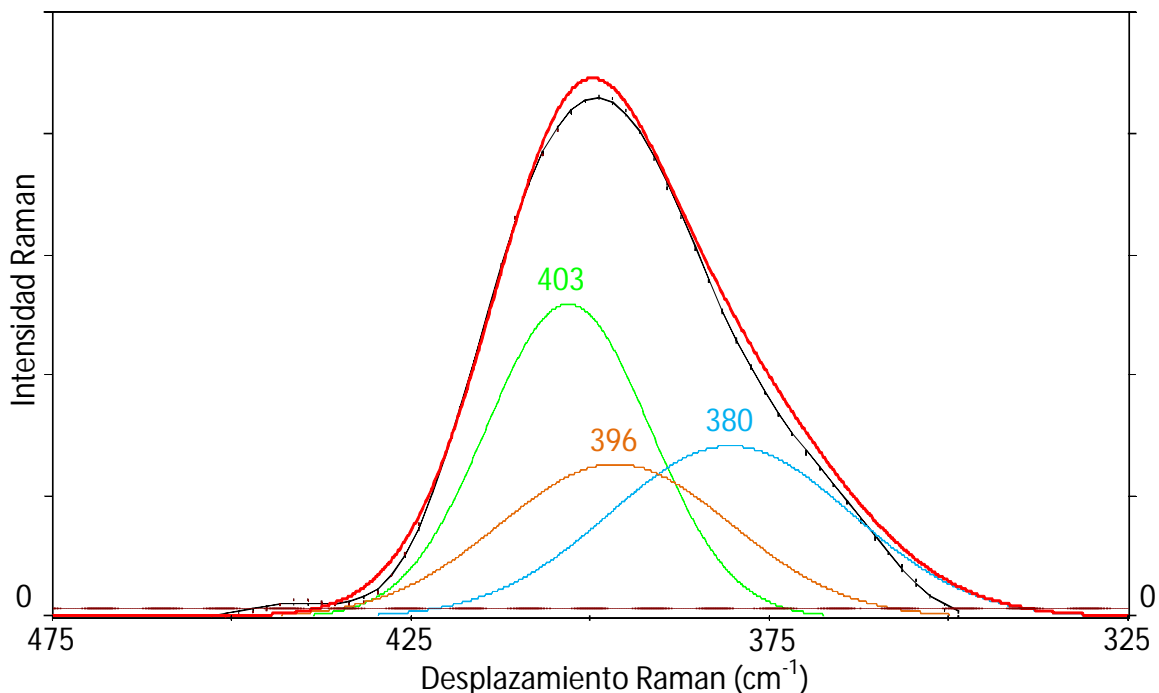


Figura 5.18 Resultado del análisis de deconvolución para el catalizador sulfurado NiMoP (3.6)

En la figura 5.18 pueden observarse que el pico está conformado por el soporte y la fase soportada de sulfuro de molibdeno. El pico del cual se parte para este análisis se encuentra en color negro, mientras que la curva de color rojo es el ajuste que resulta de este análisis; los picos localizados a 380 y 403  $\text{cm}^{-1}$  son los correspondientes a la fase activa, es decir, el sulfuro de molibdeno ( $E_{2g}^1$  y  $A_{1g}$  respectivamente), y finalmente, la banda localizada a 396  $\text{cm}^{-1}$  corresponde a la contribución del soporte. Este mismo análisis se realizó para cada uno de los catalizadores sulfurados, obteniendo así la localización de las bandas tanto para la fase activa como para el soporte, los resultados se muestran en la tabla 5.6. De los resultados obtenidos del análisis Raman se puede obtener el número aproximado de capas de sulfuro de molibdeno que están presentes en cada catalizador (ver anexo D) de acuerdo a lo reportado por C. Lee y colaboradores [54, 59]. En este trabajo los autores encuentran una correlación entre el espesor de las muestras (número de capas) en catalizadores sulfurados y el



desplazamiento de la frecuencia de los picos correspondientes a los modos de vibración  $E_{2g}^1$  y  $A_{1g}$ .

Tabla 5.6 Número de capas de  $MoS_2$  presentes en los catalizadores sulfurados [54, 59]

Catalizador	$MoS_2$ ( $E_{2g}^1$ )	$TiO_2$	$MoS_2$ ( $A_{1g}$ )	Número aproximado de capas
SCNiMoP (2.4)	380	396	402	2
NiMoP (2.4)	383	391	405	2
NiMoP (2.9)	379	400	402	3
NiMoP (3.6)	380	396	403	3

La tabla 5.6 muestra que para todos los catalizadores el comportamiento es prácticamente el mismo, es decir, las frecuencias de vibración correspondientes a cada una de las especies (fase soportada y soporte) en el análisis son las mismas. Así mismo nos muestra que la etapa de calcinación no afecta el apilamiento (dispersión) de los cristalitas de  $MoS_2$  en los catalizadores con la misma carga de molibdeno. Sin embargo al aumentar la carga de molibdeno, el número de capas crece de 2 a 3.

### 5.3.4 Microscopía Electrónica de Transmisión.

Con el objetivo de estudiar la morfología y el apilamiento de los cristalitas de  $MoS_2$ , se realizó la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución al catalizador. Es importante realizar este análisis ya que el desempeño del catalizador depende, en parte, de la morfología de estos cristalitas.

Mediante espectroscopia Raman se pudo obtener el grado de apilamiento de los cristalitas de sulfuro de molibdeno. Sin embargo, para corroborar la información obtenida por esa técnica y conocer la longitud de los cristalitas de fase activa se

realiza el análisis por HRTEM a los catalizadores SCNiMoP(2.4) y NiMoP(2.4). Las figuras 5.19 y 5.20 corresponden a las micrografías del análisis para HRTEM para los catalizadores sulfurados.

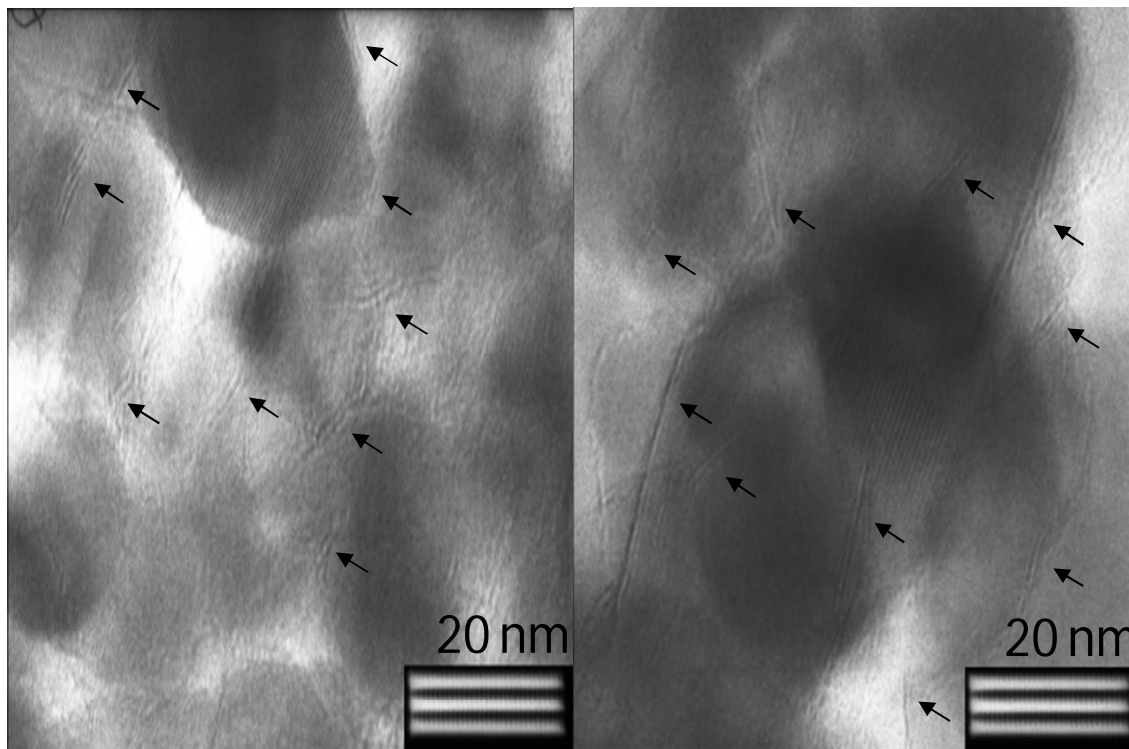


Figura 5.19 Micrografías de HRTEM para catalizador sulfurado SCNiMoP (2.4).

Las flechas señalan los cristalitos de  $\text{MoS}_2$

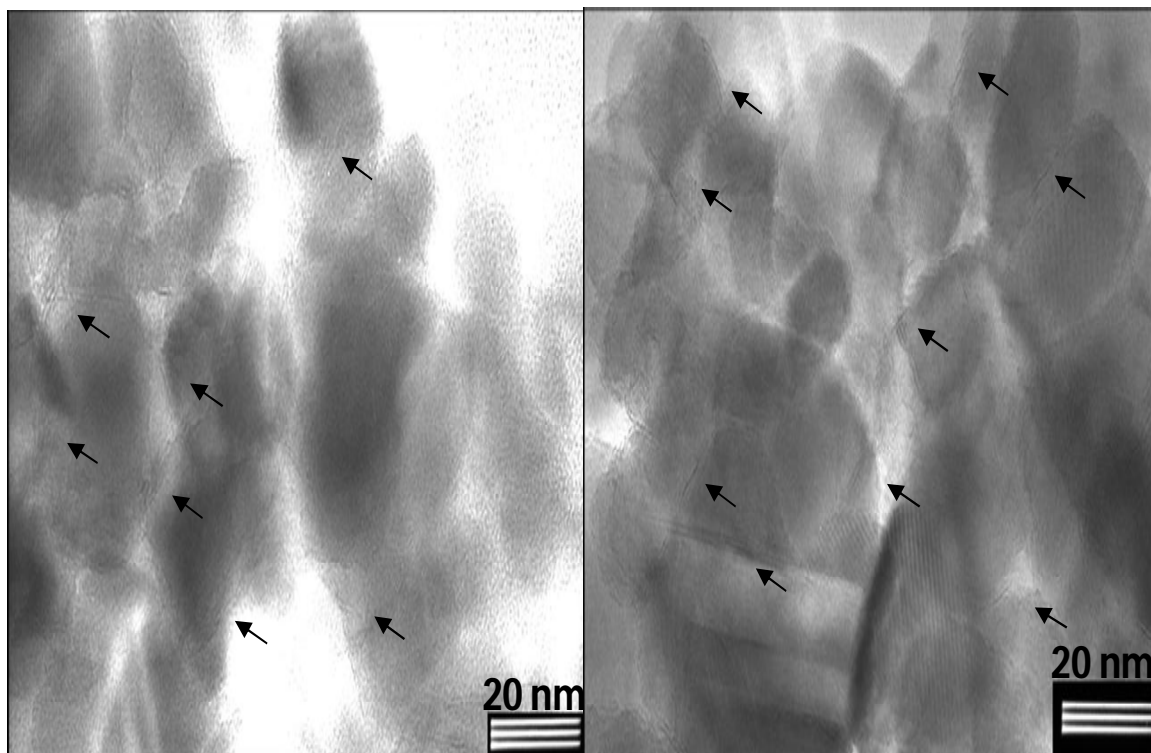


Figura 5.20 Micrografía de HRTEM para catalizador sulfurado NiMoP (2.4). Las flechas señalan los cristallitos de  $\text{MoS}_2$

En estas figuras se observa que los cristallitos de sulfuro de molibdeno se encuentran principalmente rodeando a las partículas de titania. Además se tiene que en su mayoría estos cristallitos se encuentran apilados en 2 capas. Este resultado está de acuerdo con lo encontrado por espectroscopia Raman.

Con respecto a la longitud de los mismos no es posible hacer el análisis estadístico ya que como se mencionó éstos se encuentran alrededor de las partículas del soporte lo que impide tener datos confiables acerca del tamaño de los mismos.





#### 5.4 Efecto del Soporte.

Finalmente, para evaluar el efecto del soporte, es conveniente realizar una comparación con los resultados obtenidos en un estudio similar pero desarrollado con un soporte de alúmina, preparando los catalizadores con el mismo HPC. Es muy importante hacer mención que en esta investigación, de la cual nos valdremos para dicha comparación, se ha eliminado el proceso de calcinación en todos los catalizadores preparados.

Como podemos recordar, en la presente investigación, solo un catalizador no fue calcinado, aquel cuya carga es de 2.4 átomos de molibdeno por nanómetro cuadrado, si bien M. Campos no preparó un catalizador con esta carga, podemos elegir aquel con carga de 2.7 átomos de molibdeno por nanómetro cuadrado, ya que es la carga más similar al nuestro, también es preciso hacer la comparación de la constante de rapidez de reacción expresada por átomo de Mo ( $\text{h átomo de Mo}^{-1}$ ). La comparación se encuentra en la tabla 5.7.

Tabla 5.7 Conversión y constante de reacción para los catalizadores comparados

Catalizador	Conversión	$k \times 10^{21}$ [1/h átomos de Mo]
*NiMo(2.7)P	80	2.64
NiMoP(2.4)	79	10.0

\* Catalizador preparado por M. Campos [62].

La conversión final alcanzada con el catalizador NiMo(2.7)P soportado en alúmina es de 80% mientras que, con su homólogo soportado en titania y con una carga menor se llega a 79%, que es prácticamente la misma conversión. Por otro lado, al realizar el análisis por átomo de molibdeno, podemos observar en la tabla 5.7 que el catalizador soportado en titania es 3.8 veces más activo que su homólogo soportado en alúmina. Esta diferencia en actividad cuando ambos catalizadores



tienen prácticamente la misma carga se puede atribuir a un efecto del soporte de titanía. De acuerdo con estudios previos reportados en la literatura, se tiene que este soporte actúa como un promotor electrónico para catalizadores de HDS. Esto debido a que cuando se tiene un ambiente reductor como el que se encuentra durante la reacción (presencia de  $H_2$ ) la titanía al ser un semiconductor se reduce de  $Ti^{4+}$  a  $Ti^{3+}$  liberando con esto un electrón que puede ser transferido al átomo de molibdeno debilitando el enlace Mo-S y por lo tanto existe una mayor probabilidad de generar más vacantes de azufre que son los sitios responsables de la actividad en reacciones de HDS.

De todo lo antes expuesto se puede concluir que en la búsqueda de catalizadores para HDS el uso de heteropolícompuestos reducidos soportados en titanía permite obtener catalizadores con una actividad intrínseca 3.8 veces mayor que los soportados en alúmina. Además este sistema resulta prometedor ya que con las cargas utilizadas no se observó que el metal base (molibdeno) se aglomerara por lo que se puede aumentar aún más la carga de molibdeno en el soporte hasta obtener un óptimo incrementando con ello la conversión alcanzada.



|

6

# CONCLUSIONES

## Conclusiones



## Conclusiones.

Este capítulo concentra todas las conclusiones, resultado del análisis de los resultados obtenidos a partir de la experimentación realizada para el presente trabajo.

La conversión para la HDS de 4,6-DMDBT es un parámetro muy importante, dado que estamos analizando el desempeño de un catalizador. En este marco, se tienen dos puntos muy importantes, la carga de molibdeno y la preparación de los catalizadores. En cuanto a la carga, aumentando ésta, se logra una mayor conversión; por otro lado, omitiendo el proceso de calcinación en la preparación del catalizador se tiene un aumento en la conversión, de alrededor del 6%. Cabe hacer mención que en el presente trabajo no se encontró un óptimo en cuanto a la carga de molibdeno, es decir, es necesario evaluar catalizadores con mayores cargas de este metal. Al no identificar un máximo, se puede concluir que con las cargas empleadas en los catalizadores no se tiene una pérdida de dispersión de la fase soportada. Así mismo las constantes de rapidez presentan un comportamiento similar a la conversión, si aumentamos la carga, esta constante aumenta también, sucediendo lo mismo si omitimos el paso de calcinación, sin embargo, es este caso el aumento es muy pequeño, 8%, pero congruente con el aumento en la conversión.

La ruta de reacción es también un parámetro que nos ayuda a evaluar el desempeño del catalizador. En este sentido, la HDS de 4,6-DMDBT muestran una marcada preferencia por la ruta de HYD con todos los catalizadores evaluados, entre 6 y 7 veces más que la ruta de DDS, independientemente de la carga, lo que indica que, no importando la cantidad de molibdeno que adicionemos al catalizador, ambas rutas se favorecen en la misma medida, tal que la relación HYD/DDS es prácticamente constante en todos los catalizadores.

El área superficial de un catalizador juega un papel muy importante mas no determinante en el rol de un catalizador, si bien, en la actualidad se tienen bien estudiadas las propiedades texturales de varios soportes, como la titania, es muy



importante evitar la disminución de éstas al preparar el catalizador. En este sentido, estas propiedades (volumen y diámetro promedio de poro y área superficial) se mantienen prácticamente constantes independientemente de la cantidad de HPC agregada en función de la cantidad de molibdenos deseada. De acuerdo al diámetro promedio de poro, se observa que los catalizadores son materiales mesoporosos.

Otra importante propiedad del catalizador, que nos ayudara a comprender más acerca de su comportamiento es la acidez superficial, la cual puede ayudar a promover la ruta de HYD. En todos los catalizadores se observó una gran cantidad de sitios ácidos de Lewis (sitios coordinativamente insaturados), mucho mayor que en el caso de sitios ácidos de Brønsted. Al aumentar la carga de molibdeno, la cantidad de ambos sitios aumenta y por consiguiente la concentración total de sitios ácidos. Por otro lado, si no se calcina el catalizador, se observa un incremento en la cantidad de ambos sitios ácidos, siendo mayor el incremento en sitios de Brønsted que de Lewis (64.5 y 8.1% respectivamente); este comportamiento se ve reflejado en la selectividad de la reacción ya que para este catalizador en particular se presenta una ligera disminución en la relación HYD/DDS. Puede establecerse una relación entre la acidez y la conversión en la HDS de 4,6-DMDBT, ya que, ambos parámetros siguen la misma tendencia, es decir, si aumentamos la carga de molibdeno, tanto el número total de sitios ácidos, como la conversión total de HDS de 4,6-DMDBT aumenta; y de igual manera, al omitir el proceso de calcinación en la preparación del catalizador, da como resultado un incremento en ambos aspectos bajo estudio.

Mediante espectroscopia Raman, en los catalizadores no activados, se evidencia la presencia de las bandas características de titania y de la interacción Mo=O en su fase de polimolibdatos, y ambas contribuciones están bien definidas. Por otro lado, para los catalizadores sulfurados, el análisis de la deconvolución muestra que es posible determinar el número de capas de sulfuro de molibdeno, dando como resultado que a medida que aumentamos la carga de molibdeno, el número



de capas aumenta, siendo este comportamiento independiente de si el catalizador es calcinado o no. Estos resultados fueron congruentes con lo observado por HRTEM.



# Bibliografía



## Bibliografía

- [1]. Ivan V. Kozhevnikov. Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions. Chem. Rev. 1998.
- [2]. L. R. Pizzio , P. G. Vázquez , C. V. Cáceres and M. N. Blanco. Supported Keggin type heteropolycompounds for ecofriendly reactions. Applied Catalysis A: General Volume 256, Issues 1-2, 30 December 2003, Pages 125-139
- [3]. Laura E. Briand, , a, Graciela T. Baronettib and Horacio J. Thomasa. The state of the art on Wells–Dawson heteropoly-compounds: A review of their properties and applications. Volume 256, Issues 1-2, 30 December 2003, Pages 37-50
- [4]. Catalysis preparation. Science and Engineering. John Regalbuto. 2007
- [5]. István T. Horváth. Encyclopedia of Catalysis.
- [6]. <http://www.imp.mx/petroleo/>
- [7]. NORMA Oficial Mexicana NOM-085-ECOL-1994.
- [8]. NORMA Oficial Mexicana NOM-051-ECOL-1993.
- [9]. NORMA Oficial Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SCFI-2005.
- [10]. El refinado del Petróleo Crudo. Productos Petrolíferos. Esquemas de Fabricación. Jean-Pierre Wauquier. 2004.
- [11]. Xiang Li, Anjie Wang, Marina Egorova, Roel Prins. Kinetics of the HDS of 4,6-dimethyldibenzothiophene and its hydrogenated intermediates over sulfided Mo and NiMo on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Journal of Catalysis. Volume 250, Issue 2, 10 September 2007, Pages 283-293.
- [12]. Marina Egorova, Roel Prins. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. Journal of Catalysis. Volume 225, Issue 2, 25 July 2004, Pages 417-427.
- [13]. Adolfo Romero Galarza. Análisis de hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT en catalizadores NiMoP/SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados con heteropolicompuestos.





- Tesis de maestría. Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México. 2007.
- [14]. S.K. Maity, J. Ancheyta, M.S. Rana and P. Rayo. Effect of phosphorus on activity of hydrotreating catalyst of Maya heavy crude. *Catalysis Today*. Volume 109, Issues 1-4, 30 November 2005, Pages 42-48.
- [15]. S.K. Maity, G.A. Flores, J. Ancheyta and Mohan S. Rana. Effect of preparation methods and content of phosphorus on hydrotreating activity. *Catalysis Today*. Volume 130, Issues 2-4, 30 January 2008, Pages 374-381.
- [16]. V. Sundaramurthy, A.K. Dalai and J. Adjaye. Effect of phosphorus addition on the hydrotreating activity of NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> carbide catalyst. *Catalysis Today*. Volume 109, Issues 1-4, 30 November 2005, Pages 42-48.
- [17]. Ryuichiro Iwamoto and Jean Grimblot. Influence of Phosphorus on the Properties of Alumina-Based Hydrotreating Catalysts. *Advances in Catalysis*, Volume 44, 1999, Pages 417-503.
- [18]. I.V. Kozhevnikov. Heterogeneous acid catalysis by heteropoly acids: Approaches to catalyst deactivation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. Volume 305, Issues 1-2, 15 June 2009, Pages 104-111.
- [19]. Boonyawan Yoosuk, Chunshan Song, Jae Hyung Kim, Chawalit Ngamcharussrivichai and Pattarapan Prasassarakich. Effects of preparation conditions in hydrothermal synthesis of highly active unsupported NiMo sulfide catalysts for simultaneous hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene. *Catalysis Today*. Volume 149, Issues 1-2, 15 January 2010, Pages 52-61.
- [20]. Raheel Shafi, M. Rafiq H. Siddiqui, Graham J. Hutchings, Eric G. Derouane, and Ivan V. Kozhevnikov. Heteropoly acid precursor to a catalyst for dibenzothiophene hydrodesulfurization. *Applied Catalysis A: General*. Volume 204, Issue 2, 4 December 2000, Pages 251-256.
- [21]. B. Pawelec, S. Damyanova, R. Mariscal, J. L. G. Fierro, I. Sobrados, J. Sanz and L. Petrov. HDS of dibenzothiophene over polyphosphates supported on mesoporous silica. *Journal of Catalysis*. Volume 223, Issue 1, 1 April 2004, Pages 86-97.



- [22]. A. A. Spojakina, N. G. Kostova, B. Sow, M. W. Stamenova and K. Jiratova. Thiophene conversion and ethanol oxidation on SiO<sub>2</sub>-supported 12-PMoV-mixed heteropoly compounds. *Catalysis Today*. Volume 65, Issues 2-4, 20 February 2001, Pages 315-321.
- [23]. John Magee & Geoffrey Dolbear. *Petroleum Catalysis in Nontechnical Language*. Pennwell. Estados Unidos, 1998.
- [24]. A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier and J. L. Dubois. Alumina supported HDS catalysts prepared by impregnation with new heteropolycompounds. Comparison with catalysts prepared by conventional Co–Mo–P coimpregnation. *Catalysis Today*. Volume 45, Issues 1-4, 19 October 1998, Pages 277-283.
- [25]. Davies, Mansel Morris. *Infra-red spectroscopy and molecular structure an outline of the principles*. Amsterdam 1963.
- [26]. Robert W. Stevens, Jr., Steven S. C. Chuang and Burtron H. Davis. In situ infrared study of pyridine adsorption/ desorption dynamics over sulfated zirconia and Pt-promoted sulfated zirconia. *Applied Catalysis A: General*. Volume 252, Issue 1, 8 October 2003, Pages 57-74.
- [27]. Jae-Seung Kim, Jai-Moon Kim, Gon Seo, Nam-Cook Park, Hiroo Niiyama. Adsorption of pyridine and ammonia on Heteropoly Compounds and Catalytic Activity in the Methyl t-Butyl Ether Synthesis Reaction. *Applied Catalysis*, 37 (1988) 45-55.
- [28]. T. Fujikawa, H. Kimura, K. Kiriya, K. Hagiwara, *Catalysis Today*, 111 (2006) 188.
- [29]. L. Yong-Kul, S. T. Oyama. Bifunctional nature of a SiO<sub>2</sub>-supported Ni<sub>2</sub>P catalyst for hydrotreating: EXAFS and FTIR studies. *Journal of Catalysis*, 239 (2006) 376
- [30]. J. Ramírez, G. Macías, L. Cedeño, A. Gutiérrez-Alejandre, R. Cuevas, P. Castillo. The role of titania in supported Mo, CoMo, NiMo, and NiW hydrodesulfurization catalysts: analysis of past and new evidences. *Catalysis Today* 98 (2004) 19–30.



- [31]. Stephen Brunauer, P. H. Emmett and Edward Teller. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. Feb 1938.
- [32]. Shyamal K. Bej, Samir K. Maity, and Uday T. Turaga Search for an Efficient 4,6-DMDBT Hydrodesulfurization Catalyst: A Review of Recent Studies. American Chemical Society. Volume 18, Number 5. September/october 2004.
- [33]. B. Pawelec, J.L.G. Fierro, A. Montesinos, T.A. Zepeda. Influence of the acidity of nanostructured CoMo/P/Ti-HMS catalysts on the HDS of 4,6-DMDBT reaction pathways. Applied Catalysis B: Environmental 80 (2008) 1–14.
- [34]. F. Richard, T. Boita, G. Pérot. Reaction mechanism of 4,6-dimethyldibenzothiophene desulfurization over sulfided NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-zeolite catalysts. Applied Catalysis A: General 320 (2007) 69–79.
- [35]. Shuangqin Zeng, Juliette Blanchard, Michèle Breysse, Yahua Shi, Xintian Su, Hong Nie, Dadong Li. Mesoporous materials from zeolite seeds as supports for nickel–tungsten sulfide active phases Part 2. Catalytic properties for deep hydrodesulfurization reactions. Applied Catalysis A: General 298 (2006) 88–93.
- [36]. Norma Oficial Mexicana NOM-041-ECOL-1999.
- [37]. IUPAC. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems. With Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. Pure & Appl. Chem., Vol. 57, No. 4, 603-619, 1985.
- [38]. G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp. Handbook of Heterogeneous Catalysis. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (Federal Republic of Germany) 1997. Vol I y II.
- [39]. James T. Richardson. Fundamental and Applied Catalysis. Principles of Catalyst Development. Plenum Press. New York and London. 1992.
- [40]. Toshio Okuhara, Noritaka Mizuno, Makoto Misono. Catalysis by heteropoly compounds — recent developments. Applied Catalysis A: General 222 (2001) 63–77.



- [41]. H. Benaissa, P.N. Davey, Y.Z. Khimyak, I.V. Kozhevnikov. Heteropoly compounds as catalysts for hydrogenation of propanoic acid. *Journal of Catalysis* 253 (2008) 244–252.
- [42]. Toshio Okuhara. Microporous heteropoly compounds and their shape selective catalysis. *Applied Catalysis A: General* 256 (2003) 213–224.
- [43]. M.N. Timofeeva. Acid catalysis by heteropoly acids. *Applied Catalysis A: General* 256 (2003) 19–35.
- [44]. I.V. Kozhevnikov. Sustainable heterogeneous acid catalysis by heteropoly acids. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 262 (2007) 86–92.
- [45]. X.K. Yang, L.F. Chen, J.A. Wang, L.E. Noreña, O. Novaro. Study of the Keggin structure and catalytic properties of Pt-promoted heteropoly compound/Al-MCM-41 hybrid catalysts. *Catalysis Today* 148 (2009) 160–168.
- [46]. Kyutae Na, Toshio Okuhara and Makoto Misono. Catalysis by Heteropoly Compounds. 34. Skeletal Isomerization of n-Butane over Pt- or Pd-Promoted Cesium Hydrogen Salts of 12-Tungstophosphoric Acid. *Journal of catalysis* 170, 96–107 (1997).
- [47]. Angélica V. Chicas-Reyes, Aída Gutiérrez Alejandre and J. Ramírez. HSD of 4,6- dimetyldibenzothiophene in the presence of carbazole over NiMoP/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. 21<sup>st</sup> North American Catalysis Society Meeting. 2009, San Francisco, Cal. United States.
- [48]. Lucero Paola Chávez Salgado. Estudio de efecto de la carga de Heteropoliácido en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT con catalizadores NiMoP/SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Tesis de licenciatura. Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México. 2009.
- [49]. Emeis C. A. Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts. *Journal of Catalysis* 141, 347-354 (1993).
- [50]. Hyun Chul Choi, Young Mee Jung, Seung Bin Kim. Size effects in the Raman spectra of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Vibrational Spectroscopy*. Volume 37, Issue 1, 33-38.14 January 2005.



- [51]. A. Gajovi, M. Stubiar, M. Ivanda, K. Furi. Raman spectroscopy of ball-milled TiO<sub>2</sub>. *Journal of Molecular Structure*, Volumes 563-564, 315-320. 28 May 2001.
- [52]. Marko Viršek, Adolf Jesih, Ivanka Milošević, Milan Damnjanović, Maja Remškar. Raman scattering of the MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> single nanotubes. *Surface Science*, Volume 601, Issue 13, 2868-2872. 1 July 2007.
- [53]. S. Jiménez Sandoval, D Yang, R. F. Frindt and J. C. Irwin. Raman study and lattice dynamics of single molecular layers of MoS<sub>2</sub>. *APS Journals Physical Review B*. Volume 44, issue 8, 3955–3962 (1991).
- [54]. Changgu Lee, Huguen Yan, Louis E. Brus, Tony F. Heinz, James Hone, Sunmin Ryu. Anomalous Lattice Vibrations of Single and Few-Layer MoS<sub>2</sub>. *ACS Nano*, 4 (5), 2695–2700. 2010.
- [55]. L. Aleksandrov, T. Komatsu, R. Jordanova, Y. Dimitriev. Structure study of MoO<sub>3</sub>–ZnO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses by Raman spectroscopy and formation of α-ZnMoO<sub>4</sub> nanocrystals. *Optical Materials*, Volume 33, Issue 6, 839-845. April 2011.
- [56]. E. Haro-Poniatowski, M. Jouanne, J. F. Morhange, C. Julien, R. Diamant, M. Fernández-Guasti, G. A. Fuentes, J. C. Alonso. Micro-Raman characterization of WO<sub>3</sub> and MoO<sub>3</sub> thin films obtained by pulsed laser irradiation. *Applied Surface Science*, Volumes 127-129, 674-678. May 1998.
- [57]. Víctor Hugo Macías. Tesis de Maestría. Heteropolicompuestos NiMoP soportados en Ti/SBA-15 como catalizadores en la hidrodeshidrosulfuración del 4,6 dimetildibenzotiofeno. Universidad Nacional Autónoma de México. 2011.
- [58]. Ian R. Lewis and Howell G. M. Edwards. *Handbook of Raman Spectroscopy. From the Research Laboratory to the Process Line*. Marcel Dekker, Inc. USA. 2001.
- [59]. Federico Cesano, Serena Bertarione, Andrea Piovano, Giovanni Agostini, Mohammed Mastabur Rahman, Elena Groppo, Francesca Bonino, Domenica Scarano, Carlo Lamberti, Silvia Bordiga, Luciano Montarani, Lucia Bonoldi, Roberto Millini and Adriano Zecchina. Model oxide supported



- MoS<sub>2</sub> HDS catalysts: structure and surface properties. *Catalysis, Science and Technology*. Catalysis Science and Technology. 2011, 1, 123-136.
- [60]. Claude Rocchiccioli-Deltcheff, Michel Fournier, Raymonde Franck, Rene Thouvenot. Vibrational investigations of polyoxometalates. 2. Evidence for anion-anion interactions in molybdenum(VI) and tungsten(VI) compounds related to the Keggin structure. *Inorg. Chem.*, 1983, 22 (2), pp 207–216.
- [61]. A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier and J.L. Dubois. Alumina supported HDS catalysts prepared by impregnation with new heteropolycompounds. *Studies in Surface Science and Catalysis*. Volume 106, 1997, Pages 181-194.
- [62]. Mara Cindy Campos García. HSD de 4,6-DMDBT en presencia de carbazol con catalizadores NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados a partir de heteropolícompuestos reducidos. Tesis de licenciatura. Facultad de Química, Ciudad Universitaria. Universidad Nacional Autónoma de México.



# Apéndice



## Apéndice A. Preparación de los catalizadores.

### Nomenclatura.

La nomenclatura utilizada para este apéndice es la siguiente.

- Peso Molecular:  $PM_x$
- Molaridad:  $M_x$
- Cantidad de sustancia en gramos:  $W_x$
- Cantidad de sustancia en mililitros:  $V_x$
- Cantidad de sustancia en moles:  $m_x$
- Relación molar (relación estequiométrica): RM
- Número de Avogadro:  $N_A$
- Conversión de nanómetros cuadrados a metros cuadrados y viceversa:  $C_{n-m}$
- Pureza:  $P_x$
- Carga (átomos/nm<sup>2</sup>)= $C_x$
- Soporte: s
- Solución de impregnación:  $S_i$

Donde x representa la sustancia en cuestión.

### Impregnación:

Se prepararán 3 catalizadores a partir del HPC, con diferentes cargas de Mo (2.8, 3.5 y 4.2 átomos de Mo /nm<sup>2</sup>):

Cantidad de HPC para la solución de impregnación ( $W_{HPC}$ ):

Datos:

- PM HPC: 2207.703 g/mol
- Área específica del soporte (TiO<sub>2</sub>) ( $A_E$ ): 52,3 m<sup>2</sup>/g
- Volumen de Impregnación ( $V_i$ ): 0.8 mL/g





## Apéndice B. Estudio Cinético.

El modelo que describe la rapidez de reacción para la hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT (designado con la letra A para este apéndice) es el siguiente:

$$r_A = k' C_A^\alpha C_{H_2}^\beta$$

Sin embargo, el hidrógeno ( $H_2$ ) se encuentra en exceso por lo que esta reacción es considerada de pseudo-primer orden, es decir,  $\alpha=1$  y  $k=k' C_{H_2}^\beta$ , de tal manera que la ecuación B.1 queda:

$$-\frac{dC_A}{dt} = r_A = k C_A$$

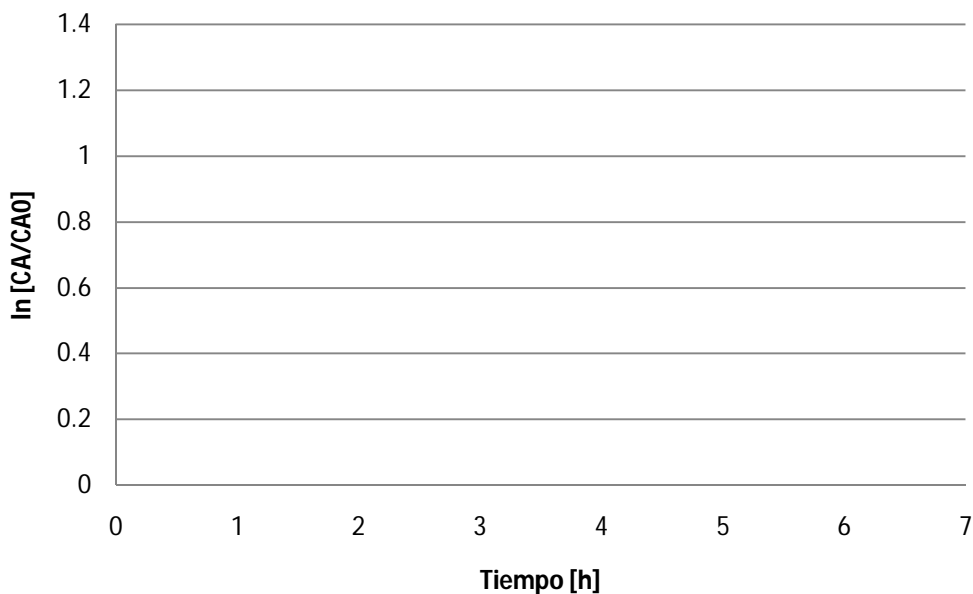
Integrando la ecuación B.2 tenemos:

$$-\frac{dC_A}{C_A} = kt$$

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = - \int_0^t kt$$

$$\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = -kt$$

Con esta ecuación, la cual es una función lineal cuya pendiente es k se puede construir el siguiente gráfico y de esta manera determinar el valor de la constante k.

Figura B.1 Gráfico  $\ln(C_A/C_{A0})$  vs t.Tabla B.1  $\ln(C_A/C_{A0})$  para cada hora de reacción para cada catalizador.

Tiempo [h]	$\ln(C_A/C_{A0})$			
	SNiMoP (2.4)	NiMoP (2.4)	NiMoP (2.9)	NiMoP (3.6)
0	0.000	0.000	0.000	0.000
1	0.241	0.124	0.240	0.222
2	0.388	0.216	0.376	0.511
3	0.638	0.600	0.694	0.850
4	0.939	1.405	0.998	1.499
5	1.170	1.166	2.015	-
6	1.564	1.374	1.658	1.901

Con estos datos se realizaron los gráficos  $\ln(C_A/C_{A0})$  vs t correspondientes, para los cuales se eliminaron los datos que salen de la tendencia (puntos en color rojo) y de esta manera obtener un mejor valor, los resultados se muestran en las figuras B.3 a B.6.

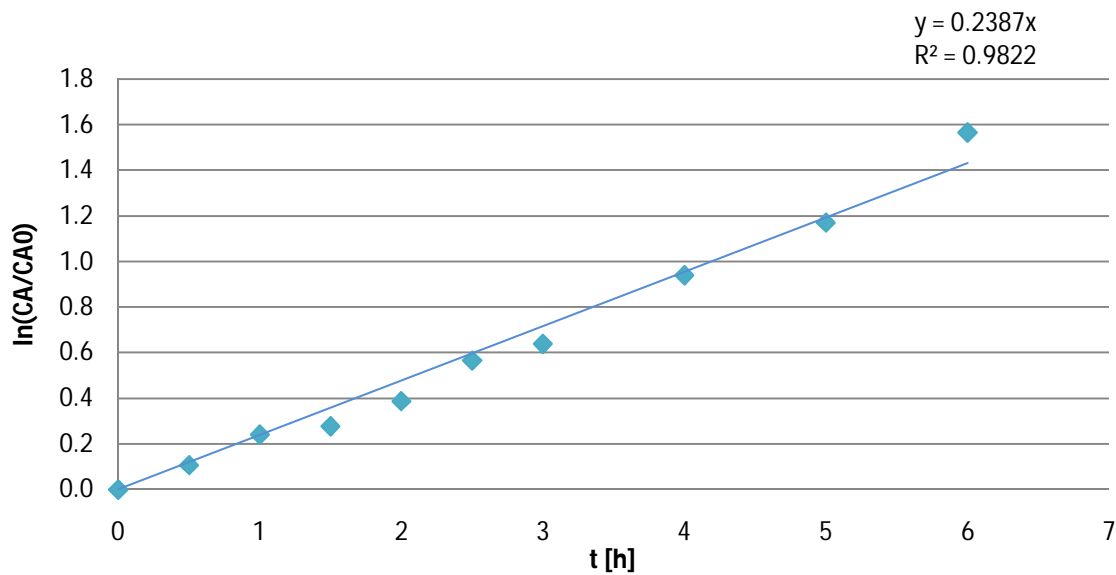


Figura B.3 Gráfico  $\ln(C_A/C_{A0})$  vs  $t$  para el catalizador SCNiMoP (2.4).

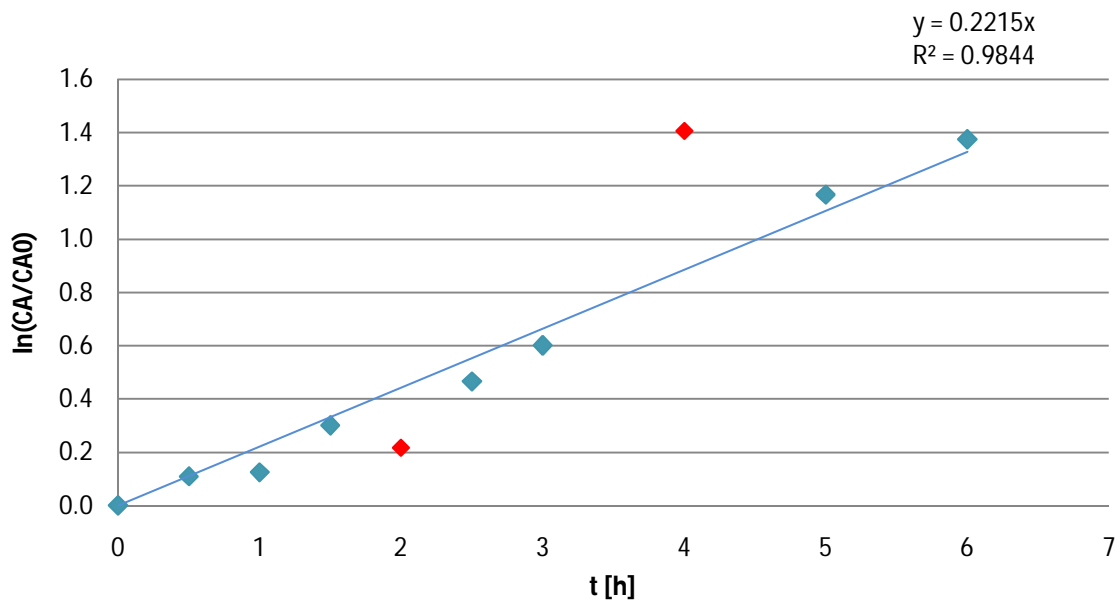


Figura B.4 Gráfico  $\ln(C_A/C_{A0})$  vs  $t$  para el catalizador NiMoP (2.4).

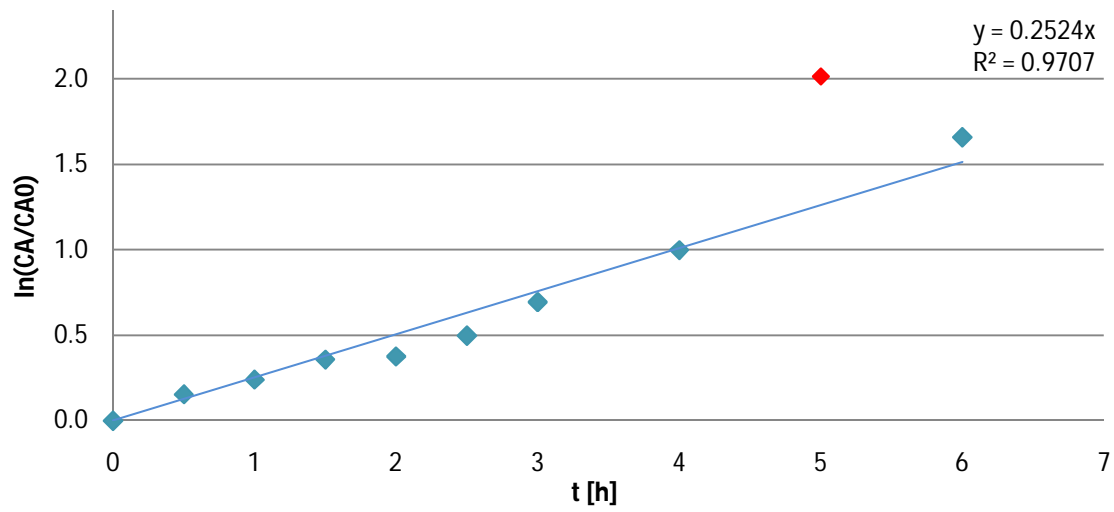


Figura B.5 Gráfico  $\ln(C_A/C_{A0})$  vs  $t$  para el catalizador NiMoP (2.9).

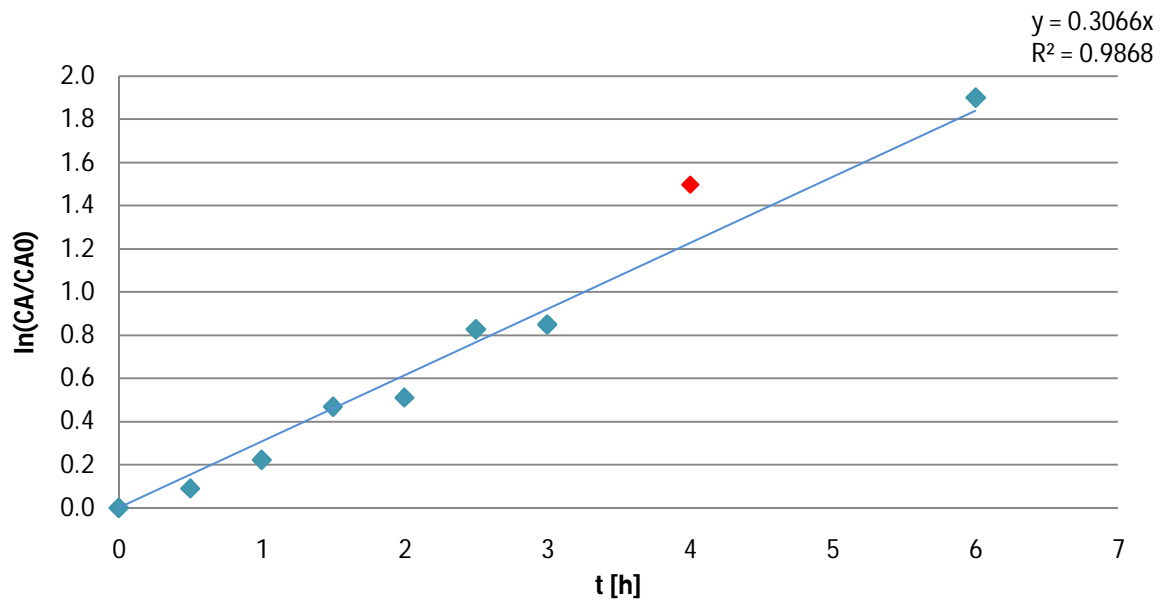


Figura B.6 Gráfico  $\ln(C_A/C_{A0})$  vs  $t$  para el catalizador NiMoP (3.6).



La tabla B.2 resume las constantes de rapidez determinadas con los figuras anteriores.

Tabla B.2 Constantes de rapidez de reacción determinadas con el método gráfico.

Catalizador	k [1/h]
SCNiMoP(2.4)	0.24
NiMoP(2.4)	0.22
NiMoP(2.9)	0.25
NiMoP(3.6)	0.31



### Apéndice C. Adsorción de piridina.

La ecuación de Emeis [49] no permite calcular la cantidad de piridina adsorbida por sitio ácido en un sólido (Brønsted y Lewis):

$$C \text{ (piridina en sitios B)} = \frac{1.88(IA)R^2}{W}$$

$$C \text{ (piridina en sitios L)} = \frac{1.42(IA)R^2}{W}$$

Donde:

B= Sitio ácido de Brønsted

L= Sitio ácido de Lewis

IA= Absorbancia integrada ( $\text{cm}^{-1}$ )

R=Radio de la pastilla (cm)

W= Peso de la pastilla (mg)

C= concentración de piridina adsorbida (mmol/g cat)

Tabla C.1 Concentración de piridina en sitios Lewis

Característica	Catalizador		
	SCNiMoP(2.8)	NiMoP(2.8)	NiMoP(4.2)
Concentración [mmol/g cat]	0.42	0.39	0.86
Absorbancia integrada [ $\text{cm}^{-1}$ ]	2.13	1.92	3.41
Radio de la pastilla [cm]	1.70	1.70	1.70
Peso de la pastilla [mg]	20.80	20.30	160



Tabla C.2 Concentración de piridina en sitios Brønsted

Característica	Catalizador		
	SCNiMoP(2.8)	NiMoP(2.8)	NiMoP(4.2)
Concentración [mmol/g cat]	0.03	0.01	0.03
Absorbancia integrada [ $\text{cm}^{-1}$ ]	0.12	0.040	0.08
Radio de la pastilla [cm]	1.70	1.70	1.70
Peso de la pastilla [mg]	20.80	20.30	16.00

### Apéndice D. Número de capas de MoS<sub>2</sub> presentes en los catalizadores sulfurados.

Para este análisis es necesario determinar  $\Delta\omega=A_{1g}-E_{2g}^1$ , que nos ayudará a estimar, con ayuda de la figura D.1 [54], el número de capas de sulfuro de molibdeno presentes en los catalizadores después del proceso de sulfuración.

Catalizador	MoS <sub>2</sub> E <sub>2g</sub> <sup>1</sup>	TiO <sub>2</sub>	MoS <sub>2</sub> A <sub>1g</sub>	$\Delta\omega$	Número aproximado de capas
SCNiMoP (2.4)	380	396	402	22	2
NiMoP (2.4)	383	391	405	24	2
NiMoP (2.9)	379	400	402	23	3
NiMoP (3.6)	380	396	403	23	3

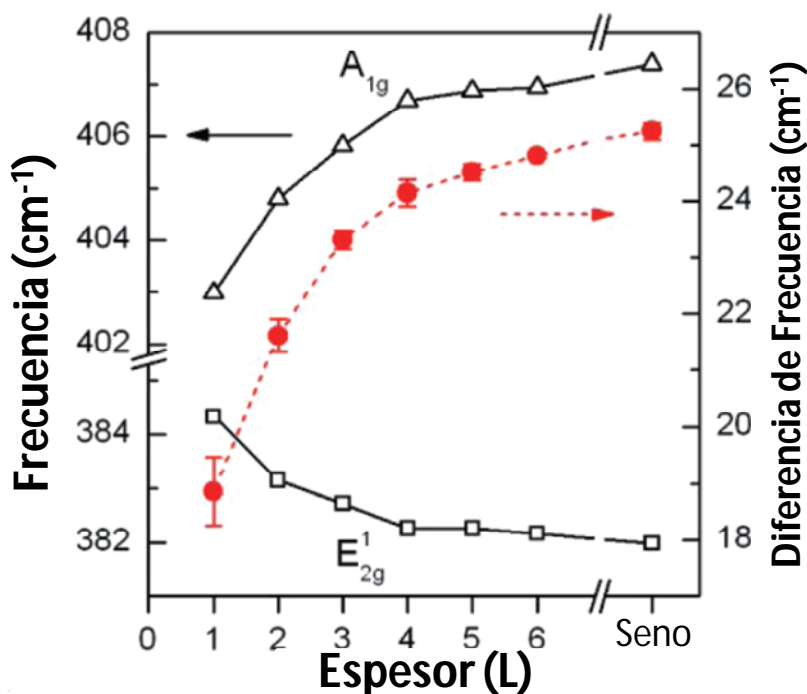


Figura D.1 Frecuencias para los modos Raman A<sub>1g</sub> y E<sub>2g</sub><sup>1</sup> (eje vertical izquierdo) y sus diferencias (eje vertical derecho) en función del número de capas [54].



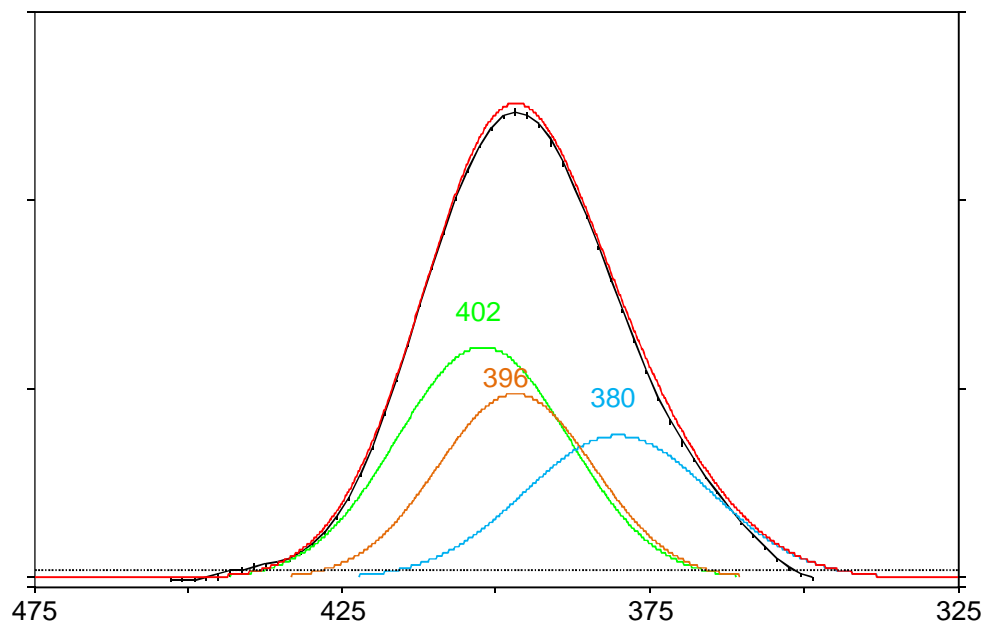


Figura D.2 Resultado del análisis de deconvolución para el catalizador sulfurado SCNiMoP (2.4)

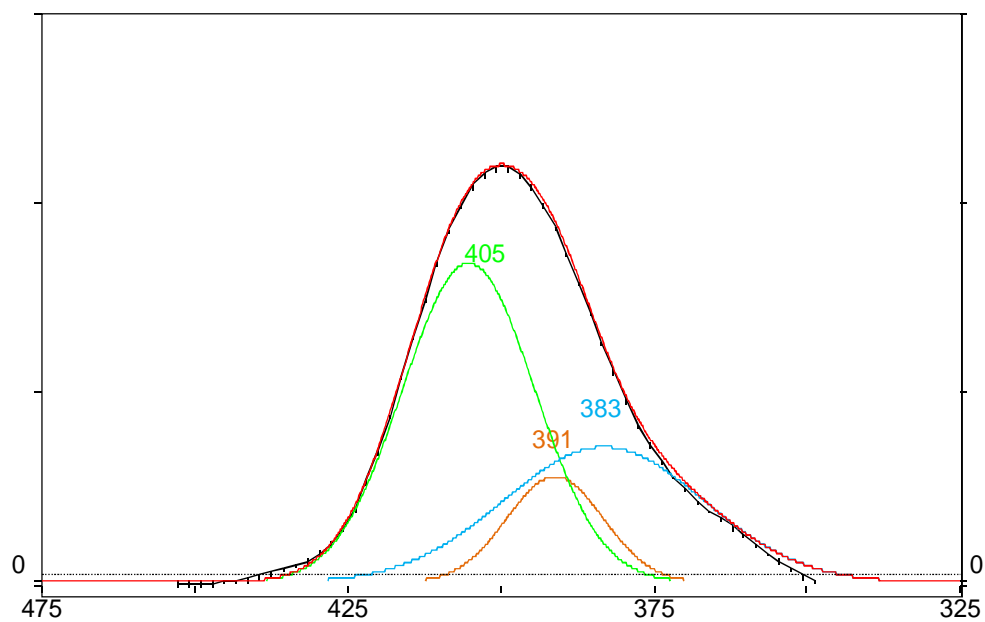


Figura D.3 Resultado del análisis de deconvolución para el catalizador sulfurado NiMoP (2.4)

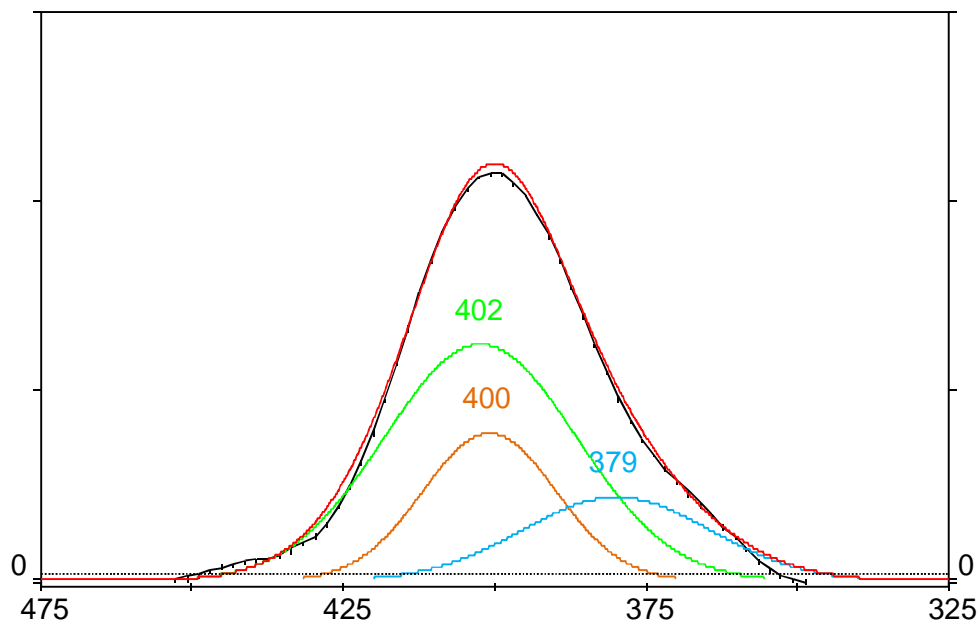


Figura D.4 Resultado del análisis de deconvolución para el catalizador sulfurado NiMoP (2.9)

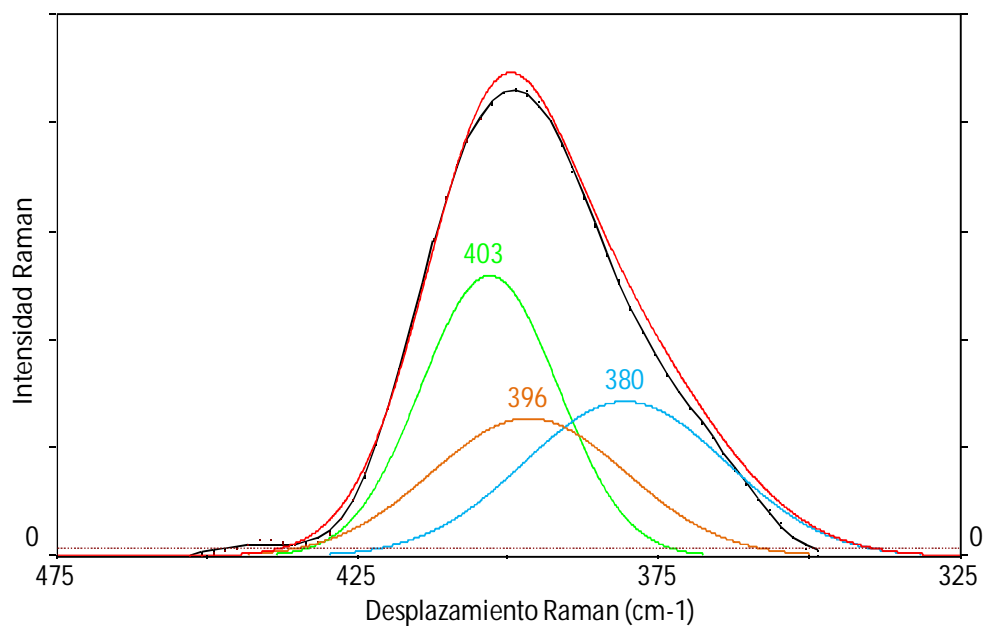


Figura D.5 Resultado del análisis de deconvolución para el catalizador sulfurado NiMoP (3.6)



## Apéndice E. Carga real del catalizador.

Para conocer la carga real de los catalizadores empleados en el presente estudio es necesario realizar el tratamiento preciso de los resultados obtenidos a partir de la microscopia electrónica de barrido. Este análisis se detalla a continuación.

Primero que nada es necesario determinar los gramos de HPC por gramo de catalizador:

$$\left(\frac{g Mo}{100 g cat}\right) \left(\frac{1 mol Mo}{95.44 g Mo}\right) \left(\frac{1 mol HPC}{12 mol Mo}\right) \left(\frac{2207.7 g HPC}{1 mol HPC}\right) = \frac{g HPC}{g cat}$$

Ahora que tenemos esta proporción es posible determinar la carga experimental de Mo en cada catalizador:

$$\left(\frac{1 g}{52 m^2}\right) \left(\frac{1 \times 10^{-18} m^2}{1 nm^2}\right) \left(\frac{\frac{g Mo}{100 g cat}}{1 - \frac{g HPC}{g cat}}\right) \left(\frac{1 mol Mo}{95.44 g Mo}\right) \left(\frac{6.022 \times 10^{23} \text{ átomos de Mo}}{1 mol Mo}\right)$$

= átomos de Mo



## Apéndice F. Cromatografía de Gases.

La cromatografía es un método físico de separación, utilizado para la caracterización de mezclas complejas. Este método es un conjunto de técnicas basadas en el principio de retención selectiva, que tiene como objetivo separar los distintos componentes de una mezcla, permitiendo identificar y determinar las cantidades de dichos componentes.

Según la fase estacionaria existen dos tipos de cromatografía:

- Plana, a su vez se subdivide en:
  - Papel.
  - Capa fina.
- En columna, ésta a su vez se subdivide, de acuerdo a su fase móvil en:
  - De líquidos.
  - De gases.
  - De fluidos supercríticos.

En la presente investigación se utilizó cromatografía de gases para el análisis de los productos de reacción, de tal manera que será esta técnica la que se detalle a continuación.

La cromatografía de gases es una técnica analítica que se utiliza para separar compuestos orgánicos basada en sus volatilidades. También provee información cualitativa y cuantitativa de los componentes presentes en una mezcla. Los componentes son separados por sus diferencias de partición entre la fase móvil gaseosa y la fase estacionaria en la columna, permitiendo que sean separados en tiempo.

La forma más usual de hacer cromatografía de gases es utilizando un líquido como fase estacionaria; recibe entonces el nombre de cromatografía gas-líquido (CGL). También se utilizan adsorbentes, dando lugar a la cromatografía gas-sólido (CGS), pero en mucho menor proporción.

Un cromatógrafo de gases consiste de:

1. Fase móvil.
2. Sistema de inyección.
3. Horno de la columna.
4. Fase estacionaria.
5. Columnas
6. Detector.
7. Sistema de registro de datos.

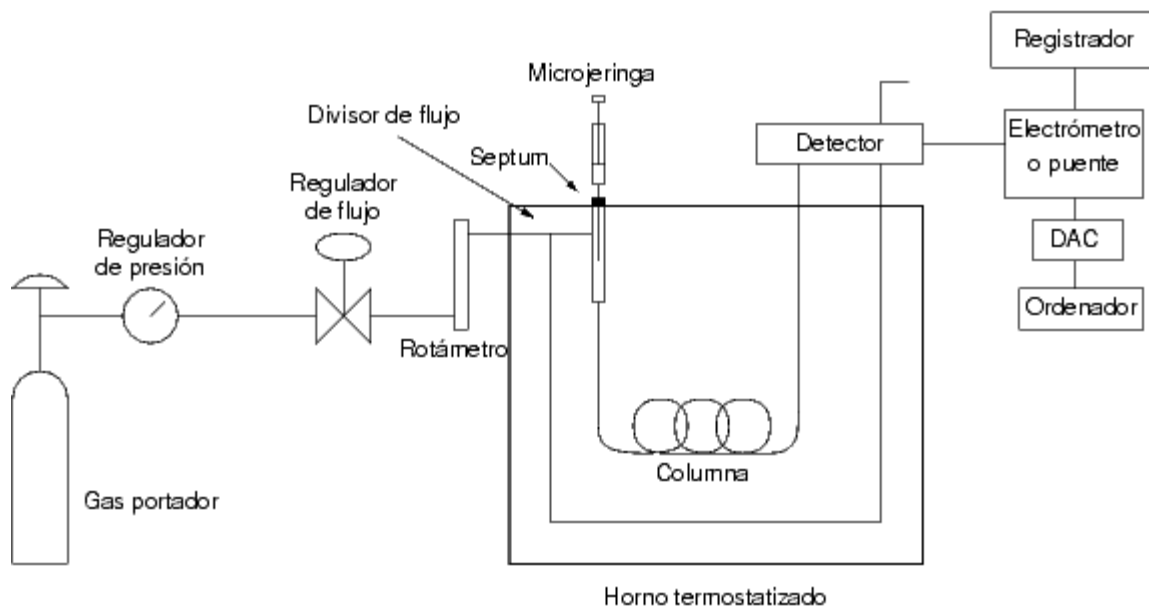


Figura F.1 Diagrama simplificado de un cromatógrafo de gases.

La **fase móvil** es un gas inerte, generalmente helio, argón o nitrógeno. El gas portador cumple con dos propósitos, transportar las moléculas del analito a lo largo de la columna a lo largo de la cual se lleva a cabo la adsorción de estas moléculas en la fase estacionaria.

El **sistema de inyección** es un dispositivo que permite la incorporación del analito en la corriente del gas portador. Este sistema se trata de una cámara situada a la entrada de la columna y es calentada independientemente a ésta, la temperatura de esta cámara está por encima del punto de ebullición del componente menos volátil. En esta cámara la muestra es evaporada para su posterior inyección a la

columna a través de un septo (pared) de plástico, que es estable a la temperatura de inyección y debe ser reemplazado periódicamente.

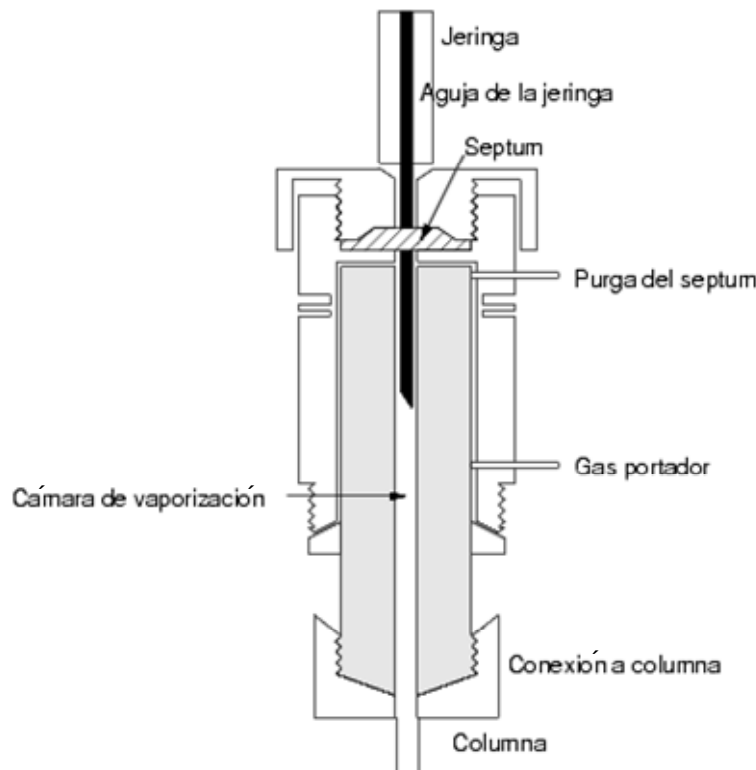


Figura F.2 Sistema de inyección en un cromatógrafo de gases.

El **horno de la columna** es el dispositivo dentro del cual se encuentra la columna, colocada en el centro de éste y conectada por un lado al puerto de inyección y por el otro al detector, este horno debe tener una buena regulación de la temperatura, ya que de ella depende el grado de separación de los analitos.

La **fase estacionaria** es la encargada de separar a los componentes del analito y esta puede ser un sólido o un líquido, que se encuentra dispuesto en un soporte, que en conjunto conforma la columna. Si la fase estacionaria es sólido, puede ser aluminio, sílica gel, carbón o tierras diatomeas, y el tipo de interacción con la fase móvil puede ser adsorción, intercambio iónico o filtración sobre geles porosos; en caso de ser un líquido la fase estacionaria, debe tener una baja viscosidad y una alta y diferencial solubilidad, y la interacción de ésta con la fase móvil recibe el nombre de reparto. La fase móvil líquida es la más utilizada.



La **columna** está conformada por la fase estacionaria y el soporte. El soporte es un sólido que se encarga de sostener a la fase estacionaria y debe tener estabilidad térmica, dureza mecánica, inactividad química y baja resistencia al paso de un gas. Las columnas están hechas de cobre, acero inoxidable o tubos de vidrio, sílice fundida o teflón y están dobladas o enrolladas. Existen dos tipos principales de columna, las empacadas y las capilares, siendo estas últimas las más utilizadas debido a su mayor rapidez y eficiencia, pueden tener un longitud de 10 a 200 m, por lo que deben ser enrolladas en forma helicoidal y un diámetro interno de 0.1 a 0.5 mm.

El **detector** es el dispositivo que indica y mide los solutos en la corriente del gas portador convirtiendo una señal no medible directamente en una señal elaborable de una propiedad física. Esta señal elaborada es una comparación entre el gas portador puro (blanco) y el gas llevando cada uno de los componentes del analito separados en la columna, esto es traducido en una señal eléctrica que es amplificada y registrada al salir de la columna.

Un buen detector es altamente sensible, tiene una respuesta lineal sobre un amplio rango de concentración y es relativamente insensible a variaciones de flujo y temperatura.

Los detectores se clasifican, por el proceso de detección en

- Detector de ionización de flama (FID, Flame Ionization Detector).
- Detector de conductividad térmica (TCD, Thermal Conductivity Detector).
- Detector fotométrico de flama (FPD, Flame Photometric Detector)
- Detector de fotoionización (PID, Photoionization Detector)
- Detector termoiónico (TID, Thermolonic Detector).
- Detector de captura de electrones (ECD, Electrón-Capture Detector).
- Detector de emisión atómica (AED, Atomic Emission Detector).



En la presente investigación, el cromatógrafo utilizado está integrado por un detector de ionización de flama. Éste consiste de una flama de hidrógeno y una placa colectora; las muestras que salen de la columna pasan a través de la flama, la cual rompe las moléculas orgánicas y produce iones. Estos iones son colectados en un electrodo parcial y producen una señal eléctrica.

Este tipo de detector es extremadamente sensible en un amplio fango dinámico (flujo y temperatura), sin embargo presenta la desventaja de destruir la muestra.

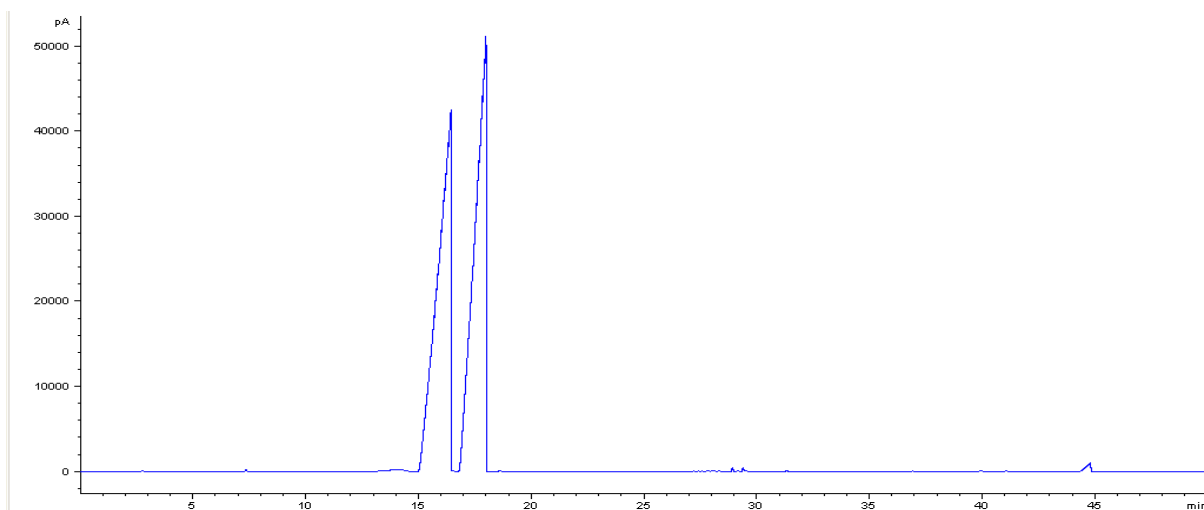
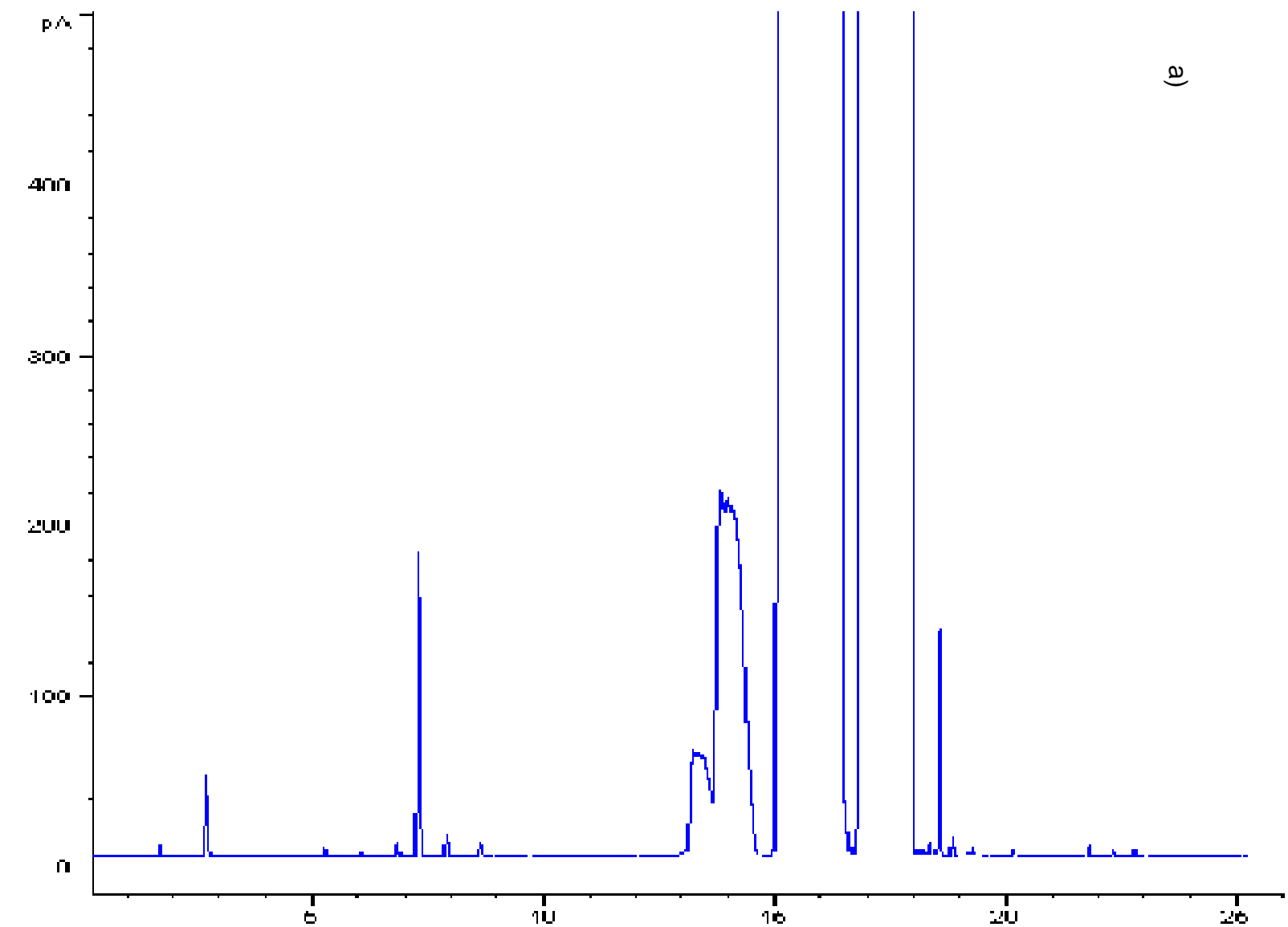


Figura F.3 Cromatograma del análisis de los productos de reacción catalizador NiMoP (2.9) a las 5 h de reacción. T=320°C, 1200 psi.





a)





b)

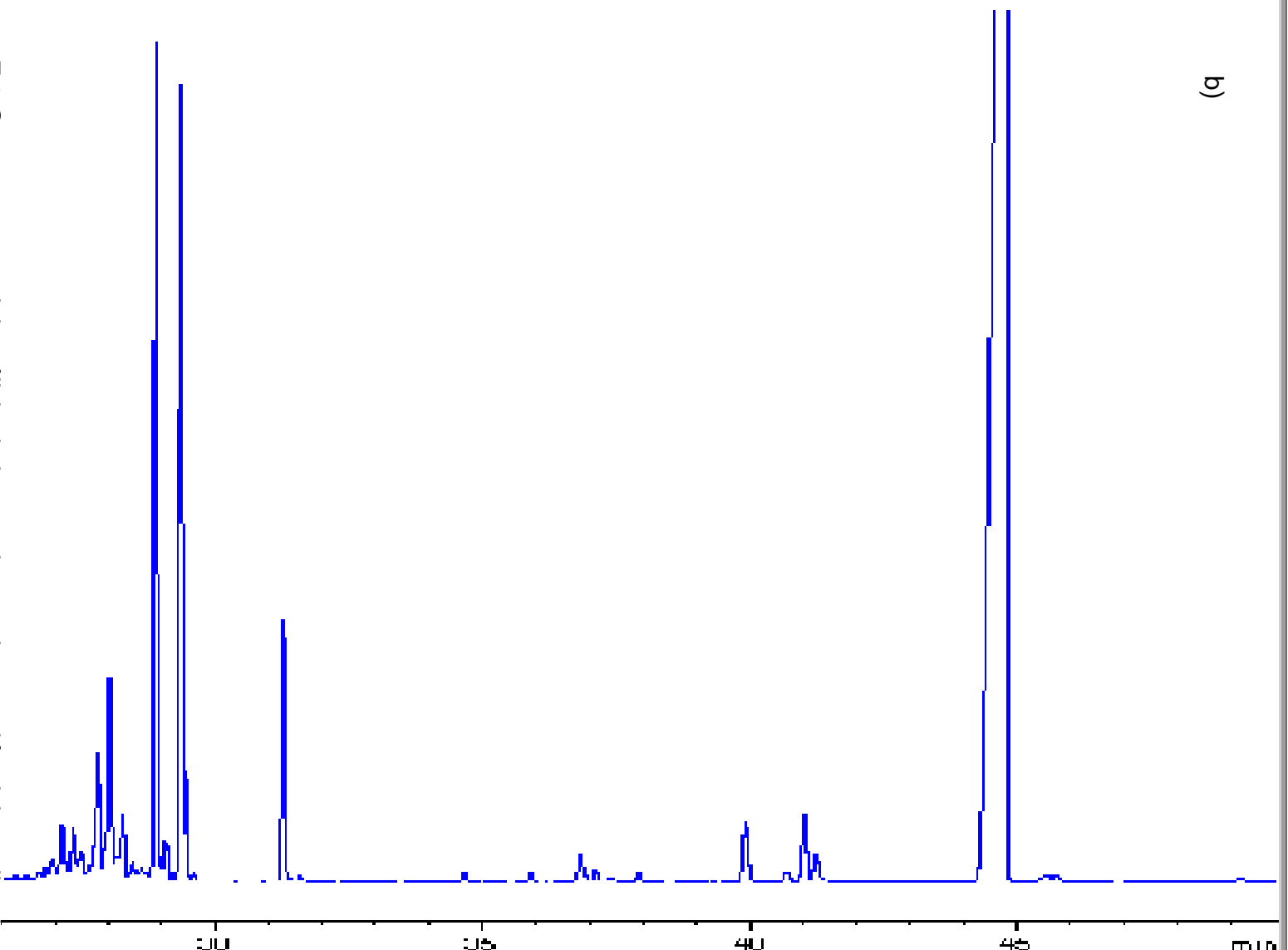


Figura F.3 Cromatograma del análisis de los productos de reacción de catalizador sulfurado NiMoP (2.9) a las 5 h de reacción con escala reducida y seccionado en a) y b) para su mejor apreciación. T=320°C, 1200 psi.



Pico #	Tiem. Ret. [min]	Tipo	Ancho [min]	Área [pA*s]	Área %	Nombre
1	1.737	BB	0.0479	20.52452	0.00058	?
2	2.749	BB	0.0643	187.80324	0.00530	?
3	3.157		0.0000	0.00000	0.00000	heptane
4	5.294	PB	0.0395	12.11430	0.00034	?
5	6.088	BP	0.0469	5.82509	0.00016	?
6	6.877	BB	0.0549	27.58232	0.00078	?
7	7.316	BB	0.0629	685.29303	0.01935	?
8	7.924	BP	0.0705	52.03838	0.00147	?
9	8.070		0.0000	0.00000	0.00000	MethylCyclohexane
10	8.656	PB	0.0722	38.05861	0.00107	?
11	8.761		0.0000	0.00000	0.00000	Toluene
12	13.269	BV	0.3219	1562.00842	0.04411	?
13	13.835	VV	0.0703	1187.93091	0.03355	?
14	13.869	VV	0.0249	379.26990	0.01071	?
15	13.916	VV	0.0448	716.71393	0.02024	?
16	13.966	VV	0.0369	525.84930	0.01485	?
17	14.010	VV	0.0475	736.54321	0.02080	?
18	14.061	VV	0.0240	375.27884	0.01060	?
19	14.096	VB	0.2230	3841.82593	0.10849	?
20	16.322	BV	0.4251	1.34817e6	38.07289	?
21	16.367	VV	0.0320	9.01212e4	2.54506	?
22	16.480	VV	0.0930	3.27196e5	9.24014	?
23	16.705	VB	0.0361	7.53851	0.00021	?
24	18.024	BB S	0.5692	1.74328e6	49.23080	?
25	18.082	BB X	0.0182	2.43698	6.882e-5	?
26	18.167	BV X	0.0207	2.68262	7.576e-5	Decane
27	18.249	VB X	0.0307	5.01345	0.00014	?
28	18.381	BP	0.0385	19.20586	0.00054	?
29	18.575	BP	0.0432	361.67853	0.01021	?
30	18.862	BP	0.0449	29.90569	0.00084	?
31	19.322	PB	0.0526	10.64907	0.00030	?
32	20.191	PP	0.0509	9.68081	0.00027	?
33	21.842	PP	0.0445	17.17122	0.00048	?
34	22.338	PB	0.0562	8.99443	0.00025	?
35	22.823	BP	0.0493	9.85969	0.00028	?
36	25.600		0.0000	0.00000	0.00000	diciclohexilo
37	25.780		0.0000	0.00000	0.00000	ciclohexilbenceno
38	26.726	BB	0.0737	17.90061	0.00051	?
39	26.867	BV	0.0532	16.39756	0.00046	difenilo
40	26.989	VV	0.1009	59.79400	0.00169	?
41	27.166	VV	0.0725	151.66817	0.00428	?



42	27.363	VV	0.0780	156.77313	0.00443	?
43	27.518	VB	0.0744	77.31448	0.00218	?
44	27.827	BV	0.0789	391.14996	0.01105	?
45	28.056	VV	0.0777	588.01776	0.01661	?
46	28.290	VV	0.0883	223.79378	0.00632	?
47	28.482	VV	0.0818	55.44277	0.00157	?
48	28.649	VB	0.0984	41.18961	0.00116	?
49	28.907	BV	0.0531	1634.43445	0.04616	?
50	29.003	VV	0.0433	36.53955	0.00103	3,3'MCMT
51	29.081	VV	0.0486	71.94377	0.00203	3-ph-Toluene
52	29.131	VV	0.0488	60.54641	0.00171	?
53	29.249	VV	0.0490	8.57268	0.00024	?
54	29.375	VV	0.0560	1627.98767	0.04598	3,Y'-MCMT
55	29.497	VB	0.0516	207.35828	0.00586	?
56	29.639	BB	0.0590	14.71864	0.00042	?
57	31.310	BB	0.0570	527.76471	0.01490	3,3'DMDFL
58	31.617	PB	0.0566	7.86224	0.00022	?
59	32.513	+I	0.0000	0.00000	0.00000	n-hexadecano
60	34.689	PP	0.0697	17.77648	0.00050	?
61	35.929	PP	0.0752	17.04807	0.00048	?
62	36.482		0.0000	0.00000	0.00000	dibenzotiofeno
63	36.867	BB	0.0976	100.44289	0.00284	?
64	37.137	BB	0.0851	34.24051	0.00097	?
65	37.946	BP	0.0813	18.83014	0.00053	?
66	38.511		0.0000	0.00000	0.00000	Carbazole
67	39.951	BB	0.1012	219.16855	0.00619	?
68	40.300		0.0000	0.00000	0.00000	4-MDBT
69	40.730	BP	0.0961	32.46275	0.00092	?
70	41.056	BV	0.1035	248.44113	0.00702	THDMDBT
71	41.273	VB	0.0993	110.12872	0.00311	HHDMDT
72	44.828	BB	0.1871	1.46475e4	0.41365	4,6-DMDT
73	46.041		0.0000	0.00000	0.00000	4,8-DMDT
		Total:		3.54103e6		