



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA**

FACULTAD DE QUÍMICA

**HIDRODESULFURACIÓN DE FRACCIONES DE
PETRÓLEO: INTERACCIÓN DE ADITIVOS EN LA
PREPARACIÓN DE CATALIZADORES**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN INGENIERÍA**

**ING. QUÍMICA- CATÁLISIS E INGENIERÍA DE
REACCIONES**

PRESENTA:

LAURRABAQUIO ROSAS GEOVANI ULISES

TUTOR:

DRA. AIDA GUTIÉRREZ ALEJANDRE

2012





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: Dr. Hernandez Luna Martín Guillermo

SECRETARIO: Dr. Nares Ochoa Héctor Rubén

VOCAL: Dr. Muñoz Arroyo José Antonio

1^{er} SUPLENTE: Dra. Aguilar Pliego Julia

2^{do} SUPLENTE: Dra. Gutiérrez Alejandre Aída

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

UNIDAD DE INVESTIGACIÓN EN CATÁLISIS, UNICAT, LABORATORIO 225,
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, CONJUNTO E, FACULTAD DE
QUÍMICA, UNAM.

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA CHIMICA DI PROCESSO, UNIVERSITÁ DI
GENOVA, JF KENNEDY, I-16149, GENOVA ITALIA.

TUTOR DE TESIS:

DRA. AIDA GUTIÉRREZ ALEJANDRE

FIRMA



*A Dios, familia y
amigos*



*“Nunca consideres el estudio como
una obligación, sino como una
oportunidad para penetrar en el bello
y maravilloso mundo del saber”*

Albert Einstein

You will never walk alone.....



AGRADECIMIENTOS

A Dios por ser mi fuerza motriz impulsora.

A la Prestigiosa UNAM por permitirme realizar mis estudios académicos en sus instalaciones, y sobre todo por concederme el orgullo azul y oro toda la vida.

A la Facultad de Química por brindarme la oportunidad de formarme como un profesional de la Química.

A la Universidad de Génova por permitirme llevar a cabo parte de este trabajo de investigación.

A la Dra. Aida Gutiérrez Alejandre por su enorme apoyo en este proyecto de investigación, además de compartir sus amplios conocimientos y ser una excelente persona.

Al Dr. Guido Busca por brindarme la oportunidad de trabajar con él y compartirme sus conocimientos.

Al Dr. Rogelio Cuevas por su incondicional apoyo que me concedió durante la realización del trabajo de investigación.

A la Dra. Elisabetta Finocchio por su valiosa colaboración en el proyecto de investigación.

Al Dr. Pablo Torres por el apoyo en los espectros IR.

A Iván Puente Lee por su ayuda en la caracterización por HRTEM.

A los Doctores de la UNICAT, Jorge Ramírez, Luis Cedeño y Perla Castillo por su apoyo en el laboratorio y su amistad.

A los Doctores del jurado, Martín G. Hernández Luna, Rubén H. Nares Ochoa, José A. Muñoz Arroyo, Julia Aguilar Pliego y Aída Gutiérrez Alejandre, por sus comentarios que me permitieron mejorar y enriquecer esta tesis.

A los profesores de la Facultad de Química, Martín Rivera Toledo, José Antonio Ortiz, Carlos Guzmán y Enrique Chávez, por compartirme sus valiosos conocimientos y ser unas extraordinarias personas.

A los Proyectos

DGAPA PAPIIT IN 114112

Proyecto de cooperación bilateral CONACYT-MAE, Italia-México No. 146334

Al proyecto de maestría CONACYT con número de CVU y becario 366489 245609 respectivamente.



Dedicatoria.

A mis padres Norma Rosas Rojas y Pedro Laurrabaquio Organo por su incomparable comunicación, amor, enseñanza, comprensión y apoyo incondicional.

A mi grandiosa hermana Diana Xareli Laurrabaquio Rosas, por ser una maravillosa e inteligente persona de la cual estaré orgulloso toda la vida.

A toda la Familia Rosas (tíos, primos, abuelos), y sin afán de distinción pero si un aprecio y cariño muy especial a Angélica Rosas Rojas, Alfredo Rosas Rojas y por supuesto a Elena Rojas Lemus por su apoyo y certeros consejos que me brindó.

A toda la Familia Laurrabaquio (tíos, primos, abuelos) y muy especialmente a Felicitas Organo Meza y Daniel Laurrabaquio G.

A todas aquellas personas que siempre me han demostrado un gran aprecio y de las cuales estaré muy feliz por la simple casualidad de haberse cruzado en mi camino; Irma Angélica H. V., Erika Schalge, Juliet Kirsten, Cuauhtémoc Mendoza y Ernesto Tapia.

A mis amigos de toda la vida;

Víctor Lazaro, Roberto Jiménez, Rafael Santos, Lucía López, Emmanuel Silva, Daniel Flores, Antonio Vila, Karen Gloubet, Rocío Castañeda, Sergio Ancheyta, David Romualdo, Marcela Espinosa, Sandra Martínez, Aline Sánchez, Raúl Hinojosa, Héctor Olivares, Khoa Qng, Vitorio Scapulti, Sergio Suárez, Víctor Gonzales, Arturo Villegas.

A mis amigos de la Universidad

Gabriela Hirata, Erick Montes, Mara Campos, Cedric Seguin, Joss Guevara, Iván Moreno, Héctor Martínez, Carlos Tapia, Briz Molina, Cecilia Nolasco, Sandra Castro, Rogelio González, Flor Aguirre, Omar Osorio, Edgar Galicia, Fabiola Valdez, Tomás Santiago, José García, Gabo García, Jonathan Reyes, Cinthia Peña, Pamela Firó, Rodrigo Gutiérrez, Manuel Garcés, Eber Ayu, Jair Martínez, Gerardo Bautista, Giovanna Merchand, Rafael Mosqueda, Roberto Gallardo, Enrique Paredes, Gilma Cortez, Rodolfo Cortes, Stefany Hernández y Jesús Hernández.

A mis amigos de laboratorio

Aline Villareal, Lucero Chávez, David Mora, Gabriel Téllez, Marco Álvarez, Sergio Medina, Nohemí Juárez, Hugo Ortiz, Adolfo Romero y Víctor Macías.



Resumen.

En este trabajo de investigación, se analiza el efecto de la hidrodesulfuración de la molécula 4,6-DMDBT al incorporar aditivos orgánicos tales como Trietilenglicol y Sacarosa a catalizadores convencionales NiMo y CoMo soportados en Alúmina, variando el método de impregnación. La síntesis de los catalizadores se llevó a cabo preparando doce catalizadores divididos en tres series, la primera serie está constituida por los catalizadores NiMo, MoNi, CoMo y MoCo, que se utiliza como materiales de referencia, estos catalizadores se prepararon empleando tanto el método de impregnación sucesivo como simultáneo. La segunda serie de catalizadores está formada por los materiales NiMoT, MoNiT, CoMoT y MoCoT, por medio de esta serie se identifica el efecto de la inclusión del aditivo orgánico, Trietilenglicol, en la actividad catalítica, para ello se incorpora el aditivo orgánico de forma simultánea y sucesiva. La última serie de catalizadores evalúa el impacto que genera la adición de sacarosa en comparación con catalizadores preparados convencionalmente, esta serie se conforma por NiMoSac, MoNiSac, CoMoSac y MoCoSac, al igual que en el caso anterior el aditivo se agrega por medio del método de impregnación sucesivo y simultáneo. Los catalizadores sintetizados se evalúan en la Hidrodesulfuración de la molécula 4,6-DMDBT a 320°C y 84.34 Kg/cm³.

Por medio de la evaluación catalítica se establece que el uso de Trietilenglicol y Sacarosa como aditivos orgánicos en la preparación de catalizadores NiMo y CoMo soportados en Alúmina, aumenta el desempeño catalítico en la hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT siendo 2.6 veces más activo el catalizador con Trietilenglicol que el material de referencia. También se observa que el método de impregnación tiene un ligero efecto en la actividad de los catalizadores, encontrándose que aquellos materiales preparados por impregnación sucesiva muestran una mejor actividad catalítica que sus contrapartes preparados simultáneamente.



Los catalizadores sintetizados se caracterizaron por medio de las técnicas fisicoquímicas BET, HRTEM, UV-vis, y FTIR. Los resultados obtenidos permiten establecer que la incorporación de aditivos orgánicos a catalizadores convencionales para la reacción de HDS modifica la morfología de la fase activa de MoS_2 , de tal forma que tanto el Trietilenglicol como la Sacarosa inducen la formación de multicapas de cristalitos MoS_2 , obteniéndose una mejor dispersión de la fase activa cuando se utiliza TEG. Aunado a esto es posible también aseverar que en general el mejor desempeño catalítico del catalizador MoNiTEG se asocia a un aumento en la dispersión de la fase activa.

En base a lo expuesto anteriormente, este trabajo de investigación aporta avances en torno al estudio de los aditivos orgánicos en la preparación de catalizadores para la Hidrodesulfuración de la molécula 4,6-DMDBT.



Índice



Abreviaturas y símbolos.	14
1 Introducción.	19
2 Objetivo e Hipótesis.	24
2.1 Objetivo General.	24
2.1.1 Objetivos Particulares.	24
2.2 Hipótesis	25
3. Antecedentes.	27
3.1 Panorama General de los Principales Combustibles.	27
3.1.1 Perspectiva Internacional de los principales petrolíferos.	27
3.2 Demanda de los principales combustibles.	29
3.2.1 Panorama Internacional.	29
3.2.2 Perspectiva Nacional.	29
3.3 Normas y Legislaciones Ambientales	31
3.3.1 Emisiones a la atmósfera	32
3.3.2 Emisiones atmosféricas de fuentes móviles	32
3.3.3 Calidad de los combustibles	33
3.4 Refinación	34
3.5 Hidrotratamiento	34
3.6 Hidrodesulfuración.	35
3.7 Factores que intervienen en la Hidrodesulfuración profunda.	35
3.7.1 Reactividad de compuestos Azufrados.	35
3.7.2 Rutas de Reacción para la HDS de 4,6-DMDBT.	37
3.7.3 Naturaleza de la fase activa	40
3.7.3.1 Fase activa	40
3.7.4 El impacto de los sitios activos en las rutas de reacción.	42
3.7.5 Desarrollo de catalizadores de ultra bajo azufre.	44
3.7.5.1 Moléculas Orgánicas Solubles en Agua	44
3.7.5.2 Agentes Quelantes	48
3.7.5.3. Propiedades Físicas de los Aditivos Orgánicos.	50



3.7.5.4 Promotor	50
3.7.5.5 Soporte	51
4. Técnicas de Caracterización	54
4.1 Espectroscopia FTIR. Infrarrojo por Transformada de Fourier	55
4.1.1 Fundamentos de la Técnica.	57
4.1.2 Vibraciones Moleculares	58
4.2 Microscopia Electrónica de Trasmisión en Alta Resolución HRTEM	59
4.2.1. Fundamento de la Técnica HRTEM.	59
4.3 Método de Fisorción de Nitrógeno (B.E.T)	60
4.3.1 Adsorción física o fisorción:	60
4.3.2 Teoría B.E.T. (Brunauer, Emmett y Teller)	63
4.3.2.1. Método BJH (Barrett, Joyner y Halenda)	65
4.3.3 Isotermas de Adsorción.	67
4.4 Espectroscopia UV-Vis de Reflectancia Difusa	69
4.4.1 Fundamento de la Técnica UV-Vis	69
5 Desarrollo Experimental.	71
5.1 Preparación de soporte	72
5.2 Determinación del volumen de impregnación del soporte	72
5.3 Preparación de Soluciones de impregnación	72
5.4 Secado y Calcinación del Catalizador	73
5.4.1 Secado	73
5.4.2 Calcinación	73
5.4.2.1 Preparación de Catalizadores de Referencia	75
5.4.2.2 Síntesis de Catalizadores con Trietilenglicol	75
5.4.2.3 Elaboración de catalizadores con Sacarosa	76
5.5 Activación del catalizador sin aditivo	79
5.6 Activación del catalizador con aditivo	79
5.7 Evaluación Catalítica	79
5.8 Determinación de propiedades Texturales	81



5.9 Morfología de los Cristalitos se sulfuro de Molibdeno.	82
5.10 Análisis por espectroscopia FTIR	82
5.10.1 Adsorción de Piridina	82
5.10.2 Estudio FTIR con variación de Temperatura	82
5.10.3 Adsorción de CO y su análisis por FTIR.	83
6 Análisis de Resultados.	85
6.1 Resultados de la Evaluación Catalítica.	86
6.1.1 Hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT.	86
6.1.2 Efecto de los aditivos	87
6.1.3 Efecto del método de impregnación	89
6.1.4 Efecto del promotor (Co Ni).	90
6.1.5 Análisis de productos de reacción	91
6.1.6 Efecto de los aditivos en la selectividad.	92
6.2 Caracterización de catalizadores	94
6.2.1 Caracterización FTIR	95
6.2.1.1 Análisis in-situ FTIR de la Muestra Alúmina-TEG.	95
6.2.1.2. Adsorción de Piridina en muestras Alúmina-TEG y Alúmina Pura	98
6.2.1.3 Estudio FTIR del catalizador Mo-NiT	100
6.2.1.4 Análisis de la interacción Alúmina-TEG.	101
6.2.1.5 Impacto del Aditivo Orgánico en la Actividad catalítica.	102
6.3.1 HRTEM de catalizadores sulfurados	104
6.3.1.1 Dispersión	106
6.3.1.2 Apilamiento.	108
6.3.1.3 Apilamiento y Tamaño de los cristalitos de MoS ₂ .	110
6.4.1 Caracterización BET.	114
6.4.1.1 Isotermas de Adsorción	114
6.4.1.2 Histéresis	115
6.4.1.3 Distribución Tamaño de Poro	118
6.5.1 Caracterización UV-vis	120



6.6.1 Adsorción de CO y su análisis por FTIR	123
6.6.1.1 Asignación de Bandas	124
6.6.1.2 Análisis cuantitativo.	127
7 Conclusiones	129
Apéndice A.1 Cálculos para estimar la cantidad requerida de metales precursores para síntesis de catalizadores de esta investigación.	133
Apéndice A.2 Estudio Cinético de la reacción.	135
Apéndice A.3 Obtención del orden de reacción.	136
Apéndice A.4 Contantes de reacciones individuales (HYD y DDS).	138
Apéndice A.5 Deconvoluciones.	140
Apéndice A.6 Estabilidad catalítica.	141
Apéndice A.7 Calculo del porcentaje de alimentación de Diesel al reactor.	143
Apéndice A.8 Estimación del parámetro “Turnover frequency”	144
Referencias Bibliográficas	145



Abreviaturas y símbolos.



Abreviaturas y símbolos.

A	Número de Avogadro
Å	Angstrom
API	American Petroleum Institute
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
B-L	Modelos de Busca-Lorenzelli
BTs	Benzotiofenos
C	Constante relacionada con la energía de adsorción
°C	Grados Celsius
CaF ₂	Fluoruro de Calcio
cal	Calorías
CCl ₄	Tetracloruro de carbón
cm	Centímetros
Co	Cobalto
CO	Monóxido de carbono
CO _x	Óxidos de Carbono
CO ₂	Dióxido de Carbono
Co(NO ₃) ₂	Nitrato de Cobalto
cP	Centipoise
CUS	Sitios coordinativamente insaturados
DBT	Dibenzotiofeno
DEG	Dietilenglicol
DEGbe	Dietilenglicol butil éter
DFT	Teoría de Funcionales de Densidad
DDS	Ruta de Hidrodesulfuración Directa
DMDCH	Dimetildiciclohexilo
4-DMDBT	4-Dimetildibenzotiofeno



4-6 DMDBT	4,6-Dimetildibenzotiofeno
ETG	Etilenglicol
EDTA	Ácido etilendiamintetraacético
ev	Evacuado
FTIR	Infrarrojo con Transformada de Fourier
gas LP	Gas Licuado de Petróleo
γ -Al ₂ O ₃	Gamma Alúmina
λ	Longitud de onda
g	Gramos
gcat	Gramo de Catalizador
h	Hora
H ₂	Hidrógeno
HDA	Hidrodesaromatización
HDM	Hidrodesmetalación
HDN	Hidrodesnitrogenación
HDO	Hidrodesoxigenación
HDS	Hidrodesulfuración
HMA	Heptamolibdato de amonio
HPA	Heteropolianiones
HRTEM	Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución
H ₂ S	Ácido sulfhídrico
H ₂ SO ₃	Ácido sulfuroso
H ₂ SO ₄	Ácido sulfúrico
HYD	Ruta de Hidrogenación
IR	Infrarrojo
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
KeV	Kiloelectron volt
K	Grados Kelvin
k	Constante de Rapidez de Reacción



(K-R)	Knözinger y Ratnasamy
μ	Micro
m	Metros
mbd	Miles de barriles por día
MCHT	Metilciclohexiltolueno
MEG	Monoetilenglicol
mg	Miligramos
min	Minutos
mmbpce	millones de barriles de petróleo crudo equivalente
Mo	Molibdeno
MoO ₃	Trióxido de Molibdeno
MoS ₂	Disulfuro de Molibdeno
MOSA	Molécula Orgánica Soluble en Agua
MTBE	metil ter-butil éter
N ₂	Nitrógeno
Ni	Níquel
NiMo	Catalizador de níquel y cobalto
Ni(NO ₃) ₂ *6H ₂ O	Nitrato de Níquel Hexahidratado
nm	Nanómetros
NO _x	Óxidos de Nitrógeno
NOM 086	Norma Oficial Mexicana 086
NTA	Ácido nitriloacético
OH's	Grupos Hidroxilo
P	Presión
P°	Presión de Saturación del Adsorbato
PEG	Polietilenglicol
PEMEX	Petróleos Mexicanos
PR	Pemex Refinación
ppm	Partes por Millón



psi	Libra por pulgada cuadrada
SEMARNAT	Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales
SO _x	óxidos de azufre
R	constante de los gases (8.314J/moK)
SO ₂	Anhídrido sulfuroso
SO ₃	Anhídrido sulfúrico
SENER	Secretaría de Energía
t	Tiempo
T	Temperatura
TAME	Ter Amil Metil Éter
TEG	Trietilenglicol
THDMDBT	Tetrahidro-dimetildibenzotiofeno
T-M	Modelos de Tsyganenko-Mardilovich
TPR	Reducción a Temperatura Programada
UBA	Ultra Bajo Azufre
V	Volumen de gas adsorbido
V _m	Volumen de gas requerido para formar una monocapa
V _p	Volumen de Poro
WS ₂	Disulfuro de Tungsteno
X	Conversión
ZMG	Zona Metropolitana de Guadalajara
ZMM	Zona Metropolitana de Monterrey
ZMVM	Zona Metropolitana del Valle de México



Capítulo 1

Introducción



1 Introducción.

La hidrodesulfuración (HDS) de corrientes de petróleo ha tomado gran importancia en los últimos años, debido a que representa el centro de estudio como respuesta al cumplimiento de normas ambientales y legislaciones que establecen la obtención de combustibles libres de azufre.

Uno de los contaminantes más nocivos que contiene el petróleo es precisamente el azufre, este compuesto sale por el escape de los autotransportes en forma de óxido de azufre (SO_x) el cual al entrar en contacto con la humedad del aire se convierte en ácido sulfúrico contribuyendo a la generación de lluvia ácida. Otro contaminante que también se encuentra en las corrientes de crudo es el nitrógeno, los óxidos nitrosos (NO_x) también son precursores de la lluvia ácida ya que originan la formación de ácido nítrico, aparte de la contaminación ambiental, estos compuestos de igual forma deterioran significativamente algunos componentes de los motores que forman parte de los autotransportes, por tal motivo se ha incrementado el interés en lograr la disminución del contenido de azufre en el combustible, por parte de los fabricantes de motores de diesel.

El Diesel es un combustible, derivado de la destilación atmosférica del crudo, conformado principalmente por hidrocarburos como; Parafinas, Aromáticos y compuestos nitrogenados, además de diversas moléculas azufradas, siendo el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6DMDBT) una de las moléculas más refractarias de todos los compuestos de azufre representativas de este hidrocarburo.

La molécula 4,6-DMDBT es altamente refractaria al proceso de hidrodesulfuración debido al impedimento estérico que presenta esta molécula, ya que el impedimento es generado por los dos grupos alquilo especialmente cuando estos grupos se encuentran enlazados en las posiciones 4 y 6 de los anillos aromáticos de la molécula, por tal motivo se genera una inapropiada interacción entre el átomo de azufre y el sitio activo del catalizador.



Generalmente para llevar a cabo el proceso de hidrodesulfuración (HDS) se emplean catalizadores que contienen metales de transición (Co, Ni, Mo, W y Pt) soportados en alúmina, sin embargo estos catalizadores no tienen la actividad suficiente para realizar una hidrodesulfuración profunda, además de existir limitaciones económicas que impiden operar los equipos de reacción a temperaturas elevadas, por lo tanto, el objetivo reside en elaborar un catalizador más activo que pueda llevar a cabo la hidrodesulfuración profunda sin incrementar las condiciones de operación.

Como una alternativa viable que permita la obtención de catalizadores más activos para la hidrodesulfuración profunda, se ha considerado la adición de aditivos orgánicos a catalizadores convencionales a base de metales de transición soportados en alúmina [1,2].

En la literatura especializada [4,5], se ha establecido que la preparación de catalizadores para hidrotratamiento con la adición de Trietilenglicol (TEG), Etilenglicol (ETG), Polietilenglicol (PEG) y Dietilenglicol butil éter (DEGbe) logran mejorar la actividad catalítica [20,25]. Asimismo algunos compuestos orgánicos que contienen grupos carboxilos como ácido nitriloacético (NTA) y el ácido etilendiamintetraacético (EDTA) comúnmente se utilizan para lograr una fuerte coordinación con los metales precursores del catalizador [18,19] mejorando la actividad de la reacción.

Recientemente se ha incluido el efecto de la adición de sacarosa a catalizadores de HDS, puesto que registran un aumento de actividad catalítica en la conversión de dibenzotiofenos [26]. Este hecho podría estar relacionado con la formación de complejos estables de Sacarosa-Promotor que permitirían mejorar el proceso de sulfuración formando mayor cantidad de fase Ni(Co)MoS, aunque no se puede asegurar si realmente este fenómeno es el que origina una mayor conversión en la reacción.



Por tal motivo en el presente trabajo se pretende ampliar la investigación sobre el efecto de los aditivos orgánicos en la reacción de hidrodesulfuración para la molécula refractaria 4,6-DMDBT basándose en la síntesis de nuevos catalizadores conformados por níquel y cobalto como promotores y molibdeno como precursor, utilizando Trietilenglicol y Sacarosa como aditivos orgánicos.



Capítulo 2

Objetivo e

Hipótesis



2 Objetivo e Hipótesis.

2.1 Objetivo General.

Analizar el efecto de la hidrosulfuración de la molécula 4,6-DMDBT al incorporar aditivos orgánicos tales como Trietilenglicol y Sacarosa a catalizadores NiMo y CoMo soportados en Alúmina.

2.1.1 Objetivos Particulares.

- 1.- Sintetizar catalizadores NiMo y CoMo incorporando Trietilenglicol y Sacarosa durante la preparación de los mismos.
- 2.- Estudiar las especies de Trietilenglicol y Sacarosa adsorbidas sobre el soporte (Al_2O_3) y su repercusión en la actividad catalítica mediante la técnica de caracterización de espectroscopia de FTIR.
- 3.- Determinar si existe la formación de complejos del tipo Promotor-Aditivo, en la solución de impregnación mediante espectroscopia UV-Vis-DR.
- 4.- Analizar morfología y apilamiento de los cristalitas de sulfuro de molibdeno (MoS_2) realizando estudios de microscopia electrónica de alta resolución (HRTEM).
- 5.- Realizar un análisis cualitativo y cuantitativo del tipo de sitios activos que se encuentran presentes en los catalizadores sintetizados, a través de la adsorción de CO y su seguimiento por espectroscopia de FTIR.



2.2 Hipótesis

La adición de Trietilenglicol a la solución de impregnación generará la perturbación de sitios coordinativamente insaturados del soporte, debilitando la interacción soporte-Molibdeno que originará una mayor cantidad de Molibdeno disponible para interactuar con el promotor, además de evitar la pérdida de Níquel y Cobalto en la red del soporte. Como consecuencia se obtendrán materiales más activos a la hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT.

Por otra parte con la inclusión de Sacarosa se espera que también incremente la actividad catalítica de la reacción de estudio, ya que la sacarosa podría formar complejos con los metales níquel y cobalto durante la síntesis del catalizador, lo cual ayudará a la formación de una mayor cantidad de fase activa.



Capítulo 3

Antecedentes



3. Antecedentes.

3.1 Panorama General de los Principales Combustibles.

3.1.1 Perspectiva Internacional de los principales petrolíferos.

Los hidrocarburos representan un sector estratégico en la economía mundial, debido a su importancia como insumo en la mayoría de los procesos productivos, además de ser una fuente importante de ingresos públicos y divisas.

El consumo de productos petrolíferos por parte del sector de transporte se considera hoy en día como una importante problemática ya que cada vez se requiere mayor cantidad de estos combustibles. De acuerdo con la International Energy Outlook 2010 [6], en la actualidad el 50% de todo el combustible que se emplea diariamente para los distintos rubros es destinado exclusivamente para el sector de transporte, que representa por lo menos el 20% del suministro mundial de energía primaria. En un análisis general se estima que para 2030, el consumo de combustible a nivel mundial en el sector transporte alcance los 51.4 mmbpce (millones de barriles de petróleo crudo equivalente) por día, y el subsector autotransporte consume 80.1%, es decir, 41.2 mmbpce por día serán destinados sólo a vehículos terrestres [7].

Debido a esta problemática, las inversiones en la industria de refinación buscarán satisfacer la demanda de combustibles para vehículos cumpliendo con las especificaciones respecto al contenido de azufre. Es por esto que la disponibilidad de instalaciones adecuadas para la producción de gasolinas y diesel de bajo y ultra bajo azufre, serán un factor esencial para los países que deseen participar en el mercado de petrolíferos a nivel mundial (véase Figura 3.1). Algunos países están adaptando sus especificaciones para la utilización de combustibles de bajo y ultra bajo azufre, sin embargo esto dependerá en gran medida de las inversiones que se realicen a los procesos de hidrotratamiento.

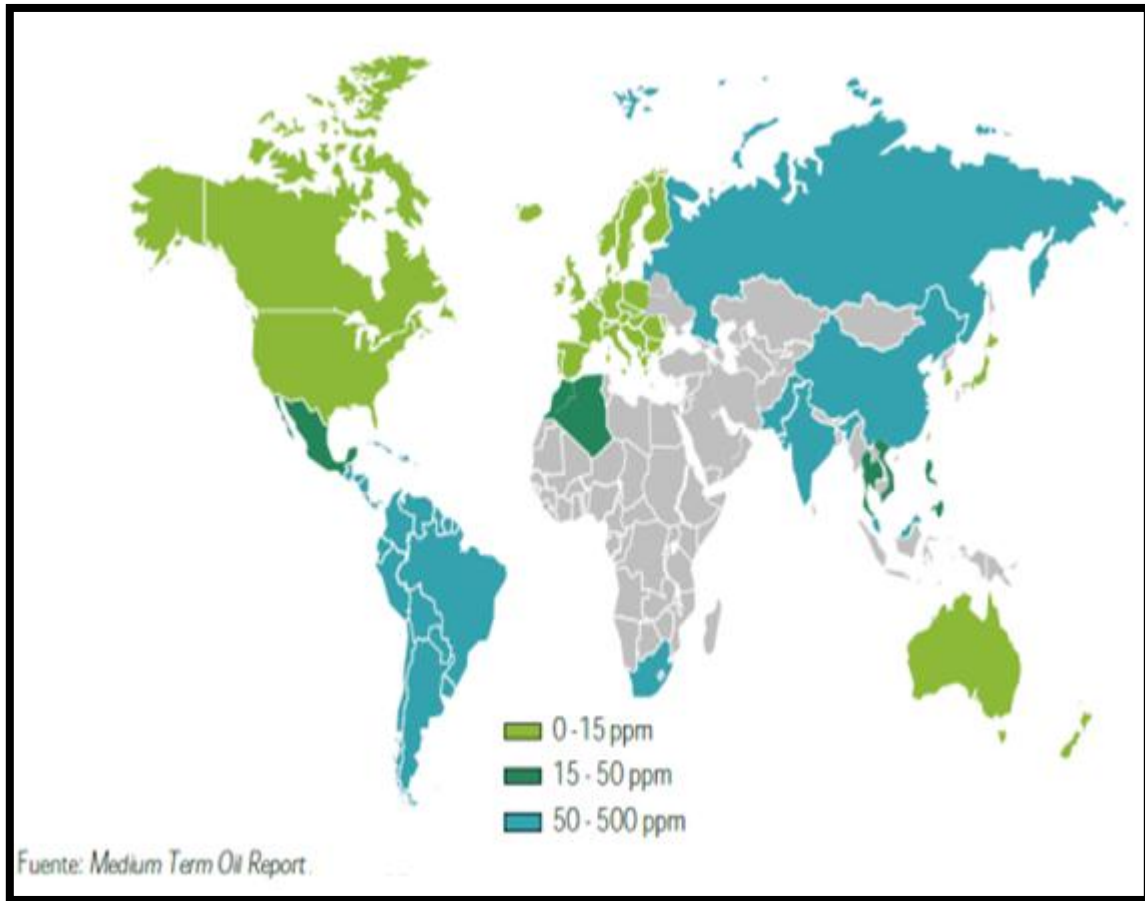


Figura 3.1. Especificaciones de contenido de azufre en distintos países hacia el 2013

Se estima también que durante el período 2009-2025, la elaboración de petrolíferos crecerá a un ritmo medio anual de 1.7% al pasar de 1,138.5 mbdpce a 1,498.3 mbdpce donde los destilados, principalmente gasolinas y diesel encabezan este incremento. En 2025 la producción de gasolinas superará en un 64.7% la oferta interna registrada en 2009 y se prevé un crecimiento anual de 3.2%. Para el diesel las proyecciones indican que la producción aumentará a una tasa anual de 3.1%, de esta forma alcanzará 551.5 mbdpce hacia el final del período prospectivo [8].



3.2 Demanda de los principales combustibles.

3.2.1 Panorama Internacional.

En los últimos 10 años la demanda de destilados presentó una tasa de crecimiento promedio de 1.5% anual, como respuesta a la preferencia de utilizar diesel en el sector automotriz principalmente en Europa. El crecimiento en la demanda de destilados obedeció a la transición del uso de combustibles en el sector autotransporte, donde el empleo de diesel aumentó considerablemente afianzándose en los mercados europeos y sobre todo manteniendo un crecimiento constante, mientras que el uso de gasolinas está disminuyendo por efecto de sus precios que cada vez son más elevados [9].

3.2.2 Perspectiva Nacional.

El panorama nacional respecto al consumo de combustibles es un claro ejemplo de las altas demandas de gasolina y diesel que prevalecen a nivel mundial, esto debido principalmente a que cada vez es más frecuente encontrar índices que reflejan el aumento del parque vehicular, tal es el caso de la última década, donde México reportó el crecimiento de tasas promedio anuales sumamente altas respecto al parque vehicular, específicamente la tasa de crecimiento del parque vehicular de gasolina en el período 2002-2009 fue del 4.1% mientras que para el diesel en el mismo periodo fue del 7.1% a nivel nacional.[10]. Durante la última década también la demanda de petrolíferos en el mercado nacional aumentó 17%, la de gasolinas se incrementó 52% y la de diesel 37%, este incremento se puede apreciar en la Figura 3.2 que expresa la evolución que ha tenido la demanda nacional de diesel en los últimos periodos, además de mostrar un perspectiva hacia los próximos años, donde cabe hacer mención que la demanda de destilados (gasolina y diesel) está concentrada en las zonas Centro y Norte del país (65% del total). Ambas regiones son deficitarias y requieren importaciones para garantizar el abasto y en lo que refiere a las zonas Pacífico y Golfo-Sureste se encuentran prácticamente apenas en balance.

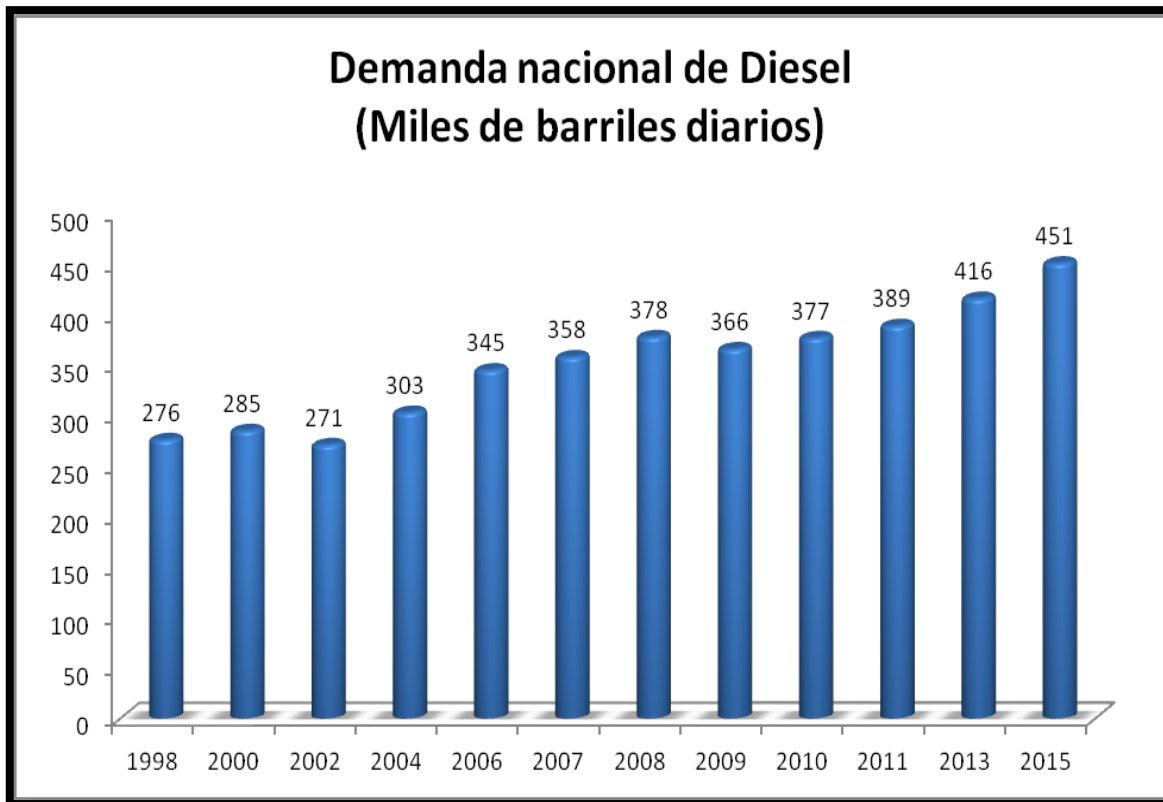


Figura 3.2 Demanda Nacional de Diesel estimada entre el periodo de 1998-2015. [28]

De acuerdo con el análisis prospectivo (2009-2025), se estima que la demanda de gasolinas será superior a la oferta interna, además de crecer más rápido, por lo que se prevé continuar importando este tipo de hidrocarburos para satisfacer el consumo interno. Asimismo, el crecimiento esperado de la demanda provocará que el diferencial se incremente al final del período, aún con el aumento de la producción y como consecuencia se incrementarán las importaciones. Al mismo tiempo se contempla que durante el periodo 2009-2025 el parque vehicular de diesel se duplicará, mostrando un ritmo de crecimiento de 5.2%, es decir, en 2025 la cantidad de automotores de diesel será de 2.1 millones de unidades, y su participación con respecto al parque vehicular total será de 4.2%, ya que los motores de diesel han tenido una serie de desarrollos significativos, donde estos



cambios en la tecnología del motor han dado como resultado niveles de emisiones más bajos, lo que convierte a estos hidrocarburos en una alternativa para el transporte de carga y pasajeros.

3.3 Normas y Legislaciones Ambientales

La tendencia del consumo de hidrocarburos en el sector automotriz sigue aumentando en países con economías emergentes, sin embargo aún no ha impactado totalmente en el consumo de petrolíferos, debido a las estrictas regulaciones ambientales y rigurosos estándares de eficiencia.

La normatividad ambiental en México está constituida por los siguientes instrumentos reglamentarios;

- I. Constitución Política de los Estados Unidos Mexicanos
- II. Tratados Internacionales
- III. Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente
- IV. Leyes Federales Sectoriales aplicables en materia ambiental
- V. Reglamentos de la Ley General del Equilibrio Ecológico y Protección al Ambiente y de las Leyes Sectoriales
- VI. Normas Oficiales Mexicanas en materia ambiental
- VII. Acuerdos Administrativos
- VIII. Acuerdos o Convenios de Coordinación o Concertación

A Noviembre del 2011 se cuenta con 112 normas vigentes [12], 26 orientadas a disminuir los impactos negativos al ambiente, que incluyen las normas de reciente creación y aquellas de elaboración conjunta con otras Secretarías, Normas de la Comisión Nacional del Agua y Normas emergentes. De este conjunto, en los siguientes apartados se describen aquellas relacionadas con la industria de la



Refinación y sus productos, dividiéndolas en el impacto de emisiones a la atmósfera y normas emergentes.

3.3.1 Emisiones a la atmósfera

De acuerdo con la SEMARNAT, las emisiones a la atmósfera pueden provenir de fuentes móviles y fijas.

Emisiones atmosféricas de fuentes fijas.

- Fuentes puntuales. Derivadas de la generación de energía eléctrica y de actividades industriales como son: la química, textil, alimentaria, maderera, metalúrgica, metálica, manufacturera y procesadora de productos vegetales y animales, entre otras.
- Fuentes de área. Incluyen la generación de aquellas emisiones inherentes a actividades y procesos, tales como el consumo de solventes, limpieza de superficies y equipos, recubrimiento de superficies arquitectónicas, industriales, lavado en seco, artes gráficas, panaderías, distribución y almacenamiento de gas LP, principalmente.
- Fuentes naturales. Se refiere a la generación de emisiones producidas por volcanes, océanos, plantas, suspensión de suelos, emisiones por digestión anaerobia y aerobia de sistemas naturales.

3.3.2 Emisiones atmosféricas de fuentes móviles

- Ejemplos de fuentes móviles son los aviones, helicópteros, ferrocarriles, tranvías, tractocamiones, autobuses, camiones, automóviles, motocicletas, embarcaciones, equipo y maquinarias no fijas con motores de combustión y similares, que por su operación generen o puedan generar emisiones contaminantes a la atmósfera. Si bien la definición de fuente móvil incluye



prácticamente a todos los vehículos automotores, la NOM para fuentes fijas se refiere básicamente a las emisiones de automóviles y camiones.

3.3.3 Calidad de los combustibles

La norma NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 (NOM-086) es la única referida a la calidad de los combustibles. Esta norma evolucionó y derivó de la NOM-086-ECOL-1994, en términos del Acuerdo del 23 de abril de 2003, por el cual se reformó la nomenclatura de las normas oficiales mexicanas expedidas por la SEMARNAT. El 30 de enero de 2006 fue publicada en el Diario Oficial de la Federación. Desde que se publicó dicha norma en 1994, Petróleos Mexicanos (Pemex)[13] ha incorporado avances en la mejora de sus combustibles desde el punto de vista ambiental, de tal manera que, entre otros, se eliminó la producción de gasolina Nova desde 2000 y ahora se produce la denominada Premium. Como resultado ha sido necesario modificar dicha Norma para eliminar conceptos relativos a la gasolina Nova, incluir especificaciones a la gasolina Premium e incluir los cambios que se han dado en las especificaciones. De esta manera, en enero de 2006 la SEMARNAT publicó la Norma 086.

Las especificaciones de los combustibles fósiles, citados en dicha norma, tienen por objeto disminuir significativamente las emisiones a la atmósfera, y debe ser acorde con las características de los equipos y sistemas de combustión que los utilizan en fuentes fijas y en el transporte. Los combustibles considerados dentro de la norma son el gas natural, gasolinas, turbosina, diesel, combustóleo, gasóleo y gas LP.

En cuanto a las gasolinas comercializadas por Pemex Refinación (PR), la norma establece que desde el 1 de octubre de 2006 en todo el país, la gasolina Premium debe tener un contenido de azufre de 30 partes por millón (ppm) en promedio y 80



ppm como máximo. Este contenido de azufre en la especificación aplica para la gasolina Magna desde octubre de 2008 en las Zonas Metropolitanas del Valle de México, Guadalajara y Monterrey, en tanto que para el resto del país entró en vigor en enero de 2009.

3.4 Refinación

La refinación del petróleo empieza con la destilación o fraccionamiento del petróleo crudo en grupos de hidrocarburos separados. Los productos resultantes están directamente relacionados con las características del crudo procesado. La mayor parte de los productos destilados se convierten posteriormente en otros productos más utilizables, cambiándoles el tamaño y estructura de las moléculas de sus hidrocarburos a través del rompimiento (“cracking”), reformado y otros procesos de conversión. Estos productos convertidos son sujetos a varios tratamientos y procesos de separación como la extracción, hidrotratamiento y endulzamiento para remover constituyentes indeseable y para mejorar la calidad del producto.

3.5 Hidrotratamiento

Proceso cuyo objetivo es remover componentes contaminantes tales como; compuestos azufrados, nitrogenados y la eliminación de metales de carga que se encuentran presentes en los petrolíferos, haciéndolos reaccionar con hidrógeno a temperaturas comprendidas entre 315 y 380 °C a presiones que varían de 7 a 210 kg/cm², en presencia de diversos catalizadores, tales como óxidos de cobalto y molibdeno sobre alúmina (los más usados), así como el óxido o el tiomolibdato de níquel, sulfuros de tungsteno y níquel y óxido de vanadio. Entre las reacciones efectuadas, las de estabilización comprenden la conversión de hidrocarburos insaturados como olefinas, diolefinas de baja estabilidad precursoras de la formación de gomas, en compuestos saturados, por hidrogenación o desintegración.



3.6 Hidrodesulfuración.

Proceso por medio del cual se elimina el azufre de los destilados medios tales como gasolina, turbosina, diesel, lubricantes y residuales. La hidrodesulfuración se lleva a cabo en un reactor bajo condiciones de presión y temperatura, presencia de hidrógeno y de un catalizador que acelera la reacción para eliminar el azufre de los hidrocarburos que entran al reactor.

3.7 Factores que intervienen en la Hidrodesulfuración profunda.

3.7.1 Reactividad de compuestos Azufrados.

Las refinerías son por tanto necesarias para producir diesel de alta calidad (UBA) a partir de crudos con alto contenido de azufre, sin embargo no es nada sencillo eliminar completamente los compuestos azufrados de diesel, puesto que el grado de Hidrodesulfuración depende directamente de la reactividad de las moléculas azufradas a la reacción de hidrodesulfuración.

El diesel contiene una mezcla compleja de una gran variedad de compuestos con diferente reactividad. Para realizar una hidrodesulfuración profunda es preciso conocer los tipos de compuestos azufrados que se encuentran en los combustibles, la reactividad y sobre todo el mecanismo de reacción, así como las posibles rutas de reacción. Diferentes análisis de cromatografía en detectores específicos de compuestos azufrados han indicado que el diesel contiene una gran cantidad de compuestos de azufre que puede ser dividida en dos grupos. El primer grupo incluye en pequeñas cantidades benzotiofenos (BTs) con sustituyentes alquilo que tienen de 1 a 7 átomos de carbono, mientras que la segunda clase está constituida por dibenzotiofenos (DBT) con sustituyentes alquilo que tienen de 1 a 5 átomos de carbono. Cabe mencionar que la distribución de los compuestos de azufre depende básicamente de dónde proviene el petróleo.



La reactividad de los diferentes compuestos tiofénicos es muy distinta, además de estar relacionada con el punto de ebullición de las moléculas de tal forma que conforme aumenta el punto de ebullición de la molécula, la reactividad a la hidrodesulfuración disminuye. Es evidente que los benzotiofenos y sus derivados pueden ser desulfurizados con mayor rapidez que los dibenzotiofenos (DBT) y dibenzotiofenos sustituidos (DBT's). Existe una variedad de isómeros de (DBT's) que contienen el grupo alquilo cerca del átomo de azufre, a estas moléculas se les conoce como β -DBTs (4-MDBT, 4,6-DMDBT, 4,6-MEDBT), estos son los compuestos de menor reactividad y mayor dificultad para llevar a cabo el proceso de hidrodesulfuración. Se estima que la reactividad de estas moléculas es de 4 a 10 veces menor que la del DBT en catalizadores convencionales de níquel-molibdeno o cobalto-molibdeno [29].

La naturaleza del impedimento estérico presente en las moléculas 4-MDBT, 4,6-DMDBT y 4,6-MEDBT ha sido motivo de grandes discusiones, por una parte se ha establecido que este impedimento retarda la adsorción de los β -DBT sobre la superficie del catalizador [30-32]. Esto implica que la etapa controlante está dada en la adsorción, lo que sugiere una adsorción "end-on" que involucra la interacción entre el átomo de azufre y los sitios activos. Otra alternativa establece que el impedimento estérico retarda el rompimiento del enlace C-S [33,34] originando que el paso limitante no se lleva a cabo es decir, la adsorción del azufre, sino que se realiza por medio de una adsorción de tipo "side-on" donde se involucran los electrones π del anillo aromático. Se ha establecido que los grupos metilo presentes en los anillos aromáticos son fuertes donadores de electrones. Kabe [35] ha propuesto que tanto 4-MDBT como 4,6-DMDBT pueden tener una mayor adsorción respecto al DBT en la superficie del catalizador a través de electrones π en los anillos aromáticos, y que el rompimiento del enlace C-S de las especies DBT's es perturbado por el impedimento de los grupos metilos.



Distintas investigaciones sobre la reactividad de varios compuestos de azufre [36-38] han demostrado que los compuestos azufrados que permanecen en el diesel a niveles por debajo de las 500 ppm son los dibenzotiofenos con sustituyentes alquilo en las posiciones 4 y/o 6.

Debido a este impedimento estérico se genera una inapropiada interacción entre el átomo de azufre y el sitio activo del catalizador, por tal motivo como se muestra en la Figura 3.3 la velocidad de reacción del 4,6 DMDBT disminuye drásticamente, por lo cual la molécula (4,6-DMDBT) es considerada como uno de los compuestos más refractarios a la hidrodeshulfuración. Por consiguiente se considera importante ampliar el estudio de la hidrodeshulfuración profunda utilizando 4,6 DMDBT como molécula modelo.

3.7.2 Rutas de Reacción para la HDS de 4,6-DMDBT.

Estudios cinéticos de las moléculas DBT y 4,6-DMDBT han demostrado que los grupos alquilo como sustituyentes en las posiciones 4 y 6 no sólo reducen la interacción entre los sitios activos de catalizador y el átomo de azufre, sino que también afectan ampliamente las diferentes rutas de reacción de HDS para la molécula 4,6-DMDBT.

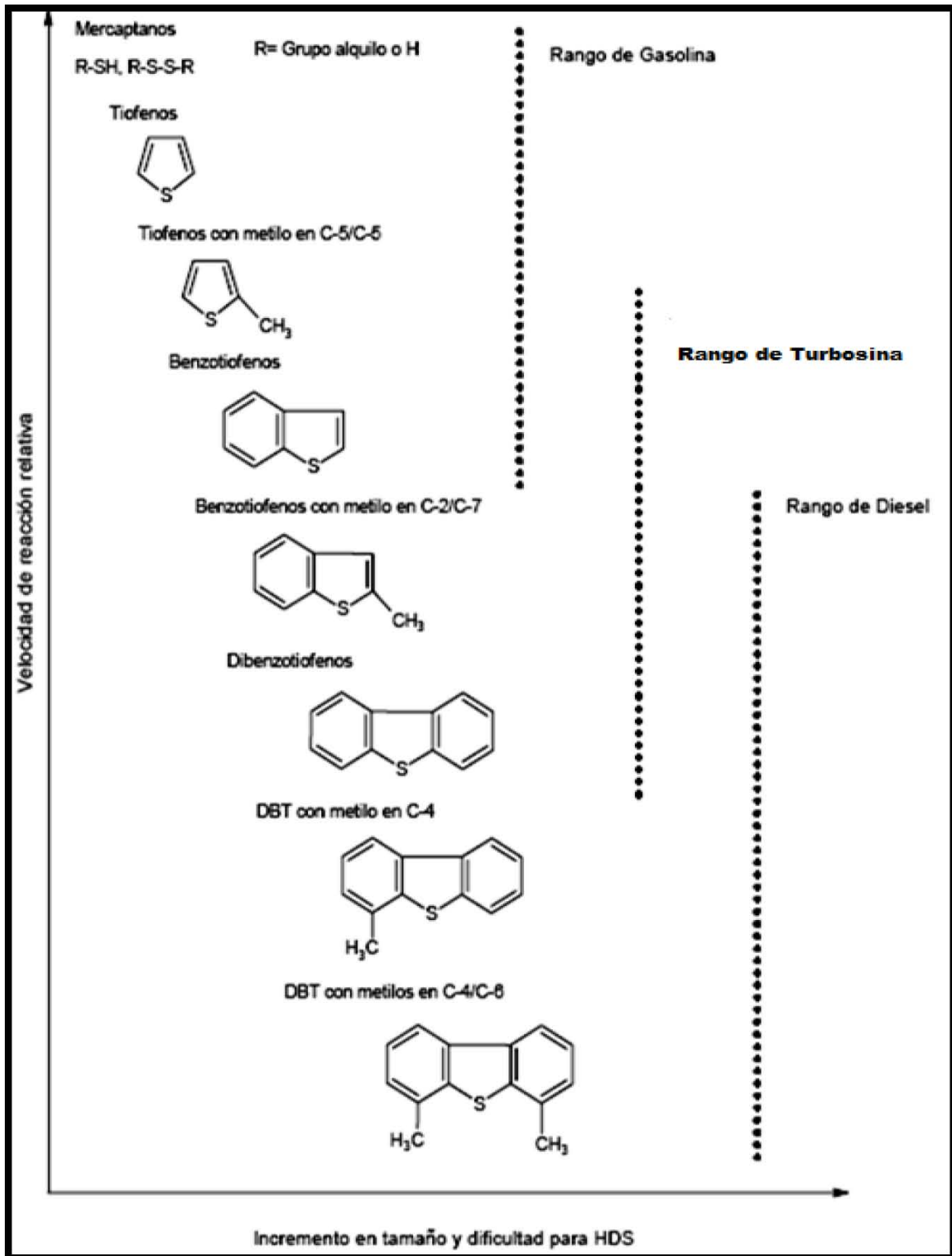


Figura 3.3. Reactividad de moléculas azufradas en HDS.



Se ha establecido en los últimos años que la reacción de HDS para la molécula 4,6-DMDBT procede mediante dos rutas paralelas. La primera ruta se realiza a través de una desulfuración directa (DDS) formando como producto el compuesto 3,3-Dimetilbifenilo, mientras que en la segunda ruta de reacción se involucra la hidrogenación (HYD) de uno de los anillos aromáticos del DBT formando como intermediarios el Hexahidrodimetildibenzotiofeno(6HDMDBT) y el tetrahidrodibenzotiofeno (4HDMDBT), los cuales son posteriormente desulfurizados para obtener Metilciclohexiltolueno (MCHT) y Dimetildiciclohexano (DMDCH), tal como se muestra en la Figura 3.4.

El análisis de la reacción modelo del Dibenzotiofeno (DBT) ha mostrado que la desulfuración de esta molécula se lleva a cabo preferentemente a través de la ruta de desulfuración directa (DDS). Contrario a esto para el 4,6-DMDBT la ruta de hidrogenación predomina debido a la incorporación de los grupos sustituyentes en las posiciones 4 y/o 6 del DBT. Se ha reportado [39,40] que la saturación parcial de la molécula 4,6-DMDBT cambia la configuración espacial, haciendo que el átomo de azufre que presentaba un gran impedimento estérico, pueda realizar una adsorción efectiva en el sitio activo del catalizador, por lo cual la ruta DDS es severamente inhibida mientras que la HYD es fuertemente favorecida.

El modo de adsorción de las moléculas 4,6-DMDBT y DBT en los sitios activos de las rutas DDS y HYD, ha sido utilizado para explicar la diferencia de actividad entre una y otra molécula. Los sitios activos para que se lleve a cabo la ruta DDS podrían adsorber los compuestos de azufre verticalmente por medio de enlaces σ a través del átomo de azufre [40,41], mientras que los sitios activos con capacidad de hidrogenación adsorben estas moléculas horizontalmente en los anillos aromáticos por medio de enlaces π .

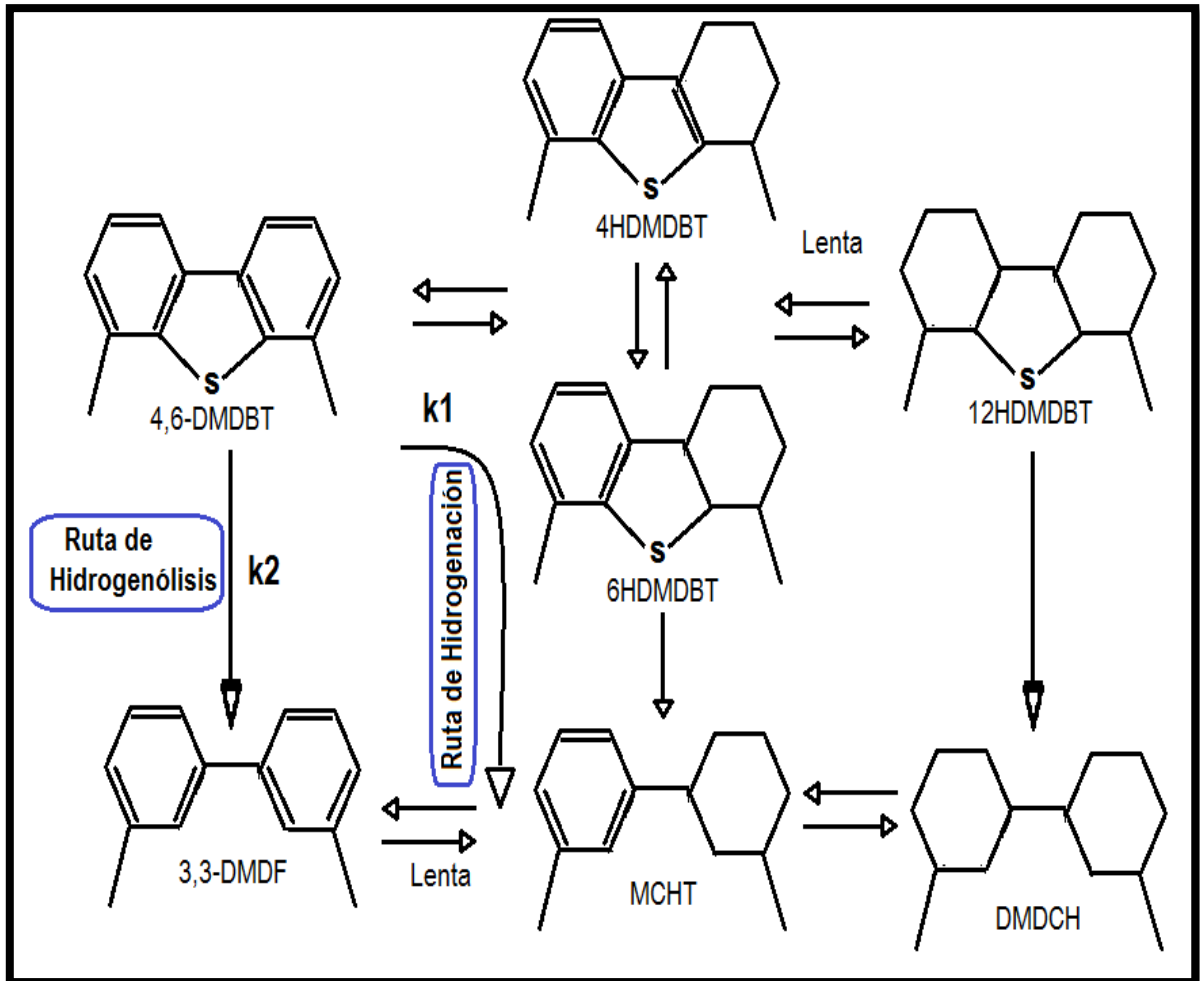


Figura 3.4. Esquema de las rutas de reacción de la hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT.

3.7.3 Naturaleza de la fase activa

3.7.3.1 Fase activa

En los catalizadores de hidrotratamiento la fase activa puede estar constituida por un óxido metálico, que regularmente es de molibdeno (Mo) o tungsteno (W). Esta fase oxidada pasa a una fase sulfurada (proceso de activación), generándose de esta manera los sitios activos.

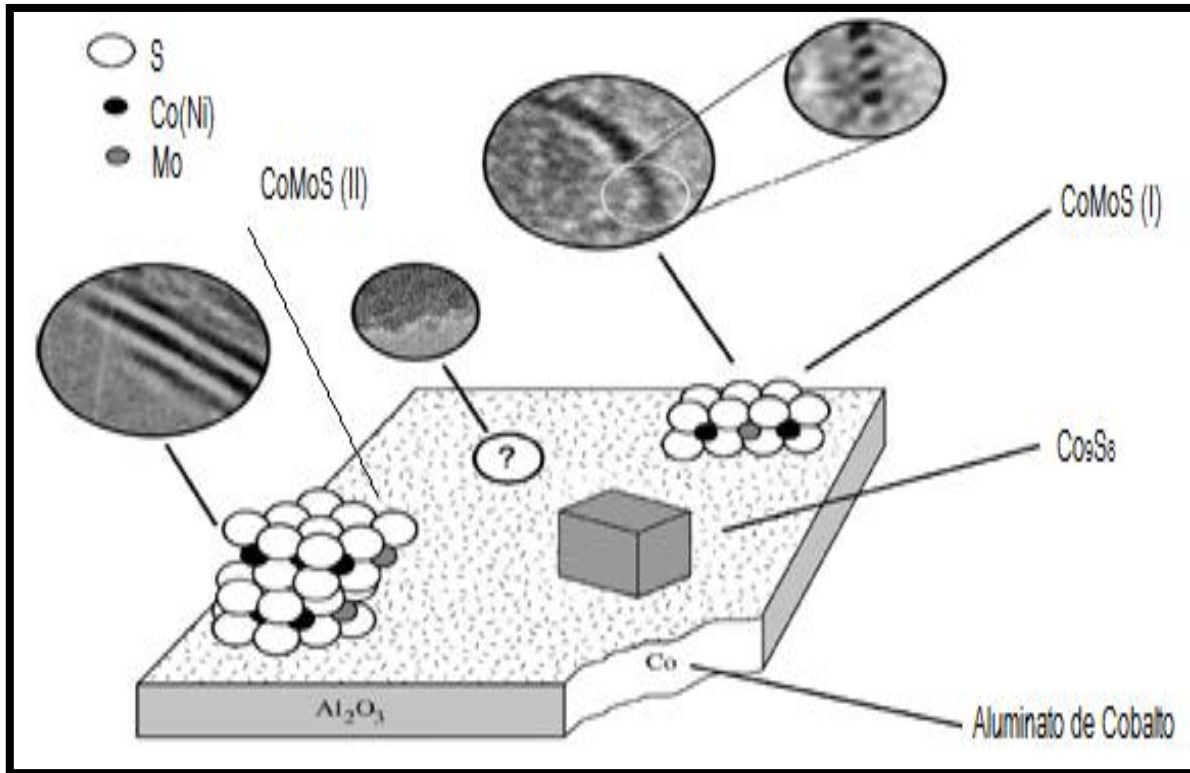


Figura 3.5. Fase activa Ni-Mo-S y otras estructuras sulfuradas de Ni sobre alúmina.

Para los catalizadores promovidos con Ni o Co se han propuesto distintos modelos sobre las estructuras de las fases cristalinas tales como; el modelo de monocapas, modelo de intercalación, contacto sinérgico, modelo de la fase Co(Ni)-Mo-S y el modelo de sitios catalíticos de cobalto, todos ellos con la finalidad de explicar la función del promotor en la fase activa. Uno de los modelos más aceptados en la actualidad es el modelo de la fase mixta Co-Mo-S ó Ni-Mo-S que son pequeños nano- cristalitos de MoS_2 enlazados con Co ó Ni localizados en los bordes de las capas del sulfuro de molibdeno situados en el mismo plano que los átomos de Mo. La cantidad relativa de átomos de cobalto presentes en la fase Co-Mo-S está relacionada linealmente con la actividad catalítica de la reacción de HDS. Más estudios de esta estructura señalan que la correlación con la actividad de este sistema de catalizadores permite la



identificación de dos tipos de estructuras: Co(Ni)MoS I y Co(Ni)MoS II (véase Figura 3.5) [3].

Se ha establecido que la fase mixta Co(Ni)-Mo-S tipo I no está completamente sulfurada y tiene interacciones fuertes con el soporte (Mo-O-Al). La presencia de estos enlaces genera interacciones entre el Mo y grupos OH del soporte (alúmina), dejando oxígenos puenteados en la monocapa que dificultan el proceso de sulfuración, por otra parte también se pueden formar interacciones débiles Molibdeno-soporte, las cuales pueden ser sulfuradas completamente formando una mayor cantidad fase mixta tipo II (Co(Ni)-Mo-S II) que presenta multicapas de fase activa a diferencia de la fase mixta tipo I que está constituida por una sola capa.

3.7.4 El impacto de los sitios activos en las rutas de reacción.

Es ampliamente aceptado que las vacantes de azufre, es decir los sitios coordinativamente insaturados (CUS) que se encuentran presentes en los catalizadores sulfurados para hidrotratamiento (CoMo y NiMo) están relacionados con la ruta de reacción (DDS), mientras que la naturaleza de los sitios activos para la ruta de hidrogenación (HYD) aún continúa en debate. Algunos autores [42,43] han propuesto que los sitios para la hidrogenación son múltiples vacantes en los bordes de molibdeno capaces de enlazar moléculas grandes. El modelo de “rim-edge” propuesto por Chianelli [44] sugiere que el rompimiento del enlace C-S (DDS) puede darse tanto en los sitios “rim” como en los sitios de borde del MoS₂, mientras que la Hidrogenación sólo se puede llevar a cabo en los sitios “rim” donde hay mayor espacio para una adsorción en planos, tal como se aprecia en la Figura 3.6.

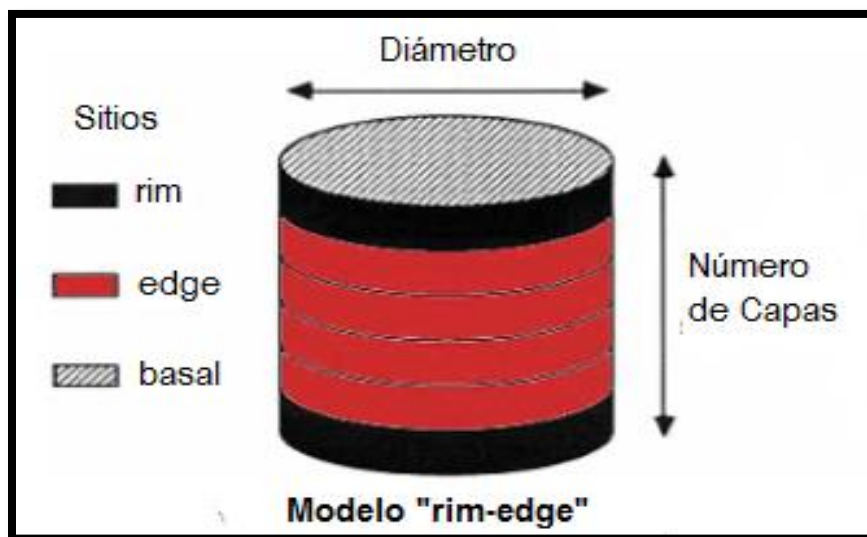


Figura 3.6. Representación de modelo “rim-edge”

Existe otro modelo reciente que pretende explicar la naturaleza de la ruta de hidrogenación basado en un nuevo sitio “brim” propuesto por Topsoe y col. [45-47]. El mecanismo que involucra los sitios brim en la hidrogenación permite comprender muchas observaciones las cuales son difíciles de explicar con los modelos previos, estos sitios tienen carácter metálico y están completamente coordinados con el azufre del sulfuro de molibdeno, además de no adsorber H_2S que se forma como producto en las reacciones de hidrodesulfuración. Este tipo de sitios activos sobre todo permite la adsorción de moléculas altamente refractarias que deben ser removidas para la producción de combustibles de UBA.

Cálculos de DFT han sido de gran ayuda para obtener detalles sobre aspectos relevantes de HDS en condiciones industriales, sugiriendo que las reacciones de hidrogenación se realizan únicamente en sitios brim, mientras que la ruta de desulfuración directa se lleva a cabo tanto en sitios CUS como en brim. La interacción entre los sitios brim (sitio HYD) y las vacantes de azufre (sitio DDS) se considera muy importante en lo que refiere al mecanismo de reacción, de tal forma que la hidrodesulfuración podría iniciarse por una hidrogenación de uno de los anillos aromáticos del 4,6-DMDBT en un sitio brim, que a diferencia de los



sitios CUS éstos sí pueden adsorber moléculas de azufre voluminosas con estructuras aromáticas como el 4,6-DMDBT en forma horizontal a través de un enlace π . Posteriormente ya sin ningún impedimento estérico en la molécula, el azufre finalmente puede ser removido del intermediario hidrogenado por la ruta DDS.

3.7.5 Desarrollo de catalizadores de ultra bajo azufre.

Es ampliamente aceptado que los catalizadores de hidrotratamiento CoMo y NiMo generan la formación de fases activas Co-Mo-S y Ni-Mo-S para incrementar la actividad catalítica en la reacción de HDS. Con el paso del tiempo se ha intensificado el esfuerzo por mejorar los catalizadores NiMo y CoMo soportados en alúmina maximizando la concentración de fase activa tipo II a través de los siguientes medios;

- ✓ Modificación del soporte
- ✓ Adición de aditivos
- ✓ Mejoramiento del proceso de síntesis

Por tal motivo este trabajo de investigación pretende precisamente analizar el efecto que tiene la incorporación de aditivos orgánicos (trietilenglicol y sacarosa) a catalizadores convencionales NiMo y CoMo, así como identificar el impacto del método de impregnación.

3.7.5.1 Moléculas Orgánicas Solubles en Agua

En los últimos años una nueva serie de investigaciones acerca de las moléculas orgánicas solubles en agua ha tomado gran importancia, debido a que estos aditivos orgánicos que no tienen ninguna relación con los agentes quelantes, mejoran la actividad catalítica de las reacciones de hidrotratamiento, sin saber realmente cual es el mecanismo que origina dichos beneficios catalíticos.

Existen varias teorías reportadas que tratan de explicar los excelentes resultados que proporciona la incorporación de aditivos orgánicos en la síntesis



de catalizadores para hidrotratamiento, sin embargo aún existen muchas controversias respecto a este tema. Por una parte Nicosia y Prins [20,48] analizaron el efecto de tres aditivos orgánicos distintos: Trietilenglicol, etilenglicol (EG) y etilen dimetil éter (DME) en la síntesis de catalizadores CoMoP-aditivo soportados en alúmina, donde el catalizador que contenía trietilenglicol registró mayor actividad catalítica en la HDS de Tiofeno. En este mismo estudio pruebas de espectroscopia Raman y EXAFS demostraron que la solución de impregnación contenía sales de metales precursores y ácido fosfórico en forma de difosfopentamolibdatos ($\text{HP}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}$)⁵⁻ argumentando que este anión no era afectado por la presencia de Trietilenglicol. Adicionalmente en este mismo estudio se demostró un efecto paramagnético del cobalto en la solución de impregnación, el cual prueba que el cobalto se compleja con el difosfopentamolibdato tanto en presencia de trietilenglicol como en ausencia de éste, así mismo se comprobó la interacción del glicol con los grupos OH's y con los sitios coordinativamente insaturados de Al^{3+} del soporte (γ -alúmina). Es importante resaltar que en estos sitios del soporte se lleva a cabo la descomposición de los complejos difosfopentamolibdatos ($\text{HP}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}$)⁵⁻ que son fundamentales para formar una eficiente decoración del promotor en las capas de sulfuro de molibdeno durante el proceso de sulfuración, reflejando un aumento de actividad catalítica, sin embargo con la presencia de TEG se previene la descomposición de estos complejos, ya que se favorece la interacción entre el cobalto y molibdeno.

Recientemente en otro trabajo publicado por Yin y col.[21] se encontraron resultados similares estableciendo que efectivamente el TEG no presenta ninguna interacción con los promotores (Ni y Co) del catalizador (Co)Ni-MoP soportado en γ -alúmina, de esta forma se confirma que la presencia del glicol impide ligeramente la descomposición de ($\text{HP}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}$)⁵⁻, puesto que el glicol bloquea la interacción de los heteropoliocompuestos con el soporte.



Paralelamente a los trabajos de Nicosia y Prins, Iwamoto y col. [50] reportaron que el uso de poli etilenglicol (PEG) en un catalizador CoMo, mejora la actividad de HDS de tiofeno. El efecto positivo del aditivo, puede ser atribuido a la supresión de los metales Co y Mo incrementando el número de sitios activos. Sin la adición de PEG tanto el molibdeno como el níquel, tienden a interactuar con la red del soporte, en cambio con la adición de PEG a la solución de impregnación, el aditivo mantiene la dispersión de los precursores en el soporte aun cuando el agua utilizada para disolver las sales de los metales se retira del proceso de secado ya que el poli etilenglicol registra un mayor punto de ebullición que el agua, por consecuencia los metales permanecen disueltos en el aditivo, generando una mayor dispersión.

D. Nicosia y R. Prins [22] realizaron el análisis del proceso de sulfuración para el catalizador CoMoTEG/ γ -Al₂O₃, donde se encontró que el grado de sulfuración del molibdeno aumenta respecto al mismo catalizador que no contenía TEG, promoviendo una mayor formación de capas de sulfuro de molibdeno.

Retomando el papel de los glicoles en la sulfuración, se han encontrado en la literatura algunos artículos con resultados contradictorios, por una parte como se había mencionado Nicosia y Prins concluyen que en catalizadores CoMoPTEG la presencia de glicol modifica el mecanismo de sulfuración, acelerando considerablemente este proceso [22]. Por otra parte Mazoyer-Galliou [24] han investigado la sulfuración industrial de catalizadores CoMo y CoMoP preparados con una impregnación de Dietilenglicolbutil éter (DEGbe), donde muestran por medio de un análisis elemental, que la sulfuración global de los catalizadores se retarda a temperatura inferior de 473 K.

Victor Costa y col. [23] sugieren que estas discrepancias podrían originarse debido a distintos factores como; los procedimientos de preparación del catalizador, la etapa en que se agrega el aditivo y por los distintos precursores utilizados en la síntesis. Por ello este grupo de investigación analizó las especies



presentes en la solución de impregnación así como en la superficie del catalizador, además de analizar el impacto de utilizar dos precursores distintos Heptamolibdato de Amonio (HMA) y Heteropolianiones (HPA), estableciendo que en todos los catalizadores secos y calcinados CoMo y CoMoP existe un fenómeno de redisolución después de la impregnación de Trietilenglicol, formando heteropolianiones de Anderson $(AlMo_6O_{24}H_6)^{3-}$, sin embargo este fenómeno se ve limitado por la poca solubilidad de $(AlMo_6O_{24}H_6)^{3-}$.

Por el contrario al utilizar HMA como precursor se observa la formación de $(PCoMo_{11}O_{40})^{3-}$ donde a causa del aditivo la redisolución y dispersión aumenta por la presencia de especies de fosfomolibdatos que poseen mucho mayor solubilidad que las especies $(AlMo_6O_{24}H_6)^{3-}$ incrementando la interacción promotor-precursor.

Pavel y col.[49] desarrollaron un catalizador NiW que presentó mayor actividad a la HDS de Tiofeno respecto a un catalizador industrial con los mismos compuestos. Esta mejoría se atribuye a la adición de Etilenglicol (EG) en la elaboración del catalizador, beneficios que se reflejan en el mejoramiento de propiedades texturales y particularmente en la optimización de la interacción entre los metales que conforman la fase activa.

La incorporación de este mismo aditivo (etilenglicol) a un catalizador NiMoP/ Al_2O_3 fue estudiado recientemente por Escobar y col. [25], donde mediante un análisis térmico TPR establecieron que la adición de EG durante la impregnación del catalizador disminuye la interacción entre las fases depositadas (Mo y Ni) sobre alúmina, al mismo tiempo la dispersión se incrementa ocasionando una mayor actividad en la HDS de dibenzotiofeno (DBT).



3.7.5.2 Agentes Quelantes

Un notable mejoramiento en la hidrodesulfuración de catalizadores NiMo y CoMo se puede llevar a cabo agregando algunos compuestos quelantes tales como; ácido cítrico, urea, ácido nitriloacético y etilendiamintetraacético a la solución de impregnación [51-55]. Se ha encontrado que estos agentes complejantes son muy efectivos en la formación de la fase activa Co-Mo-S(II), asimismo generan sitios activos muy selectivos en la reacción de Hidrodesulfuración, el efecto relevante de estos agentes quelantes reside en complejar al promotor (Cobalto ó Níquel) para poder realizar un mejor proceso de sulfuración [56,57].

Culross y Mauldin demostraron [58-60] que la adición de diferentes moléculas quelantes durante la impregnación de catalizadores puede afectar distintas características como, la deposición de fases de cobalto, dispersión y número de sitios activos de cobalto en el catalizador.

Se sabe también [61,62] que en presencia de iones nitrato, la sacarosa se oxida para formar ácido sacárido, el cual puede polimerizar en la superficie del soporte, transformándose en un excelente agente quelante. La síntesis de catalizadores soportados usando complejos metal-quelante ha sido revisada por Van Dillen y col. [17] estableciendo que se forma una fase gelatinosa después de la descomposición del precursor orgánico favoreciendo la dispersión del metal.

Un esparcimiento adecuado de cristalitos de Co_3O_4 es producido probablemente después de la descomposición de los complejos de sacarosa. De acuerdo con J.-S. Girardon [61] la incorporación de sacarosa a un catalizador RuReCoS soportado en sílice ayuda a mantener un alto contenido de Rutenio en el catalizador, puesto que previene la sublimación de Rutenio en la superficie del material.



La adición de sacarosa durante la impregnación además de aumentar la dispersión de cobalto, no disminuye el grado de reducción del metal, esto fue demostrado en la síntesis del catalizador RuReCoS, ya que la descomposición de cobalto a través de complejos de cobalto sólo procede a temperaturas elevadas (645K), suceso que se impide al utilizar el aditivo orgánico.

Al igual que J. S. Girardon, previamente Mauldin y col. [59,60] reportaron patentes en las cuales aseguran que la sacarosa genera una mayor dispersión de cobalto soportado en titania, aseverando que la solución de impregnación en presencia de sacarosa y nitrato de cobalto puede contener monosacárido o disacárido, los cuales incrementan la dispersión de cobalto sin tener ningún problema de reducción en el proceso, a causa de la combinación de ambos factores (alto grado de reducción y dispersión), el catalizador RuReCo elaborado en presencia de sacarosa tiene un gran número de sitios de cobalto en la superficie del material.

E.A. Souza, J.G.S. Duque y L. Kubota [62] aseguraron también que la sacarosa en solución acuosa se descompone en dos monosacáridos, glucosa y fructuosa, estos compuestos cíclicos posteriormente pueden ser oxidados, generando ácidos carboxílicos lineales. Recientemente Escobar y col. [26] sugirieron que estas especies podrían actuar como agentes quelantes complejando efectivamente los cationes de Ni^{2+} o Mo^{6+} . En esta misma publicación se analizaron los perfiles de reducción a temperatura programada (TPR) para catalizadores no calcinados con precursores impregnados, observando en los termogramas una señal relacionada con la reducción de Mo^{6+} a Mo^{4+} este cambio fue observado a temperaturas elevadas (400-460)°C con muestras que contenían sacarosa, este fenómeno fue observado también en los picos relacionados con la reducción de Mo^{4+} a Mo^0 , por lo cual estos factores sugieren



la existencia de complejos de molibdeno con alta estabilidad formados en la solución de impregnación siempre y cuando exista la presencia de sacarosa.

3.7.5.3. Propiedades Físicas de los Aditivos Orgánicos.

En la Figura 3.7 se muestra una tabla comparativa de propiedades físicas para trietilenglicol y sacarosa.

SACAROSA		TRIEILENGLICOL	
Fórmula Molecular	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	Fórmula Molecular	C ₆ H ₁₄ O ₄
Estado de Agregación	Sólido	Estado de Agregación	Líquido
Apariencia	Cristales Blancos	Apariencia	Líquido Transparente
Densidad	1.587 (g/cm ³)	Densidad	1.1 (g/ml)
Masa Molar	342.29 (g/mol)	Masa Molar	150.17 (g/mol)
Punto de Ebullición	375 K	Punto de Ebullición	558 K

Figura 3.7 Propiedades físicas de los agentes orgánicos.

3.7.5.4 Promotor

El promotor es una sustancia que generalmente da un efecto significativo al catalizador proporcionando mayor actividad y selectividad. Los catalizadores de hidrotratamiento normalmente utilizan óxidos de cobalto (Co) o níquel (Ni). En ambos casos hay aumento de actividad catalítica. Sin embargo en el caso del catalizador con cobalto se promueve la ruta de desulfuración directa (DDS) en un sistema CoMo/Al₂O₃, mientras que en el caso del catalizador con níquel (Ni) se promueve la ruta de hidrogenación (HYD) en un sistema NiMo/Al₂O₃ [27].

Por otra parte se ha observado mejor conversión en la hidrogenación de aromáticos, al utilizar níquel (Ni) al formar la fase activa NiMoS(II) con respecto al catalizador con cobalto (Co) ya que el níquel (Ni) promueve mejor la ruta de



hidrogenación de uno de los anillos bencénicos. Es por ello que los catalizadores promovidos con níquel se eligen cuando se requiere aumentar la ruta de hidrogenación.

3.7.5.5 Soporte

Uno de los soportes más utilizados y comunes en catálisis es la γ -alúmina, hoy en día existe una aceptación general la cual especifica que la adsorción y las propiedades reactivas en la superficie de alúmina se rigen por grupos hidroxilos, es decir las especies OH. La espectroscopia vibracional se ha utilizado en la región de infrarrojo medio por más de 40 años con el fin de identificar a estos grupos OH. Muchos intentos se han realizado con el propósito específico de clasificar las principales bandas vibracionales de los grupos OH para γ -alúmina. Históricamente, el modelo más importante es el de Knözinger y Ratnasamy (K-R), además de otros modelos como el de Tsyganenko–Mardilovich (T–M) y Busca–Lorenzelli (B–L)[28].

Todas estas teorías están basadas en la suposición de estructuras en planos de espinelas arregladas en forma de rejillas y conformadas por enlaces saturados de grupos OH. Estos grupos hidroxilos se diferencian dependiendo de cada modelo y están ligados dependiendo del número de configuraciones de grupos OH libres, y de las características que tienen las configuraciones que a su vez designan un valor de frecuencia de estiramiento de la molécula.

En la Figura 3.8 se ilustran las configuraciones que se consideran en el modelo de K-R y T-M, al igual que la frecuencia de estiramiento. En ambos modelos la superficie de OH's esta distinguida de acuerdo con el número de coordinación del Al^{3+} . Esto quiere decir que el intervalo de visión de espectro (IR de OHs) se extiende hasta los primeros grupos hidroxilo (OH-Al) vecinos.

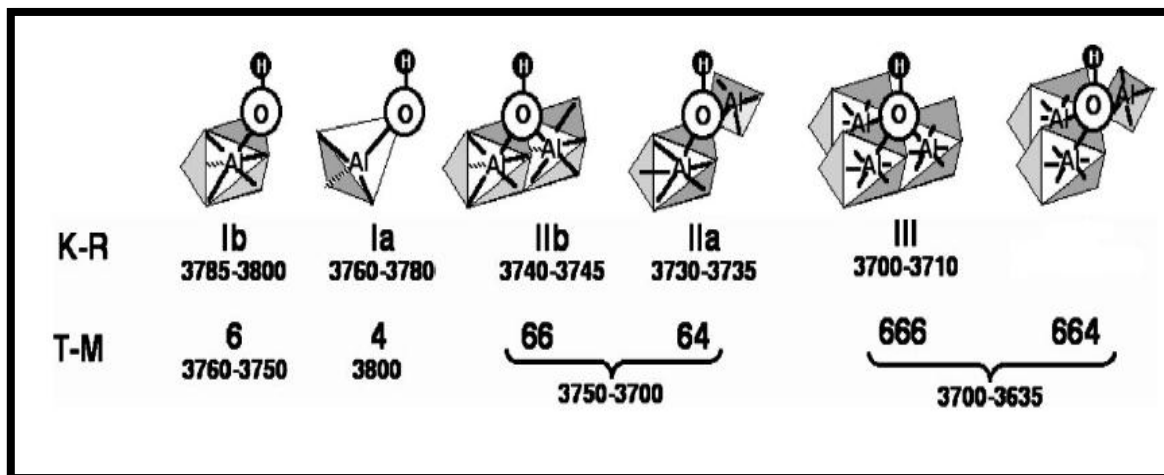


Figura 3.8. Modelos de las distintas configuraciones del soporte alúmina, así como el valor de frecuencia de estiramiento registrado.

Los vecinos secundarios (número de aniones que rodean los iones Al^{3+} , OH-Al-X independientemente si X es un ion oxido o es otro grupo OH. Cabe mencionar que aunque los modelos de K-R y T-M están basados en las mismas suposiciones, estos modelos proponen diferentes frecuencias de estiramiento.

En la Figura 3.9 se representan las configuraciones superficiales para el modelo de B-L. En esta representación se incluyen los grupos de vecinos terciarios, porque para algunas configuraciones esto es considerado importante para determinar si los iones Al^{3+} se encuentran adyacentes o no a las vacantes, estas vacantes deben estar por lo menos presentes en el bulbo dependiendo de la estequiometría de Al_2O_3 , en otras palabras OH-Al-X-Al es distinto de OH-Al-X-□. Esta distinción no se realiza por el número de coordinación de los grupos OH como en los modelos (K-R), tal vez porque exista una gran diversidad de estructuras, y esto podría explicar la variación tan amplia de la posición de las bandas observadas.

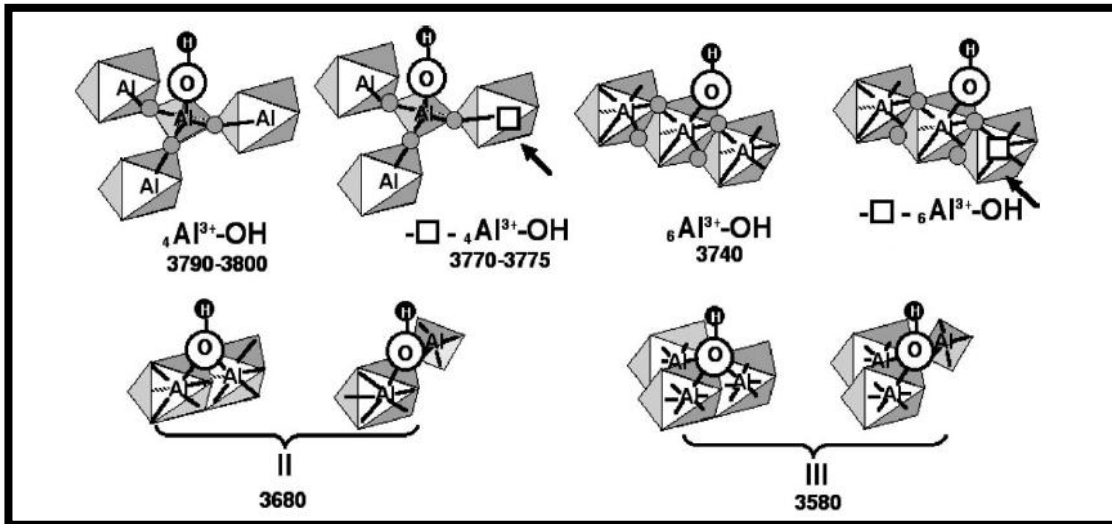


Figura 3.9. Configuraciones de los grupos hidroxilo en la superficie de γ -Alúmina de acuerdo con el modelo Busca-Lorenzelli (B-L).

En base a los antecedentes establecidos es notorio que diversos factores intervienen en la obtención de materiales activos a la HDS, sin embargo el soporte, promotor, aditivos orgánicos y método de impregnación son las variables que mayor relevancia retoman en esta investigación, debido a esto el diseño experimental que se plantea en el siguiente capítulo está realizado con el objetivo de identificar la función que desarrolla cada variable.



Capítulo 4

Técnicas de

Caracterización



4. Técnicas de Caracterización

Caracterización de catalizadores.

La determinación de las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores se llevó a cabo utilizando las técnicas de caracterización que se describen en la Tabla 4.1. En esta tabla también se menciona el objetivo de cada técnica y los catalizadores analizados para cada caso.

A continuación se describe el principio de cada técnica así como las aplicaciones más relevantes.

4.1 Espectroscopia FTIR. Infrarrojo por Transformada de Fourier

Con la finalidad de explicar las diferencias de actividad catalítica observadas entre los catalizadores que contienen Trietilenglicol y aquellos que no contienen dicho aditivo, se realizan tres estudios utilizando la técnica de caracterización FTIR, por medio del equipo Nicolet Magna 760 FTIR.

Los análisis que se realizan en este trabajo de investigación bajo el uso de la técnica espectroscópica FTIR son;

1. Estudio de la interacción soporte-aditivo enfocando el análisis en enlaces Aluminio-Trietilenglicol.
2. Investigación de los sitios ácidos de Lewis del soporte.
3. Cuantificación del número de sitios activos en los catalizadores Mo-Ni y Mo-NiT.



Tabla 4.1 Resumen de las técnicas de caracterización utilizadas.

Estudio	Técnica de Caracterización	¿Qué se desea analizar?	Fases
Efecto del aditivo en catalizadores NiMo	Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR)	Análisis de enlaces Aluminio-Trietilenglicol	Fase sólida Catalizadores Mo-Ni y Mo-NiT
Interacción Soporte-aditivo	Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR) Adsorción de Piridina	Sitos ácidos de Lewis	Fase sólida de la muestra Aúmina-TEG y del soporte (Al ₂ O ₃)
Estudio de la fase activa	Espectroscopia de Infrarrojo (FTIR) Adsorción de CO	Cuantificación del número de sitios activos.	Fase Sólida Catalizadores Mo-Ni y Mo-NiT
Morfología de los cristalitas de sulfuro de Molibdeno	Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)	Dispersión y Apilamiento de la fase mixta	Fase Sólida Catalizadores de referencia y con aditivos
Propiedades Texturales	Adsorción Física de Nitrógeno (BET)	Determinación de; volumen de poro, área superficial y distribución de tamaño de poros.	Fase Sólida Catalizadores de referencia y con aditivos
Estudios de complejos en solución	Espectroscopia UV-vis de Reflectancia Difusa.	Formación de complejos Aditivo-Promotor	Fase Liquida



4.1.1 Fundamentos de la Técnica.

La espectroscopia es una técnica analítica que está relacionada con la medición de la interacción de energía radiante con la materia.

La porción infrarroja del espectro electromagnético se divide en tres regiones; el infrarrojo cercano, medio y lejano, así nombrados por su relación con el espectro visible. El infrarrojo lejano (aproximadamente $400-10\text{ cm}^{-1}$) se encuentra adyacente a la región de microondas, posee una baja energía y puede ser utilizado en espectroscopia rotacional. El infrarrojo medio (aproximadamente $4000-400\text{ cm}^{-1}$) puede ser utilizado para estudiar las vibraciones fundamentales y la estructura rotacional vibracional, mientras que el infrarrojo cercano ($14000-4000\text{ cm}^{-1}$) puede excitar sobretonos o vibraciones armónicas.

La espectroscopia infrarroja se basa en el hecho de que las moléculas tienen frecuencias a las cuales rotan y vibran, es decir, los movimientos de rotación y vibración moleculares tienen niveles de energía discretos (modos normales vibracionales). Las frecuencias vibracionales son determinados por la forma de las superficies de energía potencial molecular, las masas de los átomos y eventualmente por el acoplamiento vibrónico asociado.

Para que un modo vibracional en una molécula sea activo al IR, debe estar asociada con cambios en el dipolo permanente y cumplir con las reglas de selección para absorción Infrarroja que especifican que:

- ✓ La frecuencia de la luz debe ser idéntica a la frecuencia de la vibración
- ✓ El dipolo de la molécula debe cambiar durante la vibración
- ✓ La dirección del cambio en el dipolo debe ser la misma que la dirección del vector del campo eléctrico.

Cuando el Hamiltoniano molecular correspondiente al estado electrónico puede ser aproximado por un oscilador armónico en la vecindad de la geometría molecular de equilibrio, las frecuencias resonantes son determinadas por los modos normales correspondientes a la superficie de energía potencial del estado electrónico de la molécula. Sin embargo, las frecuencias resonantes



pueden estar en una primera aproximación relacionadas con la fuerza del enlace, y la masa de los átomos a cada lado del mismo. Así, la frecuencia de las vibraciones puede estar asociada con un tipo particular de enlace.

Las moléculas diatómicas simples tienen solamente un enlace, el cual se puede estirar. Moléculas más complejas pueden tener muchos enlaces, y las vibraciones pueden ser conjugadas, llevando a cabo absorciones en el infrarrojo a frecuencias características que pueden relacionarse a grupos químicos.

4.1.2 Vibraciones Moleculares

Existen 3 tipos de vibraciones moleculares inducidas por la radiación electromagnética:

- Rotacionales 10^{-1} - 10^{-2} cm^{-1}
- Vibracionales 10^2 - 10^4 cm^{-1}
- Electrónicas 10^4 - 10^6 cm^{-1}

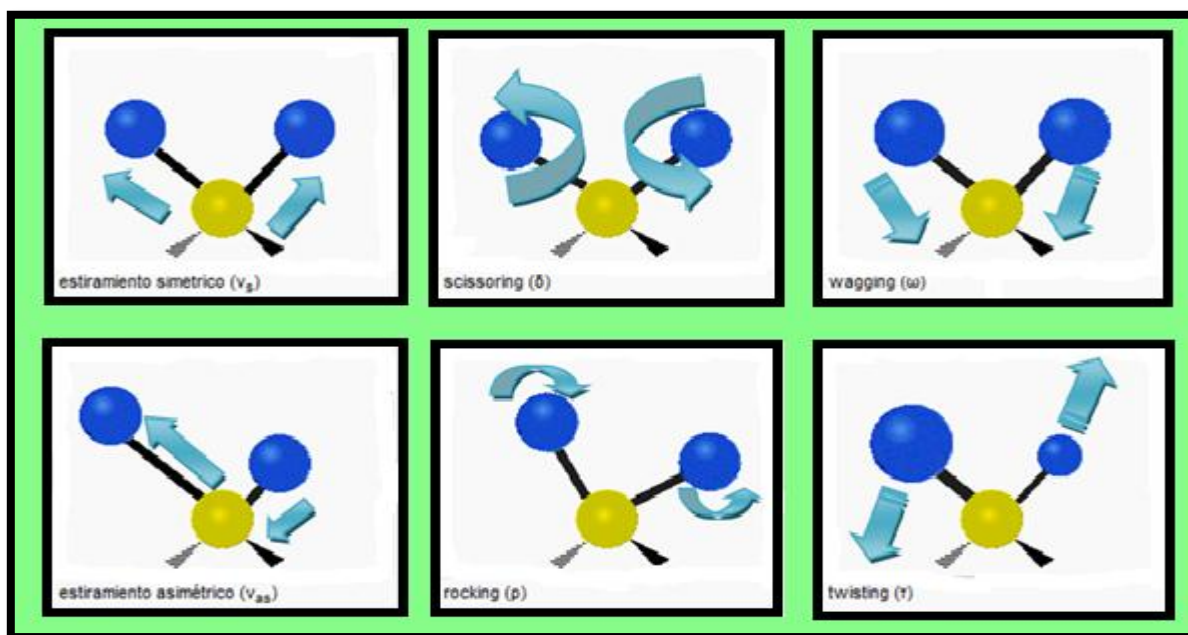


Figura 4.1. Representación esquemática de las vibraciones simétricas y asimétricas de moléculas orgánicas.



Las moléculas diatómicas simples tienen solamente un enlace, el cual se puede estirar. Moléculas más complejas pueden tener muchos enlaces, y las vibraciones pueden ser conjugadas, llevando a absorciones en el infrarrojo a frecuencias características que pueden relacionarse a grupos químicos. Los átomos en un grupo CH_2 , encontrado comúnmente en compuestos orgánicos pueden vibrar de seis formas como se muestra en la Figura 4.1. y se describen a continuación.

- Estiramientos simétricos y asimétricos.
- Flexiones simétricas y asimétricas en el plano (scissoring y rocking).
- Flexiones simétricas y asimétricas fuera del plano (wagging y twisting).

4.2 Microscopia Electrónica de Trasmisión en Alta Resolución HRTEM

La técnica de Microscopia Electrónica de Trasmisión de Alta Resolución se utiliza en esta investigación para identificar la morfología de los cristalitas de sulfuro de molibdeno.

El estudio se realiza en un microscopio electrónico de transmisión JEOL-JEM-2010 operado a 200KeV con una resolución de 2.3 Å.

4.2.1. Fundamento de la Técnica HRTEM.

La potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. El microscopio electrónico utiliza electrones para iluminar un objeto. Dado que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la luz pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas.

La microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) por sus siglas en inglés, es un modo de imagen derivado de la microscopia electrónica de transmisión, que permite obtener la estructura cristalográfica de imágenes en escala atómica.



En el microscopio electrónico de transmisión se irradia una muestra delgada con un haz de electrones de densidad de corriente uniforme, cuya energía está dentro del rango de 100 a 200 keV. Parte de esos electrones son transmitidos, otra parte son dispersados y otra parte da lugar a interacciones que producen distintos fenómenos como emisión de luz, electrones secundarios, Auger y rayos X. Todas estas señales se pueden emplear para obtener información sobre la naturaleza de la muestra (morfología, composición, estructura cristalina y estructura electrónica). El microscopio electrónico emplea la transmisión de los electrones para formar imágenes, la difracción de los electrones para obtener información acerca de la estructura cristalina y la emisión de rayos X característicos para conocer la composición elemental de la muestra.

Debido a la alta resolución, HRTEM se convierte en una poderosa herramienta para el estudio de propiedades de materiales cristalinos en nano escala como metales y semiconductores.

4.3 Método de Fisorción de Nitrógeno (B.E.T)

La técnica de fisorciónn de Nitrógeno es utilizada en está investigación para determinar las propiedades texturales de todos los catalizadores, dichas propiedades fueron obtenidas usando el equipo Micromeritics TriStar Surface área and Porosity analyzer.

4.3.1 Adsorción física o fisorción:

Adsorción

La adsorción es un proceso por el cual átomos, iones o moléculas son atrapados o retenidos en la superficie de un material. El resultado es la formación de una película líquida o gaseosa en la superficie del cuerpo sólido o líquido.

Desorción

Es el fenómeno por el cual una molécula de gas se adsorbe sobre la superficie de un sólido, como respuesta a un descenso de la presión del medio, se



desprende de la superficie y vuelve al seno del fluido. Es por definición el proceso inverso a la adsorción. Si la adsorción implicaba un aumento de la cantidad de gas adsorbido a medida que aumenta la presión del sistema, la desorción se traduce en una disminución del número de moléculas adsorbidas en superficie como consecuencia de la disminución de presión del sistema en equilibrio.

En la adsorción física o fisisorción, las moléculas del gas se mantienen unidas a la superficie del sólido por medio de fuerzas de Van der Waals. A continuación se definen todas las características propias de la fisisorción:

- Es una interacción débil, ya que las fuerzas de Van der Waals son débiles
- Es un proceso exotérmico (las fuerzas de van der Waals son atractivas) en el que los calores liberados, ΔH_{ads} (aprox. 20^{40} kJ/mol) son semejantes a las entalpías de condensación de la sustancia adsorbida. La energía liberada se adsorbe en forma de vibración por la red del sólido ($\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$) que se puede medir por el aumento de temperatura de la muestra.
- Al ser un proceso exotérmico, la fisisorción aumenta al disminuir la temperatura o al incrementarse la presión.
- La molécula fisisorbida mantiene su identidad ya que la energía es insuficiente para romper el enlace aunque su geometría puede estar distorsionada.
- La fisisorción es un proceso no específico ya que las fuerzas que intervienen no lo son y no existe una selectividad marcada entre adsorbato y adsorbente. En general, los gases muy polarizables se adsorben con mayor facilidad.



- La fisisorción se produce en multicapas. Sobre una capa de gas fisisorbida puede adsorberse otra. La ΔH de adsorción para la primera capa viene determinada por las fuerzas entre adsorbente (M) y adsorbato (A), mientras que la ΔH de adsorción para las capas siguientes depende de las interacciones adsorbato-adsorbato y por tanto es similar a la entalpía de condensación

Un análisis de fisisorción consiste, de forma general, en poner un material sólido en contacto con un gas (nitrógeno en este caso) e ir incrementando paulatinamente la presión en el sistema de una forma controlada, hasta llegar a la presión de saturación del gas en cuestión (Figura 4.2).

A medida que va aumentando la presión, las moléculas de nitrógeno van quedando adsorbidas sobre la superficie de las partículas sólidas hasta completar una capa mono molecular.

Si la presión sigue aumentando, se produce por un lado la adsorción en multicapas y por otro lado el llenado de los poros de menor tamaño, donde tiene lugar la condensación capilar del gas que se transforma en líquido. El estudio de todos estos fenómenos permite determinar por un lado la superficie específica de las partículas sólidas que componen la muestra y por otro lado estudiar la porosidad dentro de un intervalo muy determinado de tamaños de poro.

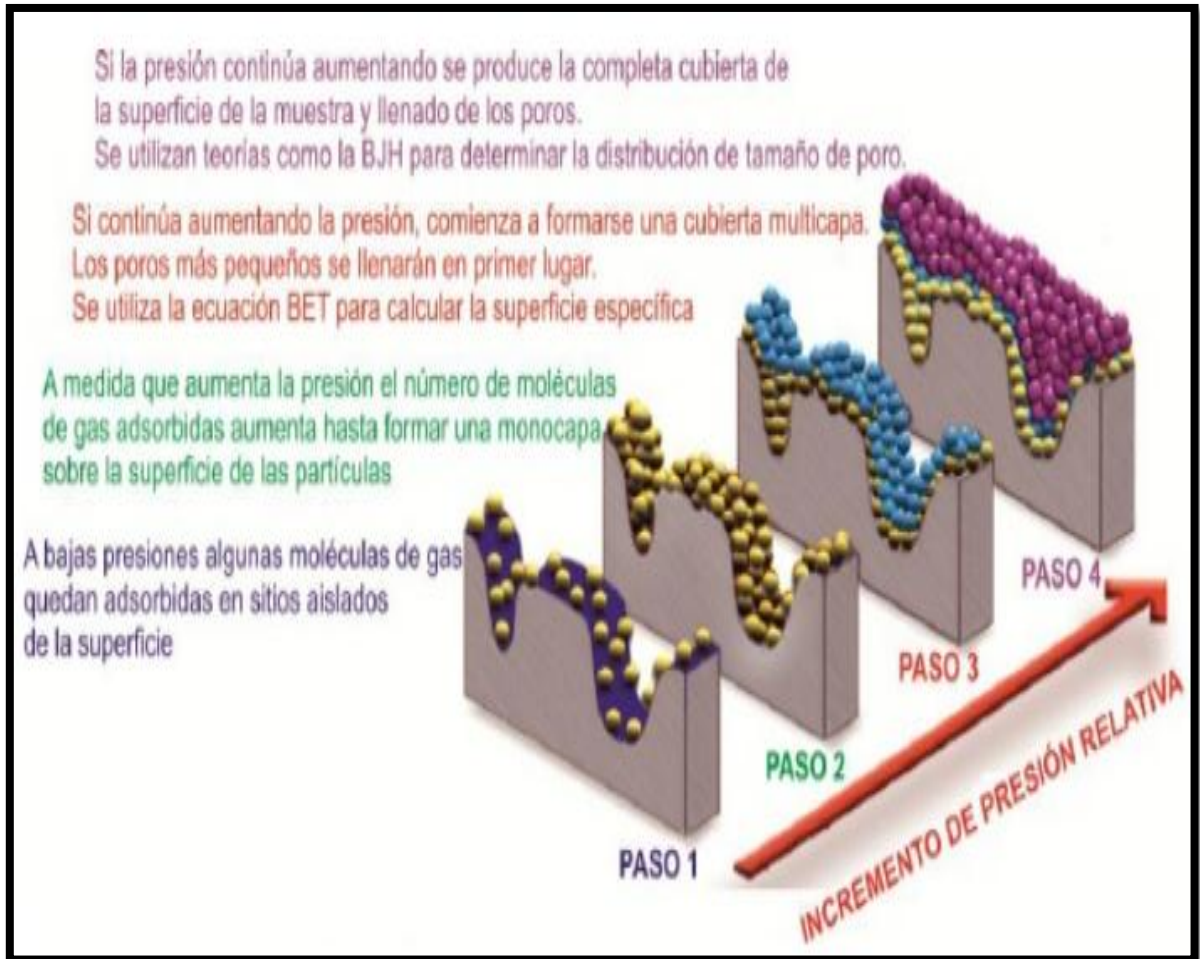


Figura 4.2. Proceso de adsorción de Nitrógeno sobre la superficie de un material sólido.

4.3.2 Teoría B.E.T. (Brunauer, Emmett y Teller)

La teoría BET se basa en un modelo cinético del proceso de adsorción propuesto en 1916 por Langmuir en el que la superficie del sólido se considera una distribución de sitios de adsorción equivalentes. Sin embargo la isoterma de Langmuir ignora la posibilidad de formación de capas de fisorción sobre la inicial (adsorción en multicapas), motivo por el que se llega a una saturación de la superficie a presiones altas.



Adoptando el mecanismo de Langmuir pero introduciendo una serie de premisas que lo simplifican, Brunauer, Emmett y Teller (1938) fueron capaces de llegar a obtener la ecuación BET, que admite la posibilidad de formación de multicapas, permite el crecimiento indefinido hasta producirse la condensación del gas.

La principal condición del modelo BET es que las fuerzas participantes en la condensación de gases son también responsables de la energía de enlace en la adsorción multimolecular. Esta condición se traduce en tres premisas:

- ❖ Cuando $P = P^\circ$ el gas adsorbato se condensa en un líquido sobre la superficie del sólido, es decir, el número de capas se hace infinito ($P^\circ =$ presión de saturación del vapor).
- ❖ Todos los centros de adsorción de la superficie son equivalentes. La capacidad de adsorción de un centro no depende del grado de ocupación de los centros vecinos.
- ❖ Sobre cada centro pueden adsorberse varias capas de moléculas, siendo el calor de adsorción para todas ellas equivalentes excepto para la primera. En todas las capas excepto en la primera las condiciones de evaporación y condensación son idénticas.

Para desarrollar el modelo BET se postuló una situación de equilibrio en la cual la velocidad a la que las moléculas que llegan de la fase gaseosa y se condensan en los sitios disponibles es igual a la velocidad a la que las moléculas se evaporan de los sitios ocupados. En el momento en que se obtiene un equilibrio entre la velocidad de condensación de moléculas de gas en una capa ya adsorbida y la velocidad de evaporación de esta capa, y considerando un número infinito de capas, se obtiene la siguiente expresión, conocida como la ecuación BET:



Ecuación BET. (4.1)

$$\frac{\frac{P}{P^{\circ}}}{n_a \left(1 - \frac{P}{P^{\circ}}\right)} = \frac{1}{n_m * C} + \frac{C - 1}{n_m * C} * \frac{P}{P^{\circ}}$$

Donde;

P/P° ; es la presión relativa de equilibrio

n_a ; es el número de moles de gas adsorbido en 1 gramo de adsorbente.

n_m ; es la capacidad específica de monocapa de adsorbato; cantidad necesaria para cubrir la superficie con una monocapa completa de moléculas.

C ; es un parámetro el cual se expresa de la siguiente forma; $C = \frac{e^{q_1 - q_L}}{RT}$

Donde;

q_1 ; es el calor de adsorción de la primera capa

q_L ; es el calor de licuefacción

$q_1 - q_L$; es el calor neto de adsorción.

R ; es la constante de los gases (8.314 J/mol-K)

T ; es la temperatura absoluta en K.

4.3.2.1. Método BJH (Barrett, Joyner y Halenda)

Existen numerosas variantes del procedimiento algebraico necesario para deducir la distribución de tamaños de poro en el rango de la meso porosidad, a partir de la isoterma de adsorción. Todos ellos asumen las siguientes premisas:

- Los poros son rígidos y de morfología regular, como cilíndrica o en forma de rendija
- El menisco formado es hemisférico, con un ángulo de contacto igual a cero



- No existe micro porosidad
- La Ley de Kelvin es aplicable y se admite la adsorción en multicapas

La distribución de tamaños de poro no se extiende continuando por encima del máximo tamaño de poro susceptible de ser detectado y medido mediante esta técnica, lo que implica que al llegar a la máxima presión relativa todos los poros analizados se encuentran llenos. De entre todos los métodos propuestos en la literatura, el método BJH es el más ampliamente aceptado y utilizado desde que en 1951 Barrett, Joyner y Halenda la propusieron por primera vez. Este método se resume en los siguientes pasos:

- Todos los puntos de análisis se ordenan en función de la presión en sentido descendente, independientemente de que los datos provengan de la rama de adsorción o de desorción. Los puntos que no cumplan este criterio deben ser omitidos.
- Generalmente la isoterma de desorción se usa para relacionar la cantidad de adsorbato perdido por la disminución de presión en cada escalón, con el tamaño promedio de los poros que han sido vaciados en ese escalón de presión. El cambio en el volumen de nitrógeno desorbido al disminuir la presión se debe fundamentalmente a dos razones:
 - ✓ La eliminación del condensado capilar del interior de los poros que se encuentran en el rango definido por las presiones máximas y mínimas según la ecuación de Kelvin.
 - ✓ El progresivo adelgazamiento de la cubierta multicapa adsorbida en las paredes de los poros, que previamente han sido vaciados del condensado capilar.



- Para determinar el tamaño y volumen de poro, será necesario tener en cuenta que cuando se ha eliminado por completo el condensado capilar del poro, aún continúa existiendo la multicapa adsorbida.

4.3.3 Isotermas de Adsorción.

La cantidad de gas adsorbido (n_a), por unidad de masa (m_s) de un sólido es dependiente de la presión de equilibrio (P), de la temperatura (T) y de la naturaleza del sistema gas-sólido.

Si la presión de equilibrio se expresa como presión relativa a la presión de saturación del gas (P/P°), se obtiene la siguiente expresión de la adsorción de un gas dado en la superficie de un sólido determinado, en condiciones de temperatura constante (T):

Ecuación (4.2)

$$\frac{n_a}{m_s} = f\left(\frac{P}{P^\circ}\right)_T$$

Esta ecuación (4.2) representa la isoterma de adsorción, es decir, la relación entre la cantidad de gas adsorbido por unidad de masa de sólido y la presión relativa de equilibrio, a una temperatura constante y conocida.

La mayoría de las isotermas de adsorción pueden agruparse en los seis tipos que se muestran en la Figura 4.3. Aunque los cinco primeros tipos de isotermas fueron propuestos por Brunauer, Deming, Deming y Teller, como la clasificación BDDT, posteriormente se incorporó una sexta tipología, creando la clasificación conocida como clasificación IUPAC [14].

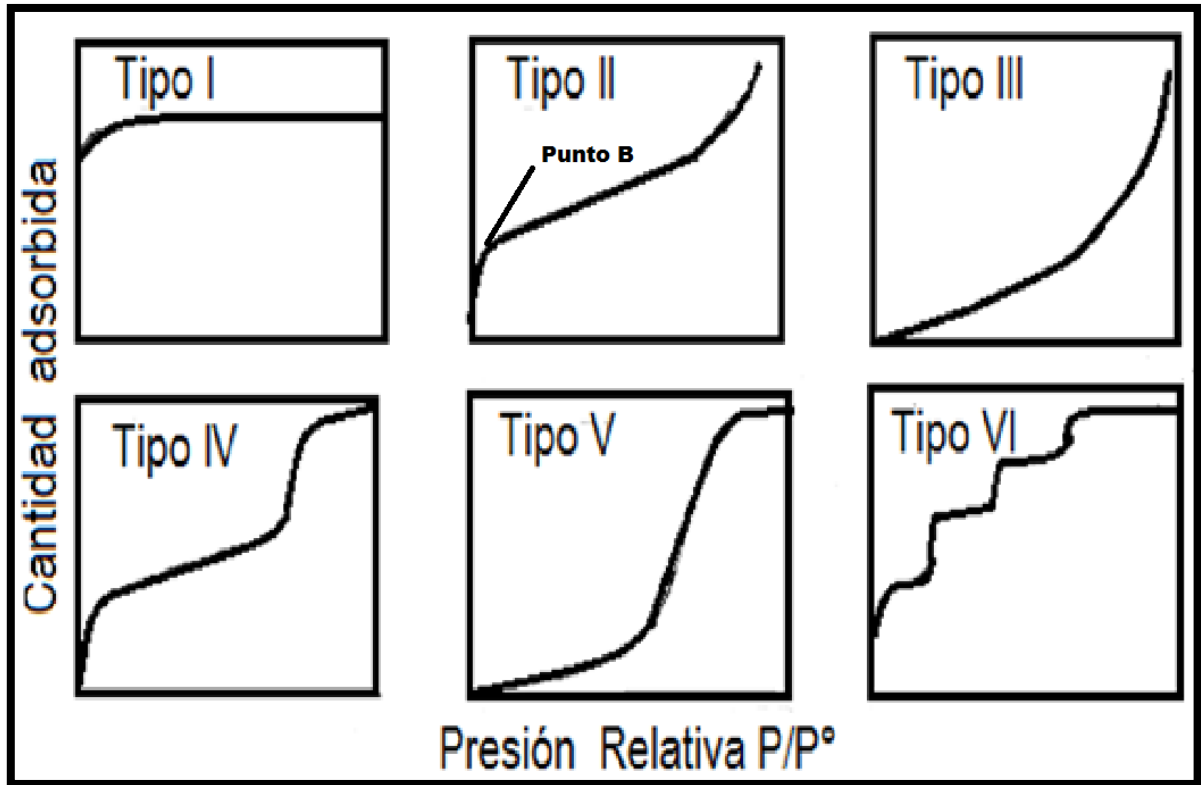


Figura 4.3 Representación de los distintos tipos de isothermas de adsorción.

La isoterma tipo I es característica de sólidos microporosos, se reconoce por una rápida subida inicial, en la zona de bajas presiones debida al llenado de microporos y una larga plataforma pseudo horizontal en la zona central de la isoterma, que refleja la ausencia de adsorción en multicapas sobre la superficie del sólido.

La isoterma tipo II es característica de sólidos macroporosos o no porosos, la pendiente ascendente de prácticamente la totalidad de la isoterma es debida a la adsorción en monocapa-multicapa sobre la superficie estable y externa del sólido, sin presencia de microporos ni mesoporos. El punto B determina el valor de la capacidad de la monocapa, a partir de la cual es posible calcular la superficie específica.



La isoterma tipo III ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja, en sólidos no porosos, cabe mencionar que esta isoterma es poco frecuente.

La isoterma tipo IV es característica de sólidos mesoporosos y se caracterizan por presentar un ciclo de histéresis debido a las propiedades de su red porosa.

La isoterma tipo V al igual que la isoterma tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el sólido en este caso es mesoporoso.

La isoterma tipo VI es poco frecuente y además este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa y muy uniforme.

4.4 Espectroscopia UV-Vis de Reflectancia Difusa

Mediante el uso de la técnica de espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa se pretende identificar la posible formación de complejos en solución entre los aditivos orgánicos y los metales precursores que se utilizaron para la síntesis de los catalizadores preparados en este trabajo de investigación. Los estudios se realizan usando un espectrofotómetro Jasco V-570 de Pekin Elmer.

4.4.1 Fundamento de la Técnica Uv-vis

El principio de la espectroscopia ultravioleta-visible de reflectancia difusa involucra la absorción de radiación ultravioleta en una molécula, causando la promoción de un electrón de un estado basal a un estado excitado, liberándose el exceso de energía en forma de calor.

La luz visible o UV se absorbe por los electrones de valencia, éstos se promueven a estados excitados (de mayor energía). Al absorber radiación electromagnética de una frecuencia correcta, ocurre una transición desde uno de estos orbitales a un orbital vacío. Las diferencias entre energías varían entre los diversos orbitales,



algunos enlaces como los dobles provocan coloración en las moléculas ya que absorben energía en el visible así como en el UV.

Cuando un haz de radiación UV-vis atraviesa una disolución conteniendo un analito absorbente, la intensidad incidente del haz (I_0) se atenúa hasta I . Esta fracción de radiación que no ha logrado traspasar la muestra se denomina transmitancia (T) ($T = I/I_0$).

Por aspectos prácticos, se utilizará la absorbancia (A) en lugar de la transmitancia ($A = -\log T$), por estar relacionada linealmente con la concentración de la especie absorbente según la Ley de Beer-Lambert.

Principio de Medición

La espectrofotometría Ultravioleta-Visible es un método óptico de análisis, que tiene como principio de medición la absorción y o transmisión de la energía radiante emitida por una fuente de luz, que atraviesa una sustancia. El método es espectroscópico por que se basa en la medida de la intensidad y de la longitud de onda de la energía radiante. La región del espectro electromagnético que aplica es la Ultravioleta-Visible que va desde 10 nm hasta los 780nm, como se observa en la Figura 4.4

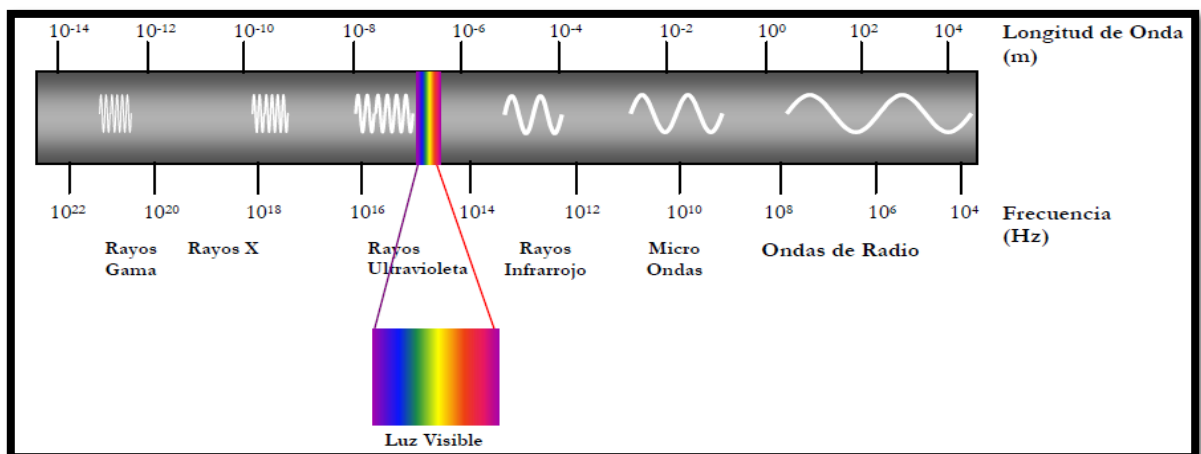


Figura 4.4. Escala del espectro electromagnético.



Capitulo 5

Desarrollo

Experimental



5 Desarrollo Experimental.

En esta sección se describe el procedimiento experimental que se lleva a cabo para la síntesis de los catalizadores para la HDS del 4,6 DMDBT, así como el procedimiento utilizado en cada una de las técnicas de caracterización fisicoquímica empleadas en este estudio.

5.1 Preparación de soporte

El soporte utilizado es γ -Alúmina comercial, marca SASOL, la cual se encuentra en forma de pellet, por lo cual se tritura en un mortero hasta obtener el tamaño de partícula de 125 micras (malla 60).

5.2 Determinación del volumen de impregnación del soporte

Con el propósito de estimar el volumen de solución necesario para la impregnación, se determinó el volumen de impregnación del soporte (V_p), tal como se describe a continuación:

Sobre dos gramos de γ -Alúmina (Al_2O_3) contenidas en un mortero, se adiciona agua por medio de una micro-jeringa, gota a gota el agua se adsorbe sobre la superficie de la alúmina. Este procedimiento continua hasta llegar a la formación de un espejo sobre la superficie.

5.3 Preparación de Soluciones de impregnación

Con el propósito de obtener las soluciones de impregnación deseadas, se calculan las cantidades de precursor, promotor y aditivo necesarias para poder sintetizar los catalizadores de este trabajo de investigación en base a dos relaciones previamente analizadas.

En la primera relación se establece que para cubrir la monocapa de soporte con precursor es necesario emplear 2.8 átomos de molibdeno por nanómetro cuadrado de soporte, se utiliza esta cantidad de átomos de molibdeno ya que en estudios previos se ha establecido que esta es la cantidad de molibdeno necesaria para cubrir la monocapa teórica del soporte.



Mientras que para estimar la cantidad de Níquel y Cobalto se emplean las siguientes relaciones;

$$\frac{(Ni)}{(Ni+Mo)} = 0.33 \qquad \frac{(Co)}{(Co+Mo)} = 0.33$$

El detalle de los cálculos para la preparación de las soluciones se muestra en el apéndice A.1.

5.4 Secado y Calcinación del Catalizador

5.4.1 Secado

El proceso de secado se realiza en dos etapas, la primera de ellas se lleva a cabo en un desecador que contiene como desecante sílice durante 12h a temperatura ambiente, y la segunda etapa en una estufa, a temperatura constante de 100°C durante 24h. Dicho calentamiento comenzó partiendo de temperatura ambiente con velocidad de calentamiento de 5°C/min.

5.4.2 Calcinación

Cabe mencionar que los catalizadores de referencia son los únicos calcinados, ya que si se calcinan los catalizadores que contienen Trietilenglicol o Sacarosa, el aditivo se destruye y por ende no cumple con la función para lo cual fueron incorporados. La calcinación se hace en una mufla a 400°C durante 4 horas, a una velocidad de calentamiento de 5 grados por minuto.

Se prepararon tres series de catalizadores a base de níquel, cobalto, molibdeno y aditivos orgánicos, cada una de estas series está constituida por cuatro catalizadores, con la finalidad de identificar el efecto de los aditivos orgánicos (sacarosa y Trietilenglicol), así como evaluar la importancia del método de impregnación.

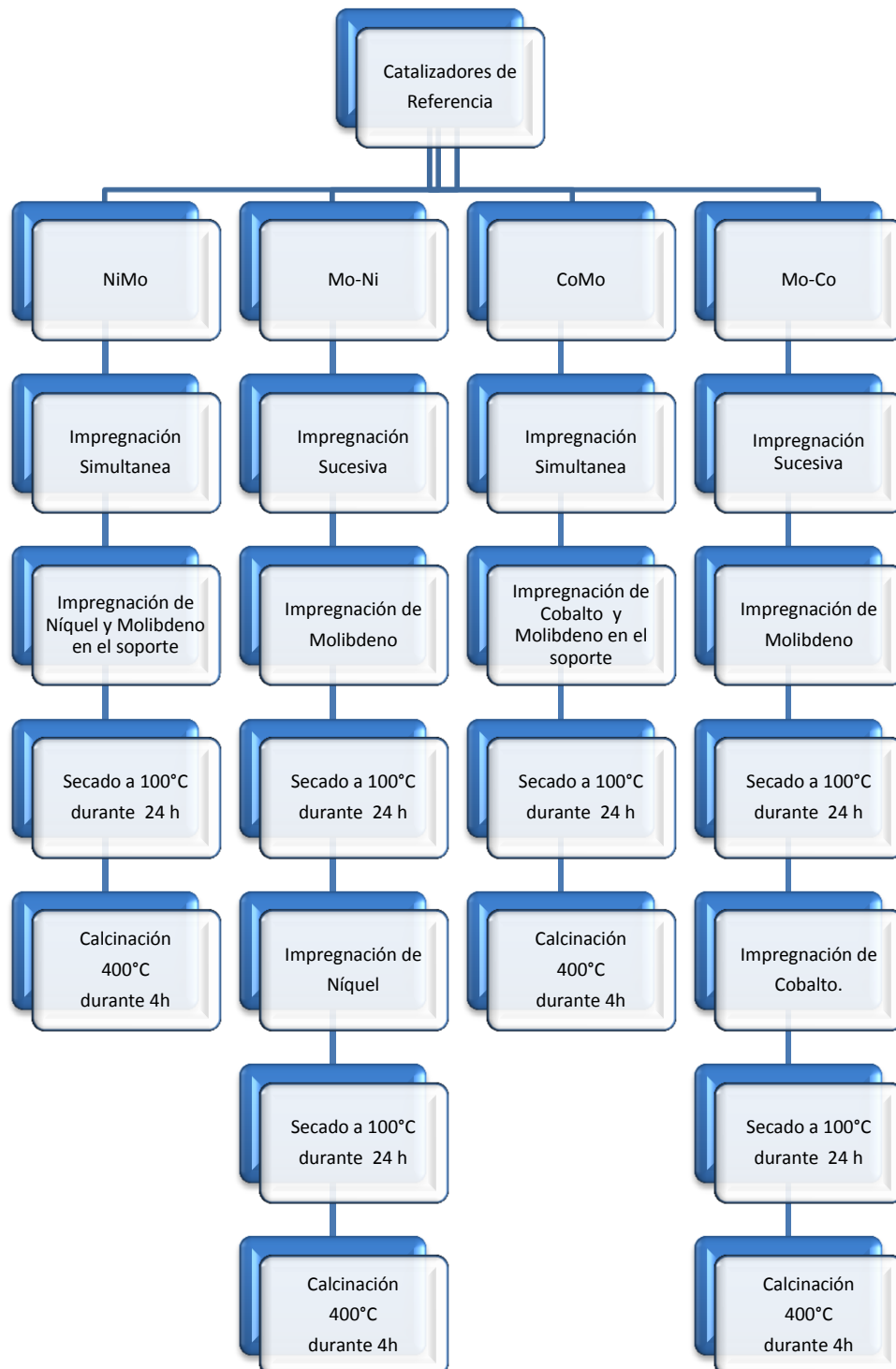


Figura 5.1. Representación esquemática de la síntesis de los catalizadores de referencia.



5.4.2.1 Preparación de Catalizadores de Referencia

La primera serie de catalizadores se preparó con el propósito de poseer elementos de referencia, y consiste en sintetizar catalizadores que sólo contienen como precursor molibdeno, y sales a base de níquel y cobalto como promotor, cabe hacer mención que en ningún caso se emplea el uso de aditivos orgánicos y el procedimiento de dichos catalizadores se muestran en la Figura 5.1, en dicha Figura se exponen todos los catalizadores de referencia (NiMo, Mo-Ni, CoMo y Mo-Co), posteriormente se puede observar el método de impregnación utilizado (sucesivo y coimpregnado) al igual que la forma en que son agregados los metales precursores (Mo, Ni y Co) sobre la solución de impregnación, seguido de una descripción en torno a las condiciones de secado que para todos los casos es de 100°C durante un periodo de 24 horas, después del proceso de secado, para el caso específico de catalizadores que son obtenidos mediante el método de impregnación sucesivo se adiciona el promotor (Co ó Ni), estos catalizadores son secados nuevamente a las mismas condiciones (100°C y 24h) y finalmente tanto los catalizadores que se impregnan sucesivamente como los coimpregnados se calcinan a 400°C durante 4 horas.

5.4.2.2 Síntesis de Catalizadores con Trietilenglicol

En la segunda serie que se preparó se pretende apreciar el efecto que tiene la adición de Trietilenglicol a catalizadores níquel-molibdeno y cobalto-molibdeno soportados en alúmina, para ello se agrega el aditivo orgánico de manera sucesiva y coimpregnada, manteniendo constante la concentración de Trietilenglicol. En la Figura 5.2, de forma más específica, se muestran los pasos que se realizan para obtener dichos materiales.

La Figura 5.2 muestra los catalizadores que se sintetizaron con la adición de Trietilenglicol (NiMoT, Mo-NiT, CoMoT y Mo-CoT), posteriormente se indica el método de impregnación (sucesivo y coimpregnado) que se lleva a cabo para obtener los catalizadores mencionados, después se describe el paso en que se



adicionan los metales precursores (Mo, Co, Ni) y el Trietilenglicol, a la postre se realiza el proceso de secado a 100°C durante 24 horas para todos los catalizadores independientemente del método de impregnación, más tarde se realiza la impregnación de la solución promotor-aditivo únicamente para el caso de catalizadores que son impregnados sucesivamente, por último estos catalizadores son secados nuevamente a 100°C por 24 horas, cabe mencionar que en ningún caso se efectúa el proceso de calcinación, ya que se desea preservar el aditivo orgánico.

5.4.2.3 Elaboración de catalizadores con Sacarosa

En la última serie de catalizadores sintetizados se desea investigar el efecto de la incorporación de Sacarosa a catalizadores de hidrodesulfuración NiMo y CoMo, de igual forma que con Trietilenglicol, la Sacarosa se agrega de forma sucesiva y simultánea a cierta concentración constante, a través de la Figura 5.3 se puede apreciar con mayor claridad el procedimiento que se efectúa para obtener catalizadores Ni(Co)-Mo-Sac. En la parte inicial de la Figura 5.3 se exhibe los catalizadores que se sintetizaron con la adición de sacarosa (NiMoSac, Mo-NiSac, CoMoSac y Mo-CoSac), en seguida al igual que en los casos anteriores se muestra el tipo de impregnación que se lleva a cabo, posteriormente también en esta Figura se incluye el paso en que son adicionados los metales precursores y el aditivo, donde para los catalizadores que son impregnados sucesivamente únicamente se adiciona molibdeno, mientras que para los catalizadores coimpregnados se adicionan todos los metales precursores y el aditivo simultáneamente sobre el soporte, tiempo después se secan los catalizadores a 100°C durante 24 h, después solamente en los catalizadores que se impregnados sucesivamente se adiciona la solución sacarosa-promotor, una vez terminada la impregnación estos catalizadores se secan bajo las mismas condiciones (100°C y 24h), para evitar la descomposición del agente orgánico se prescinde la calcinación.

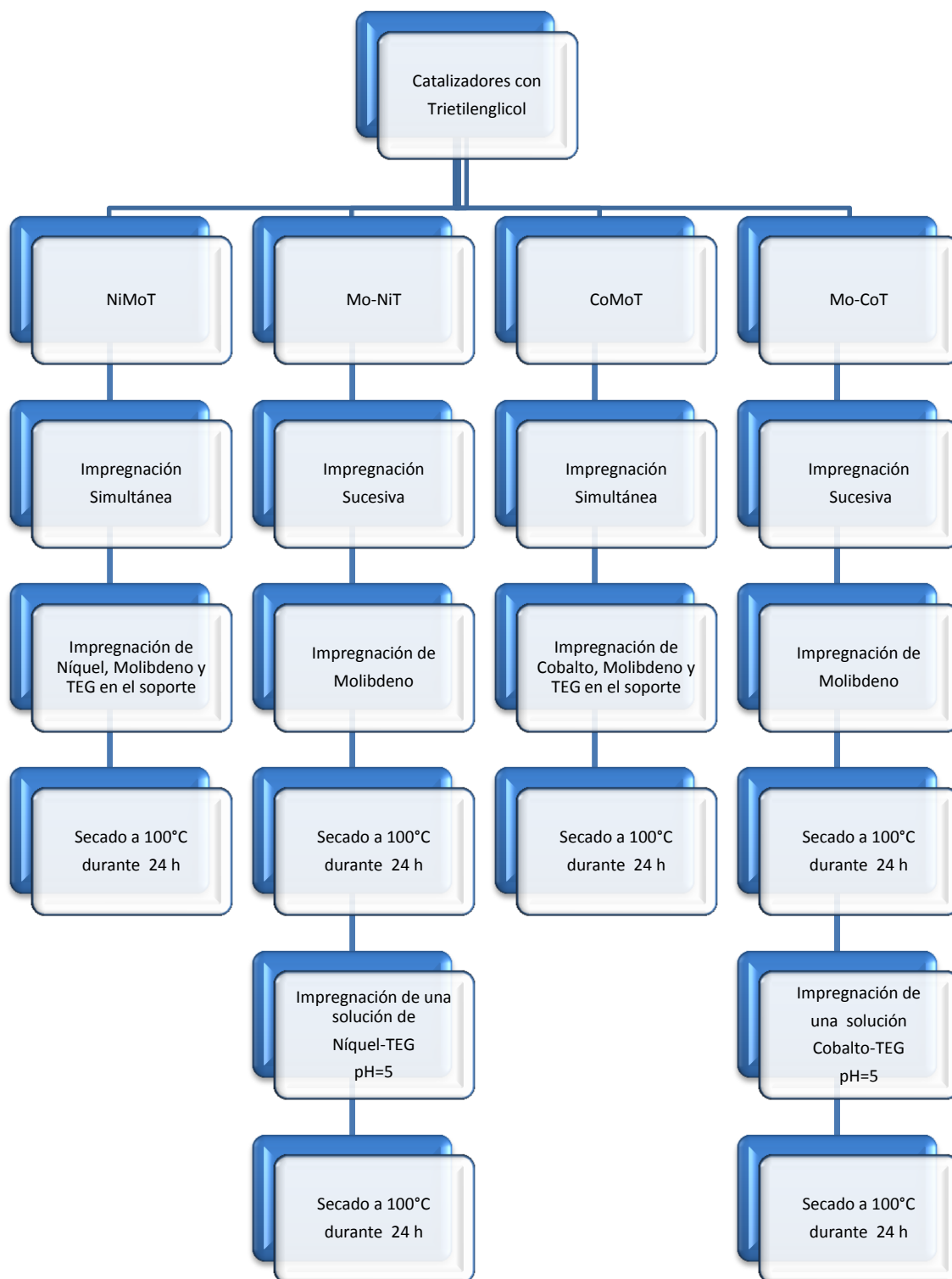


Figura 5.2 Representación esquemática de la síntesis de catalizadores de Ni(Co)-MoT

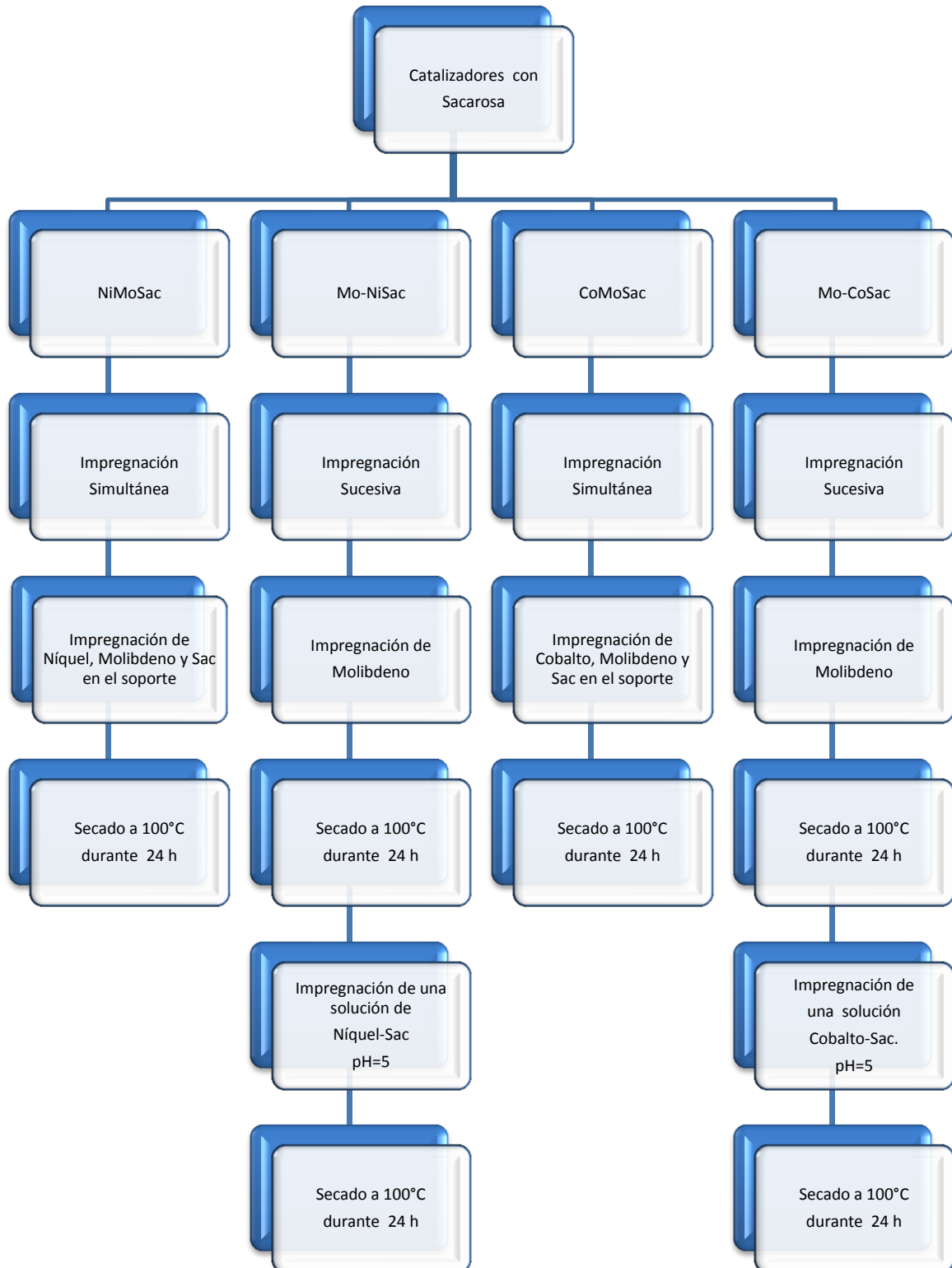


Figura 5.3 Representación esquemática de la síntesis de catalizadores de Ni(Co)-Mo-Sac.



5.5 Activación del catalizador sin aditivo

La activación del catalizador consiste en la sulfuración del catalizador oxidado. Se pesan 200 mg de catalizador, tamizado (malla 60), se coloca en un plato poroso del reactor de vidrio en forma de “U”, se instalan los controles de temperatura, y se calienta el reactor desde temperatura ambiente hasta 400°C al mismo tiempo que se hace pasar una corriente de una mezcla de ácido sulfhídrico-hidrógeno al 15%v/v con un flujo de 40 mL/min. El reactor se mantiene bajo estas condiciones durante 4 h a presión atmosférica.

5.6 Activación del catalizador con aditivo

Al igual que en los catalizadores de referencia se pesan 200 mg de catalizador, tamizado (malla 60), que se colocan en el plato poroso del reactor de vidrio en forma de “U”, se instalan los controles de temperatura, y se inicia el calentamiento desde temperatura ambiente hasta 400°C, con una velocidad de calentamiento de 1°C /min manteniendo flujo constante de 40 mL/min de mezcla de ácido sulfhídrico-hidrógeno al 15% v/v. Cuando la temperatura registrada del reactor es de 400°C comienza la activación del catalizador y de esta forma el reactor se mantiene bajo estas condiciones durante 4 horas a presión atmosférica.

5.7 Evaluación Catalítica

Como parte previa a la evaluación catalítica, se prepara una solución de 0.2 gramos de 4,6-DMDBT disuelta en 0.040 litros decano como se muestra en la parte A de la Figura 5.4, esta solución se depositada en un reactor por lotes, simultáneamente se introducen 0.2g de catalizador al reactor previamente activado como se observa en la parte B de la misma Figura descrita anteriormente, posteriormente el reactor se purga y presuriza con hidrógeno. El proceso de reacción se desarrolla durante un periodo de 6 horas a 320 °C y 84.34 Kg/cm³ como se ilustra en la parte C de la Figura 5.4, con una toma total de 10 muestras en distintos intervalos de tiempo. Estas muestras se analizan



en un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 6890 con detector de ionización de flama.

Básicamente es un quemador de hidrógeno/oxígeno, donde se mezcla el efluente de la columna (gas portador y analito) con hidrógeno. Inmediatamente, este gas mezclado se enciende mediante una chispa eléctrica, produciéndose una flama de alta temperatura.

La mayoría de los compuestos orgánicos al someterse a altas temperaturas pirolizan y se producen iones y electrones, que son conductores eléctricos. Este hecho se aprovecha estableciendo una diferencia de potencial de unos centenares de voltios entre la parte inferior del quemador y un electrodo colector situado por encima de la flama.

El proceso de ionización que se da en la flama es complejo, pero se puede aproximar el número de iones producidos al número de átomos de carbono transformados en la flama. Existen algunos grupos funcionales que no dan respuesta en este detector, como el carbonilo, alcohol, halógeno o amina, y tampoco responden gases no inflamables como el CO_2 , SO_2 , agua y óxidos de nitrógeno. Este hecho, más que limitar el ámbito de aplicación de este detector, permite el análisis de muestras contaminadas con alguno de los compuestos mencionados.

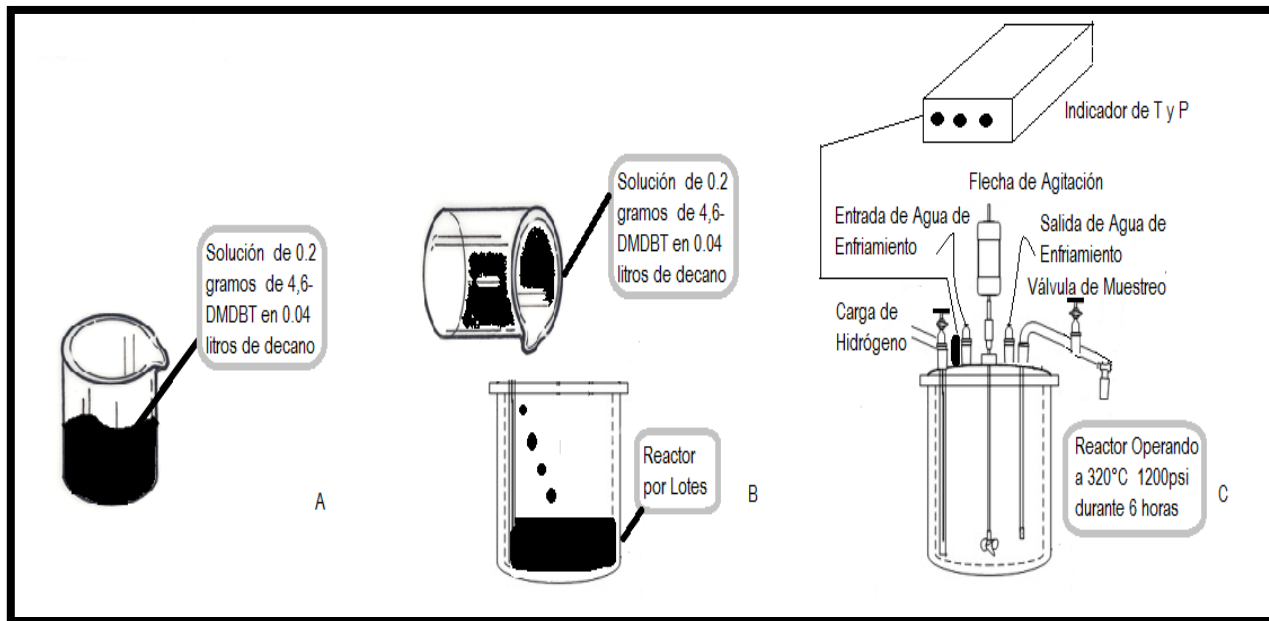


Figura 5.4. Esquema representativo de la evaluación catalítica.

5.8 Determinación de propiedades Texturales

La medición de las propiedades texturales tales como; volumen, tamaño y distribución de poro se obtuvieron a través del método de Barrett-Joiner-Halenda (BJH), mientras que el área superficial se evalúa por medio del método BET.

Los catalizadores se someten a un previo pretratamiento de desgasificación durante 6 horas a 170°C en el equipo Micromeritics Vac Prep 061 Sample Degas System.

Por otra parte la medición de las propiedades texturales se realiza mediante la adsorción-desorción de N_2 a 77 K en un analizador automático Micromeritics TriStar Surface area and Porosity analyzer.



5.9 Morfología de los Cristalitos de sulfuro de Molibdeno.

La medición se realiza con el catalizador activado a las mismas condiciones que para las pruebas de actividad catalítica. Para evitar la oxidación del material éste es colocado en heptano. El equipo con el cual se efectuó la caracterización es un microscopio electrónico de transmisión JEOL-JEM-2010 operado a 200 KeV con una resolución de 2.3 Å.

5.10 Análisis por espectroscopia FTIR

El estudio de las especies de Trietilenglicol adsorbidas en el soporte y catalizador se realizó por medio de la técnica de espectroscopia de FTIR. Esto con el objeto de obtener información acerca de la interacción TEG-soporte.

5.10.1 Adsorción de Piridina

La adsorción de Piridina se realiza en las muestras alúmina-TEG y alúmina pura usando una pastilla comprimida para cada muestra, las cuales fueron previamente tratadas con oxígeno a 473 K durante una hora y desgasificadas a la misma temperatura durante una hora en una celda especial conectada a un equipo de alto vacío. Los espectros FTIR fueron registrados a temperatura ambiente y a 373 K.

5.10.2 Estudio FTIR con variación de Temperatura

Para conocer la evolución de las especies de aditivos orgánicos formadas, así como su descomposición se realizó un experimento FTIR para los catalizadores sintetizados, el cual se llevó a cabo análogamente al experimento anterior usando discos comprimidos, donde el análisis se desarrolló desde temperatura ambiente hasta los 773K incrementando la temperatura en intervalos de 100°C en condiciones de vacío.

En ambos casos los espectros IR fueron recolectados empleando un espectrómetro Nicolet Magna 760 FTIR.



5.10.3 Adsorción de CO y su análisis por FTIR.

Mediante la adsorción de CO y haciendo uso de la técnica de caracterización FTIR se pretende cuantificar el número de sitios activos presentes en los catalizadores sintetizados.

El procedimiento experimental se enumera a continuación:

1. Se prepara una pastilla del material a analizar con una densidad no mayor a 7.5g/cm^2 .
2. La pastilla del catalizador se activa en flujo de mezcla gaseosa $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ al 15% v/v a las condiciones establecidas previamente, tal como se detalla en el apartado de activación de catalizador.
3. Una vez activada la pastilla se coloca en un porta muestras de vidrio para introducirlo a la celda del mismo material con ventanas de fluoruro de calcio.
4. Colocar la celda en la línea de vacío (presión aproximada de 5×10^{-5} Torr) y calentar de 25 hasta 450°C durante 2 horas.
5. Enfriar la celda y realizar adsorciones de CO a temperatura ambiente variando las presiones de equilibrio.
6. Registrar el espectro correspondiente.

5.11 Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa

Empleando la técnica de caracterización UV-vis se desea identificar la formación de complejos en la solución de impregnación, entre los metales precursores y los aditivos orgánicos.

El estudio UV-vis en solución fue realizado usando un espectrofotómetro Jasco V-570 de Pekin Elmer, para las soluciones de Trietilenglicol puro (TEG), níquel en agua (NiH_2O), níquel y Trietilenglicol en agua (NiTEGH_2O) y Trietilenglicol en



níquel (TEGNi) usando agua como referencia y para el sistema níquel y Trietilenglicol en agua (NiTEGH₂O) empleando una solución de níquel en agua (NiH₂O) como referencia. Cada una de las soluciones preparadas en este estudio, contiene la misma cantidad de metales y aditivos que los catalizadores sintetizados.



Capítulo 6

Análisis de

Resultados



6 Análisis de Resultados.

6.1 Resultados de la Evaluación Catalítica.

En este apartado se muestran los resultados obtenidos después de llevar a cabo la evaluación catalítica de los materiales previamente sintetizados, donde la reacción de estudio (HDS) se efectuó para la molécula 4,6-DMDBT a las condiciones de reacción de 320°C y 84.34 Kg/cm³ durante un periodo de 6 horas de reacción en un reactor por lotes.

6.1.1 Hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT.

Uno de los contaminantes más nocivos que contienen los combustibles es el azufre, este compuesto sale por el escape de los autotransportes en forma de óxido de azufre (SO_x) el cual al entrar en contacto con la humedad del aire se convierte en ácido sulfúrico contribuyendo a la generación de lluvia ácida.

Actualmente existe un compromiso internacional para disminuir la cantidad de partículas de azufre presentes en el diesel, sin embargo obtener combustibles libres de azufre no es un proceso fácil, la dificultad radica en la presencia de moléculas altamente refractarias a la Hidrodesulfuración como es el caso del 4,6-DMDBT que posee un impedimento estérico generado por dos grupos alquilo que se encuentran enlazados en las posiciones 4 y 6 de los anillos aromáticos de la molécula, los cuales originan una inapropiada interacción entre el átomo de azufre y el sitio activo del catalizador.

Por tal motivo la incorporación de aditivos orgánicos a catalizadores convencionales NiMo y CoMo se presenta como una alternativa viable para el cumplimiento de normas ambientales. El beneficio de adicionar agentes orgánicos a materiales convencionales NiMo y CoMo se ve reflejado en un aumento de actividad catalítica, tal como se puede observar en la Tabla 6.1, las constantes de rapidez de reacción calculadas como se indica en el apéndice A.2 son acordes con los datos obtenidos de conversión, siendo mayores los valores de actividad y conversión en catalizadores que contienen agentes orgánicos



respecto a aquellos materiales de referencia que fueron sintetizados sin la adición de Sacarosa o Trietilenglicol.

Tabla 6.1 Hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT después de tres horas de reacción a 320°C y 84.34 Kg/cm³

Catalizador	k (L/h-g cat)	Conversión (%)
NiMo	0.09	68.6
CoMo	0.08	65.3
Mo-Co	0.08	68.8
Mo-Ni	0.09	71.3
NiMoT	0.17	83.7
CoMoT	0.11	73.1
Mo-CoT	0.12	81.5
Mo-NiT	0.23	90.6
NiMoSac	0.11	77.9
CoMoSac	0.10	68.6
Mo-CoSac	0.10	74.1
Mo-NiSac	0.13	82.1

Es importante resaltar que para comparar los resultados obtenidos con los diferentes catalizadores sintetizados, las constantes de rapidez de reacción están expresadas por gramo de catalizador, ya que durante el proceso de sulfuración se alcanza una temperatura de hasta 400°C, lo que origina la descomposición del aditivo orgánico, variando el peso de catalizador que posteriormente se evalúa.

6.1.2 Efecto de los aditivos

Las diferencias de actividad observadas en la Tabla 6.1 se deben primordialmente al efecto ejercido por parte de los agentes orgánicos, porque como se ha mencionado, al observar detenidamente esta misma Tabla se identifica que los



catalizadores con aditivo registran mayor actividad respecto aquellos que no contienen agentes orgánicos, donde el mayor beneficio de la inclusión de los aditivos orgánicos se observa en el catalizador Mo-NiT el cual registra una conversión del 90% después de tres horas de reacción y sobre todo aporta 2.6 veces mayor actividad que el catalizador de referencia (Mo-Ni).

En contraste, si bien la sacarosa también aumenta la actividad catalítica, no es sobresaliente el efecto generado por parte del orgánico, ya que al comparar el material más activo que contiene este agente orgánico (Mo-NiSac), con el catalizador de referencia (MoNi) la actividad resulta ser sólo 1.5 veces mayor.

Aunque ambos aditivos aumentan la actividad de la reacción, en esta investigación se considera que la función que desarrolla cada aditivo en la síntesis del catalizador es distinta. Por una parte se contempla que el Trietilenglicol podría formar interacciones con el soporte a través de los sitios Al^{3+} de la alúmina, esto originaría una interacción débil entre los metales precursores utilizados en la síntesis del catalizador y el soporte, de tal forma que se incrementaría la interacción precursor-promotor (Mo-Ni(Co)), lo cual originaría la formación una mayor cantidad de sitios activos en el catalizador [48,64,70,72].

Por otra parte se piensa que la Sacarosa es capaz de complejar al promotor (Co ó Ni), permitiendo que durante el proceso de sulfuración primero se pueda sulfurar de una forma eficiente el molibdeno y posteriormente el complejo promotor-sacarosa, con el incremento de temperatura durante el proceso de sulfuración del catalizador, se destruye liberando al promotor para poder decorar los cristalitos de sulfuro de molibdeno. Esto mejora el proceso de activación y aumenta la cantidad de fase activa [26,61].

Los cambios de actividad discutidos previamente no sólo están relacionados con la adición de aditivos orgánicos, sino también con el método de



impregnación y promotor empleado, por ello es preciso puntualizar la influencia de estos factores en la reacción de estudio.

6.1.3 Efecto del método de impregnación

El método de impregnación también está relacionado con el incremento de rapidez de reacción, ya que generalmente todos los catalizadores que se sintetizaron de forma sucesiva tienen mayor rapidez de reacción que los materiales coimpregnados. Este comportamiento se observa en la Tabla 6.1, a través de los catalizadores Mo-NiT, Mo-CoT, Mo-CoSac y Mo-NiSac, ya que no sólo registran mayor actividad que sus respectivos materiales de referencia, si no también la rapidez es ligeramente mayor que los materiales preparados bajo las mismas condiciones de síntesis, pero empleando el método de coimpregnación.

En trabajos reportados por diferentes grupos de investigación [20,64], se obtienen materiales activos en la hidrosulfuración de moléculas azufradas cuando se impregnan simultáneamente glicoles y sales de metales precursores sobre la superficie del soporte. Sin embargo en esta investigación se observó que la mejora en el desempeño catalítico es mínima cuando se adiciona Trietilenglicol mediante el método de impregnación sucesiva, tal como se describe en la parte experimental de este trabajo, en el capítulo 5 sección 5.4.2.2.

El aumento de actividad observado en los catalizadores preparados con aditivos podría estar relacionado con la interacción previa que existe entre el promotor y el aditivo en la solución de impregnación, los cuales se impregnan sucesivamente después de haber agregado molibdeno sobre el soporte. En el caso de los catalizadores preparados por método simultáneo durante la impregnación no se cuenta con el tiempo suficiente para que interactúe el agente orgánico con los elementos depositados en el soporte, ya que éste se adiciona simultáneamente con todas las sustancias que conforman el catalizador. Adicionalmente la interacción Glicol-Soporte previene la migración del promotor en la red del



soporte, ya que como lo establece Thanh Son [65] el Níquel es un metal con afinidad al Trietilenglicol, obteniendo una mayor cantidad de níquel o cobalto disponible para formar fase activa.

6.1.4 Efecto del promotor (Co Ni).

En la reacción de Hidrodesulfuración para la molécula 4,6-DMDBT se ha establecido que el uso de níquel como promotor mejora notablemente la actividad catalítica.

En esta investigación también se encontró que los materiales preparados con níquel registran una mayor rapidez de reacción respecto a los catalizadores que fueron sintetizados usando cobalto como promotor, independientemente del método de impregnación y aditivo empleado, por lo cual es posible aseverar que las funciones desarrolladas por parte de los promotores no se ven afectadas por la presencia de los glicoles.

Lo anterior se comprueba al contrastar los resultados de actividad catalítica mostrados en la Tabla 6.1, donde los catalizadores NiMo, Mo-Ni, NiMoT, Mo-NiT, NiMoSac y Mo-NiSac, registran mayor actividad que sus contrapartes CoMo, Mo-Co, CoMoT, Mo-CoT, CoMoSac y Mo-CoSac.

El incremento de actividad catalítica observada entre los catalizadores preparados con níquel como promotor y aquellos donde se utiliza cobalto, está relacionada con las propiedades hidrogenantes que genera el promotor níquel, las cuales mejoran la actividad de la reacción de estudio, ya que como se mencionó previamente los dos grupos metilo de la molécula de análisis (4,6-DMDBT) están situados en las posiciones 4 y 6 del anillo aromático impidiendo la interacción del átomo de azufre con los sitios activos a través de enlaces metal-azufre por lo que para desulfurar esta molécula se requiere primero hidrogenar uno de los anillos bencénicos lo cual es favorecido cuando se tiene níquel como promotor.



6.1.5 Análisis de productos de reacción

El esquema de reacción de la hidrodesulfuración para la molécula 4,6-DMDBT es muy similar al del dibenzotiofeno (DBT), en ambos casos existen dos rutas predominantes. Una ruta que está relacionada con la hidrogenación y otra con la hidrogenólisis, en esta última, el átomo de azufre se remueve directamente sin realizar una previa hidrogenación (HYD), caso contrario sucede en la HYD pues necesariamente se requiere hidrogenar la molécula 4,6-DMDBT para eliminar el compuesto azufrado, ambas rutas son representadas en la Figura 6.1 especificando la formación de intermediarios para cada ruta.

En este trabajo de investigación los productos analizados en el cromatografo provenientes de la ruta de hidrogenación fueron; Tetrahidrodimetildibenzotiofeno (THDMDBT), Hexahidrodimetildibenzotiofeno (HHDMDDBT), (Metilcicloexiltolueno) (MCHT) y una cantidad mínima de Dimetildiciclohexilo (DMDCH), mientras que para la ruta DDS el único producto identificado fue el dimetildifenilo (DMDFL), cabe mencionar que la formación del intermediario dodecahidrodimetildibenzotiofeno (DHDMDDBT) no fue observada en ningún caso.

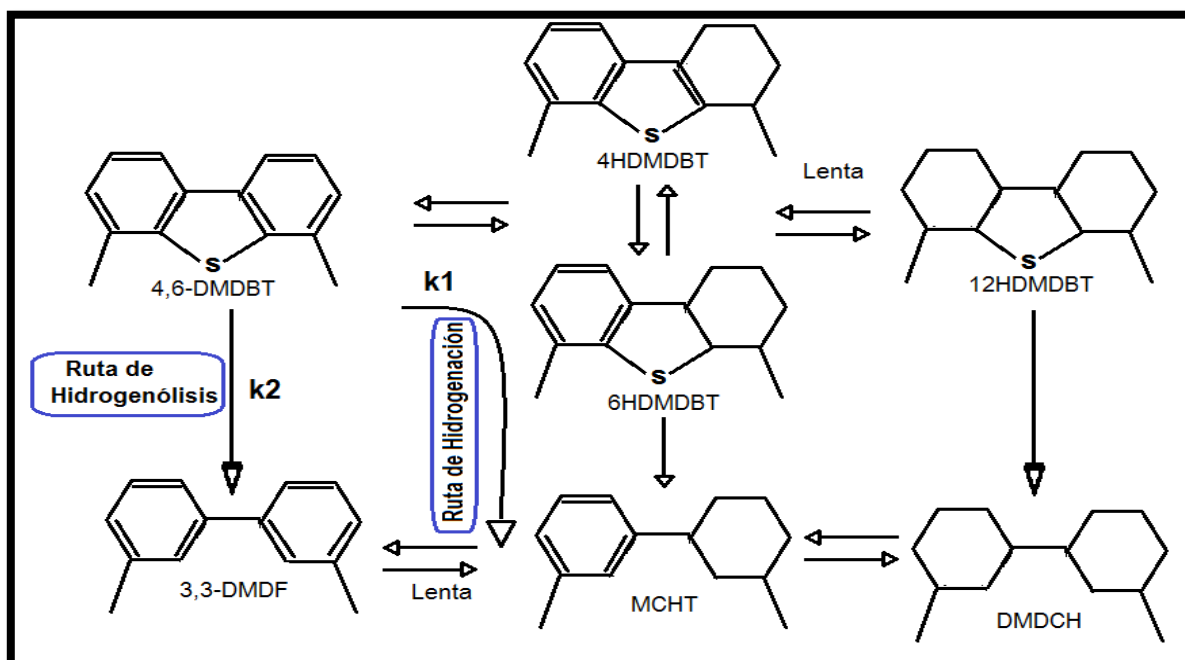


Figura 6.1. Esquema de reacción para la Hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT.[63]



6.1.6 Efecto de los aditivos en la selectividad.

Se ha determinado que los catalizadores CoMo y NiMo poseen muy buena actividad a la hidrodesulfuración de compuestos azufrados, donde los catalizadores CoMo favorecen la ruta DDS mientras que los NiMo benefician la ruta de Hidrogenación.

Las constantes de reacción globales reportadas en la Tabla 6.1 representan la contribución de las dos rutas de reacción individuales (HYD y DDS). Con la finalidad de obtener información específica relacionada con cada una de las rutas particulares, en la Tabla 6.2 se ilustran las constantes de rapidez de reacción calculadas de forma individual para ambas rutas.

El procedimiento de las estimaciones se muestra en el apéndice A.4 utilizando el método propuesto por Chunshan Song [63] que se basa en expresar las constantes individuales de reacción a partir de relaciones entre productos provenientes de ambas rutas.

Tabla 6.2 Constantes de actividad global e individual después de 3 horas de reacción a $T=320\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 84.34 Kg/cm^3

Catalizador	k (L/h-g cat)	k_2 DDS (L/hgcat)	k_1 HYD(L/hgcat)	(HYD/DDS) ¹
NiMo	0.088	0.016	0.072	4.5
CoMo	0.081	0.019	0.061	3.2
Mo-Co	0.083	0.014	0.069	4.9
Mo-Ni	0.088	0.013	0.075	5.7
NiMoT	0.174	0.024	0.149	6.2
CoMoT	0.111	0.018	0.093	5.1
Mo-CoT	0.119	0.017	0.102	6.0
Mo-NiT	0.232	0.026	0.205	7.88
NiMoSac	0.113	0.019	0.094	4.94
CoMoSac	0.097	0.019	0.078	4.10
Mo-CoSac	0.096	0.017	0.079	4.64
Mo-NiSac	0.134	0.021	0.113	5.38

¹Relación HYD/DDS obtenida al 30% de conversión.



Es evidente que las constantes de velocidad de reacción para la ruta de hidrogenación registradas en la Tabla 6.2, presentan valores más altos que para la ruta de desulfuración directa. Estos resultados están de acuerdo con lo reportado en la literatura donde se muestra que la ruta preferente para la HDS del 4,6-DMDBT es la ruta de hidrogenación. Las diferencias observadas en las constantes de rapidez individuales entre los catalizadores promovidos con níquel y cobalto se deben principalmente al efecto hidrogenante del níquel.

Las relaciones HYD/DDS exhibidas en la Tabla 6.2 reafirman lo mencionado, puesto que al incrementar esta relación se incrementa la actividad catalítica, este hecho se puede apreciar en el catalizador más activo (Mo-NiT), en el cual la relación HYD/DDS llega a ser hasta de 7.88.

Adicionalmente la selectividad de la reacción de estudio también se ve afectada levemente dependiendo del aditivo orgánico utilizado. En lo que se refiere a la ruta DDS, al utilizar ambos agentes orgánicos se forma como producto intermediario DMDFL, el cual casi en su totalidad da origen a la formación de tolueno, ya que la concentración generada de MCHT por esta vía es mínima al ser ésta una reacción muy lenta como se observa en la Figura 6.1 [63].

Respecto a la ruta de hidrogenación al utilizar indistintamente catalizadores con TEG o Sacarosa se produce la generación de HHDMDBT mediante la ruta de hidrogenación del 4,6-DMDBT. Al hidrogenar uno de los anillos bencénicos presentes en esta molécula, ésta se flexibiliza haciendo posible que el heteroátomo (azufre) pueda acceder al sitio catalítico para su posterior desulfuración dando como producto MCHT, donde este último a su vez origina finalmente Tolueno y MCH, cabe mencionar que todos estos compuestos se identificaron por medio del cromatografo.

Es importante destacar que en ninguna reacción de esta investigación se observó la formación de DHDMDBT, esto se debe a la lenta y muy poco probable conversión de HHDMDBT y/o THDMDBT a DHDMDBT, tal como lo asegura F.Bataille y col. [33].



De lo previamente discutido, se concluye que el uso de Trietilenglicol y Sacarosa como aditivos orgánicos en la preparación de catalizadores NiMo y CoMo soportados en Alúmina, aumenta el desempeño catalítico, siendo mayor el incremento en actividad catalítica cuando se utiliza trietilenglicol.

Adicionalmente, el método de impregnación también tiene un ligero efecto en la actividad de los catalizadores, encontrándose que aquellos materiales preparados por impregnación sucesiva muestran sutilmente una mejor actividad catalítica que sus contrapartes preparados por coimpregnación. Esto se atribuye principalmente a la prolongada interacción promotor-aditivo, ya que como lo ha publicado Thanh Son Nguyen y col. que [65] el promotor tiene una alta afinidad al Trietilenglicol, lo cual previene la migración del promotor en la red del soporte, dejando una mayor cantidad de promotor disponible para interactuar con el molibdeno y así formar más fase activa.

Como se esperaba, el níquel modifica el esquema de reacción de la molécula de estudio, debido a que ayuda a incrementar la proporción de productos provenientes de la ruta de hidrogenación, gracias a las propiedades hidrogenantes que presenta el metal (Ni), lo cual trae consigo un aumento en la constante de reacción para la ruta HYD originando una mayor conversión global, ya que los productos obtenidos por medio de la hidrogenación se pueden desulfurar con mayor factibilidad.

6.2 Caracterización de catalizadores

En esta sección se pretenden explicar las diferencias de actividad catalítica observadas en el apartado anterior (evaluación catalítica), a través de un análisis de espectroscopia infrarrojo de los materiales sintetizados en su estado oxidado. Enfocándose primordialmente en el rol que desempeña el Trietilenglicol al ser adicionado sobre la superficie del soporte.



En lo referente a los catalizadores sulfurados (Mo-NiT y MoNi), se hizo un estudio de HRTEM para evaluar cambios en dispersión de la fase activa y la adsorción de CO y su análisis por infrarrojo para cuantificar el número de sitios activos.

6.2.1 Caracterización FTIR

La investigación aborda como primer punto un análisis infrarrojo a una muestra de Alúmina-TEG, con la finalidad de conocer el modo de interacción del aditivo con el soporte. Posteriormente se realiza el mismo estudio al catalizador Mo-NiT para evaluar si el efecto del agente orgánico se ve alterado por la presencia de metales precursores, cabe mencionar que el análisis infrarrojo se realizó sólo para este catalizador ya que fue el que registró mayor actividad catalítica.

6.2.1.1 Análisis in-situ FTIR de la Muestra Alúmina-TEG.

El espectro infrarrojo expuesto en la Figura 6.2 revela la adsorción de Trietilenglicol sobre el soporte (γ -Al₂O₃) desde temperatura ambiente hasta 773 K. En esta Figura se puede observar la presencia de especies orgánicas adsorbidas sobre la superficie del soporte, esto se confirma por la identificación de bandas en la región de 3000-2700cm⁻¹ asociadas a la vibración de estiramiento de enlaces C-H.

Por debajo de 1700 cm⁻¹ existe una gran variedad de especies adsorbidas, es posible observar bandas de infrarrojo en 1454, 1350, 1299, 1251 y 1079 cm⁻¹ atribuidas respectivamente a vibraciones δ CH₂, δ COH, γ CH₂, τ CH₂ y CH de especies de Trietilenglicol que se van transformando conforme la temperatura aumenta, aunque algunas bandas continúan presentes hasta los 773K.

Por otra parte es muy claro identificar cómo las especies orgánicas del aditivo perturban la región de grupos hidroxilo del soporte de alúmina en la región de 3800 a 3600 cm⁻¹, donde se observa que después de la incorporación de TEG existe un aumento de intensidad y anchura de la banda en la región de 3400-3700 cm⁻¹.

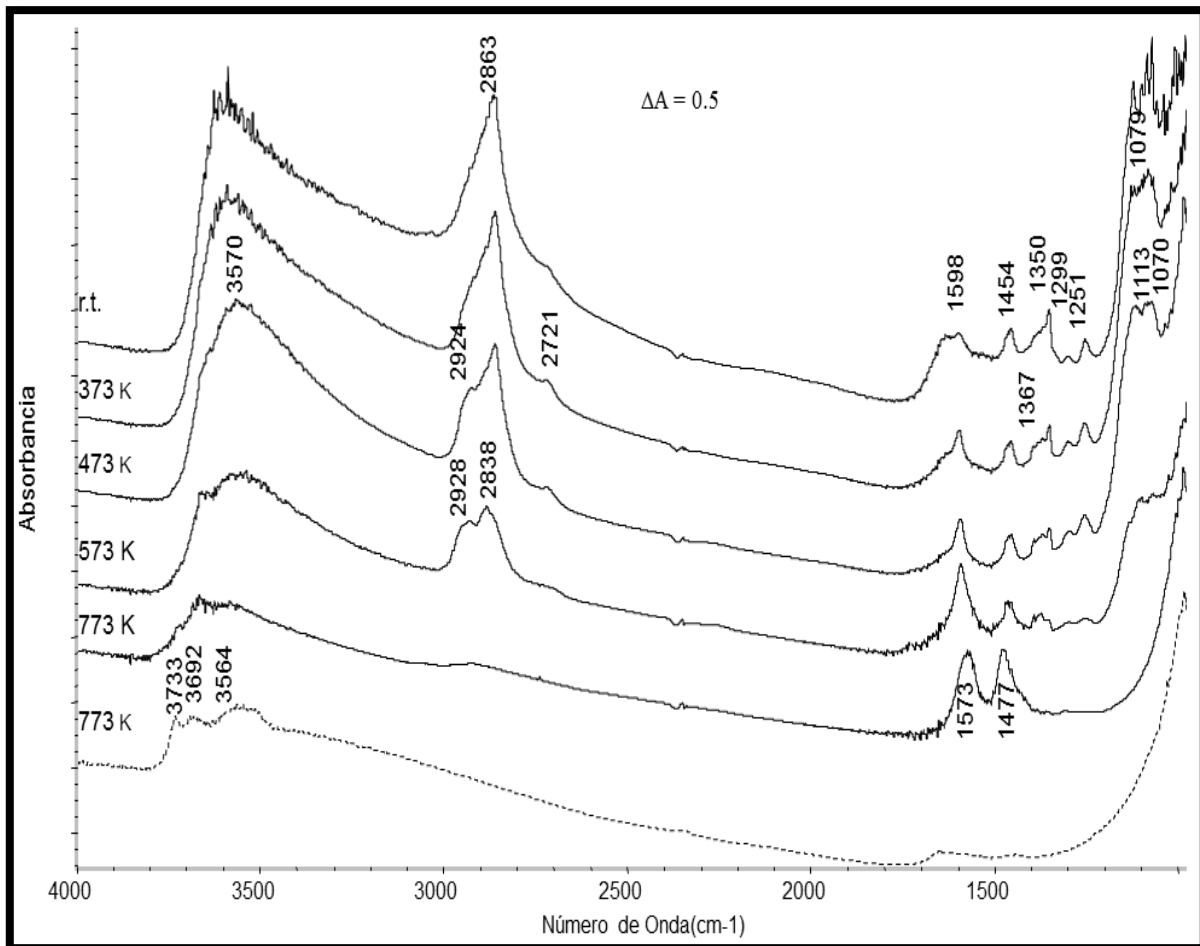


Figure 6.2 Espectro FT-IR de γ -Al₂O₃ (---) y γ -Al₂O₃-TEG (-), evacuado a 773K.

En la Figura 6.3 se muestra el espectro IR resultante de la resta entre el espectro de Alúmina-Trietilenglicol y Alúmina pura (activada), adicionalmente esta misma Figura contiene como referencia el espectro IR de Trietilenglicol líquido. En 1647 cm^{-1} se observa la presencia de una banda intensa que no es asociada a Trietilenglicol, sino a impurezas de agua. Las bandas localizadas en la región de 1200-1500 cm^{-1} se asocian en su mayoría a grupos hidroxilo, al modo de deformación de enlaces C-H. Las bandas intensas que aparecen en la región de 1200-1000 cm^{-1} corresponden esencialmente a vibraciones de estiramiento simétricos y asimétricos C-O. En esta misma Figura, en el espectro



correspondiente a Alúmina-TEG es posible observar numerosas bandas que coinciden con el espectro de Trietilenglicol puro, sin embargo la vibración observada a 1598 cm^{-1} claramente no se debe a la presencia de especies de Trietilenglicol. Esta banda corresponde a especies que contienen múltiples enlaces $\text{C}=\text{O}$ que al ir aumentando gradualmente la temperatura sufren considerables cambios.

Paralelamente se percibe la formación de dos bandas en 1573 y 1476 cm^{-1} que aumentan de intensidad conforme se incrementa la temperatura de tratamiento, siendo perfectamente visibles a 773 K , estas bandas se asignan a enlaces de estiramiento simétrico y asimétrico de grupos carboxilato (COO^-) que evidencian la transformación del Trietilenglicol en grupos acetato.

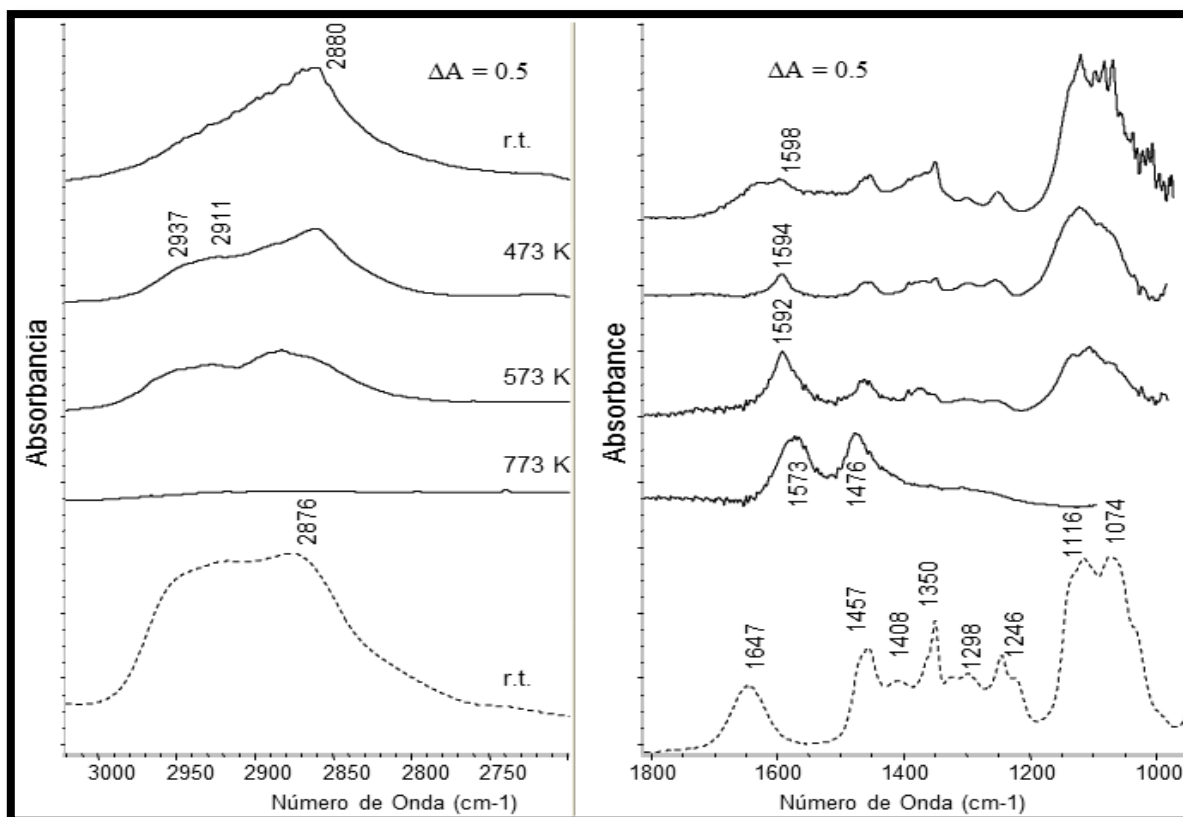


Figura 6.3 Espectro FTIR de TEG (---) y espectro resta $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TEG}$ (-).



6.2.1.2. Adsorción de Piridina en muestras Alúmina-TEG y Alúmina Pura

El análisis de adsorción de moléculas sonda por medio de la técnica de FTIR es una gran herramienta que permite caracterizar la naturaleza, fuerza y concentración de sitios ácidos de Lewis. Para este estudio usualmente se emplean moléculas sonda como NH_3 , Piridina, CH_3CN , NO y CO , de entre éstas la piridina es la más ampliamente utilizada, ya que es más selectiva y estable que el NH_3 , se adsorbe con mucho más fuerza que el CO y CH_3CN , además de ser relativamente más sensible a los sitios ácidos de Lewis respecto al NO [67].

Con la finalidad de obtener mayor información relacionada con la interacción entre el agente orgánico y la superficie del soporte, en la Figura 6.4 se reportan los espectros de Alúmina Pura (a) y con piridina adsorbida en Alúmina-TEG (b). Al contrastar ambos espectros se pueden apreciar por lo menos tres distintas bandas localizadas a 1612, 1593, y 1441 cm^{-1} , las dos primeras bandas corresponden a vibraciones del tipo CCN típicas de Piridina denominadas ν_{8a} . La vibración registrada a 1441 cm^{-1} también corresponde a una vibración de piridina pero del tipo ν_{19b} .

Adicionalmente la banda de infrarrojo localizada en 1579 cm^{-1} se asigna a la formación de especies Hpy que indican la formación de un enlace tipo puente de hidrógeno con la piridina.[67]

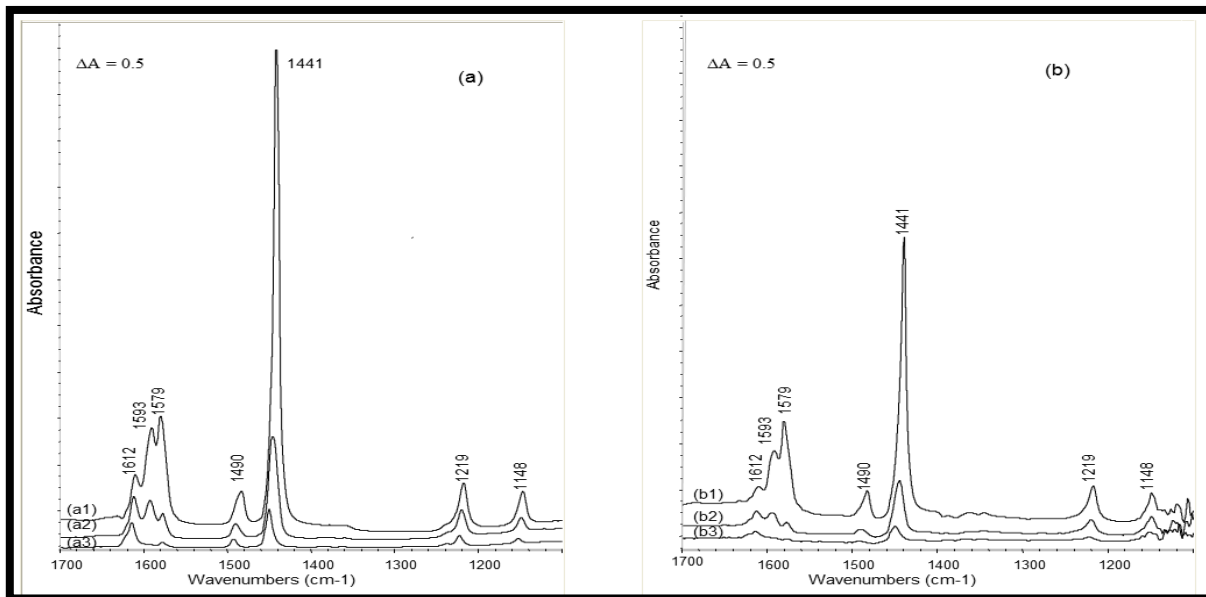


Figura 6.4 Espectro FTIR de piridina adsorbida en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (a1) rt sev, (a2)rt ev, (a3) 373 K ev y en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -TEG (b1)rt sev, (b2) rt ev, (b3)373 K ev. La posición de las bandas en el espectro de Alúmina Pura (a) y Alúmina-TEG (b) (véase Figura 6.4) están situadas a la misma frecuencia, sin embargo es muy evidente que la intensidad de las bandas en ambos espectros es distinta, siendo 39% en promedio menor la intensidad en el espectro de la muestra Alúmina-TEG respecto a la muestra de alúmina pura, esto indica claramente la existencia de una perturbación del Trietilenglicol sobre los sitios ácidos de Lewis del soporte.

La disminución de intensidad identificada por medio de las bandas vibracionales en el espectro Alúmina-TEG (b), sugiere que el aditivo orgánico se quimisorbe sobre la superficie del soporte causando una interacción entre los sitios ácidos de Lewis y el aditivo, por tal motivo la piridina no se puede coordinar sobre los sitios ácidos del soporte hecho que origina bandas de menor intensidad. Estos resultados obtenidos al igual que la banda registrada en 1598 cm^{-1} en la Figura 6.3, son evidencia clara de una débil interacción entre alguna especie orgánica del Trietilenglicol y los sitios coordinativamente insaturados (CUS) del soporte, fenómeno que podría estar relacionado con los beneficios catalíticos que se logran obtener al adicionar TEG a catalizadores



para Hidrotratamiento, ya que el glicol estaría perturbando los sitios CUS del soporte impidiendo que los metales precursores logren la formación de enlaces fuertes con el soporte, creando una mayor cantidad de fase activa que por consiguiente aumenta la rapidez de reacción.

6.2.1.3 Estudio FTIR del catalizador Mo-NiT

El efecto ocasionado por parte del aditivo orgánico no sólo se aprecia en la muestra Alúmina-TEG sino también se presenta en el catalizador Mo-NiT, donde diferentes bandas vibracionales relacionadas con especies de aditivo orgánico se encuentran adsorbidas sobre la superficie del catalizador, éstas se pueden apreciar puntualmente en dos regiones dentro del espectro FTIR de la Figura 6.5, la primera en la región de $2800-3000\text{ cm}^{-1}$ y la segunda en la de $1610-1000\text{ cm}^{-1}$ que corresponden a vibraciones que fueron previamente discutidas, sin embargo en 1608 cm^{-1} se identificó una banda que al igual que la vibración registrada en 1598 cm^{-1} en la Figura 6.3 no se atribuye a ninguna especie orgánica del aditivo, esta vibración confirma la interacción entre el agente orgánico y el soporte que da origen al mejoramiento de actividad catalítica.

Recientemente se han publicado estudios de IR relacionados con la adsorción de glicoles sobre soportes, tal es el caso de D. Nicosia y col. [20] quienes realizaron el análisis FTIR a un par de muestras de glicoles soportadas en alúmina (Etilen Glicol-Alúmina y Trietilenglicol-Alúmina), donde reportaron una intensa banda localizada a 1650 cm^{-1} , esta vibración fue atribuida a la formación de un enlace Al-O-C. De igual forma J. Escobar y col. [25] ha reportado la presencia de dos bandas de absorción de infrarrojo en 1591 y 1632 cm^{-1} que resultan después de la impregnación de Etilenglicol sobre alúmina, ambas bandas no fueron atribuidas al soporte ni al aditivo, por lo que sugieren que también se lleva a cabo la formación de un enlace tipo Al-O-C.

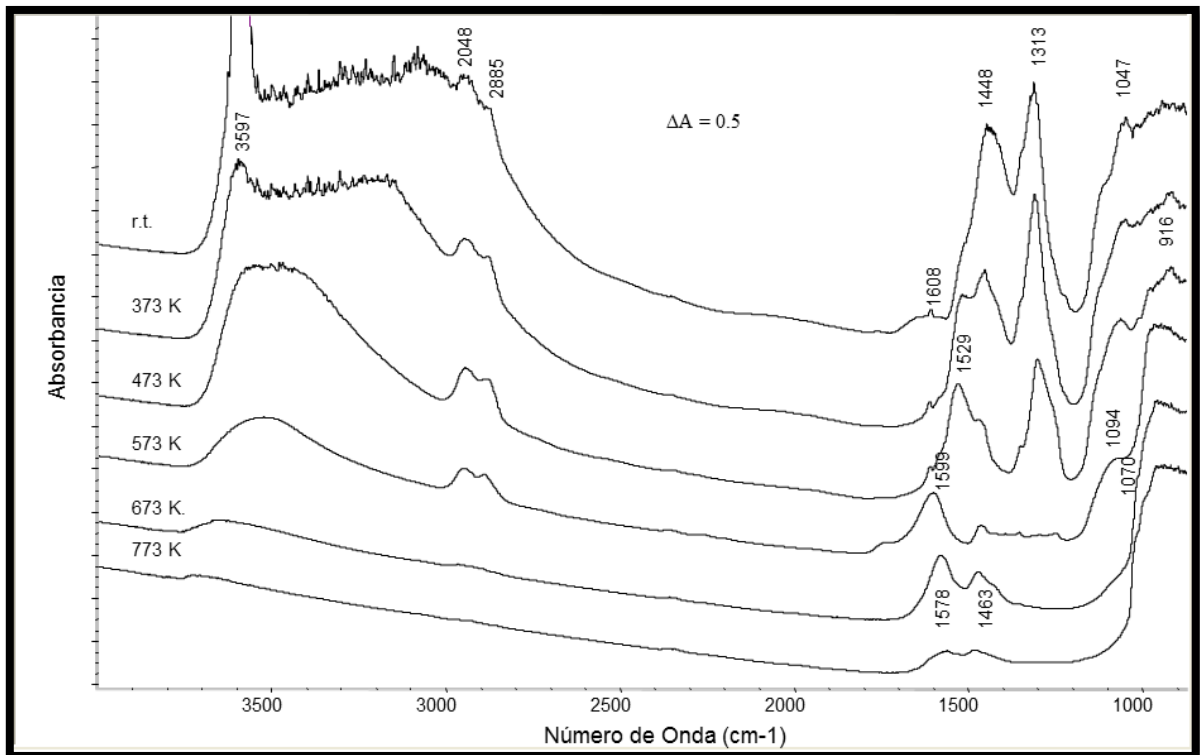


Figura 6.5 Evolución térmica del espectro in situ FTIR del catalizador Mo-NiT.

Por otra parte al observar la evolución térmica de la banda a 1608 cm^{-1} visiblemente se aprecia que hasta una temperatura de 573 K, ésta no sufre cambios significativos. Sin embargo al aumentar la temperatura, la vibración cambia al igual que el resto de las bandas, esto es bastante razonable debido a que la descomposición del Trietilenglicol comienza a los 558 K.

6.2.1.4 Análisis de la interacción Alúmina-TEG.

En el presente trabajo de investigación se identificó tanto en la muestra Alúmina-TEG como en el catalizador Mo-NiT la presencia de vibraciones dentro de la región de $1598\text{-}1608\text{ cm}^{-1}$, aunque se considera que más allá de la simple formación de un enlace Al-O-C como otros autores sugieren, el origen de estas bandas podría englobar un mecanismo complejo, por lo cual se pretende buscar una respuesta sobre la interacción Alúmina-TEG.

El espectro infrarrojo de ácido acético, acetato y complejos de acetato ha sido meticulosamente estudiado por Deacon, Phillips y Nakamoto [68 69]



enfocándose en las vibraciones simétricas y asimétricas de grupos carboxilato y sobre todo observando cómo cambian cuando las condiciones químicas son alteradas. De igual forma existe reportado un espectro infrarrojo de complejos Al(III)-acetato[70] donde adicionalmente se incluye la predicción en torno a la estructura de las especies formadas en un medio acuoso.

De igual forma Per Persson y col. [71] han establecido que dentro de la región 1300-1800 cm^{-1} del espectro infrarrojo es probable encontrar una complejación entre Al^{3+} y grupos acetato, donde los complejos monodentados Al-acetato exhiben vibraciones asimétricas $\nu_{\text{C-O}}$ entre 1542 y 1663 cm^{-1} , mientras que los complejos bidentados pueden ser identificados entre 1404 y 1468 cm^{-1} .

Adicionalmente Alcock y col. [72] han establecido por medio de un espectro infrarrojo de Al(OAc) que la complejación entre Al^{3+} y el ion OAc^- se efectúa por puentes de iones acetato identificados por una vibración $\nu_{\text{C-O}}$ en 1595 cm^{-1} .

Por lo cual probablemente en este estudio se lleva a cabo la formación de acetato de aluminio a través de la oxidación de alguno de los alcoholes primarios del TEG, donde el grupo carboxilato actúa como un ligando que se coordina con los sitios coordinativamente insaturados del soporte para formar $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Al}$, donde este compuesto presumiblemente es observado en las Figuras 6.3 y 6.5 a 1598 y 1608 cm^{-1} respectivamente.

6.2.1.5 Impacto del Aditivo Orgánico en la Actividad catalítica.

Es notable que tanto el agente orgánico como los sitios Al^{3+} originan una interacción, no obstante el papel fundamental de esta interacción radica en que es posible mantener disponible la mayor cantidad de molibdeno para que interactúe con el promotor y no con el soporte.

De acuerdo con Hangchun Hu y E. Wachs [73] a $\text{pH} < 8$ existe la presencia de especies de óxidos de molibdeno en unidades aisladas como MoO_4 , mientras que a pH entre 6.8 y 4.8 coexisten especies de óxidos de molibdeno en cadenas lineales poliméricas en forma de $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$. De acuerdo con las



condiciones a las cuales fueron sintetizados los catalizadores, pH=5, permiten suponer que sobre la superficie del catalizador se encuentran estructuras de molibdato $[Mo_7O_{24}]^{6-}$, mismas que aparecen en el espectro IR de la Figura 6.5 en 1070 cm^{-1} . Estas estructuras poliméricas de molibdeno pueden ser promovidas por el promotor de níquel o cobalto, debido a que los sitios de anclaje del soporte se encuentran perturbados por la presencia de acetatos provenientes de la oxidación de alguno de los alcoholes primarios del aditivo, siendo este fenómeno posiblemente el que origina una mayor actividad catalítica para la reacción de hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT.

En base a lo anteriormente expuesto, es evidente que existe una interacción Aditivo-Soporte, donde el Trietilenglicol se quimisorbe sobre la superficie del soporte causando una interacción entre los sitios ácidos de Lewis y el aditivo, por tal motivo cuando se lleva a cabo la adsorción de piridina, esta no se coordina sobre los sitios ácidos del soporte hecho que origina bandas de menor intensidad en la Figura 6.4 b.

No obstante la presencia de metales precursores (Mo,Ni), la interacción aditivo-níquel también se lleva a cabo en el catalizador Mo-NiT.

La interacción Alúmina-TEG engloba un mecanismo complejo, sin embargo considerando diversas publicaciones en torno a complejos de Al^{3+} , se establece que a través de la oxidación de alguno de los alcoholes primarios del TEG, se genera un grupo carboxilo que actúa como un ligando, el cual se coordina con los sitios coordinativamente insaturados del soporte (Al^{3+}), generando un complejo monodentado $(CH_3COO)_3Al$, el cual impide posiblemente la interacción entre las estructuras poliméricas de molibdeno $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ y los sitios Al^{3+} del soporte.

Debido a que los sitios Al^{3+} están coordinados con el grupo carboxilo, se cree que existe una mayor disponibilidad de metal precursor para formar una mayor concentración de sitios activos de fase mixta NiMoS, que a su vez generan mayor actividad en la HDS del 4,6-DMDBT.



6.3.1 HRTEM de catalizadores sulfurados

En este estudio la técnica de Microscopía Electrónica de Trasmisión de Alta Resolución (HRTEM) por sus siglas en inglés, es utilizada para determinar la morfología de los cristalitos de sulfuro de molibdeno (MoS_2), que se forman a través del proceso de activación de los distintos catalizadores utilizados para la reacción de Hidrodesulfuración.

Generalmente la morfología de los sulfuros de molibdeno puede ser diferente y está en función de;

- Presencia de promotores Co y Ni.
- Carga de molibdeno.
- Naturaleza del soporte.
- Incorporación de aditivos.

La distribución de los átomos de molibdeno en los cristalitos de MoS_2 proporciona información que puede ser relacionada con la actividad catalítica. De acuerdo a las investigaciones publicadas [74-75] es posible aproximar la forma en que se encuentran distribuidos los átomos de Mo por medio de las ecuaciones 6.1, 6.2 y 6.3, mismas que posteriormente se utilizan para estimar la dispersión.

Molibdeno de Borde

$$Mo_{borde} = \sum 6n_i - 12 \quad \text{Ecuación 6.1.}$$

Molibdeno de Esquina

$$Mo_{esquina} = \sum \#capas * 6 \quad \text{Ecuación 6.2.}$$



Molibdeno Total.

$$Mo_{total} = \sum 3n_i^2 - 3n_i + 1 \quad \text{Ecuación 6.3.}$$

Donde; n_i es el número de átomos de Mo sobre un lado del cristal de MoS_2

La cantidad de sitios coordinativamente insaturados tanto de esquina como de borde están afectados por la longitud promedio de los cristalitos de MoS_2 , de tal forma que la longitud del cristalito es proporcional a la relación; sitios de Borde entre sitios de Esquina.

De acuerdo con estudios de funcionales de densidad realizados por X.Wen y col. [77] los sitios de esquina se favorecen termodinámicamente para formar adsorciones moleculares de hidrógeno, donde este último se disocia para formar hidrógeno atómico. De igual forma los átomos de azufre asociados con átomos de molibdenos de esquina son terminales, por lo cual la eliminación de azufre en las esquinas se lleva a cabo con mayor facilidad que en los bordes del cristal.

En base a lo antes mencionado, los sitios CUS situados en las esquinas de los cristalitos de sulfuro de Molibdeno favorecen en mayor proporción la ruta de Hidrogenación respecto a los sitios de borde [18,74,78], comportamiento que se observa en mayor proporción en catalizadores que contienen como aditivo Trietilenglicol.

El análisis estadístico realizado a las micrografías obtenidas por HRTEM para los catalizadores sulfurados a las mismas condiciones que para la reacción de HDS se reporta en la Tabla 6.3. En esta Tabla se puede apreciar que todos los materiales que son preparados con TEG independientemente del promotor utilizado, tienen cristalitos de MoS_2 de menor longitud respecto al resto de materiales sintetizados, por tal motivo existe una mayor cantidad de sitios de esquina, ocasionando que la molécula 4,6-DMDBT sea hidrogenada con relativa facilidad para después eliminar el átomo de azufre. Además los átomos de molibdeno situados en los sitios de borde y decorados con Co ó Ni, también



podrían contribuir a incrementar la actividad de la HDS, sin embargo su influencia en la ruta HYD es mínima [79].

Esto se observa en catalizadores que contienen sacarosa como aditivo orgánico y en materiales de referencia (véase Tabla 6.3), donde los sulfuros de molibdeno son de mayor longitud, por lo cual disminuye la cantidad de sitios de esquina y por lo tanto la actividad de estos catalizadores

Tabla 6.3 Longitud y apilamiento promedio de los cristallitos de sulfuro de molibdeno identificados en los catalizadores sintetizados.

Catalizadores de Referencia	NiMo	CoMo	Mo-Ni	Mo-Co
Longitud promedio (Å)	38.14	36.98	36.91	38.98
Apilamiento Promedio	1.90	2.01	2.09	1.90
Catalizadores Con TEG				
	NiMoT	CoMoT	Mo-NiT	Mo-CoT
Longitud promedio (Å)	35.16	37.49	33.57	35.67
Apilamiento Promedio	2.41	2.36	2.47	2.37
Catalizadores con SAC				
	NiMoSAC	CoMoSAC	Mo-NiSAC	Mo-CoSAC
Longitud promedio (Å)	40.12	44.10	39.81	40.35
Apilamiento Promedio	2.39	2.32	2.37	2.37

6.3.1.1 Dispersión

La preparación de catalizadores para la reacción de HDS, procura aprovechar al máximo la cantidad de metal base depositada que presenta propiedades catalíticas, por lo cual se desea que cada átomo de ésta se utilice como sitio activo. La dispersión de los catalizadores es un parámetro importante que manifiesta la cantidad de fase activa que actúa como sitio activo respecto a la cantidad de fase activa utilizada en la preparación.



A través de las ecuaciones 6.4, 6.5 y 6.6. se aproxima la dispersión de borde, esquina y total (Å).

Dispersión de Total

$$D_{total} = \frac{\sum 6n_i - 6}{\sum 3n_i^2 - 3n_i + 1} \quad \text{Ecuación 6.4}$$

Dispersión de Borde

$$D_{borde} = \frac{\sum 6n_i - 12}{\sum 3n_i^2 - 3n_i + 1} \quad \text{Ecuación 6.5}$$

Dispersión de Esquina

$$D_{esquina} = \frac{\# capas * 6}{\sum 3n_i^2 - 3n_i + 1} \quad \text{Ecuación 6.6}$$

La dispersión observada en la Figura 6.6 revela que los catalizadores con Trietilenglicol son materiales con alta dispersión, esto se debe a la formación de cristalitas de sulfuro de molibdeno apilados y con una menor longitud.

Aunque los catalizadores que contienen sacarosa forman multicapas apiladas de MoS₂, la dispersión no llega a ser alta como la obtenida con los materiales con TEG. Esto debido a que los cristalitas de MoS₂ obtenidos cuando se utiliza sacarosa son muy largos y por consecuencia se pierde área disponible para adsorber moléculas azufradas. En un estudio reportado por Iwamoto y col. [50] utilizando PEG como aditivo orgánico, se asegura que la adición de PEG a la solución de impregnación para la síntesis de un catalizador CoMo, mantiene dispersos los metales Co y Mo evitando que se aglomeren, generando una gran



dispersión en el material, aun cuando el agua se evapora ya que el glicol tiene un mayor punto de ebullición.

Es evidente que la adición de Trietilenglicol y Sacarosa a catalizadores NiMo y CoMo mejora la dispersión, aunque de acuerdo a lo discutido previamente en el caso concreto del TEG, la dispersión de esquina aumenta significativamente favoreciendo de esta manera la ruta de hidrogenación en la HDS de la molécula 4,6-DMDBT.

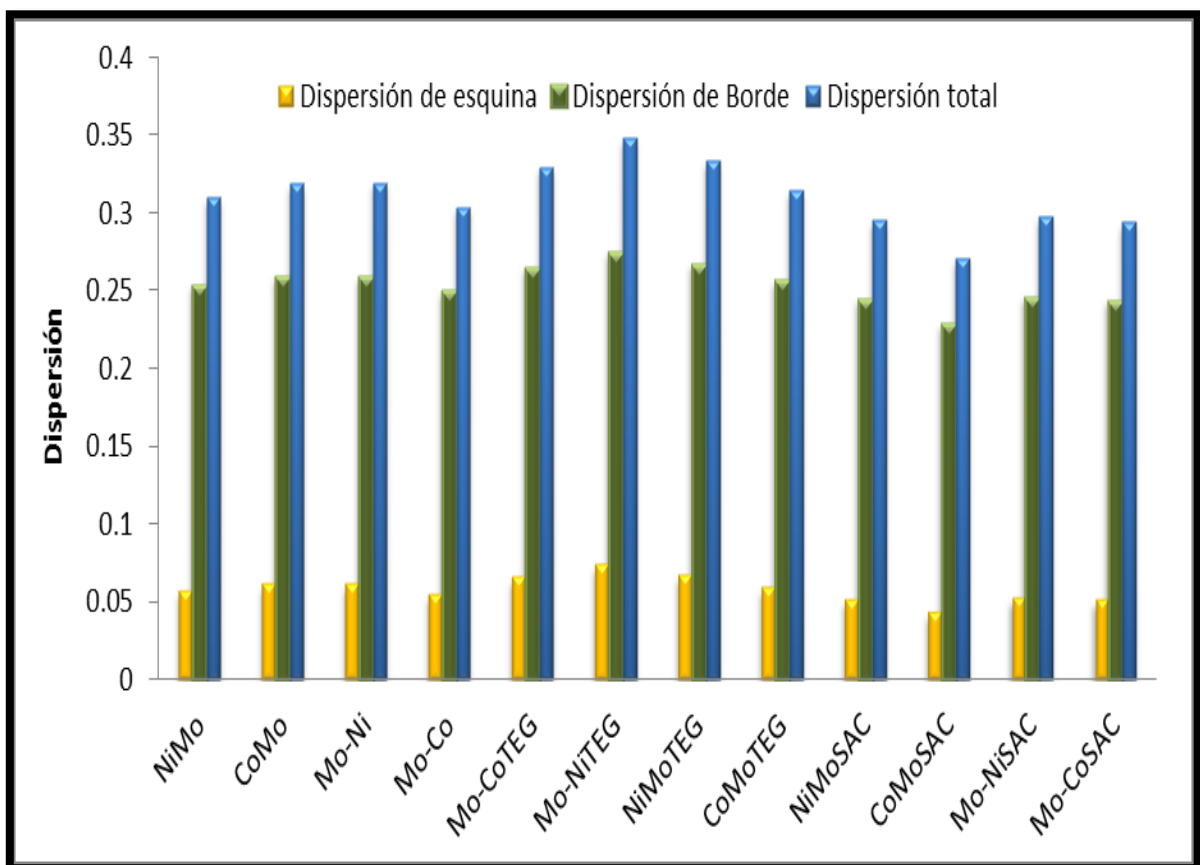


Figura 6.6. Dispersión de esquina, borde y total de los materiales elaborados.

6.3.1.2 Apilamiento.

Es ampliamente aceptado que la estructura Ni(Co)-Mo-S Tipo I tiene una fuerte interacción electrónica con el soporte (alúmina) [18], por el contrario cuando se forma la fase cristalina Ni(Co)-Mo-S tipo II se tiene una interacción débil con



el soporte, tal como se muestra en la Figura 6.7, en esta misma Figura además de apreciar las fases mixtas tipo I y II, también se observan algunas fases inactivas presentes en catalizador, tales como el cobalto inmerso en la red del soporte en forma de aluminato de cobalto, especies de sulfuros de cobalto en forma de Co_9S_8 , las cuales son principalmente originadas cuando el proceso de activación no se realiza a las condiciones óptimas.

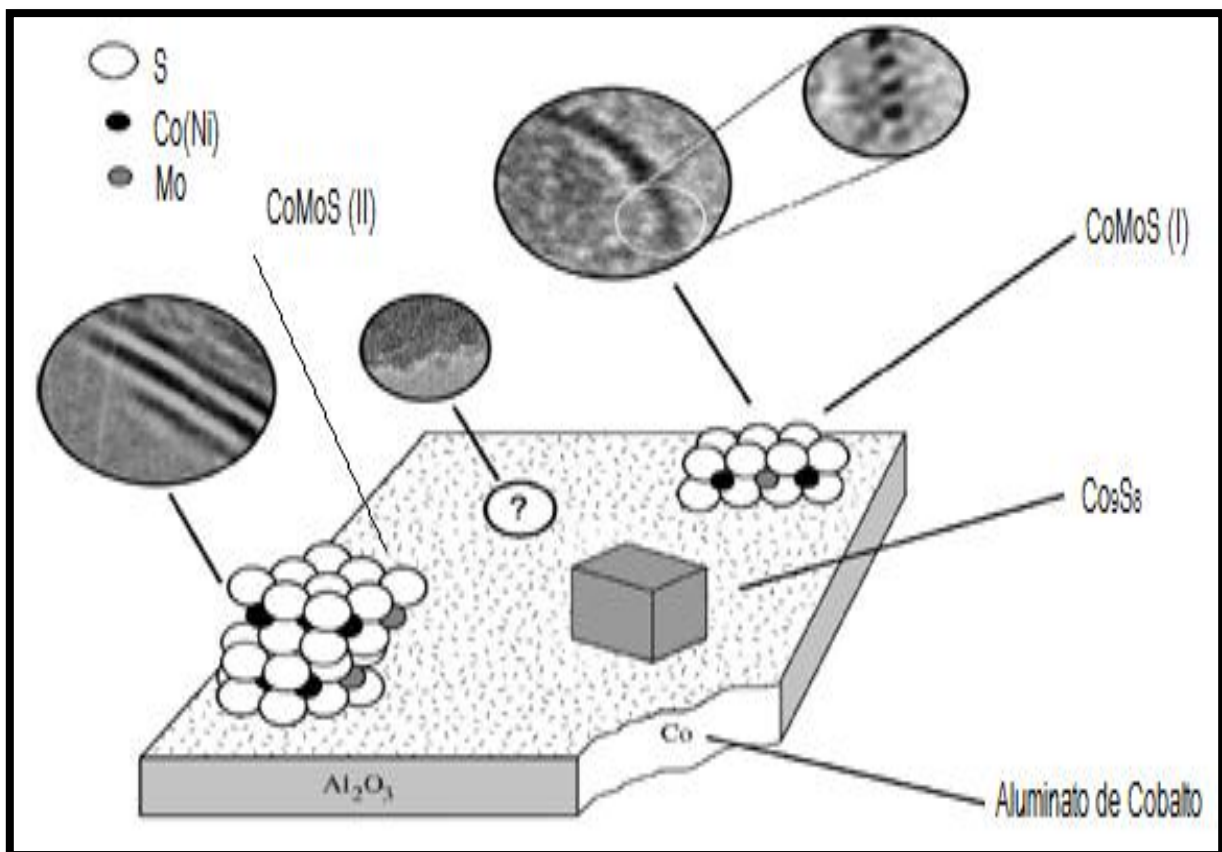


Figura 6.7. Esquema representativo de las estructuras diferentes estructuras presentes en un catalizador sulfurado de Ni(Co)Mo soportado en alúmina.

Daage y Chianelli [44] establecieron que existe una relación importante entre la selectividad de la reacción (HDS) y el grado de apilamiento de los cristallitos de sulfuro de molibdeno, siendo trascendental obtener multicapas de MoS_2 para adsorber moléculas voluminosas con alto impedimento estérico. Por tal motivo en este trabajo se pretende obtener materiales apilados donde los sulfuros de



molibdeno tengan la menor longitud posible y cierto apilamiento (de 2-3 capas), con la finalidad de hidrodeshulfurar moléculas refractarias como el 4,6 DMDBT, ya que estas moléculas se adsorben sobre las capas apiladas de sulfuro de molibdeno a través de una adsorción del tipo “side on” como se muestra en la Figura 6.8 (superior derecho), donde esta adsorción se realiza por medio de enlaces π entre el sitio activo y la molécula 4,6-DMDBT.

Por otra parte en esta misma figura es posible identificar sulfuros de molibdeno de una sola capa (en la parte inferior izquierdo) la cual difícilmente puede interactuar con el átomo de azufre ya que este tipo de fase mixta sólo se enlaza a través de enlaces sigma mismos que se dificultan llevar a cabo por el alto impedimento estérico de la molécula 4,6-DMDBT, adicionalmente en la Figura 6.8 es posible apreciar las imágenes características de las fases mixtas en micrografías, las cuales son obtenidas por medio de la técnica de caracterización HRTEM.

6.3.1.3 Apilamiento y Tamaño de los cristalitas de MoS₂.

La Figura 6.9 muestra las micrografías de los catalizadores con aditivos orgánicos, las cuales evidencian el efecto de los agentes orgánicos respecto a la morfología de los sulfuros de molibdeno soportados en alúmina, ya que al observar las micrografías de los catalizadores Mo-NiT y MoNi-Sac resulta notable el ligero incremento de apilamiento respecto a los catalizadores que no contienen ningún aditivo.

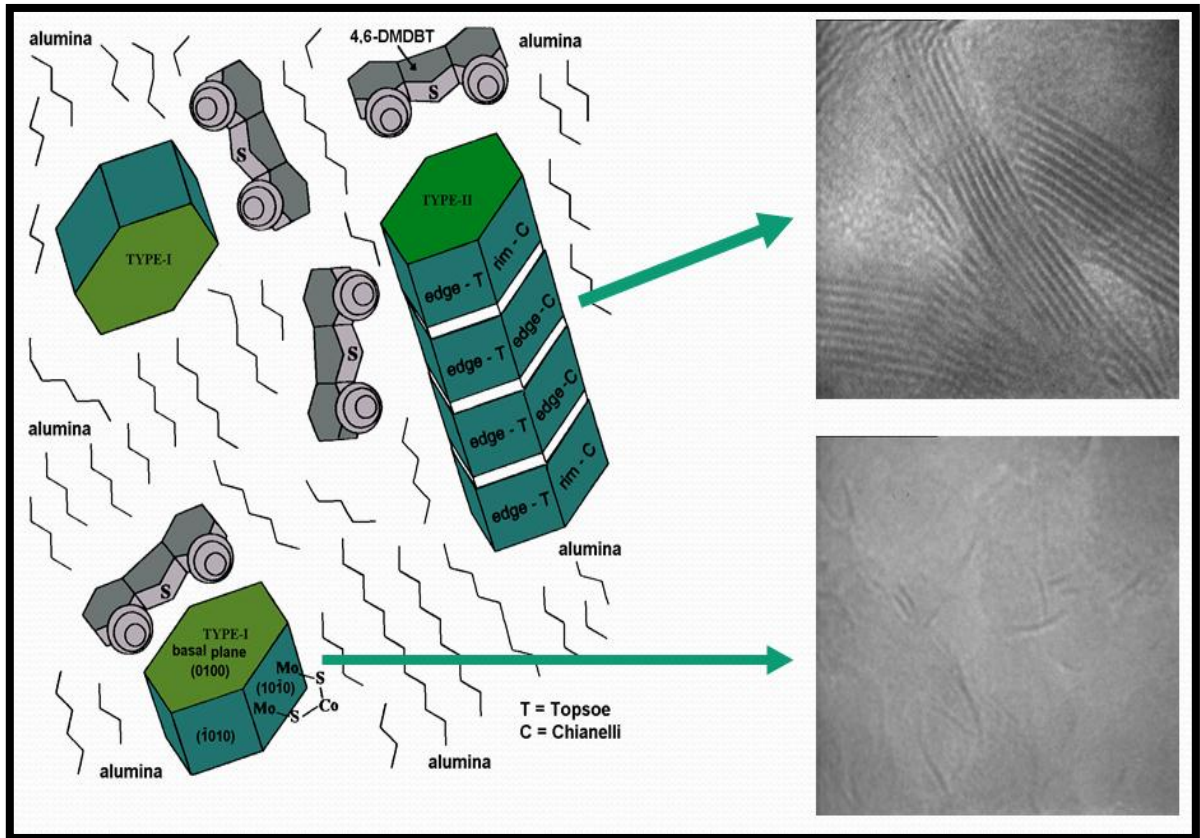


Figura 6.8. Cristalitos de sulfuro de molibdeno una capa y en multicapas.

Este mismo efecto fue observado por Mazoyer y col. [24] donde reportaron que al adicionar Dietilen glicol butil éter sobre partículas de MoS_2 , la morfología del catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se alteraba registrando un leve incremento del 10% en el apilamiento, debido a la influencia de los agentes orgánicos. Por otra parte Escobar y col.[25] establecieron que el promedio de apilamiento ligeramente disminuyó en muestras preparadas con alta concentración de Etilenglicol (NiMoP 2.5 y NiMoP 7), sin embargo este mismo autor identificó un fenómeno contrario en una muestra con menor cantidad de etilenglicol, siendo la concentración del glicol un factor importante que influye en el apilamiento obtenido.

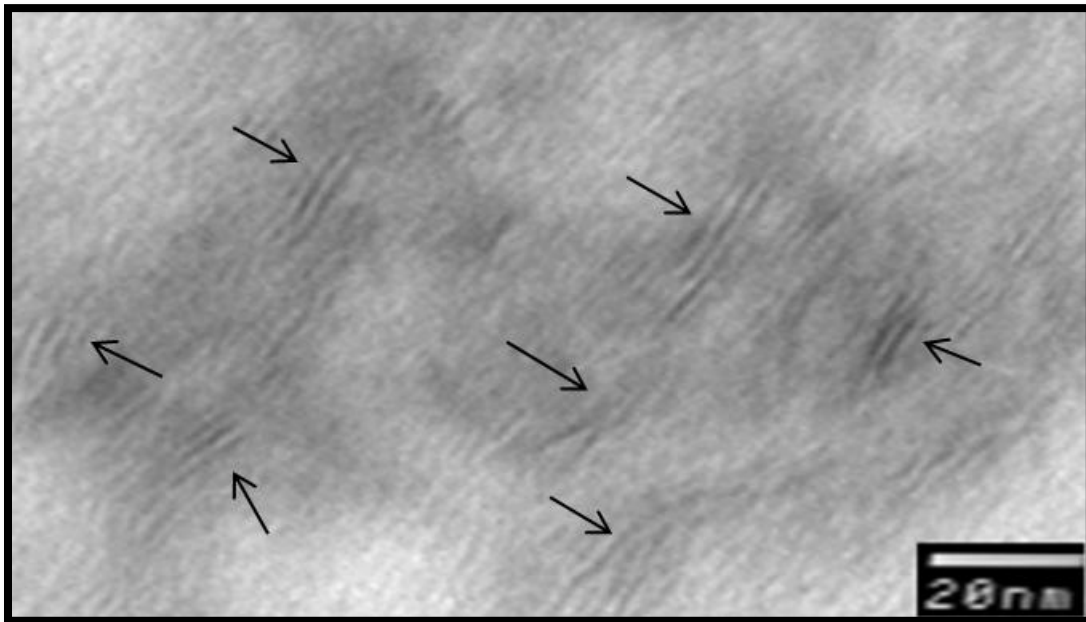


Figura 6.9 Micrografía HRTEM del catalizador Mo-NiT (las flechas señalan la fase de MoS₂)

El beneficio de obtener materiales donde la fase activa tenga cierto grado de apilamiento también ha sido discutido por G. Perot y col. [25] estableciendo que la ruta de hidrogenación se ve favorecida entre otros factores, cuando se tienen estructuras MoS₂ apiladas (mayores a dos capas) en las cuales la capa superior presenta sitios con carácter metálico llamados sitios “brim” involucrados en las reacciones de hidrogenación como ha sido demostrado por Topsoe [46]. En otro trabajo reportado por Costa y col. [23] se establece que el glicol tiene una fuerte interacción con el soporte de γ -Al₂O₃ previniendo la descomposición de especies de Co-difosfomolibdatos en el soporte, donde tanto el cobalto como el molibdeno se encuentran muy próximos entre sí, facilitando la formación de más fase activa Co-Mo-S tipo II dejando como resultado un aumento en la actividad catalítica.

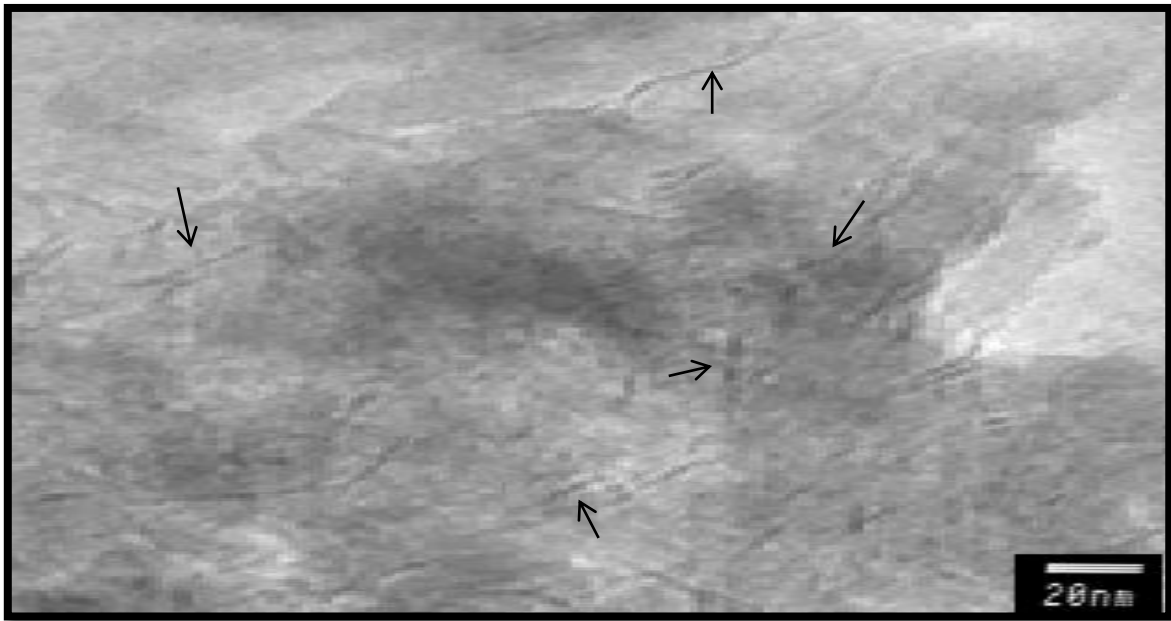


Figura 6.10 Micrografía HRTEM del catalizador Mo-Ni (las flechas señalan la fase de MoS₂)

La disminución de actividad en los catalizadores de referencia se asocia a la baja cantidad de cristalitas apilados de MoS₂, este hecho se corrobora en la micrografía de la Figura 6.10 en la cual se ilustra la morfología de la fase sulfurada del catalizador Mo-Ni.

De los resultados de HRTEM se concluye que la adición de aditivos orgánicos a catalizadores convencionales para la reacción de HDS modifica la morfología de los mismos, de tal forma que tanto el Trietilenglicol como la Sacarosa inducen la formación de multicapas de MoS₂. En cuanto a la longitud de los cristalitas de MoS₂, cuando se adiciona Trietilenglicol se obtienen sulfuros de molibdeno con una longitud promedio aproximadamente de 34 Å, en cambio al agregar sacarosa a la solución de impregnación se tienen sulfuros de molibdeno con una longitud mayor (aprox. de 39-40 Å). En cuanto a la dispersión, ésta incrementa en catalizadores con aditivo TEG, ya que se obtienen cristalitas de sulfuro de molibdeno con una menor longitud y mayor grado de apilamiento.



6.4.1 Caracterización BET.

Empleando el análisis de fisisorción de nitrógeno se espera identificar el impacto que generan los aditivos orgánicos en las propiedades texturales de los catalizadores sintetizados.

6.4.1.1 Isotermas de Adsorción

Las isotermas de los materiales sintetizados en esta investigación corresponden principalmente a dos tipos de isotermas IV y V. Las isotermas asociadas con el tipo V se observan en catalizadores de referencia y en aquellos donde se empleó Trietilenglicol como agente orgánico, mismas que son características de interacciones adsorbato-adsorbente débiles correspondientes a sólidos mesoporosos. (Véase Figura 6.11).

Por el contrario, los materiales preparados utilizando sacarosa como aditivo presentan isotermas tipo IV, también característica de catalizadores sólidos mesoporosos, que exhiben un ciclo de histéresis debido a las propiedades de su red porosa, este tipo de isoterma es ilustrada en la Figura 6.12.

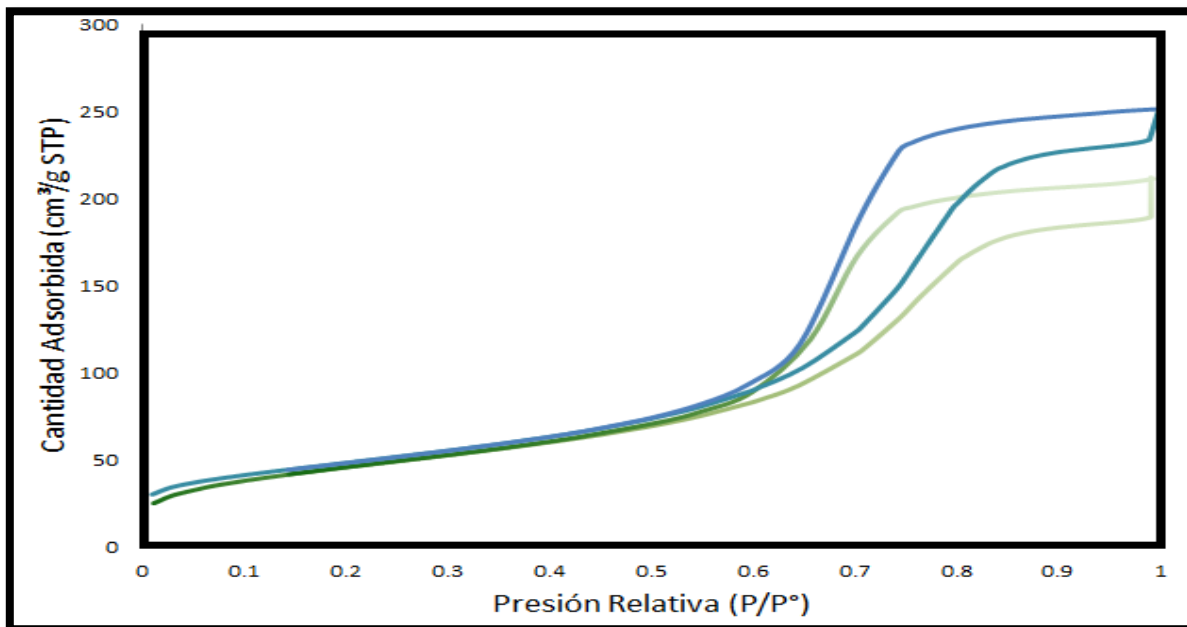


Figura 6.11. Isoterma de Adsorción-Desorción para los catalizadores MoNi (negro) y MoNiT (gris)



6.4.1.2 Histéresis

La diferencia entre la presión de llenado y la presión de vaciado de un poro es lo que genera la histéresis. De acuerdo con la IUPAC existen cuatro distintos tipos de Histéresis H1, H2, H3 y H4 las cuales son ilustradas Figura 6.13. El fenómeno de histéresis existe debido a que el proceso de evaporación no es exactamente el inverso del proceso de condensación. La forma exacta del ciclo varía de un sistema de adsorción a otro, pero la cantidad adsorbida en condiciones de una presión relativa dada, es siempre mayor en la rama de desorción que en la rama de adsorción.

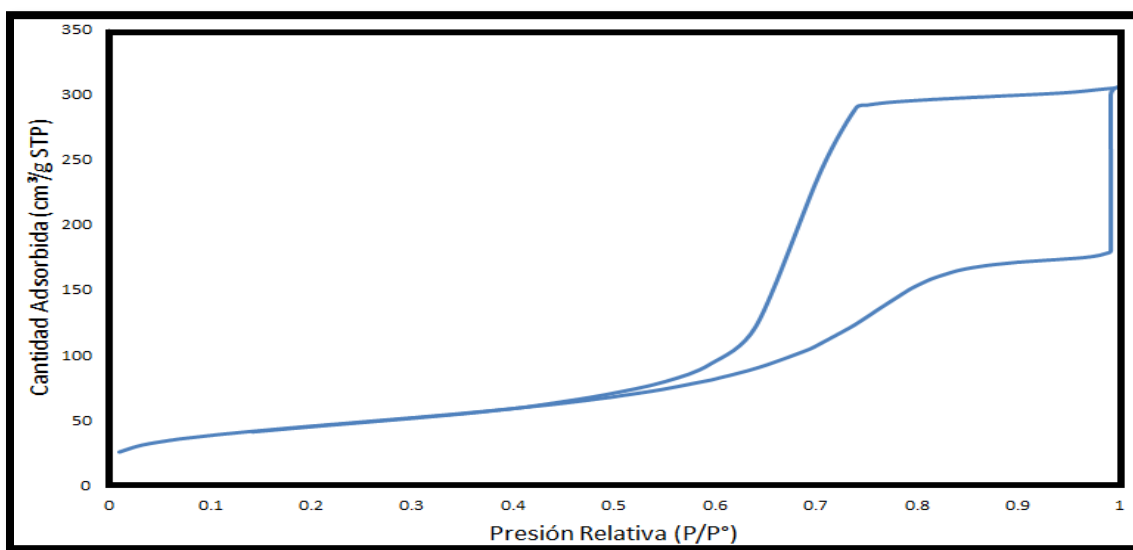


Figura 6.12 Isotherma de Adsorción-Desorción para el catalizador Mo-NiSac

El proceso de Histéresis es evidente en todos los catalizadores sintetizados, sin embargo tanto para los catalizadores que contienen Trietilenglicol como para los materiales de referencia, existe la formación de Histéresis tipo H1. Este ciclo de histéresis se caracteriza por tener una curva de adsorción y una curva de desorción prácticamente vertical y paralela. Se observa habitualmente en materiales mesoporosos con una distribución de tamaños de poro muy estrecha y aglomerados de partículas esféricas de tamaño uniforme.



Mientras que los catalizadores que contienen Sacarosa presentan Histéresis del tipo H₂, donde este tipo de histéresis, es mucho más ancha que el caso anterior y se caracteriza por presentar una curva de desorción mucho más vertical que la curva de adsorción. Ocurre en materiales con una distribución de tamaños de poro y morfología no muy bien definida. En cualquier caso, este ciclo de histéresis corresponde a una distribución de tamaños de poro más amplia que la que se deduce del ciclo de histéresis tipo H₁ (véase Figura 6.12).

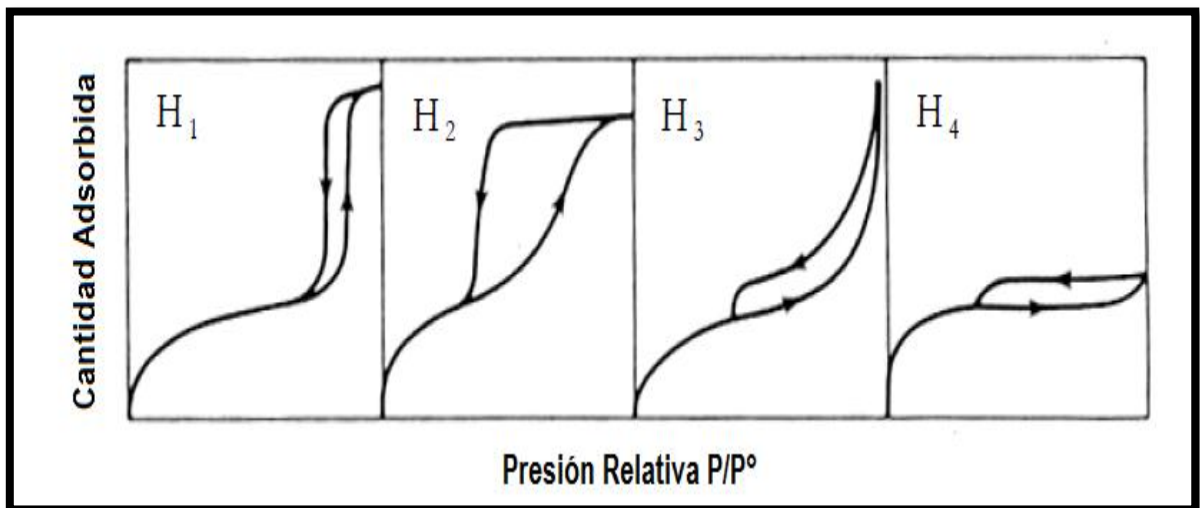


Figura 6.13 Tipos de Histéresis de acuerdo a la IUPAC.

La formación de Histéresis tipo H₁ y H₂ se caracteriza por la presencia de sólidos mesoporosos con poro en forma de cuello de botella donde la condensación tiene lugar en la garganta del poro sin extenderse al interior del poro hasta alcanzar la presión relativa correspondiente. La evaporación del poro lleno comenzará en el menisco hemisférico de la garganta, cuando la presión sea la correspondiente al radio de la garganta y continuará hacia el interior del poro hasta vaciarlo. Siempre y cuando se cumpla la relación $\frac{r_p}{r_g} > 2$ siendo (r_p) el radio del poro y (r_g) el radio de garganta. En caso contrario, la condensación comenzará en la base del poro y se llenará completamente a



una presión relativa correspondiente al radio del poro, mientras que la evaporación se producirá como en el caso anterior y el poro se vaciará totalmente al llegar a una presión relativa correspondiente al radio de la garganta (r_g).

Las propiedades texturales como área superficial, volumen y tamaño de poro se exhiben en las Tablas 6.4 y 6.5. Es evidente la disminución de área superficial en los catalizadores, esto se atribuye a la obstrucción de los poros del catalizador, producto de la adición del precursor, promotor y sobre todo de los aditivos orgánicos, donde se mantiene una sucesión decreciente de área, por lo cual los catalizadores de referencia tienen mayor área que los de Trietilenglicol y éstos a su vez registran mayor área superficial respecto aquellos que fueron preparados utilizando sacarosa.

Tabla 6.4. Propiedades texturales de catalizadores sintetizados con el método de coimpregnación

	Alúmina	NiMo	NiMoT	NiMoSac	CoMo	CoMoT	CoMoSac
Área Superficial (m^2/g)	212	173	171	205	198	189	177
Volumen de Poro (cm^3/g)	0.60	0.37	0.34	0.39	0.43	0.36	0.35
Tamaño Promedio de Poro (Å)	86	83	69	68	84	74	69

El volumen y tamaño de poro disminuyen al igual que el área superficial con la misma tendencia. Es notable que las tres propiedades texturales mostradas en las Tablas 6.4 y 6.5, se ven alteradas como ya se mencionó por la presencia de sales precursoras y aditivos orgánicos, sin embargo la obstrucción de los poros es más evidente en materiales que contienen sacarosa, ya que esta molécula orgánica es más grande que la de Trietilenglicol, por lo cual bloquea fácilmente



los poros del catalizador disminuyendo considerablemente el área superficial, volumen y tamaño de poro.

Tabla 6.5. Propiedades texturales de catalizadores sintetizados con el método de impregnación sucesiva.

	Alúmina	Mo-Ni	Mo-NiT	Mo-NiSac	Mo-Co	Mo-CoT	Mo-CoSac
Área Superficial (m ² /g)	212	173	170	166	194	187	182
Volumen de Poro (cm ³ /g)	0.60	0.36	0.30	0.28	0.39	0.34	0.40
Tamaño de Poro Promedio (Å)	86	83	68	61	83	72	68

6.4.1.3 Distribución Tamaño de Poro

Por medio de las Figuras 6.14, 6.15 y empleando el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) se muestra la distribución del tamaño de poro. Después de realizar un análisis se distingue que no existe una variación significativa del diámetro de poro para los catalizadores de referencia y con trietilenglicol. El diámetro de poro queda comprendido entre valores de 40 a 80 Å. Lo contrario sucede con la distribución de tamaño de poro para materiales que contienen sacarosa ya que no importando el método de impregnación es notable que la distribución es mayor, siendo el intervalo de distribución de 50 a 120 Å. Este hecho se encuentra relacionado con el tipo de histéresis (H1) observada en la Figura 6.13 que se asocia a una amplia distribución de poros.

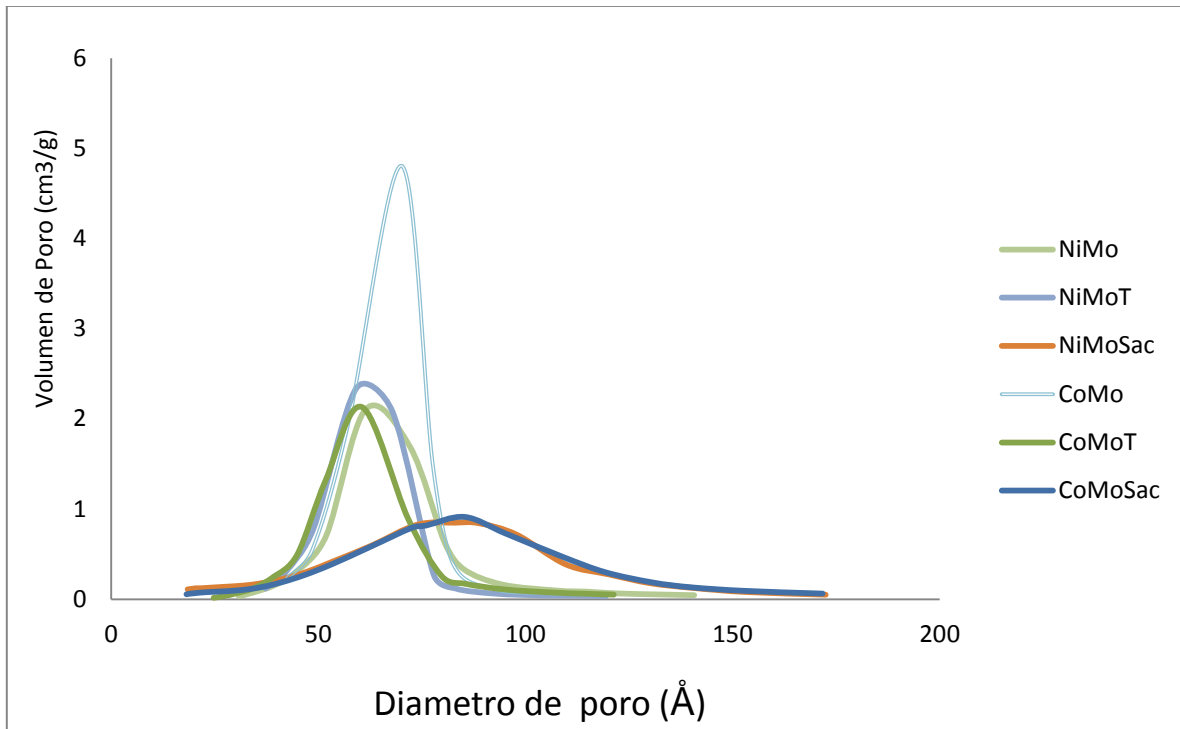


Figura 6.14. Distribución de tamaño de poro para materiales preparados por coimpregnación.

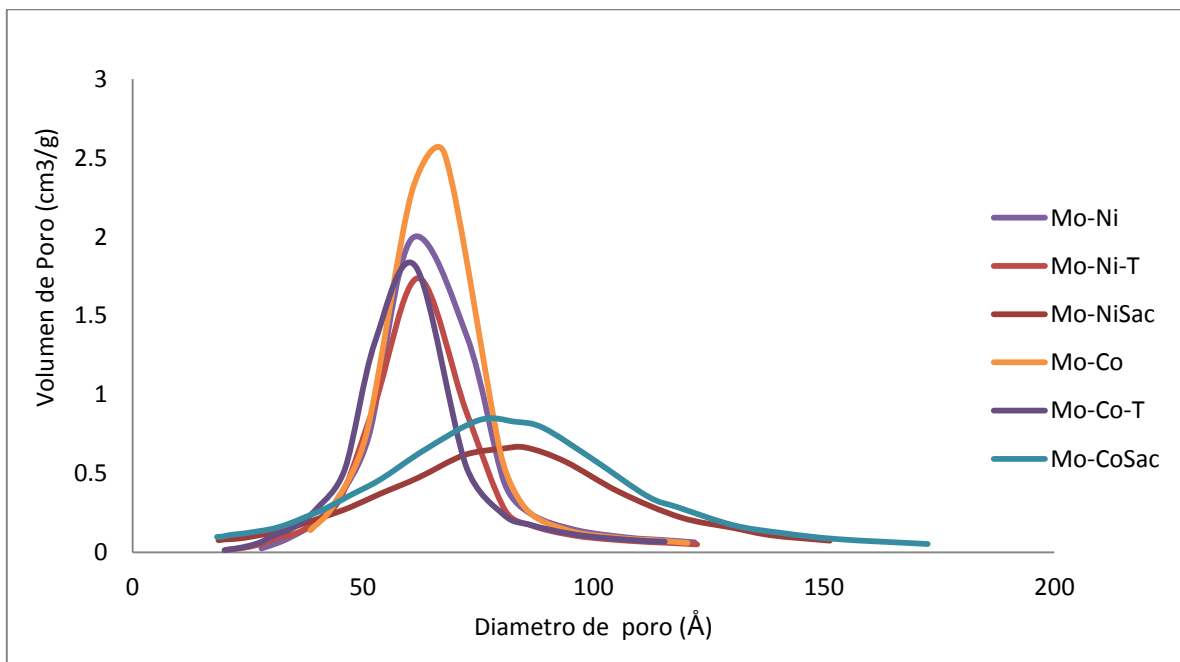


Figura 6.15 Distribucion de tamaño de poro para catalizadores preparados con el método de impregnación sucesivo.



Las isothermas de los catalizadores de esta investigación corresponden a dos tipos de isothermas IV y V, donde las isothermas asociadas con el tipo V se observan en catalizadores de referencia y en aquellos que están constituidos con Trietilenglicol, mientras que las de tipo IV son apreciadas en materiales activos que contienen sacarosa, en ambos casos las isothermas se relacionan con la formación de sólidos mesoporosos en forma de cuello de botella.

Por otra parte los catalizadores de referencia y aquellos que contienen Trietilenglicol registran una histéresis del tipo H1, caso contrario sucede en los materiales con sacarosa que presentan una histéresis tipo H2.

La distribución de tamaño de poro es monomodal en todas las muestras de catalizador y es más amplia en catalizadores que fueron sintetizados empleando sacarosa como aditivo orgánico, mientras que la distribución de tamaño de poro para el resto de los catalizadores es más estrecha.

6.5.1 Caracterización UV-vis

El objetivo de emplear la técnica de caracterización UV-vis reside en identificar la eventual formación de algún complejo entre los aditivos orgánicos y metales precursores.

El análisis espectroscópico UV-vis en solución se realizó a una serie de soluciones preparadas esencialmente por el promotor y los dos aditivos orgánicos de estudio, los resultados obtenidos se exponen en las Figuras 6.16 y 6.17.

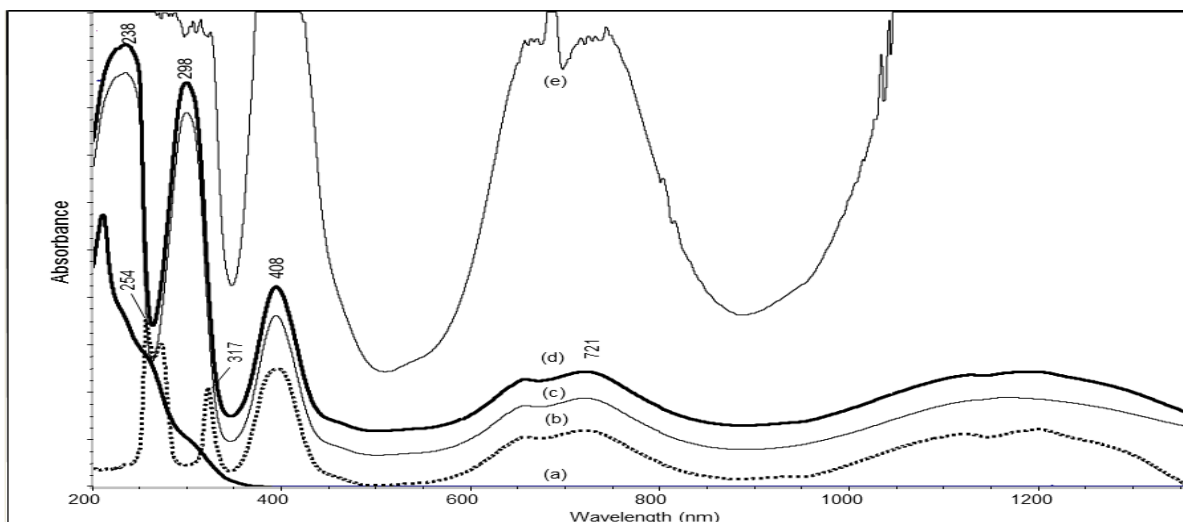


Figura 6.16 Espectro UV-vis en solución de, TEG puro (a), níquel en agua “NiH₂O”(c) níquel y TEG en agua “NiTEGH₂O” (d), TEG y níquel “TEGNI” (e), utilizando agua como referencia, y para la solución TEG y Níquel en agua “TEGNIH₂O” (b) se empleó una solución de níquel en agua como referencia. Las cantidades de aditivo, agua y metales precursores fueron las mismas que se utilizaron para la síntesis de los catalizadores.

El estudio sobre la simetría y coordinación de las especies presentes en la solución de impregnación, se logró mediante un análisis espectroscópico UV-vis, donde los resultados obtenidos revelan la presencia de tres bandas intensas localizadas en 721, 408 y 238 nm en la Figura 6.16. Estas bandas están asociadas con las transiciones, ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^1T_{2g}(P)$ [80,81,82], ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ [80,81,83] y ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^1T_{2g}(G)$ [84] respectivamente mismas que corresponden a Ni²⁺ en coordinación octaédrica. En esta misma Figura también es posible apreciar otra banda en 298 nm, la cual está relacionada con una transición de transferencia de carga de Ni²⁺ Octaédrica [85].

En base a los espectros obtenidos es posible apreciar que no existe ninguna complejación entre el aditivo orgánico y el promotor, por lo cual se establece que el Trietilenglicol no desarrolla ninguna función de agente complejante o quelante. Por otra parte, diversos autores han publicado [61, 62] que en presencia de iones nitrato, la sacarosa se oxida para formar ácido sacárido, el cual puede



polimerizar en la superficie del soporte, transformándose en un excelente agente quelante, debido a esto se realizó el estudio ultravioleta en solución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ y Sacarosa, donde el espectro resultante de este experimento se muestra en la Figura 6.17.

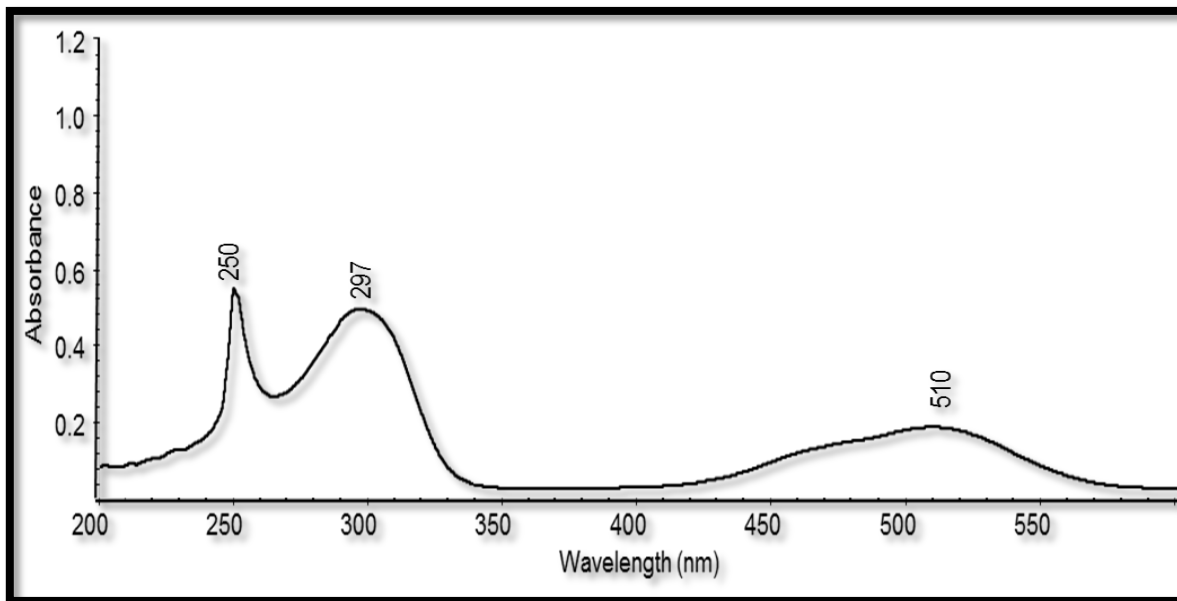


Figura 6.17 Espectro UV-vis de la solución conformada por nitrato de níquel y Sacarosa, usando como referencia una solución de nitrato de níquel.

En la Figura 6.17 es evidente la presencia de tres bandas, que al igual que en el caso anterior representan transiciones electrónicas, como es el caso de la banda ubicada en 510 nm que corresponde a una transición ${}^3T_1 \rightarrow {}^3T_1(F)$ de níquel en coordinación tetraédrica[83], en contraste la banda identificada en 297nm corresponde a una transición de transferencia de carga $\text{Ni}^{2+} - \text{Oh}$ [85]. Finalmente la banda identificada a 250 nm podría deberse a la transición electrónica ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^1T_{2g}(G)$ de níquel octaédrico, o a la posible formación de un complejo entre níquel en solución y el aditivo orgánico (sacarosa), ya que existen reportes [26] que muestran la presencia de un complejo en solución níquel-sacarosa a las mismas condiciones a las que se realizó el experimento.



Lo mencionado anteriormente y el tenue cambio de color observado, en la solución de impregnación, hacen suponer que efectivamente el níquel y la sacarosa llevan a cabo la formación de un complejo del tipo promotor-aditivo que mejora la actividad catalítica, donde la posible función del sacárido como la de un agente quelante.

Presumiblemente la formación del complejo Níquel-Sacarosa se lleva a cabo en las soluciones de impregnación, donde la formación de este complejo mejora el proceso de sulfuración ya que la sacarosa desarrollaría la función de un agente quelante originando una mayor actividad catalítica. Sin embargo, esta aseveración no se puede confirmar en su totalidad con los estudios realizados, lo que sugiere un análisis más profundo y detallado sobre esta posible complejación. En el caso del aditivo de Trietilenglicol sí es posible asegurar que bajo ninguna condición, el aditivo orgánico logra complejar el promotor utilizado (níquel), descartando en su totalidad la formación de complejos TEG-Níquel.

6.6.1 Adsorción de CO y su análisis por FTIR

La actividad de los catalizadores utilizados para las reacciones de hidrotratamiento, usualmente se relaciona con las vacantes de azufre (CUS), las cuales se encuentran localizadas en los bordes de los cristalitas de sulfuro de molibdeno. Una forma de cuantificar estos sitios coordinativamente insaturados es a través de la adsorción de una molécula sonda, donde la vibración de la molécula adsorbida se caracteriza por la técnica de espectroscopia vibracional IR, por tal motivo en este estudio se realiza el análisis de adsorción de CO.

El monóxido de carbono (CO) ha sido empleado como una molécula sonda para caracterizar los sitios coordinativamente insaturados de los catalizadores previamente activados. Tras la adsorción de la molécula sonda (CO) sobre las vacantes de azufre que se encuentran presentes en la superficie de los catalizadores, se obtienen bandas específicas que se observan en el espectro IR



y que aportan información en torno al modo de adsorción e indirectamente sobre la naturaleza de los sitios insaturados.

Los experimentos de adsorción de CO se realizaron únicamente a los catalizadores previamente activados MoNi y MoNiT utilizados como referencia y catalizador más activo en los estudios de HDS de 4,6-DMDBT respectivamente. En las Figura 6.19 es posible observar desde pequeñas cantidades de CO adsorbidas sobre la superficie de los catalizadores, bandas que son asignadas a las distintas fases sulfuradas, hasta bandas obtenidas cuando la presión de equilibrio en el sistema corresponde a 1 Torr de CO.

6.6.1.1 Asignación de Bandas

La vibración IR identificada en 2128 y 2124 cm^{-1} en los espectros de los catalizadores MoNi y Mo-NiT respectivamente (Figura 6.19 A y B), se debe a la adsorción de CO sobre sitios coordinativamente insaturados NiMoS (fase mixta), sitios responsables de promover la actividad catalítica en ambos catalizadores. Las bandas presentes en 2110 y 2106 cm^{-1} han sido asignadas a la adsorción de CO sobre borde de molibdeno no promovido, aunque también puede corresponder a la adsorción de CO en Ni_{3c} en borde de azufre totalmente sustituido y a Ni_{4c} en borde de molibdeno parcialmente sustituido. (Véase Figura 6.18). La vibración en 2085 cm^{-1} corresponde a la adsorción de CO en la fase inactiva NiS_x, que se forma en detrimento del número de sitios de fase mixta NiMoS [76].

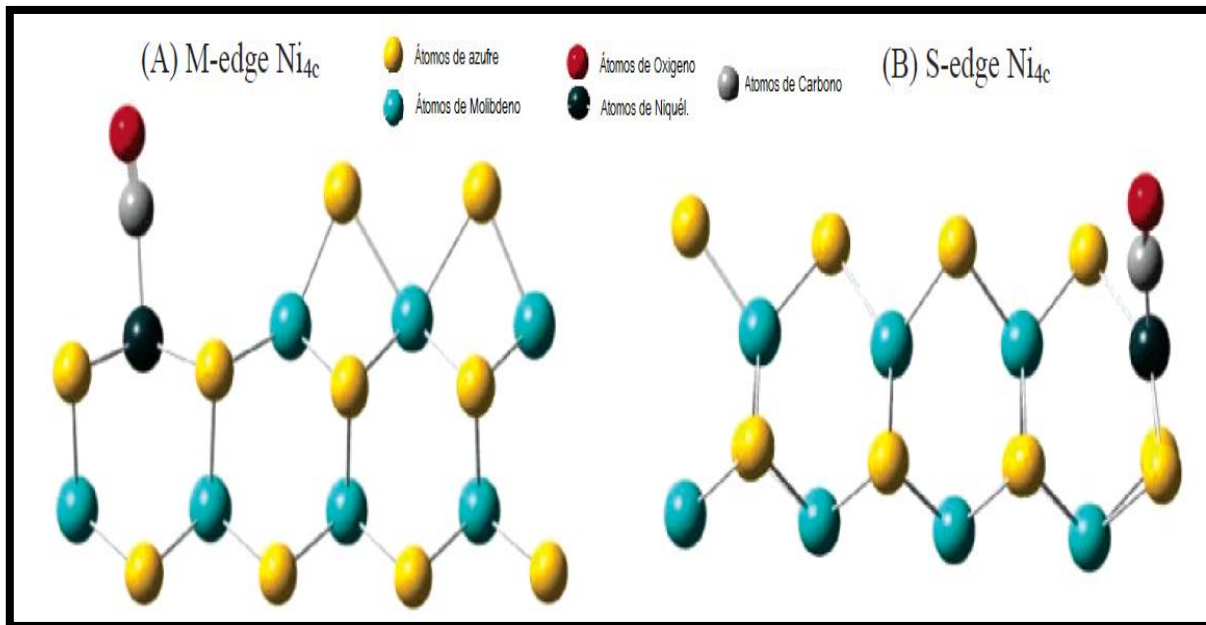


Figura 6.18. Representación geométrica Ni_{4c} de la adsorción de CO sobre un catalizador NiMo.[76]

La banda registrada en 2063 cm^{-1} se asigna a la adsorción de CO en sitios de molibdeno de bordes parcialmente sustituidos por Níquel, esta vibración es apreciable en los dos catalizadores bajo estudio.

En lo que refiere a las interacciones del CO con el soporte, pueden ser percibidas aproximadamente en 2158 y 2190 cm^{-1} las cuales representan la adsorción de CO sobre los grupos hidroxilo del soporte a través de puentes de Hidrógeno y a la coordinación de éste en sitios ácidos de Al^{3+} (sitios Lewis) respectivamente[76].

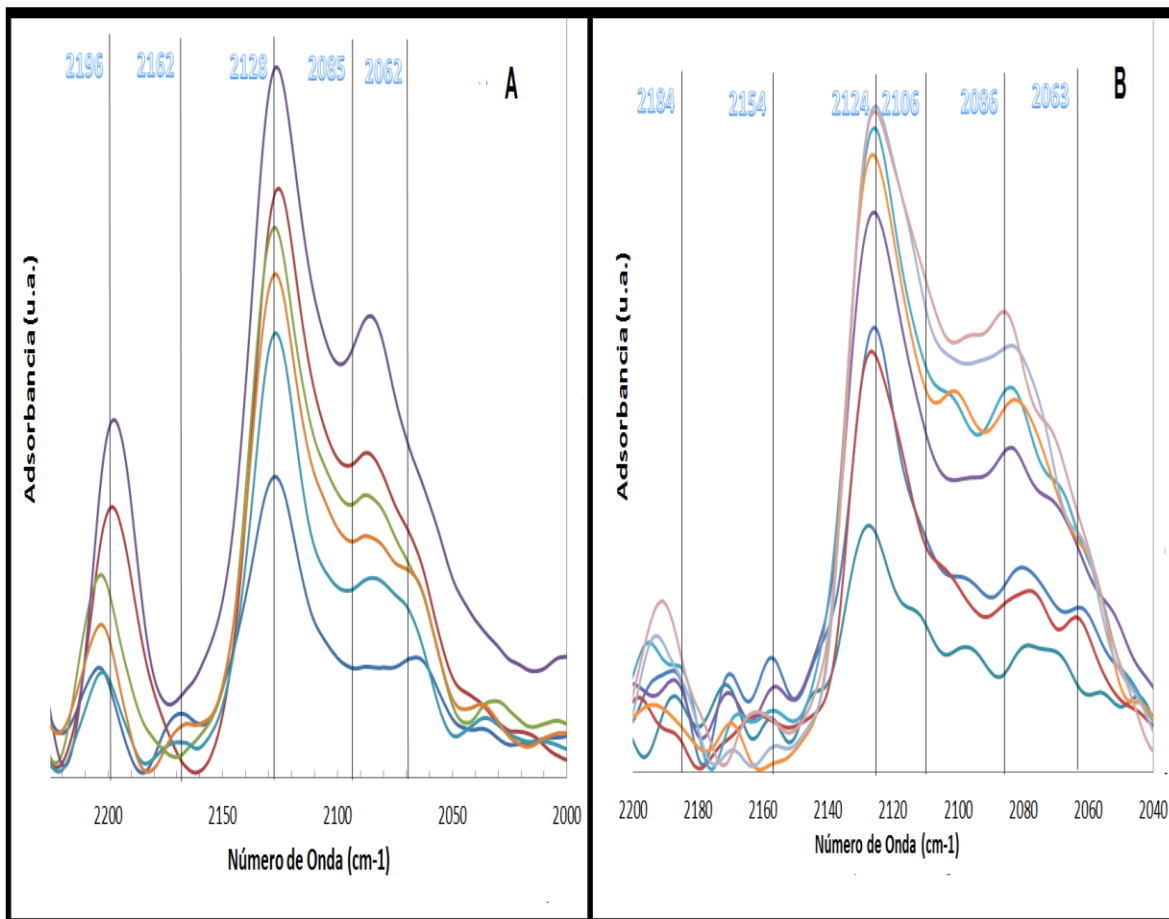


Figura 6.19. Espectro FTIR para los catalizadores MoNi(A) y MoNiT(B) con CO adsorbido a diferentes presiones de equilibrio. El espectro más intenso corresponde a CO con 1 Torr al equilibrio.

En la Figura 6.19 es posible observar que la intensidad de la banda asociada a CO coordinado en CUS de Al^{3+} del soporte es mucho mayor que su contraparte en el catalizador que tiene aditivo TEG. Esto sugiere que este catalizador tiene una mayor superficie expuesta de soporte debido posiblemente a la baja dispersión del metal depositado. Este resultado está de acuerdo con los resultados obtenidos por HRTEM.

Para cuantificar el número de sitios que adsorbieron CO tanto de la fase sulfurada como del soporte se hizo un ejercicio de deconvolución de espectros IR utilizando



el programa llamado “Peak Fit” para los espectros correspondientes a 1 Torr al equilibrio de CO. Estos resultados se muestran en la Tabla 6.6

Tabla 6.6 Resultados de Adsorción de CO a 1 torr al equilibrio de los catalizadores MoNi y MoNiT.

Tipo de Sitio	Bandas (cm ⁻¹) Reportadas	MoNi		MoNiT	
		Bandas (cm ⁻¹) Observadas	Área	Bandas (cm ⁻¹) Observadas	Área
CUS Mo en					
NiMoS	2060	2058	0.28	2063	0.067
CUS NiS _x	2085	2085	0.55	2086	0.206
CUS MoS ₂	2110	2110	0.32	2106	0.107
CUS NiMoS	2120	2128	0.77	2124	0.260
OH's del Soporte	2155	2157	0.04	2154	0.045
CUS Al ³⁺ Soporte	2190	2196	0.32	2184	0.059

6.6.1.2 Análisis cuantitativo.

Utilizando el área bajo la curva de las bandas correspondientes a la fase sulfurada, se realizó el análisis cualitativo del número de sitios activos obtenidos por adsorción de CO para los catalizadores MoNi y MoNiT. Estos resultados se muestran en la Tabla 6.7. El número de sitios activos determinados en cada catalizador varía ya que en el catalizador MoNiT la cantidad de sitios activos es de 174, cifra que resulta mayor cuando se compara con la cantidad de sitios activos presentes en el catalizador MoNi (138), estos resultados también se pueden expresar en función del “Turn Over Frequency” (TOF), el cual es 2.42 veces mayor para el catalizador MoNiT respecto al material de referencia MoNi, estos resultados están acorde con los de actividad obtenidos previamente, ya



que como se había mencionado la relación de actividad entre el catalizador con aditivo y sin el mismo es de 2.6. Esto representa una relación muy importante entre la cantidad de sitios activos presentes en el catalizador y la actividad catalítica.

Adicionalmente los valores de dispersión también corresponden tanto con la actividad como con la cantidad de sitios activos, es decir en el catalizador que contiene agente orgánico existe una mayor dispersión misma que se ve reflejada en la obtención de materiales con un mayor número de sitios que por consecuente resultan ser más activos.

Tabla 6.7 Constante de rapidez de reacción ($T=320\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 84.34 Kg/cm^3), TOF y dispersión.

Catalizador	k (L/h g_{cat})	TOF (h⁻¹)x10⁴	Dispersión
Mo-Ni	0.088	1.9	0.31
Mo-NiT	0.232	4.6	0.35



Capítulo 7

Conclusiones



7 Conclusiones

El uso de Trietilenglicol y Sacarosa como aditivos orgánicos en la preparación de catalizadores NiMo y CoMo soportados en Alúmina, aumenta el desempeño catalítico en la hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT siendo 2.6 veces más activo el catalizador MoNiT respecto al MoNi.

El método de impregnación tiene un ligero efecto en la actividad de los catalizadores, encontrándose que aquellos materiales preparados por impregnación sucesiva muestran ligeramente una mejor actividad catalítica que sus contrapartes preparados por coimpregnación.

Los catalizadores de molibdeno promovidos con níquel modifican el esquema de reacción de la molécula de estudio, debido a que ayudan a incrementar la proporción de productos provenientes de la ruta de hidrogenación, gracias a las propiedades hidrogenantes que presenta este metal (Ni) en comparación con los catalizadores que se promovieron con cobalto.

La interacción Alúmina-Trietilenglicol se lleva a cabo a través de la oxidación de alguno de los alcoholes primarios del Trietilenglicol, donde se obtiene un grupo carboxilo que actúa como un ligando, el cual se coordina en los sitios coordinativamente insaturados del soporte (Al^{3+}), generando un complejo monodentado $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Al}$. Debido a que los sitios Al^{3+} están coordinados con el grupo carboxilo, se tiene la disponibilidad de una mayor cantidad de metales precursores para formar mayor cantidad de fase activa NiMoS, que a su vez genera alta actividad catalítica en la HDS de 4,6-DMDBT.



La incorporación de aditivos orgánicos a catalizadores convencionales para la reacción de HDS modifica la morfología de la fase activa de MoS_2 , de tal forma que tanto el Trietilenglicol como la Sacarosa inducen la formación de multicapas de cristallitos MoS_2 . Obteniéndose una mejor dispersión de la fase activa cuando se utiliza TEG.

En general el mejor desempeño catalítico del catalizador NiMoTEG se asocia a un aumento en la dispersión de la fase activa obteniéndose un catalizador 2.6 veces más activo que el catalizador de referencia MoNi.

La notoria diferencia de actividad entre el catalizador MoNi y MoNiT de 2.6 veces está relacionada con el número de sitios activos, ya que por medio de la adsorción de CO se determinó que la relación del parámetro "Turnover Frequency" para los catalizadores mencionados es de 2.4 veces, lo cual establece la correlación entre el número de sitios activos y la actividad catalítica.

La formación del complejo Níquel-Sacarosa se lleva a cabo en las soluciones de impregnación, donde la formación de este complejo mejora el proceso de sulfuración ya que la sacarosa desarrolla la función de un agente quelante originando una mayor actividad catalítica.

En el caso del Trietilenglicol sí es posible asegurar que bajo ninguna condición, el aditivo orgánico logra complejar el promotor utilizado (níquel), descartando en su totalidad la formación de complejos TEG-Níquel.



Apéndices



Apéndice A.1. Cálculos para estimar la cantidad requerida de metales precursores para síntesis de catalizadores de esta investigación.

Gramos de Precursor en forma de HMA.

$$\left(\frac{212\text{m}^2\text{de soporte}}{1\text{g sop}}\right) * \left(\frac{1 \times 10^{18}\text{nm}^2}{1\text{m}^2}\right) * \left(\frac{2.8\text{ atm Mo}}{1\text{nm}^2}\right) * \left(\frac{1\text{ mol Mo}}{6.023 \times 10^{23}\text{atm Mo}}\right) \\ * \left(\frac{1\text{molHMA}}{7\text{mol de Mo}}\right) ** \left(\frac{1235.8\text{ g HMA}}{1\text{mol de HMA}}\right) = \left(\frac{\mathbf{0.178\text{ gHMA}}}{\mathbf{1\text{ g soporte}}}\right)$$

Gramos de Promotor en forma de Nitrato de Níquel.

A partir de la relación mostrada a continuación, se obtienen las moles de níquel o cobalto en función de las moles de molibdeno necesarias.

$$\left(\frac{\text{Ni(Co)}}{\text{Ni(Co)} + \text{Mo}}\right) = 0.33$$

De tal forma que se despejan las moles de níquel o cobalto; $\text{Ni(Co)}=0.4925\text{Mo}$ y se obtienen los gramos de nitrato de níquel necesarios.

$$\left(\frac{0.49\text{mol Ni}}{1\text{ mol de Mo}}\right) * \left(\frac{0.001\text{molMo}}{1\text{g soporte}}\right) * \left(\frac{1\text{mol Ni(NO}_3)_2}{1\text{mol Ni}}\right) * \left(\frac{290.7\text{g Ni(NO}_3)_2}{1\text{mol Ni(NO}_3)_2}\right) \\ = \left(\frac{\mathbf{0.144\text{ g Ni(NO}_3)_2}}{\mathbf{1\text{g sop}}}\right)$$

Calculo de los gramos de Promotor en forma de Nitrato de Cobalto.

Análogamente se realizan los cálculos para obtener los gramos de nitrato de cobalto por gramo de catalizador.



$$\left(\frac{0.49\text{mol Co}}{1\text{ mol de Mo}}\right) * \left(\frac{0.001\text{molMo}}{1\text{g soporte}}\right) * \left(\frac{1\text{mol Co(NO}_3)_2}{1\text{mol Co}}\right) * \left(\frac{183\text{ g Co(NO}_3)_2}{1\text{mol Co(NO}_3)_2}\right) \\ = \left(\frac{\mathbf{0.0901\text{ g Co(NO}_3)_2}}{\mathbf{1\text{ g sop}}}\right)$$

Estimación de las cantidades requeridas de aditivos orgánicos.

Las cantidades de aditivos empleadas en la síntesis de los catalizadores, están en función de dos relaciones;

Para el Trietilenglicol se establece que;

$$\left(\frac{1\text{mol de Teg}}{\sum \text{moles totales}}\right) = 1$$

De tal forma, que para estimar el volumen requerido de trietilenglicol, se realizan los siguientes cálculos.

$$\left(\frac{1\text{ mol Teg}}{\sum \text{mol total}}\right) * \left(\frac{\sum \text{mol total}}{1\text{ g soporte}}\right) * \left(\frac{150.17\text{ g Teg}}{1\text{mol de Teg}}\right) * \left(\frac{1\text{ ml Teg}}{1.125\text{g Teg}}\right) = \left(\frac{\mathbf{0.085\text{ml Teg}}}{\mathbf{1\text{ g sop}}}\right)$$

Para la Sacarosa:

La relación empleada para el cálculo de los gramos de sacarosa requeridos, se obtiene a través de la siguiente ecuación.

$$\left(\frac{\text{moles de Promotor}}{\text{moles de sacarosa}}\right) = 1$$

$$\left(\frac{4.92 \times 10^{-4}\text{mol sac}}{1\text{ g soporte}}\right) * \left(\frac{342\text{g de sacarosa}}{1\text{ mol de sacarosa}}\right) = \left(\frac{\mathbf{0.168\text{g sacarosa}}}{\mathbf{1\text{ g sop}}}\right)$$



Apéndice A.2 Estudio Cinético de la reacción.

Una ecuación cinética caracteriza la velocidad de reacción y su forma puede deducirse a partir de consideraciones teóricas, por lo cual a través del modelo de velocidad de reacción propuesto para la HDS del 4,6-DMDBT, se obtiene el valor de la constante de reacción.

En la ecuación A2.1 se expresa la rapidez de reacción, considerando una reacción irreversible.

$$r_{4,6\text{-DMDBT}} = kC_{4,6\text{-DMDBT}}^{\varphi} C_{\text{H}_2}^{\omega} \text{ (Ecuación A2.1)}$$

Estableciendo que la cantidad de hidrógeno está en exceso por lo que se considera constante, por tal motivo se puede agrupar tal como se expresa en la ecuación A2.2.

$$k_{4,6\text{-DMDBT}} = kC_{\text{H}_2}^{\omega} \text{ (Ecuación A2.2)}$$

Sustituyendo A2.2 en A2.1 se obtiene la ecuación A2.3.

$$r_{4,6\text{-DMDBT}} = k_{4,6\text{-DMDBT}} C_{4,6\text{-DMDBT}}^{\varphi} \text{ (Ecuación A2.3)}$$

Considerando una reacción de primer orden.

$$\varphi = 1$$

Se llega a la ecuación A2.4 que expresa la rapidez de reacción.

$$r_{4,6\text{-DMDBT}} = k_{4,6\text{-DMDBT}} C_{4,6\text{-DMDBT}} \text{ (Ecuación A2.4)}$$

Resolviendo la ecuación de diseño para un reactor por lotes.

$$-\frac{dC_{4,6\text{-DMDBT}}}{dt} = k_{4,6\text{-DMDBT}} C_{4,6\text{-DMDBT}}$$

$$\int_{C^0}^C \frac{dC_{4,6\text{-DMDBT}}}{C_{4,6\text{-DMDBT}}} = k_{4,6\text{-DMDBT}} \int_{t^0}^t dt$$



$$-\left(\ln C_{4,6\text{-DMDBT}} - \ln C_{4,6\text{-DMDBT}}^{\circ}\right) = k_{4,6\text{-DMDBT}} t$$

$$\ln C_{4,6\text{-DMDBT}}^{\circ} - \ln C_{4,6\text{-DMDBT}} = k_{4,6\text{-DMDBT}} t$$

$$\ln \left(\frac{C_{4,6\text{-DMDBT}}^{\circ}}{C_{4,6\text{-DMDBT}}} \right) = k_{4,6\text{-DMDBT}} t$$

De esta forma finalmente se obtiene la ecuación A2.5, por la cual se obtiene el valor de la constante de la rapidez de reacción para la HDS del 4,6-DMDBT.

$$k_{4,6\text{-DMDBT}} = \frac{\ln \left(\frac{C_{4,6\text{-DMDBT}}^{\circ}}{C_{4,6\text{-DMDBT}}} \right)}{t} \quad (\text{Ecuación A2.5})$$

Apéndice A.3. Obtención del orden de reacción.

Siguiendo el método integral de análisis de datos, se prueba la ecuación cinética (A3.1) integrándola y comparando la curva de los datos calculados de concentración contra tiempo, con respecto a los datos experimentales de concentración y tiempo.

$$r_{4,6\text{-DMDBT}} = k C_{4,6\text{-DMDBT}}^{\varphi} \quad (\text{Ecuación A3.1})$$

Se considera una reacción de orden 1.

$$\varphi = 1$$

$$r_{4,6\text{-DMDBT}} = k_{4,6\text{-DMDBT}} C_{4,6\text{-DMDBT}}$$

Resolviendo la ecuación diferencial, con límites de concentración y tiempo que engloban todo el periodo de reacción.

$$-\frac{dC_{4,6\text{-DMDBT}}}{dt} = k_{4,6\text{-DMDBT}} C_{4,6\text{-DMDBT}}$$



$$\int_{C^0}^{C_f} \frac{dC_{4,6\text{-DMDBT}}}{C_{4,6\text{-DMDBT}}} = k_{4,6\text{-DMDBT}} \int_{t^0}^{t_f} dt$$

$$-(\ln C_{f,4,6\text{-DMDBT}} - \ln C^0_{4,6\text{-DMDBT}}) = k_{4,6\text{-DMDBT}}(t_f - t^0)$$

$$\ln C^0_{4,6\text{-DMDBT}} - \ln C_{f,4,6\text{-DMDBT}} = k_{4,6\text{-DMDBT}}(t_f - t^0)$$

$$\ln \left(\frac{C^0_{4,6\text{-DMDBT}}}{C_{f,4,6\text{-DMDBT}}} \right) = k_{4,6\text{-DMDBT}}(t_f - t^0) \text{ (Ecuación A3.2)}$$

Por medio de la ecuación A3.2 y haciendo uso de los datos experimentales de concentración y tiempo, se puede evaluar el orden de la reacción.

Tal como se puede apreciar en las Figuras A3.1 y A3.2 la reacción sigue un comportamiento que ajusta a una reacción de pseudo primer orden.

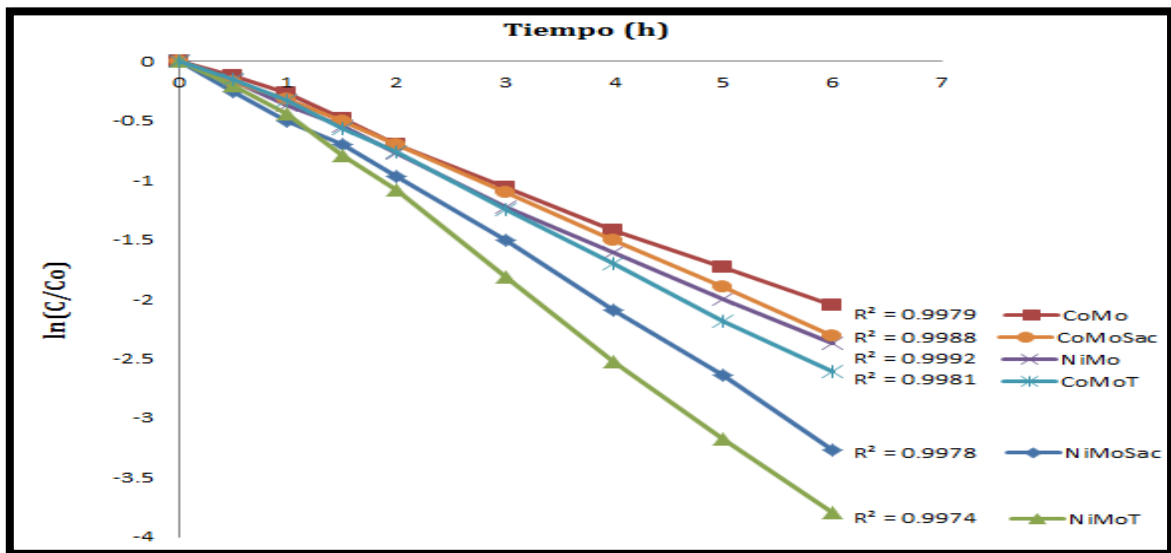


Figura A3.1 Constantes de rapidez de reacción de pseudo primer orden para catalizadores coimpregnados.

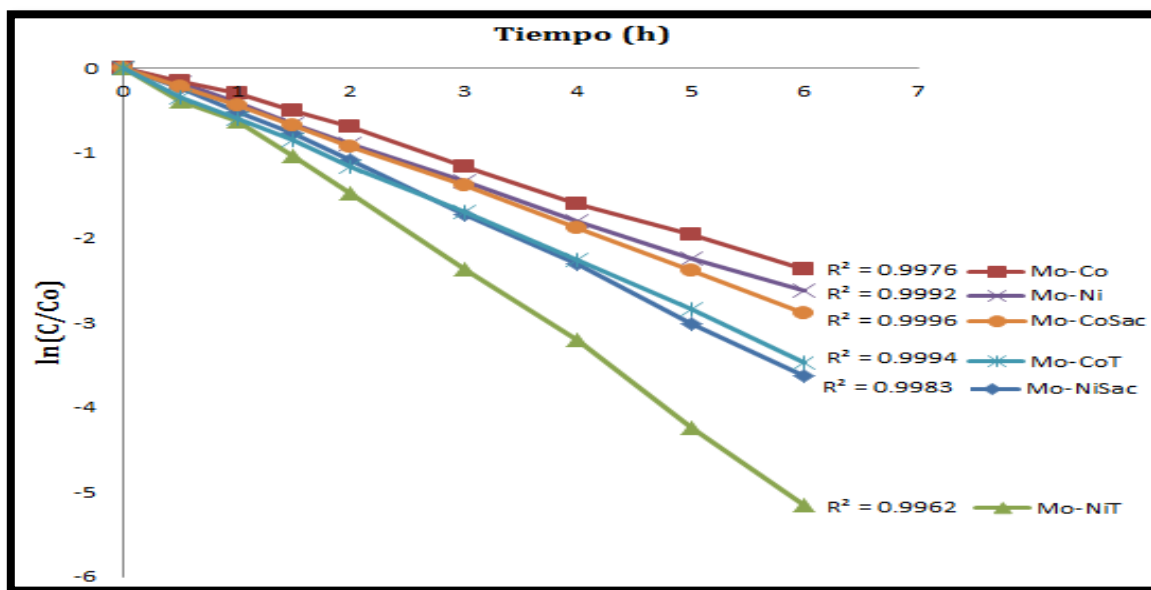


Figura A3.2 Contantes de rapidez de reacción de pseudo primer orden para catalizadores con impregnación sucesiva.

Apéndice A.4 Contantes de reacciones individuales (HYD y DDS).

La estimación de las constantes de reacción individuales se puede realizar a partir de una relación de productos provenientes de ambas rutas, sin embargo este hecho no es tan fácil de calcular debido a que la hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT es un mecanismo complejo que engloba varias reacciones intermediarias, no obstante a través de algunas suposiciones, es posible evaluar las constantes de reacción para cada ruta.

El principal problema que dificulta el calculo de las constantes individuales está relacionado con la formación del MCHT, ya que la generación de este compuesto es originado por ambas rutas (DDS y HYD) en base a la descomposición del DMDF y HHDMDBT.



A pesar de esto, en investigaciones realizadas por [33] se ha establecido que la reacción intermediaria de DMDF a MCHT es extremadamente lenta, por lo cual se asume que la concentración formada de MCHT es netamente originada por la descomposición de HDMDBT.

Bajo esta premisa, la cantidad formada de productos provenientes de la ruta de hidrogenación se debe únicamente a la formación de HDMDBTs, MCHT y DMDCH, mientras que la cantidad de productos provenientes de la DDS es proporcional a la concentración formada de DMDF, en base a esto se establece la ecuación A4.1 que expresa lo mencionado.

Ecuación A4.1

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{C_{\text{HDMDBT}} C_{\text{MCHT}} C_{\text{DMDCH}}}{C_{\text{DMBP}}}$$

La ecuación A4.2 se obtiene al agrupar la concentración de productos en una constante.

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{C_{\text{HDMDBT}} C_{\text{MCHT}} C_{\text{DMDCH}}}{C_{\text{DMBP}}} = \theta$$

Ecuación A4.2 $\frac{K_1}{K_2} = \theta$

La constante de reacción global resulta de la suma de las constantes individuales, representada por la ecuación A4.3

$$\text{Ecuación A4.3} \quad K_1 + K_2 = K_T$$

Despejando K_1 de A4.2 y sustituyendo en A4.3 se obtiene la ecuación A4.4

Ecuación A4.4 $K_2 \theta + K_2 = K_T$

Despejando K_2 de la ecuación A4.4 se obtiene A4.5



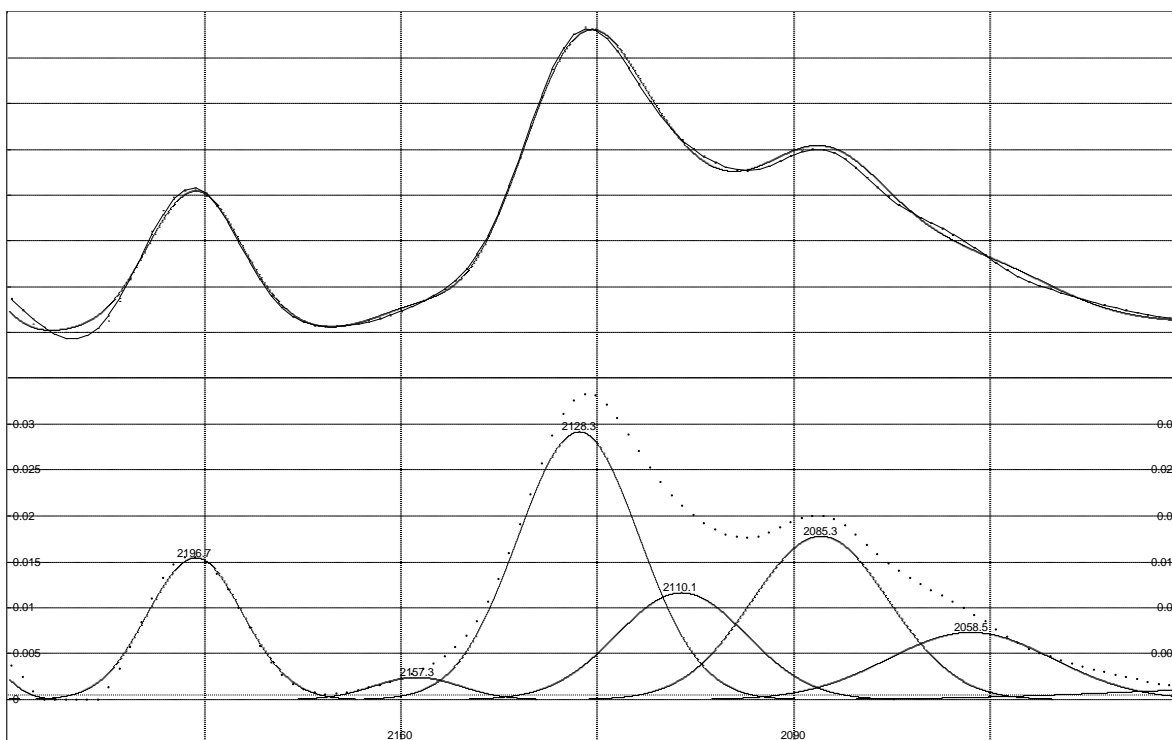
Ecuación A4.5
$$K_2 = \frac{K_T}{(\theta+1)}$$

Finalmente el valor K_1 se obtiene al despejar de la ecuación A4.3.

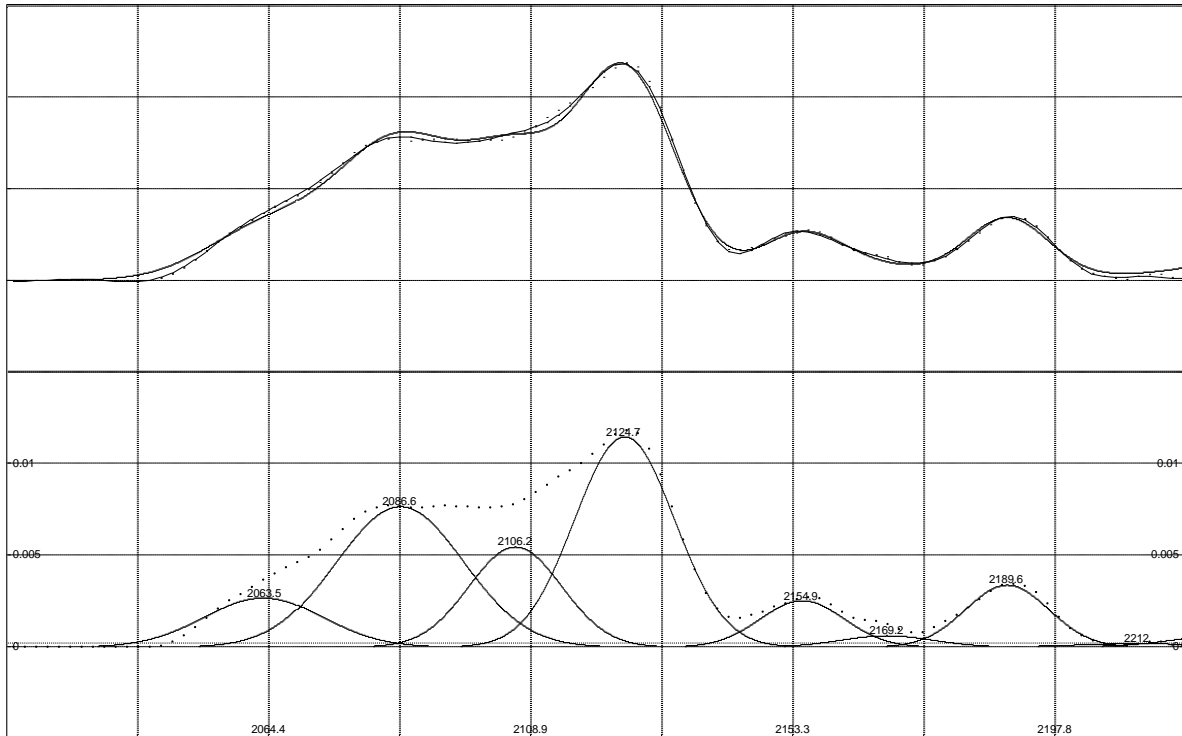
$$K_1 = K_T - K_2$$

Apéndice A.5. Deconvoluciones

En este apéndice se muestran las deconvoluciones realizadas a los catalizadores MoNi y MoNiT.



Deconvolución de la adsorción de CO del catalizador MoNi a un Torr al equilibrio.



Deconvolución de la adsorción de CO del catalizador MoNiT a un Torr al equilibrio.

Apéndice A.6. Estabilidad catalítica.

La estabilidad es la propiedad del catalizador de mantener sus propiedades durante un tiempo razonable de uso, y de ese modo poder ser aplicable industrialmente.

Por lo general los catalizadores industriales deben mantener sus propiedades tales como actividad y selectividad por periodos prolongados de tiempo.

La pérdida de estabilidad de los catalizadores se debe básicamente a tres factores estos son envejecimiento, ensuciamiento y envenenamiento.

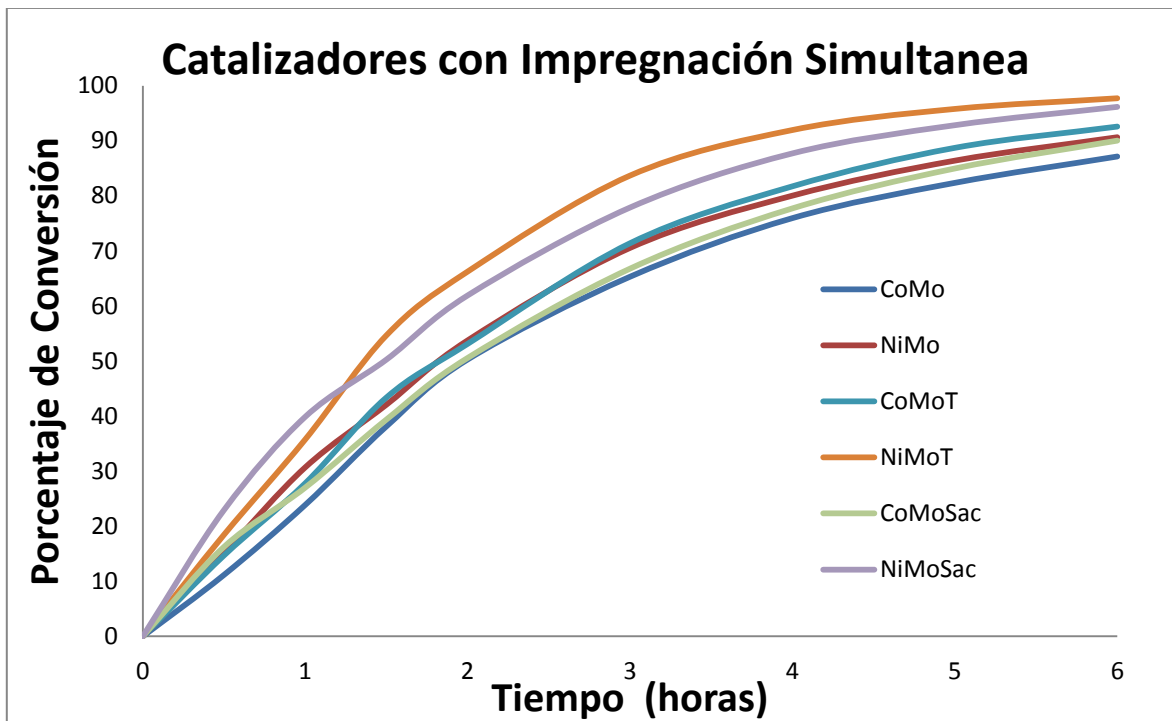


Figura A.6.1. Conversión de catalizadores con impregnación simultanea.

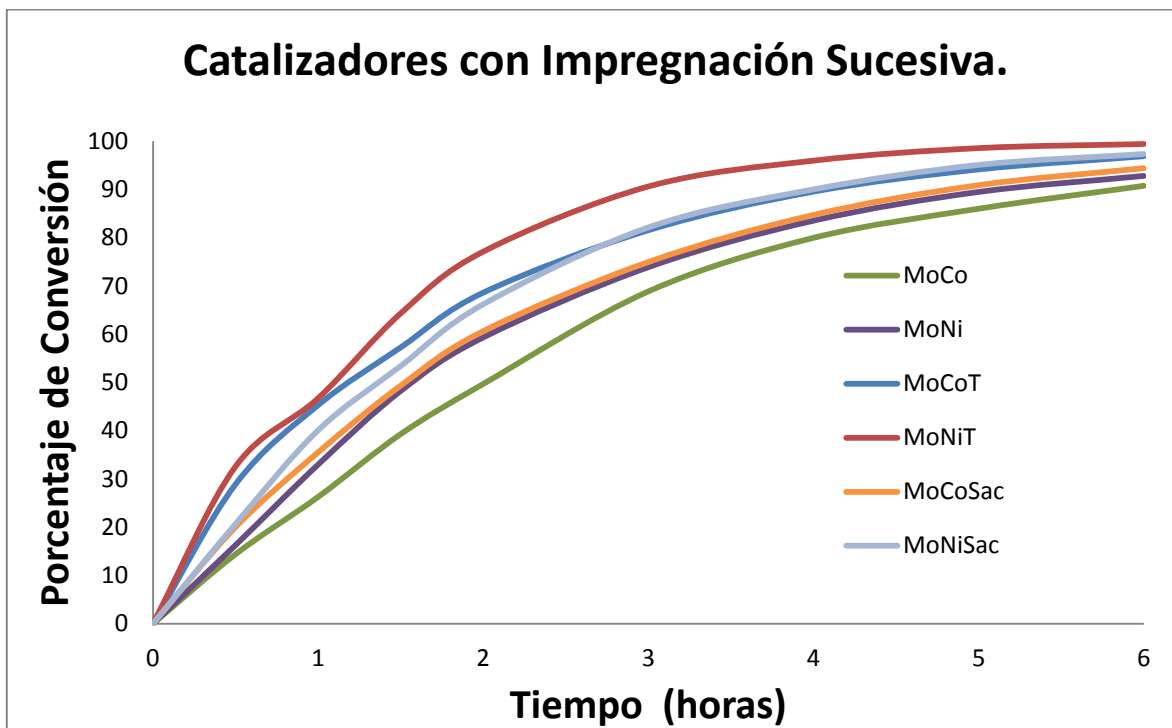


Figura A.6.2. Conversión de catalizadores con impregnación sucesiva.



La conversión de la reacción de estudio mostrada en las Figuras A.6.1 y A.6.2 evidencia la estabilidad catalítica de los materiales preparados en esta investigación. En dichas Figuras se puede apreciar que independientemente del método de impregnación, promotor y aditivo orgánico utilizado el comportamiento es muy similar, el cual después de las cuatro horas de reacción la conversión permanece constante.

Evidentemente la actividad de los catalizadores sintetizados en esta investigación disminuye conforme aumenta el tiempo de la reacción, este decaimiento de actividad se debe principalmente al mecanismo de desactivación, presencia y ausencia de difusión en los poros y el modo en que los venenos actúan sobre el catalizador, debido a esto es importante continuar posteriormente con el estudio de la desactivación de los catalizadores preparados en esta investigación.

Cabe Mencionar que la conversión se calculó a través de la siguiente ecuación;

$$\text{Conversión} = \frac{\text{Concentración Inicial de azufre} - \text{Concentración de azufre a cualquier tiempo}}{\text{Concentración Inicial de azufre}}$$

Apéndice A.7.

Calculo del porcentaje de alimentación de Diesel al reactor.

Utilizando la ecuación A7.1 se obtienen los gramos de decano depositados en el reactor por lotes.

Ecuación A7.1

$$40\text{ml Decano} \left(\frac{0.73\text{g n10}}{1\text{ ml n10}} \right) = 29.2\text{ g n10}$$



Por medio de la ecuación A7.2 se calculan los gramos de azufre que están presentes en 0.2g de 4,6-DMDBT.

Ecuación A7.2

$$0.2\text{g } 4,6\text{DMDBT} \left(\frac{1 \text{ mol } 4,6\text{DMDBT}}{212\text{g } 4,6\text{DMDBT}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol S}}{1 \text{ mol } 4,6\text{DMDBT}} \right) \left(\frac{32\text{g S}}{1 \text{ mol S}} \right) = 0.03\text{g S}$$

Finalmente a través de la ecuación A7.3 se estima el porcentaje de 4,6-DMDBT presente en la corriente de alimentación al reactor.

Ecuación A7.3

$$\left(\frac{0.03\text{g S}}{0.03\text{g S} + 29.2} \right) * 100 = 1.02\% \text{ de } 4,6\text{DMDBT} \text{ en el reactor}$$

Apéndice A.8.

Estimación del parámetro “turnover frequency”

El cálculo del Turnover frequency se ilustra en la ecuación A8.1

Ecuación A8.1

$$\text{TOF} = \left(\frac{\text{Vol} * X * \text{Cai} * K}{\text{gcat} * \text{No Sitios}} \right)$$

Donde las variables representan;

Vol; Volumen de la Mezcla Reaccionante.

X; Conversión

Cai= Concentración Inicial de 4,6-DMDBT

K; Constante de Actividad

gcat; gramos de catalizador en el reactor.

No Sitios; moles adsorbidas de CO por gramo de catalizador



Referencias Bibliográficas

- [1] Final Report by the European Commission on the Revision of Directive 98/70/EC.
- [2] R. Nava, A. Infantes-Molina, P. Castaño, R. Guil-López, B. Pawelec, "Inhibition of CoMo/HMS catalyst deactivation in the HDS of 4,6-DMDBT by support modification with phosphate" *Fuel* 90 (2011) 2726–2737
- [3] A. Stanislaus, A. Marafi, M.S. Rana, "Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production", *Catalysis Today* 153 (2010) 1–68.
- [4] Patent WO 96/41848A1, 1996.
- [5] Patent EP 1418002 A2, 2004.
- [6] International Energy Outlook 2010, <http://www.worldenergyoutlook.org/>
- [7] World Oil Outlook 2010, OPEC, Secretariat, Helfferstorferstrasse Vienna, Austria, www.opec.org
- [8] Prospectiva de petrolíferos 2010-2025, www.sener.gob.mx
- [9] Refining: Adjusting to a changing business environment. Institut Francais du Pétrole.
- [10] Instituto Mexicano del Petróleo, www.imp.mx
- [11] SENER (Secretaría de Energía) www.sener.gob.mx
- [12] SEMARNAT (Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales) www.semarnat.gob.mx
- [13] PEMEX (Petróleos Mexicanos) www.pemex.com
- [14] IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry
- [15] Farag H, Whitehurst DD, Sakanishi K, Mochida I., "Improving kinetic analysis of sequential and parallel reactions of hydrodesulfurization of dibenzothiophenes by establishing reasonable boundaries for reaction rate constants", *Catalysis Today* 50 (1999) , 49–56.



- [16] Sun M, Nicosia D, Prins R., “The effects of fluorine, phosphate and chelating agents on hydrotreating catalysts and catalysis”, *Catalysis Today*, 2003, 86(1/4): 173–189.
- [17] Van Dillen A J, Terörde R J A M, Lensveld D J, Geus J W, De Jong K P. “Synthesis of supported catalysts by impregnation and drying using aqueous chelated metal complexes”. *Journal of Catalysis*, 2003, 216(1/2): 257–264.
- [18] Hensen E J M, Kooyman P J, Van der Meer Y, Van der Kraan A M, De Beer V H J, Van Veen J A R, Van Santen R A. “The relation between morphology and hydrotreating activity for supported MoS₂ particles”, *Journal of catalysis*, 2001, 199(2): 224–235.
- [19] Lélías M A, Van Gestel J, Maugé F, Van Veen J A R, “Effect of NTA addition on the formation, structure and activity of the active phase of cobalt-molybdenum sulfide hydrotreating catalysts”, *Catalysis Today*, 2008, 130(1): 109–116.
- [20] Nicosia D, Prins R. “The effect of glycol on phosphate-doped CoMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts”, *Journal of Catalysis*, 2005, 229(2): 424–438.
- [21] YIN Hai-liang, ZHOU Tong-na, LIU Yun-qi, CHAI Yong-ming, LIU Chen-guang, “Study on the structure of active phase in NiMoP impregnation solution using Laser Raman spectroscopy, effect of organic additive” *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2011, 39(2): 109–114
- [22] D. Nicosia, R. Prins, “The effect of phosphate and glycol on the sulfidation mechanism of CoMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts: an in situ QEXAFS study” *Journal of Catalysis*, Volume 231, Issue 2, 25, (2005), 259-269.
- [23] Victor Costa, Karin Marchand, Mathieu Digne, Christophe Geantet, “New insights into the role of glycol-based additives in the improvement of hydrotreatment catalyst performances”, *Catalysis Today*, 130, (2008), 69–74.
- [24] P. Mazoyer-Galliou, C. Geantet, F. Diehl, C. Pichon, T.S. Nguyen, M. Lacroix, “In Situ EXAFS Study of the Sulfidation of an Hydrotreating Catalyst Doped with a Non Chelating Organic Additive”, *Oil & Gas Sci. Technol. - Rev. IFP* 60 (2005) 79.



- [25] J. Escobar, M.C. Barrera, J.A. Toledo, M.A. Cortés-Jácome, C. Angeles-Chávez, S. Núñez, V. Santes, E. Gómez, L. Díaz, E. Romero, J.G. Pacheco, "Effect of ethyleneglycol addition on the properties of P-doped NiMo/Al₂O₃ HDS catalysts: Part I. Materials preparation and characterization", (2009), Applied Catalysis B. 88, 564-575.
- [26] José Escobar, José A. Toledo, Ana W. Gutiérrez, María C. Barrera, María A. Cortés, Carlos Angeles, Leonardo Díaz, "Enhanced dibenzothiophene desulfurization over NiMo catalysts simultaneously impregnated with saccharose" Studies in Surface Science and Catalysis, 175, (2010), 767-770
- [27] B. Pawelec, R.M. Navarro, J.M. Campos Matin, A. López Agudo, P.T. Vasudevan, J.L.G. Fierro. "Silica-Alumina supported transition metal sulphide catalysts for deep hydrodesulfurization". Catalysis Today, 86, (2003) 73-85
- [28] Takaaki Isoda, Shinichi Nagao, Xiaoliang Ma, Yozo Korai "Catalytic activities of NiMo and CoMo/Al₂O₃ of variable Ni and Co contents for the hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT in the presence of naphthalene". Applied Catalysis, 150, (1997), 1-11
- [29] D.D. Whitehurst, T. Isoda, I. Mochida, "Present state of the art and future challenges in the hydrodesulfurization of polyaromatic sulfur compounds", Advanced in Catalysis. 42 (1998) 345–372.
- [30] K.G. Knudsen, B.H. Cooper, H. Topsøe, "Catalyst and process technologies for ultra-low sulfur diesel", Applied Catalysis A: Gen. 189 (1999) 205–215.
- [31] H. Schulz, W. Bohringer, P. Waller, F. Ousmanov, "Gas oil deep hydrodesulfurization: refractory compounds and retarded kinetics", Catalysis Today 49 (1999) 87–97.
- [32] M.V. Landau, Deep hydrotreating of middle distillates from crude and shale oils, Catalysis Today 36 (1997) 393–429.



- [33] F. Bataille, J.L. Lenibcrton, P. Michanct, G. Perot, M. Vrinai, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breysse, S. Kaszlelan, “Alkyldibenzothiophenes hydrodesulfurization-promoter effect, reactivity, and reaction mechanism”, *Journal of Catalysis* 191 (2000) 409–422.
- [34] J. Mijoin, G. Perot, F. Bataille, L. Lemberon, M. Breysse, S. Kaszlelan, “Mechanistic considerations on the involvement of dihydrointermediates in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene-type compounds over molybdenum sulfide catalysts”, *Catalysis Letter* 71 (2001) 139–145.
- [35] T. Kabe, A. Ishihara, Q. Zang, “Deep desulfurization of light oil. Part 2: hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene”, *Applied Catalysis A* 97 (1993) L1–L9.
- [36] X. Ma, K. Sakanishi and I. Mochida, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994) 218.
- [37] X. Ma, K. Sakanishi, and I. Mochida, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 2487.
- [38] B. C. Gates, H. Topsoe, “Polyhedron, Reactivities in deep catalytic hydrodesulfurization: challenges, opportunities, and the importance of 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene”, 16 (1997) 3213.
- [39] V. Meille, E. Schulz, M. Lemaire, M. Vrinat, “Hydrodesulfurization of alkyldibenzothiophenes over a NiMo/Al₂O₃ catalyst: kinetics and mechanism”, *Journal of Catalysis* 170 (1997) 29–36.
- [40] M. Macaud, A. Milenkovic, E. Schulz, M. Lemaire, M. Vrinat, “Hydrodesulfurization of alkyldibenzothiophenes: evidence of highly unreactive aromatic sulfur compounds”, *Journal of catalysis*, 193 (2000) 255–263.
- [41] H. Farag, K. Sakanishi, M. Kouzu, A. Matsumura, Y. Sugimoto, I. Saito, “Dual character of H₂S as promoter and inhibitor for hydrodesulfurization of dibenzothiophene”, *Catalysis Communications*, 4 (2003) 321–326.
- [42] C. Song, “An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel”, *Catalysis Today*, 86 (2003) 211–263



- [43] C. Moreau, J. Joffre, C. Saenz, P. Geneste, Hydroprocessing of substituted benzenes over a sulfided CoO–MoO₃/Al₂O₃ catalyst, *Journal of Catalysis* 122 (1990) 448–451.
- [44] M. Daage, R.R. Chianelli, “Structure–function relations in molybdenum sulfide catalysts: the “Rim-Edge” model”, *Journal of Catalysis*, 149 (1994) 414.
- [45] H. Topsøe, B. Hinnemann, J.K. Norskov, J.V. Lauritsen, F. Besenbacher, P.L. Hansen, G. Hytoft, R.G. Egeberg, K.G. Knudsen, “The role of reaction pathways and support interactions in the development of high activity hydrotreating catalysts”, *Catalysis Today*, 107–108, (2005) 12.
- [46] P.G. Moses, B. Hinnemann, H. Topsøe, J.K. Norskov, “The hydrogenation and direct desulfurization reaction pathway in thiophene hydrodesulfurization over MoS₂ catalysts at realistic conditions: a density functional study”, *Journal of Catalysis*, 248 (2007) 188–203.
- [47] Temel, A.K. Tuxen, J. Kibsgaard, N.-Y. Topsøe, B. Hinnemann, K.G. Knudsen, H. Topsøe, J.V. Lauritsen, F. Besenbacher, Atomic-scale insight into the origin of pyridine inhibition of MoS₂-based hydrotreating catalysts, *Journal of Catalysis*, 271 (2010) 280–289.
- [48] Daniele Nicosia, Roel Prins “The effect of phosphate and glycol on the sulfidation mechanism of CoMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts: an in situ QEXAFS study”, *Journal of Catalysis* 234 (2005) 414–420.
- [49] Zhang Le, Pavel Afanasiev, Dadong Li, Yahua Shi, Michel Vrinat, “Synthesis of unsupported NiWeS hydrotreating catalysts from the oxothiosalt (NH₄)₂WO₂S₂”, *C. R. Chimie*, 11 (2008) 130-136.
- [50] R. Iwamoto, N. Kagami, A. Iino, “Effect of Polyethylenen Glycol Addition on Hydrodesulfurization Activity over CoO–MoO₃ /Al₂O₃ Catalyst”, *Japan Petroleum Institute*, 48 (2005) 237–242.



- [51] T. Fujikawa, H. Kimura, K. Kiriya, K. Hagiwara, "Development of ultra-deep HDS catalyst for production of clean diesel fuels", *Catalysis Today*, 111 (2006) 188–193.
- [52] K. Al-Dolama, A. Stanislaus, "A comparative study of the influence of chelating agents on the hydrodesulfurization (HDS) activity of alumina and silica–alumina-supported CoMo catalysts", *Energy Fuel*, 20 (2006) 1777–1783.
- [53] H. Wang, Y. Fan, G. Shi, H. Liu, X. Bao, "Preparation of hydrotreating catalysts via an oxalic acid-assisted hydrothermal deposition method", *Journal of Catalysis*, 260 (2008) 119–127.
- [54] A. Cho, J.H. Koh, S.I. Lee, S.H. Moon, Activity and thermal stability of sonochemically synthesized MoS₂ and Ni-promoted MoS₂ catalysts, *Catalysis Today*, 149 (2010) 47–51.
- [55] N. Koizumi, T. Mochizuki, M. Yamada, Preparation of highly active catalysts for ultra-clean fuels, *Catalysis Today*, 141 (2009) 34–42.
- [56] R. Cattaneo, T. Shido, R. Prins, The relation between the structure of NiMo/SiO₂ catalyst. Precursors prepared in the presence of chelating ligands and the hydrodesulfurization activity of the final sulfided catalysts, *Journal of Catalysis*, 185 (1999) 199–212.
- [57] L. Coulier, "On the formation of cobalt–molybdenum sulfide in silica-supported hydro treating model catalysts", *Top. Catalysis*, 13 (2000) 99–108.
- [58] C.C. Culross, US Patent 5 928 983 (1999).
- [59] C.H. Mauldin, US Patent 5 968 991 (1999).
- [60] C.H. Mauldin, US Patent 6 331 575 (2001).
- [61] J.-S. Girardon, E. Quinet, A. Griboval-Constant, P.A. Chernavskii, L. Gengembre, A.Y. Khodakov, 2007, "Cobalt dispersion, reducibility, and surface sites in promoted silica-supported Fischer–Tropsch catalysts", *Journal of Catalysis*, 248, 143–157.



- [62] E.A. Souza, J.G.S. Duque, L. Kubota, C.T. Meneses, 2007, “Synthesis and characterization of NiO and NiFe₂O₄ nanoparticles obtained by a sucrose-based route”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68, 591-599.
- [63] Chunshan Song, “Clean Fuels and Catalysis Program”, *Catalysts for Ultra-Clean Fuels 2004*
- [64] Geovani Ulises Laurrabaquio Rosas, Tesis de Licenciatura, “Desempeño Catalítico de NiMoTEG/Al₂O₃ en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT” UNAM Facultad de Química (2010).
- [65] Thanh Son Nguyen, Stephane Loridant, Lorentz Chantal, Thierry Cholley, Christophe Geanteta, “Effect of glycol on the formation of active species and sulfidation mechanism of CoMoP/Al₂O₃ hydrotreating catalysts”, *Applied Catalysis B: Environmental*, 107 (2011), 59– 67
- [66] Leon Pablo Torres Mancera. Tesis de Doctorado, “Desarrollo de catalizadores multifuncionales Ni(Co)/Al₂O₃-B(x) y evaluación de su desempeño en reactores de doble lecho”, UNAM Facultad de Química (2008).
- [67] Mohamed I. Zaki , Muhammad A. Hasan, Fakhryia A. Al-Sagheer, Lata Pasupulety “In situ FTIR spectra of pyridine adsorbed on SiO₂-Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ and CeO₂: general considerations for the identification of acid sites on surfaces of finely divided metal oxides”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 190 (2001) 261–274
- [68] Deacon G. B., Phillips R. J., “Relationships between the carbon-oxygen stretching frequencies of carboxylato complexes and the type of carboxylate coordination”, *Coordination Chemistry Reviews*, (1980) 33, 227–250.
- [69] Nakamoto. K., *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. Wiley.



- [70] Kubicki J. D., Blake G. A., Apitz S. E. "Molecular orbital models of aqueous aluminum-acetate complexes", *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, (1996) 4897–4911.
- [71] PER PERSSON, MAGNUS KARLSSON y LARSOLOF O HMAN "Coordination of acetate to Al(III) in aqueous solution and at the water-aluminum hydroxide interface: A potentiometric and attenuated total reflectance FTIR study", PII S0016-7037(98)00260-9
- [72] Alcock N. W., Tracy V. M., and Waddington T. C. "Acetates and acetate-complexes Part 2. Spectroscopic studies" *Journal of the Chemical Society - Dalton Transactions*, (1976) 2243–2246.
- [73] Hangchun Hu e Israel E. Wachs, "Surface Structures of Supported Molybdenum Oxide Catalysts: Characterization by Raman and Mo L3-Edge XANES", *The Journal of Physical Chemistry*, (1995), 99, 10897-10910.
- [74] S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot, and J. P. Bonnelle, "A geometrical model of the active phase of hydrotreating catalysts" *Applied Catalysis* 13 (1984) 127.
- [75] E. Payen, R. Hubaut, S. Kasztelan, O. Poulet. And J. Grimblot, "Morphology Study of MoS_2 - and WS_2 -Based Hydrotreating Catalysts by High-Resolution Electron Microscopy" *Journal of catalysis* 112 (1994) 123.
- [76] A. Travert, C. Dujardin, F. Mauge', E. Veilly, S. Cristol, J.-F. Paul, y E. Payen, "CO Adsorption on CoMo and NiMo Sulfide Catalysts: A Combined IR and DFT Study" *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110, 1261-1270
- [77] X.Wen, T. Zeng, B. Teng, F.Zhang, Y. Li, J.Wang, H. Jiao, "Hydrogen adsorption on a $\text{Mo}_{27}\text{S}_{54}$ cluster: A density functional theory study" *Journal Molecular Catalysis A* 249 (2006)191.
- [78] A. Wambeke, L. Jalowiecki, S. Kasztelan, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, J. "The active site for isoprene hydrogenation on $\text{MoS}_2\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts", *Journal of Catalysis*, 109(1988) 320.



- [79] S.L. Gonzalez-Cortes, T.C. Xiao, P.M.F.J. Costa, B. Fontal, M.L.H. Green, "Urea-organic matrix method: an alternative approach to prepare Co-MoS₂/γ-Al₂O₃ HDS catalyst" *Applied Catalysis A*, 270 (2004) 209.
- [80] D. Nikolova, R. Edreva-Kardjieva, M. Glurginca, A. Meghea, J. Vakros, G.A. Voyiatzis, C. Kordulis, *Vib. Spectrosc.* 44 (2007) 343–350.
- [81] M.A. Zanjanchi, A. Ebrahimian, "Studies on the solid-state ion exchange of nickel ions into zeolites using DRS technique", *Journal of Molecular Structure*, 693 (2004) 211–216.
- [82] C. Lepetit, M. Che, *Journal of Physical and Chemical*, 100 (1996) 3137–3143.
- [83] L. Yang, K.H. Xia, "d-orbital for Ni²⁺ in the Ni(II) semisepulchrates", *Solid State Communications*, 90 (1994) 737–739.
- [84] U. Oetliker, M.J. Riley, H.U. "Excited state spectroscopy of Ni²⁺ doped chloride and fluoride lattices Gudel" *Journal of Luminescence*, 63 (1995) 63–73.
- [85] L. Čapek, L. Vaněk, L. Smolakova, R. Bulanek, J. Adam, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 73 (2008) 1177–1191.