



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**  
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA  
INGENIERÍA QUÍMICA – PROCESOS QUÍMICOS

ANÁLISIS DEL PROCESO DE ACTIVACIÓN EN CATALIZADORES PARA HDT

TESIS  
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:  
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:  
**I.Q. ROXANA TÉLLEZ PÉREZ**

TUTOR  
DRA. AÍDA GUTIÉRREZ ALEJANDRE  
DEPTO. DE INGENIERÍA QUÍMICA, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

MÉXICO, D. F. AGOSTO 2015



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. Roquero Tejeda Pedro  
Secretario: Dr. Torres Mancera León Pablo  
Vocal Dr. Sánchez Minero José Felipe  
1 er. Suplente: Dra. Rayo Mayoral Patricia  
2 d o. Suplente: Dra. Gutiérrez Alejandre Aída

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

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

**TUTOR DE TESIS:**

DRA. AÍDA GUTIÉRREZ ALEJANDRE

---

**FIRMA**

## AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México, a la Facultad de Química y al Posgrado de Maestría y Doctorado en Ingeniería. Es un orgullo pertenecer a ellas, una comunidad de calidad y excelencia.

A mi asesora la Dra. Aída Gutierrez, por compartir su conocimiento teórico y práctico, por su paciencia en cada una de mis dudas, por la dedicación y tiempo invertido en cada etapa de este trabajo, por su ejemplo que me motiva a ser mejor en lo profesional y personal. Porque lo repito una vez más, es la mejor asesora que conozco y que pude elegir. Gracias por todo.

A la Q.I María Cecilia Salcedo, de la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAII), por su ayuda en la prueba de caracterización por difracción de rayos X.

A Iván Puente por su apoyo en la realización de las pruebas de caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDX) y Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM), pruebas realizadas en la USAII.

A la Ing. María Cristina Zorrilla del Instituto de Física de la UNAM, por las facilidades técnicas para la caracterización por espectroscopía Raman.

A los doctores que forman la UNICAT, Unidad de Investigación en Catálisis, en especial al Dr. Luis Cedeño Caero por brindarme atención y asesoría cuando lo requerí, y por su enseñanza en la asignatura Análisis de Procesos de Desulfuración. Al Dr. Rogelio Cuevas, por su ayuda antes y durante las pruebas de evaluación catalítica.

A mis sinodales: la Dra. Patricia Rayo, Dr. José Felipe Sánchez, Dr. Leon Pablo Torres y Dr. Pedro Roquero por sus observaciones y comentarios en la revisión del presente trabajo.

A todos aquellos maestros que con su conocimiento y su excelente labor para impartir cátedra me hicieron crecer profesionalmente y desear algún día ser tan nobles e inteligentes como ellos: Dr. Ángel Enrique Chávez, Dr. Martín Hernández, Dr. Enrique Bazúa y a mi maestro de inglés Carlo Iván Trejo.

Al apoyo financiero obtenido por el proyecto DGAPA PAPIIT IN 114112.

A la Beca Nacional para Estudios de Posgrado recibida por parte del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) con número (CVU/Becario): **485504/277357**.

## DEDICATORIAS

A Martín Téllez, mi papá, por su apoyo incondicional recibido a lo largo de este proyecto. Por su confianza y aliento que me impulsan a ser mejor en cada una de las etapas que he decidido comenzar. Porque cada logro mío es parte de él.

A María Teresa Pérez, por su apoyo incondicional recibido en el día a día, por escucharme y aconsejarme cuando se lo pedí, porque solo ella es testigo de todo el trayecto recorrido para llegar hasta este punto. Por eso y mil razones más este logro también es suyo. Gracias infinitas para ella, mi mamá.

A Josué Martín Téllez. A través de esta dedicatoria solo quiero recordarte que nunca es tarde para desear superarte y ser mejor en todos los aspectos. Que cada crítica debe ser un impulso para seguir adelante, que nadie más que TÚ coloca el límite de tus metas. Ahora te toca a ti perseguir y alcanzar tus sueños.

A José Antonio Pérez Hernández, mi Pepe Toño. Académicamente por su apoyo y asesoría recibida durante los estudios de maestría, tanto dentro y fuera de las aulas así como en el laboratorio. Personalmente por todos los consejos y palabras de aliento, sobre todo cuando sentí no poder. Por compartir todo lo que posee sin esperar nada a cambio. Por otorgarme lo más genuino que un ser humano puede dar: amor. Porque con su ejemplo me motiva a ser una mejor persona profesionalmente y personalmente. Porque no hay palabras para agradecer todo lo que hace por mí. Porque lo amo infinitamente.

A mis amigos y compañeros que con su presencia hicieron amena mi estadía durante esta fase: Alondra Rentería, Lucero Paola Chávez, Orlando Flores y Auriel Teofilo.

## RESUMEN

En el presente trabajo se prepararon catalizadores NiMoP soportados sobre alúmina parcialmente recubierta con titania y sílice para reducir la interacción metal-soporte. Se utilizó un heteropolicompuesto (HPC) y sales convencionales como sales precursoras en la cantidad necesaria para obtener una concentración de molibdeno (Mo) de 2.8 átomos por  $\text{nm}^2$  de soporte. Se evaluaron los catalizadores en la hidrodesulfuración (HDS) de 4,6-Dimetildibenzotiofeno (DMDBT), sulfurados con tres diferentes perfiles de temperatura: perfil I (400 °C durante 4 h), perfil II (290 °C durante 4 h) y perfil III (150 °C durante 2 h; 290 °C durante 3 h).

A través de la técnica de adsorción de una molécula sonda como monóxido de nitrógeno (NO) analizada por espectroscopía de infrarrojo, se obtuvo información cuantitativa y cualitativa de las fases sulfuradas del promotor níquel y metal base molibdeno. Mediante el uso de la técnica de caracterización por Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM) se identificó el grado de apilamiento de sulfuros de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ) del catalizador, lo cual nos aportó información acerca de la dispersión de la fase activa. Estos resultados se correlacionaron con la actividad catalítica para así obtener información sobre el efecto en la variación del perfil de sulfuración, el cambio de la sal precursora y la modificación del soporte alúmina (con titania o sílice) en el valor de la actividad catalítica.

Los resultados obtenidos muestran que en los catalizadores preparados a partir de HPC (soportados en alúmina-titania y alúmina-sílice) se incrementa el valor de su actividad catalítica hasta en 1.5 veces con el uso del perfil III (150 °C durante 2 h; 290 °C durante 3 h). Esto se atribuye a que a 150 °C se realiza el intercambio completo de oxígeno-azufre y se elimina  $\text{H}_2\text{O}$ , logrando la reducción de  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  a  $\text{Mo}^{\text{IV}}$  con la consiguiente formación de la fase activa de  $\text{MoS}_2$ .

Por el contrario, para los catalizadores soportados sobre sales convencionales no se observa prácticamente cambio en la actividad al cambiar el perfil de sulfuración. Esto puede ser debido a que al utilizar sales convencionales separadas,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  y  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ , la presencia de iones  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{NO}_3^{2-}$  en la solución de impregnación dificulta su interacción, por lo que sería menor la concentración de especies de fase mixta NiMoS y por consiguiente una menor actividad.

El análisis de las rutas de reacción (hidrogenación y sulfuración directa) indicó que predomina la ruta de hidrogenación (HYD) en los 4 catalizadores sulfurados con los diferentes perfiles. La presencia de níquel y fósforo en estos catalizadores favorece que ésta sea la ruta preferente.

Del estudio HRTEM se concluye que los perfiles de sulfuración propuestos en el presente proyecto no afectan drásticamente el grado de apilamiento de los catalizadores sulfurados pero sí el número de capas y tamaño de cristalitas de  $\text{MoS}_2$ , y que el paso fundamental que modifica el apilamiento de los catalizadores es el método de preparación y el soporte seleccionado.

A través de los resultados obtenidos por adsorción de NO se concluyó que la concentración de especies de  $\text{MoS}_2$  y la creación de sitios NiMoS es favorecida con el uso de HPC como sal precursora, sulfurado a 150 °C durante 2 h y 290 °C durante 3 horas, es decir, el cambio del perfil de sulfuración modifica la cantidad y/o calidad de los sitios activos.

## CONTENIDO

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS.....	1
INTRODUCCIÓN .....	4
CAPÍTULO 1 .....	8
1. ANTECEDENTES.....	8
1.1. HIDROTRATAMIENTO (HDT) .....	8
1.2. RUTA DE REACCIÓN 4,6-DMDBT.....	10
1.3. CATALIZADORES PARA HDT .....	12
1.3.1. $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> como soporte .....	12
1.3.1.1. Uso de soportes mixtos.....	14
1.3.2. Efecto de aditivos .....	15
1.3.2.1. Efecto del fósforo como aditivo.....	16
1.3.3. Uso de sales convencionales.....	17
1.3.4. Uso de heteropolicompuesto como nuevo precursor .....	17
1.3.5. Estructura de la fase sulfurada del catalizador .....	19
CAPÍTULO 2 .....	22
2. OBJETIVOS .....	22
2.1. Objetivo general.....	22
2.2. Objetivos particulares .....	22
CAPÍTULO 3 .....	23
3. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	23
3.1. SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES.....	23
3.1.1. SÍNTESIS DEL SOPORTE .....	23
3.1.2. SÍNTESIS DE LA SAL PRECURSORA .....	23
3.1.2.1. Síntesis del heteropoliácido (HPA) .....	23
3.1.2.2. Síntesis del heteropolicompuesto (HPC).....	24
3.1.3. DETERMINACIÓN DEL VOLUMEN DE IMPREGNACIÓN DE LOS SOPORTES.....	25
3.1.4. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES .....	25



3.1.4.1.	A partir de HPC.....	25
3.1.4.2.	A partir de sales convencionales.....	26
3.2.	EVALUACIÓN CATALÍTICA. HDS DE 4,6-DMDBT .....	27
3.3.	MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN.....	28
3.3.1.	Propiedades texturales. Fisisorción de N <sub>2</sub> .....	29
3.3.2.	Análisis elemental SEM-EDX.....	30
3.3.3.	Difracción de rayos X.....	30
3.3.4.	Espectroscopía Raman .....	30
3.3.5.	Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución, HRTEM.....	31
3.3.6.	Espectroscopía de Infrarrojo, FTIR.....	32
<b>CAPÍTULO 4</b>	.....	<b>34</b>
4.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	34
4.1.	PRUEBAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS PRECURSORES DEL CATALIZADOR .....	34
4.1.1.	Análisis Infrarrojo FTIR, HPC y HPA .....	34
4.1.2.	Análisis elemental SEM-EDX del HPC.....	36
4.1.3.	Análisis por Infrarrojo. Grupos hidroxilo de soportes .....	36
4.2.	PRUEBAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES SINTETIZADOS 39	
4.2.1.	Análisis elemental SEM-EDX de los catalizadores sintetizados.....	39
4.2.2.	Propiedades texturales. Fisisorción de nitrógeno .....	39
4.2.2.1.	Isotermas adsorción-desorción .....	42
4.2.3.	Difracción de rayos X, DRX.....	44
4.2.4.	Análisis FT-Raman.....	46
4.3.	Estudio cinético .....	49
4.3.1.	Evaluación catalítica, HDS de 4,6-DMDBT.....	49
4.3.1.1.	Análisis de la actividad catalítica al cambiar la temperatura durante el perfil de sulfuración.....	54
4.3.1.2.	Análisis de actividad catalítica con el cambio de soporte.....	56
4.3.2.	Análisis de productos de HDS 4,6-DMDBT .....	57
4.3.2.1.	Catalizador HPC/Ti-Al .....	58
4.3.2.2.	Catalizador HMA/Ti-Al.....	61

4.3.2.3.	Catalizador HPC/Si-Al .....	64
4.3.2.4.	Catalizador HMA/Si-Al.....	66
4.3.3.	Determinación de ruta preferente de reacción .....	70
4.4.	Pruebas de caracterización de los catalizadores sulfurados .....	72
4.4.1.	FTIR-Adsorción de NO .....	72
4.4.2.	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, HRTEM .....	76
<b>CONCLUSIONES</b> .....		<b>82</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....		<b>83</b>
<b>APÉNDICES</b> .....		<b>87</b>
APÉNDICE A.	Cálculo de las moléculas de H <sub>2</sub> O de coordinación presentes en el HPC	87
APÉNDICE B.	Preparación de catalizadores a partir de HPC.....	88
APÉNDICE C.	Preparación de catalizadores a partir de sales convencionales.....	89
APÉNDICE D.	Cálculo de átomos de Mo/nm <sup>2</sup> , % MoO <sub>3</sub> , % NiO y % P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> experimental	91
APÉNDICE E.	Curva de calibración para 4,6-DMDBT .....	92
APÉNDICE F.	Método Brunauer-Emmett-Teller (BET) .....	92
APÉNDICE G.	Deconvoluciones de los espectros de absorción IR de la adsorción de NO sobre los catalizadores sulfurados .....	94

## ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

°C	Grados Celsius
4,6-DMDBT	4,6-Dimetildibenzotiofeno
Å	Ångström
API	Instituto Americano del Petróleo (American Petroleum Institute)
BET	Brunauer-Emmett-Teller
DBT	Dibenzotiofeno
DDS	Desulfuración directa
DMBCH	Dimetilbiciclohexilo
DMBFL	Dimetilbifenilo
DMCHB	Dimetilciclohexilbenceno
EDX	Dispersión de energía de rayos X (Energy Dispersive X-Ray)
FTIR	Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)
g	Gramo
h	Hora
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico
HDD	Hidrodeseintegración
HDM	Hidrodese metalización
HDN	Hidrodese nitrógenación
HDS	Hidrodese sulfuración
HDT	Hidrotratamiento
HMA	Heptamolibdato de amonio [(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> *4H <sub>2</sub> O]
HMA/Si-Al	Catalizador preparado a partir de sales convencionales soportado sobre Si-Al
HMA/Ti-Al	Catalizador preparado a partir de sales convencionales soportado sobre Ti-Al
HPA	Heteropoliácido (H <sub>7</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> )
HPC	Heteropolicompuesto (Ni <sub>7/2</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> )
HPC/Si-Al	Catalizador preparado a partir de heteropolicompuesto soportado sobre Si-Al
HPC/Ti-Al	Catalizador preparado a partir de heteropolicompuesto soportado sobre Ti-Al
HRTEM	Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (High Resolution Transmission Electron Microscopy)
HYD	Hidrogenación (Hydrogenation)
IR	Infrarrojo
LHSV	Velocidad Espacial del Líquido por hora (Liquid Hourly Space Velocity)
M	Molar



m	Metro
mg	Miligramo
min	Minuto
mL	Mililitro
mm	Milímetro
Mo	Molibdeno
MON	Número de Octano de Motor (Motor Octane Number)
MoS <sub>2</sub>	Sulfuro de molibdeno
N <sub>2</sub>	Nitrógeno
N <sub>A</sub>	Número de Avogadro
Ni	Níquel
nm	Nanómetro
NN	Nitrato de níquel [Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O]
NO	Monóxido de nitrógeno
NOM	Norma Oficial Mexicana
NO <sub>x</sub>	Óxidos de nitrógeno
OH	Hidroxilo
P	Fósforo
PEMEX	Petróleos Mexicanos
pH	Potencial Hidrógeno
PJ	Pentajoule = Mil billones de Joule
ppm	Partes por millón
psi	Libra fuerza por pulgada cuadrada (pounds force per square inch)
R	Constante universal de los gases ideales
Perfil I	400 °C durante 4 h
Perfil II	290 °C durante 4 h
Perfil II.b	320 °C durante 4 h
Perfil III	150 °C durante 2 h; 290 °C durante 3 h
Perfil III.b	150 °C durante 2 h; 320 °C durante 3 h
RON	Número de Octano de Investigación (Reserch Octane Number)
S	Azufre
s	Segundo
SCFI	Secretaría de Comercio y Fomento Industrial
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
SEMANAT	Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales
SENER	Secretaría de Energía
Si-Al	Soporte SiO <sub>2</sub> (4%)/Y-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
SIE	Sistema de Información Energética
SiO <sub>2</sub>	Sílice
SO <sub>2</sub>	Dióxido de azufre

SO <sub>3</sub>	Trióxido de azufre
SO <sub>x</sub>	Óxidos de azufre
T	Temperatura
TEOS	Tetraetil ortosilicato
TGA	Análisis termogravimétrico
TH-, HH-, DH- DMDBT	Tetrahidro, Hexahidro, Dodecahidro-DMDBT
Ti-Al	Soporte TiO <sub>2</sub> (10%)/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
TiO <sub>2</sub>	Titania
UBA	Ultra bajo azufre
V <sub>p</sub>	Volumen de impregnación
ρ	Densidad
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	gamma-Alúmina



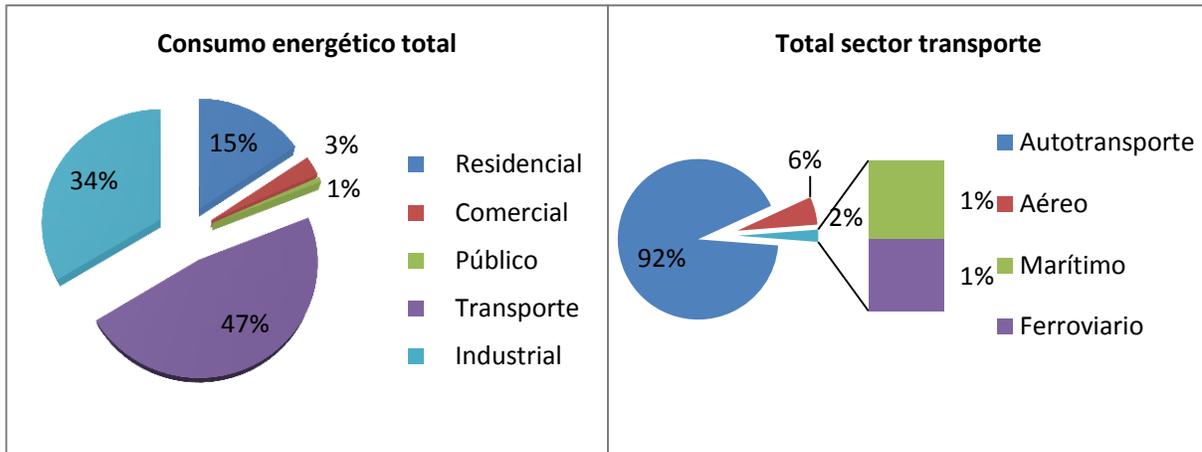
## INTRODUCCIÓN

Hoy en día a nivel mundial, el petróleo sigue siendo la principal fuente de energía. Su consumo ha aumentado a lo largo de los últimos años. En el caso de México, el consumo nacional de energía proveniente del petróleo se incrementó en 28% del año 2000 al 2013. Del total del petróleo refinado, el sector transporte ocupa la mayor cantidad, específicamente los vehículos a diesel, cuyas emisiones contaminantes  $SO_x$  y  $NO_x$  están relacionadas con problemas ambientales. Es por ello que hoy en día está estipulado que los niveles de azufre contenidos en diesel sean menor o igual a 15 ppm. Para esto, el diesel debe ser sometido a una etapa de remoción de contaminantes. Sin embargo, diversos problemas dificultan la producción de diesel ultra bajo azufre (UBA).

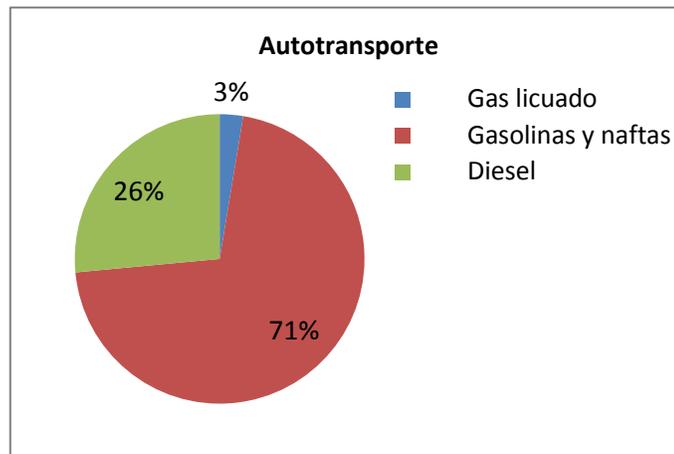
Respecto al aumento en el consumo de energía proveniente del petróleo en México y de acuerdo con los datos publicados por el Sistema de Información Energética de la Secretaría de Energía (SIE-SENER 2015), el consumo nacional se ha incrementado 1077 PJ del año 2000 al 2013, como se observa en la *Figura 1*.

**Figura 1. Incremento del consumo nacional del petróleo en las últimas décadas (SIE-SENER 2015)**

El consumo de energía dividido por sectores se muestra en la *Figura 2*, en la cual podemos observar que en el año 2013 el 47% de éste se destinó a transporte, que a su vez corresponde en un 92% a lo consumido por vehículos automotores. Es importante mencionar que del total de vehículos automotores el 26 % utiliza diesel (*Figura 3*).



**Figura 2. Consumo energético total nacional y por sector transporte, 2013**



**Figura 3. Consumo energético total autotransporte, 2013**

Una de las consecuencias del uso de estos combustibles es la emisión de contaminantes como  $SO_x$ 's y  $NO_x$ 's, los cuales tienen efectos nocivos sobre el ambiente y la salud. Por ejemplo la oxidación del  $SO_2$  produce  $SO_3$ , antecesor del  $H_2SO_4$  y causante principal de la lluvia ácida, provocando la erosión del suelo, corrosión en superficies metálicas, destrucción de bosques sensibles, erosión de superficies calcáreas, afectación en cuerpos de agua (debido a los cambios drásticos de pH) y daño a la piel y vías respiratorias (Henry J. Glynn 1996).

Por tal motivo se publicó por primera vez en México la norma NOM-086-SEMARNAT-1994, la cual establece las especificaciones sobre protección ambiental que deben cumplir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se comercializan en el país, así como sus diferentes métodos de prueba para su caracterización. La versión más reciente de esta norma es la “NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005”. Esta norma establece que el contenido de azufre en diesel sea máximo de 15 ppm en todo el país (Biblioteca SEMARNAT s.f.).

El excesivo consumo de hidrocarburos en las últimas décadas ha ocasionado el agotamiento del petróleo tipo ligero, por lo que hoy en día se requiere producir combustible UBA a base de petróleo pesado. PEMEX clasifica los tipos de petróleo en México de acuerdo con su °API. La *Tabla 1* nos muestra dicha clasificación así como las ppm de S que posee cada uno de ellos. De acuerdo con la tabla presentada, hoy en día se requiere procesar petróleo Maya de ~33 300 ppm de S a menos de 15 ppm.

**Tabla 1. Tipos de petróleo en México. (PEMEX s.f.)**

<b>Petróleo</b>	<b>°API</b>	<b>ppm S</b>
<b>Olmeca</b>	39	≈8 100
<b>Istmo</b>	34	≈13 000
<b>Maya</b>	22	≈33 300

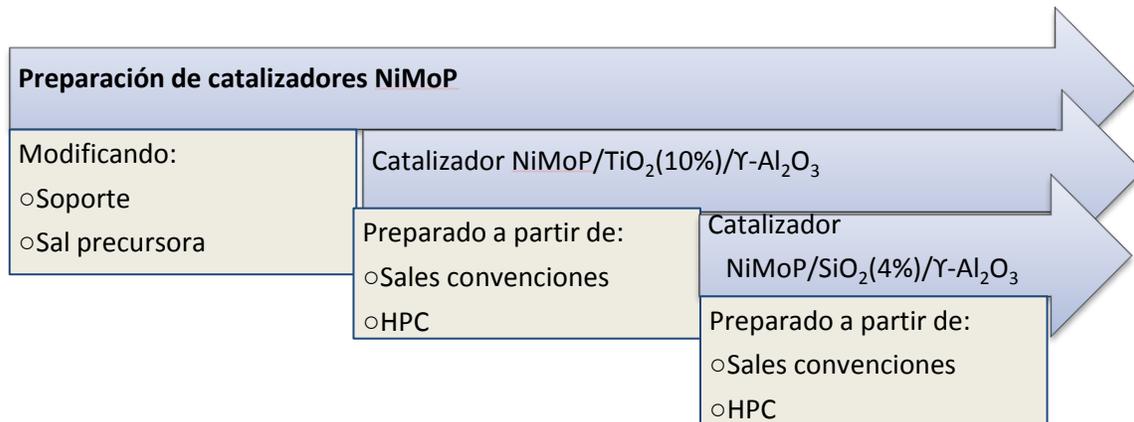
*\*Gravedad API por sus siglas en Inglés American Petroleum Institute*

Para obtener combustible limpio a base de crudo pesado se han realizado cambios en las condiciones de operación a nivel industrial, como son incremento en la temperatura y presión de operación y disminución del LHSV (por sus siglas en inglés Liquid Hourly Space Velocity). Lo anterior, debido a que los catalizadores convencionales a base de MoS<sub>2</sub> no son lo suficientemente activos y selectivos para enfrentar las exigencias que imponen a los combustibles y sin llegar a cambiar las principales propiedades de éstos, como son número de octano y/o cetano.

El reto en el desarrollo de catalizadores para HDT es la síntesis de una nueva generación de materiales catalíticos, los cuales presenten mayor actividad catalítica, mayor selectividad hacia los productos deseados y mayor resistencia al envenenamiento.

Para ello es necesario estudiar la fase activa del catalizador (Mo o W), el promotor del catalizador (Ni o Co), el uso de aditivos (P, Na, B, etc.) y el uso del soporte de la fase activa (alúmina, titanía, sílice, etc.).

En el presente trabajo se estudiarán catalizadores NiMoP, con una concentración de 2.8 átomos por  $\text{nm}^2$  soportados sobre óxidos mixtos [ $\text{TiO}_2(10\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (marca comercial Sasol type II) y  $\text{SiO}_2(4\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (sintetizado en el laboratorio)], preparados a partir de un heteropoliconjunto (HPC) y de sales convencionales, *Figura 4*. Se evaluará su efecto catalítico en la HDS de 4,6-DMDBT al cambiar su protocolo de activación.



**Figura 4. Esquema de los componentes en los catalizadores NiMoP**

## CAPÍTULO 1

### 1. ANTECEDENTES

En este capítulo se presenta una descripción de los distintos conceptos que se consideran relevantes para esta investigación.

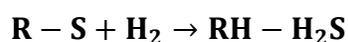
#### 1.1. HIDROTRATAMIENTO (HDT)

La refinación es una operación compleja de procesos en la cual se transforma petróleo a una serie de productos útiles para la sociedad, como son: gases, combustibles, solventes, etc. El petróleo es una mezcla de hidrocarburos de diferente relación carbono/hidrógeno y estructuras moleculares, además de otros componentes formados por heteroátomos de azufre (S), nitrógeno (N), oxígeno (O) y metales pesados (principalmente Fe, Ni y Va).

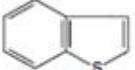
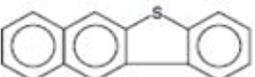
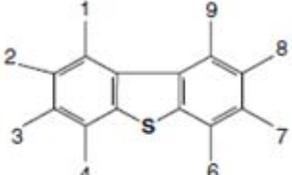
El proceso de HDT consiste en una variedad de procesos de hidrogenación catalítica, mediante los cuales se saturan los hidrocarburos insaturados y se remueve el S, N, O y los metales pesados presentes en los diferentes cortes de petróleo de la refinería. El objetivo del HDT es eliminar dichos compuestos para cumplir con lo establecido en las regulaciones ambientales, reducir las emisiones contaminantes en el ambiente, disminuir el envenenamiento de los metales nobles de los catalizadores utilizados en los procesos de reformación catalítica y desintegración y mejorar la calidad del combustible.

El hidrotratamiento consiste principalmente de la hidrosulfuración (HDS), hidrodensitrogenación (HDN) e hidrodemetalización (HDM) de fracciones de hidrocarburos. El proceso más importante es la HDS, cuyo propósito es remover azufre de los diferentes cortes de petróleo. El proceso de HDS involucra la reacción de hidrocarburos con hidrógeno ( $H_2$ ) dentro de un lecho catalítico bajo condiciones moderadas de presión (entre 290 y 1200 psi) y temperatura (entre 270 y 400 °C).

La reacción de HDS es la más relevante en este proceso, a través de la cual los átomos de azufre presentes en las moléculas del hidrocarburo se combinan con el  $H_2$  para dar lugar a  $H_2S$ , este gas es tratado posteriormente en procesos de recuperación de azufre que lo transforman en azufre elemental. Estas reacciones pueden ser esquemáticamente representadas como se muestra a continuación:



Las moléculas de azufre presentes en el petróleo crudo son clasificadas de acuerdo con su reactividad, la cual depende de su estructura, dicha clasificación puede ser observada en la *Figura 5*.

Tipo de sulfuro	Componente	Relación reactividad
Tiofeno (T)		10-100 1
Benzotiofeno (BT)		0.5
Dibenzotiofeno (DBT)		0.05
Benzonaftotiofeno		0.1
DBT sustituido		
1-Metil-DBT		0.05
2 y 3-Metil-DBT	Mono-DBT sustituido	0.15
4-Metil-DBT		0.03
4,6-Dimetil-DBT	Bi-DBT sustituido	0.006

**Figura 5. Componentes de S presentes en el petróleo crudo (Chapter 2 Conventional refining processes 2007)**

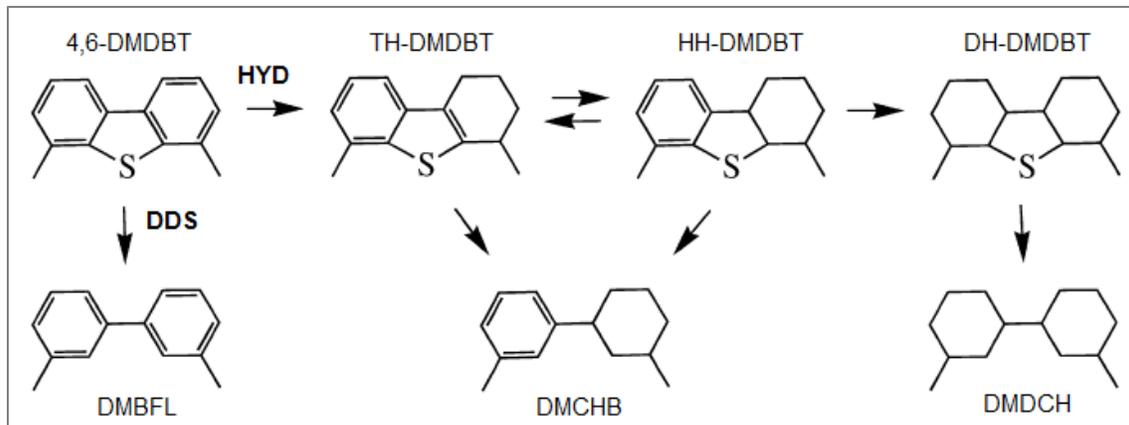


Las reactividades de los derivados de tiofeno dependen del número de anillos que posea el compuesto, siendo más reactivo el tiofeno. En la familia de los DBT's sustituidos, la presencia de grupos metilo en las posiciones 4 o 4,6 lleva a la disminución de la actividad en órdenes de magnitud. En cambio, en las posiciones 2 y 3 aumenta la reactividad debido al aumento en la densidad electrónica alrededor del átomo de S.

Para la producción de diesel UBA (< 10 ppm S) más del 99% de compuestos de azufre incluyendo las trazas de los alquil DBT's (los que poseen menos reactividad) deben ser removidos de la alimentación durante el proceso de HDT. La molécula 4,6-DMDBT es de las más refractarias, es decir, difícil de desulfurar, por ello es objeto de estudio en diversos trabajos para el desarrollo de catalizadores UBA (Knudsen 1999), entre ellos el presente.

## 1.2. RUTA DE REACCIÓN 4,6-DMDBT

Diversas investigaciones proponen que la HDS de 4,6-DMDBT ocurre principalmente a través de dos rutas de reacción. En una primera ruta llamada DDS (desulfuración directa o hidrogenólisis), el 3,3-DMBFL (dimetilbifenilo) es formado mediante la ruptura directa del enlace C-S del 4,6-DMDBT. En la segunda ruta, conocida como HYD (hidrogenación), la molécula reactante es primero hidrogenada a tetrahydro-, hexahydro- y dodecahydro-intermediarios del DMDBT (TH-DMDBT, HH-DMDBT Y DH-DMDBT respectivamente), posteriormente se rompe el enlace C-S para formar 3,3-DMCHB (dimetilciclohexilbenceno) y 3,3-DMBCH (dimetilbiciclohexilo) (Li 2007). El esquema de las rutas de reacción del 4,6-DMDBT es mostrado en la *Figura 6*.



**Figura 6. Esquema de las rutas de reacción de la HDS del 4,6-DMDBT: hidrogenólisis (DDS) e hidrogenación (HYD) en un catalizador NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Li 2007)**

Diversos estudios muestran que la ruta de HYD es predominante para la molécula 4,6-DMDBT. Se ha reportado también que la saturación parcial cambia la configuración espacial de la molécula volviéndola más accesible para la adsorción del sitio activo y subsecuentemente para la reacción.

Sin embargo, la ruta de HYD es fuertemente inhibida por compuestos nitrogenados, los cuales están presentes en la corriente de alimentación, ya que compite con las especies de azufre por los sitios activos de la superficie del catalizador. Además, las especies de nitrógeno se adsorben con mayor fuerza que las especies de S sobre la superficie del catalizador, lo que provoca la inhibición del proceso de HDS de compuestos refractarios vía ruta hidrogenación. Para evitar tal efecto, se recurre a la modificación de la acidez del catalizador a través del uso de aditivos, como fósforo.



### 1.3. CATALIZADORES PARA HDT

La actividad y selectividad de un catalizador puede ser modificada mediante la variación de uno o más de sus componentes. A continuación se plantean algunos fundamentos teóricos e información reportada en la literatura cuyo conocimiento fue base para la realización del presente trabajo.

#### 1.3.1. $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como soporte

En catalizadores comerciales soportados, la fase  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es la más utilizada para HDT debido a la combinación favorable de sus propiedades texturales como son: área superficial, volumen, distribución y tamaño de poro, estabilidad mecánica, resistencia a la sinterización en un amplio rango de temperaturas, alto grado de dispersión de la fase activa en comparación con otros soportes óxidos y sus características ácido/base, las cuales están principalmente relacionadas con la composición química de la superficie; acidez tipo Brönsted (donador de protones) y Lewis (aceptor de electrones).

La más importante característica de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ha sido determinada a través de espectroscopía IR. El modelo más aceptado y usado para describir la superficie de la alúmina es el desarrollado por Knözinger & Ratnasamy (1978). Ellos estudiaron a través de esta técnica las bandas OH visibles en el espectro infrarrojo que representan grupos hidroxilo aislados coordinados a capas de iones de Al<sup>3+</sup>. Morterra (1996) hace referencia a este trabajo e indica que las bandas pueden ser asignadas a grupos aislados OH tipo I (3785 y 3775 cm<sup>-1</sup>), tipo II (3745 y 3730 cm<sup>-1</sup>) y tipo III (3710 cm<sup>-1</sup>) tal como se observa en la *Tabla 2*.

**Tabla 2. Posición espectral y asignaciones para las especies hidroxilo en superficie de alúmina (Morterra 1996)**

Banda OH	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación Knözinger	
1	3785	lb	Al <sup>IV</sup> -OH (terminación tetraédrica)
2	3775	la	Vacante-O-Al <sup>IV</sup> -OH (terminación tetraédrica con vacante)
3	3745	IIb	Vacante-O-Al <sup>VI</sup> -OH (terminal octaédrica con vacante)
4	3730	IIa	Al <sup>VI</sup> -OH (terminal octaédrica sin vacante)
5	3710	III	Al <sup>VI</sup> -OH-(Al <sup>VI</sup> ) <sub>2</sub>

Sin embargo, Trueba (2005) asevera que este modelo tiene varias limitaciones, debido a que describe una superficie ideal de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el comportamiento de varios tipos de grupos hidroxilo en la superficie depende fuertemente de la morfología (superficie expuesta) y la composición del óxido, la cual está influenciada por el precursor de alúmina y el método de síntesis utilizado.

El grupo OH tipo I, asignado por Knözinger, posee grupos hidroxilos enlazados a capas de iones de Al<sup>3+</sup> en coordinación octaédrica (banda asignada en 3785 cm<sup>-1</sup>) y tetraédrica (3775 cm<sup>-1</sup>). Los grupos enlazados en coordinación tetraédrica presentan una alta reactividad y favorecen el anclaje del óxido precursor de la fase activa con el soporte durante la calcinación (Mo-O-Al), la fuerza de este enlace inhibe la formación de enlaces Mo-S durante la etapa de activación del catalizador, ya que difícilmente se rompen los enlaces Mo-O-Al para ser sustituidos por átomos de azufre, disminuyendo la actividad en la HDS. Una forma de eliminar los grupos hidroxilo en coordinación tetraédrica es modificar el soporte alúmina, disminuyendo la interacción del precursor de la fase activa con el soporte, beneficiando la formación de enlaces Mo-O-Al<sup>VI</sup> y posiblemente favoreciendo la formación de la fase activa del catalizador (MoS<sub>2</sub>).



### 1.3.1.1. Uso de soportes mixtos

El uso de soportes mixtos en catalizadores para HDS no posee únicamente el objetivo de eliminar grupos hidroxilo en coordinación tetraédrica. Actualmente se ha creado un nuevo interés en estos materiales debido a la necesidad del desarrollo de mejores catalizadores con una alta actividad catalítica para obtener diesel UBA.

En el artículo publicado por Breyse (2003), se menciona que los catalizadores soportados sobre  $\text{TiO}_2$  presentan de tres a 5 veces mayor actividad catalítica en la HDS e HDN que los soportados sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , con la cantidad equivalente de Mo por  $\text{nm}^2$  (valor de actividades reportados en  $\frac{\text{moles de Mo}}{\text{s} * \text{g}_{\text{catalizador}}}$ ). Sin embargo, el área superficial de dichos catalizadores es menor a  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ , lo que significa menor cantidad de fase activa dispersa sobre el soporte y menor actividad catalítica al reportar en función del área del catalizador, restringiendo su interés. Una manera de resolver el problema de la pequeña área superficial es la combinación de la  $\text{TiO}_2$  con la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , manteniendo así los efectos positivos de este material como soporte.

De acuerdo con lo reportado por Grange (1997), la modificación del soporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ :

- Mejora la dispersión de la fase activa
- Modifica la reducibilidad del precursor óxido a través del cambio de la interacción entre la fase activa-soporte
- Incrementa la cantidad Co(Ni) útil del catalizador como Co(Ni)-Mo-S, es decir aprovecha al máximo la cantidad de fase activa, idealmente se desea que cada átomo de la fase activa se utilice como sitio activo
- Reduce la desactivación del catalizador por formación de coque

Las propiedades de soportes modificados para HDT han sido comparadas respecto a la alúmina convencional por E. Luck (1991). El resumen de las propiedades para  $\text{SiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se muestra en la *Tabla 3*.

**Tabla 3. Propiedades de soportes modificados comparados con  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para catalizadores para HDT (E. Luck 1991)**

Propiedad	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Área superficial	>	<
Costo	>	<
Fuerza mecánica	=	<
Costo de preparación	=	=
Actividad HDS	<	>
Ventajas específicas	HDD HDN	HDD HYD HDN

*HDD Hidrodesintegración; HYD Hidrogenación y HDN Hidrodesnitrogenación*

De la *Tabla 3* podemos notar que existen diferencias en la actividad catalítica dependiendo del soporte modificado utilizado. De acuerdo con lo reportado por Stanislaus (2010), estas diferencias se deben al resultado de las variaciones en las interacciones metal-soporte, las cuales pueden influir en la dispersión y morfología de la fase activa. Además, Stanislaus (2010) añade que la formación de la fase activa del catalizador (CoMoS o NiMoS) y su dispersión sobre la superficie del soporte está fuertemente influenciada por la interacción entre el soporte y las sales metálicas impregnadas. Es decir, la fuerza de interacción entre el Mo depositado y los iones de Ni o Co con el soporte pueden retardar su capacidad de reducción y sulfuración, lo que conllevaría a una baja formación de especies activas.

Así, una fuerte interacción entre el Mo y el soporte en el catalizador llevaría a la formación de estructuras Co(Ni)MoS tipo I, las cuales presentan una incompleta sulfuración y baja actividad catalítica.

### 1.3.2. Efecto de aditivos

A través del uso de aditivos en el soporte se han logrado mejoras en los catalizadores para HDT. Por ejemplo, las propiedades ácidas/básicas de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pueden ser modificadas a través de aditivos, los cuales puede influir en la interacción entre la solución impregnante y el soporte, la dispersión de la fase activa y la capacidad de reducción y sulfuración del Mo. Otro ejemplo es la modificación del punto isoeléctrico de la superficie del soporte usando aditivos, los cuales pueden influir en la cantidad y distribución de la fase activa del catalizador dentro del pellet.



Algunos de los aditivos más utilizados son: Na, La, Pt, Pd, Ru, P, etc. El Sodio (Na) mejora la capacidad de reducción y sulfuración del Co y Mo e incrementa la relación de las especies Co tetraédrico a Co octaédrico. El Lantano (La) inhibe el crecimiento lateral de capas de  $\text{MoS}_2$  para formar capas apiladas e incrementa la estabilidad del soporte. El adicionar metales nobles como Platino (Pt), Paladio (Pd) y Rutenio (Ru) a catalizadores CoMo o NiMo mejora la actividad en la HDS.

### 1.3.2.1. Efecto del fósforo como aditivo

Como se mencionó anteriormente, durante el proceso de HDT se llevan a cabo diferentes reacciones para la remoción de compuestos indeseables, como la HDN y HDS. La HDN es más difícil de llevarse a cabo que la HDS debido a la mayor fuerza en los enlaces C-N que C-S y a que la remoción del nitrógeno requiere previamente la saturación del anillo (HYD) seguido por la ruptura del enlace. En cambio, remover el S durante la HDS puede ocurrir directamente sin la hidrogenación del anillo aromático (DDS). Es por ello que los catalizadores para HDN requieren ser catalizadores bifuncionales, donde las reacciones de hidrogenación se producen en los sitios metálicos Ni-Mo o Co-Mo, mientras las reacciones de hidrogenólisis implican interacciones entre el soporte y su sitio ácido.

Stanislaus (2010), Ferdous (2004) y Villarroel (2009), reportan que al utilizar fósforo como aditivo en catalizadores  $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se generan nuevos sitios extremadamente ácidos sobre el catalizador, lo cual mejora la actividad de HDN.

Otras ventajas del uso del fósforo como aditivo son:

- Reducción de la interacción entre el óxido precursor de Mo y Ni con el soporte, pudiendo favorecer una mejor sulfuración de la fase activa
- Incremento en el apilamiento de  $\text{MoS}_2$  y formación de grandes bloques de  $\text{MoS}_2$ , es decir, un mayor porcentaje de especies NiMoS o CoMoS tipo II, con la desventaja de una menor dispersión de la fase activa
- Prevención en la formación de las especies de aluminato de Níquel o Cobalto, las cuales son catalíticamente inactivas



- Mejoramiento en la estabilidad de la solución impregnante, ayudando a la dispersión de los metales sobre el soporte
- Interacción con los componentes activos Ni y Mo formando componentes Ni-Mo-P (tipo heteropoliácidos)

Los catalizadores comerciales que contienen fósforo son preparados generalmente mediante la impregnación de disoluciones de heptamolibdato de amonio (HMA), ácido fosfórico y nitrato de níquel o cobalto. Es por ello que se utilizan sales convencionales en la preparación de los catalizadores de referencia del presente trabajo.

### 1.3.3. Uso de sales convencionales

Como se mencionó en el apartado anterior, los catalizadores industriales más utilizados son preparados a partir de sales convencionales. El método convencional para la preparación de estos catalizadores incluye al menos cuatro etapas, las cuales se enlistan a continuación:

- i. Impregnación del soporte con soluciones de sales convencionales: heptamolibdato de amonio (HMA), nitrato de Ni o Co y ácido fosfórico (impregnación simultánea o sucesiva)
- ii. Secado de la muestra
- iii. Calcinación ( $\approx 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ )
- iv. Activación del catalizador

En la primera etapa el níquel reacciona con el soporte formando aluminato de níquel o cobalto,  $\text{Ni}(\text{Co})\text{Al}_2\text{O}_4$ , el cual es inactivo en el proceso de HDS y disminuye la actividad catalítica, siendo un factor negativo para los catalizadores preparados a partir de sales convencionales.

### 1.3.4. Uso de heteropolicompuesto como nuevo precursor

En contraste con el método de preparación anterior, los heteropolicompuestos (HPC's) tienen la ventaja de asociar todos los elementos a depositar en la misma entidad, usando una sola solución para impregnación.



De acuerdo con Griboval (2001), debido a la ausencia de contraiones  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{NO}_3^-$  en estos materiales existe una fuerte interacción entre el átomo promotor y la fase oxi-molibdeno del HPC, lo que conlleva a un aumento en la actividad catalítica.

Además, los HPC's presentan un arreglo en el orden de elementos metálicos, lo cual mejora la uniformidad en el depósito del metal sobre el soporte, poseen acidez fuerte y propiedades redox asociadas a la presencia de heteroátomos, disponen de sitios de diferente reactividad en la estructura del catalizador y la estructura en solución es estable presentando buena solubilidad (Cabello 2000).

La estructura del HPC está constituida en su totalidad por aglomeraciones de unidades  $\text{MO}_6$  octaédricos unidos por borde y/o esquina compartida, en donde los iones  $\text{M}^{n+}$  están lo suficientemente alejados uno del otro, siendo su repulsión mutua moderada. Existen diferentes estructuras de HPC's dependiendo de la relación P/Mo (Ryuichiro Iwamoto 2000):  $\text{M}_6\text{O}_{19}^{n-}$  Lindqvist,  $\text{XM}_6\text{O}_{24}^{n-}$  Anderson,  $\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}^{n-}$  Wells-Dawson y  $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{x-8}$  Keggin. La estructura Keggin es la más estable y fácil de obtener, en donde:

- X es el elemento central o heteroátomo. En general cualquier elemento puede participar como X en la estructura de algún HPC, por ejemplo:  $\text{Si}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Ge}^{\text{IV}}$ ,  $\text{P}^{\text{V}}$ ,  $\text{As}^{\text{V}}$ , etc.
- x es el estado de oxidación
- M es el ion metálico ( $\text{Mo}^{6+}$  o  $\text{W}^{6+}$ ). El ion metálico  $\text{M}^{6+}$  puede ser sustituido por otros metales como:  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , etc.

En resumen, la importancia de la estructura Keggin en el HPC es debido a su elevado peso molecular (entre 2000 y 4000 g/mol), su estabilidad en solución acuosa ( $\text{pH} < 4$ ), sus propiedades reductoras-oxidantes (redox), la incorporación de todos los elementos a depositar en la misma estructura y a que promueve una fuerte interacción entre el promotor y el metal base en la solución impregnante debido a la ausencia de contraiones ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ).



En el presente trabajo se utilizan dos sales precursoras con el fin de comparar la actividad de los catalizadores preparados a partir de ellas: HPC y sales convencionales. Se utilizan sales convencionales debido a que los catalizadores industriales son comúnmente preparados de esa manera.

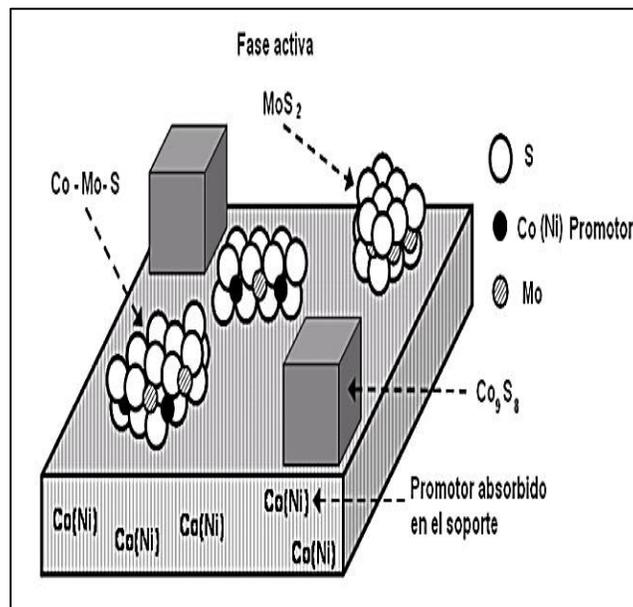
### 1.3.5. Estructura de la fase sulfurada del catalizador

Los catalizadores para HDT consisten en partículas de  $\text{MoS}_2$  o  $\text{WS}_2$  distribuidos sobre una alta área superficial. Se ha demostrado que al incorporar Co o Ni a la fase  $\text{MoS}_2$  se incrementa la actividad del catalizador y debido a que sólo se necesita una pequeña cantidad de éstos en comparación con el Mo es llamado promotor y no catalizador. Ambos promotores (Co o Ni) cambian un orden de magnitud la actividad y selectividad hacia las rutas de HDS, HDN y HYD.

Con el fin de mejorar el desarrollo de nuevos catalizadores para HDS profunda, es necesario entender la fase activa del catalizador y cómo las diferentes moléculas interactuarán con el reactante en la superficie de la estructura del catalizador. De acuerdo con lo publicado por Topsøe (2007), durante muchos años el modelo  $\text{Co(Ni)MoS}$  ha sido el más aceptado, *Figura 7*. Topsøe (2007) menciona que algunos átomos promotores pueden estar presentes en el soporte o como estructuras separadas del promotor sulfurado ( $\text{Co}_9\text{S}_8$ ), ambas como fases inactivas, por lo que es importante tener el control en los parámetros de preparación y sulfuración con el propósito de evitar su formación.

El soporte de alúmina tiene la ventaja de permitir una alta dispersión de la estructura  $\text{Co(Ni)-Mo-S}$  y el  $\text{MoS}_2$  puede estar presente como capas individuales. Tales capas tienen una alta concentración de sitios de borde de  $\text{MoS}_2$ , es decir, mayor cantidad de Co (Ni) que pueda ser acomodado en estructuras activas de  $\text{Co(Ni)MoS}$ . Sin embargo, una de las desventajas del soporte es que puede interactuar fuertemente con el aglomerado, lo que conllevaría a la disminución de la actividad catalítica de los sitios activos en la estructura  $\text{CoMoS}$ , estructura tipo I.

La estructura Co(Ni)MoS tipo I presenta una fuerte interacción electrónica con el soporte, específicamente existen enlaces Mo-O-Al entre la estructura CoMoS y el soporte, lo cual dificulta la sulfuración y reducción. Por el contrario, la estructura tipo II posee una débil interacción electrónica con el soporte, siendo catalíticamente más activa que la tipo I. La formación de multicapas de estructuras de MoS<sub>2</sub> puede ser observada en catalizadores que contienen sitios tipo II. Sin embargo, la estructura tipo II puede ser observada debido a la presencia de débiles interacciones de la fase activa con el soporte con una sola capa de MoS<sub>2</sub>, por ejemplo el soporte de carbón.

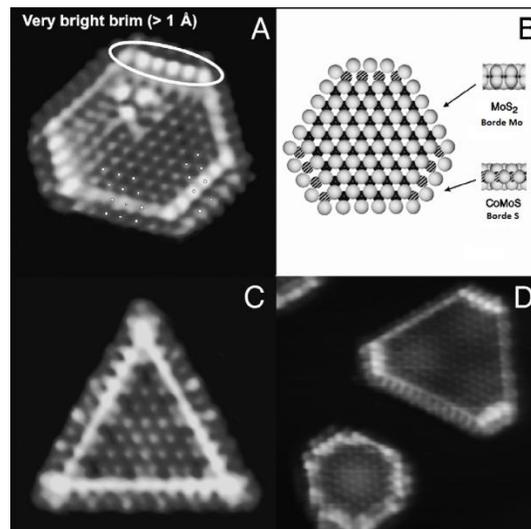


**Figura 7. Esquema de la fase sulfuro CoMoS soportada en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$**

Usando la técnica de caracterización STM (Scanning Tunneling Microscopy por sus siglas en inglés), se ha obtenido información substancial acerca de la estructura del catalizador y de los sitios catalíticamente activos. A través de las imágenes proporcionadas por dicha técnica se han encontrado pequeños cúmulos con inusuales características metálicas llamados *sitios brim*, los cuales aparecen brillantes en las imágenes y están localizados en los bordes adyacentes, *Figura 8*.

A través de los sitios de borde se elimina el S de la molécula refractaria, es decir, rompimiento del enlace C-S. En cambio, la eliminación de S mediante hidrogenación de los enlaces carbón-carbón (C=C) se lleva a cabo en los sitios brim. Los sitios brim tienen la ventaja de ser sitios muy abiertos y por lo tanto permitir la adsorción de moléculas refractarias con impedimento estérico, las cuales necesitan ser removidas en la producción de diesel UBA. Otra de las ventajas de los sitios brim es el hecho de que no son envenados por  $H_2S$  (uno de los productos en la HDS). Sin embargo, los sitios brim y sus cercanos protones ácidos interactúan fuertemente con las moléculas que contienen sitios básicos  $N^-$ . Esta interacción es más fuerte que la interacción con una simple molécula aromática, como el benceno, por lo que la ruta de HYD se vería fuertemente inhibida por la presencia de componentes con nitrógeno básico.

También imágenes STM proveen información de la localización de los átomos promotores Co o Ni en las estructuras CoMoS o NiMoS, los cuales se encuentran en los bordes. Finalmente, de la *Figura 8* observamos que la morfología observada para las estructuras  $MoS_2$  es hexagonal, para NiMoS se presenta también una morfología hexagonal, pero trunca.



**Figura 8. a)  $MoS_2$ , c) NiMoS, c) y d) modelo de la monocapa de CoMoS (H. Topsøe 2007)**



## CAPÍTULO 2

### 2. OBJETIVOS

#### 2.1. Objetivo general

Analizar el efecto de la variación de la temperatura de sulfuración en la HDS de 4,6-DMDBT durante la activación de catalizadores NiMoP soportados sobre  $\text{SiO}_2(4\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2(10\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , preparados a partir de un heteropolicompuento reducido (HPC) y sales convencionales (heptamolibdato de amonio, ácido fosfórico y nitrato de níquel).

#### 2.2. Objetivos particulares

- Preparación del soporte  $\text{SiO}_2(4\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
- Síntesis de la sal precursora  $\text{Ni}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (HPC) a partir del heteropoliácido reducido  $\text{H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$
- Síntesis de los catalizadores  $\text{NiMo}(2.8 \text{ átomos/nm}^2)\text{P}$  soportados sobre el soporte sintetizado  $\text{SiO}_2(4\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y el soporte comercial Sasol type II, cuya composición es  $\text{TiO}_2(10\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , preparados a partir de HPC reducido y sales convencionales
- Evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores sintetizados en la HDS de 4,6-DMDBT (1000 ppm de S) modificando la temperatura de activación de los catalizadores a tres diferentes perfiles de sulfuración: 400 °C durante 4 h (perfil I); 290 °C durante 4 h (perfil II); 150 °C durante 2 h y 290 °C durante 3 h (perfil III)
- Caracterización de la fase oxidada de los catalizadores mediante fisorción de  $\text{N}_2$  (propiedades texturales), análisis elemental SEM-EDX (composición Ni, Mo y P), espectroscopía Raman y difracción de rayos X de polvos (fases cristalográficas)
- Caracterización de la fase activa  $\text{MoS}_2$  mediante microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) y adsorción de monóxido de nitrógeno (NO) analizada por FTIR.
- Plantear una correlación del proceso de sulfuración en la HDS de 4,6-DMDBT de los catalizadores sintetizados con la actividad catalítica, mediante los resultados de las pruebas de caracterización de la fase activa.

## CAPÍTULO 3

### 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

A continuación se presentan los detalles de los procedimientos y técnicas experimentales utilizadas para la síntesis, evaluación y caracterización de los catalizadores sintetizados en este trabajo.

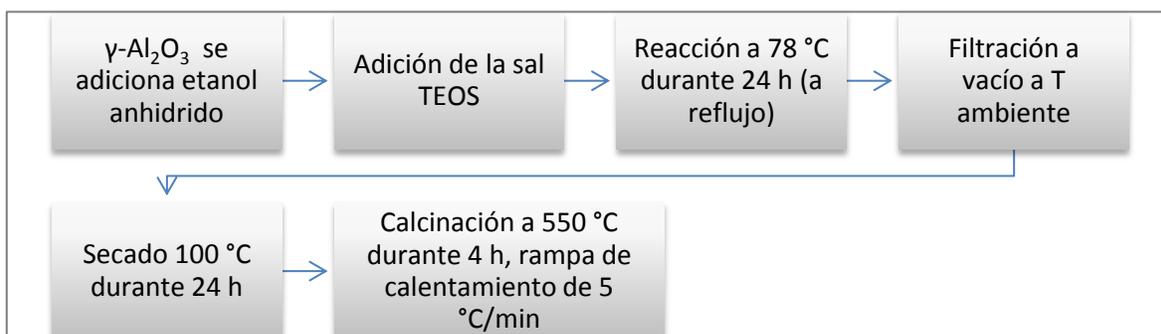
#### 3.1. SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

##### 3.1.1. SÍNTESIS DEL SOPORTE

Los soportes utilizados son:

- Soporte comercial Sasol type II, cuya composición es  $\text{TiO}_2(10\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , y
- Soporte sintetizado  $\text{SiO}_2(4\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Para la preparación del soporte  $\text{SiO}_2(4\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se realiza la reacción entre tetraetil ortosilicato TEOS (Sigma-Aldrich 98%) y el soporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Sasol 608114). El esquema del procedimiento se muestra en la *Figura 9*.

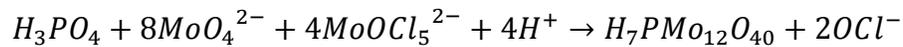


**Figura 9. Diagrama de flujo para la preparación del soporte  $\text{SiO}_2(4\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$**

##### 3.1.2. SÍNTESIS DE LA SAL PRECURSORA

###### 3.1.2.1. Síntesis del heteropoliácido (HPA)

Para la síntesis del HPA se realiza la reacción entre el molibdato de sodio, ácido fosfórico y  $\text{MoOCl}_5^{2-}$ , este último obtenido a partir de la hidrólisis de  $\text{MoCl}_5$  en  $\text{HCl}$  [3 M]. Las soluciones se preparan en cantidades de acuerdo con la estequiometría de la reacción.



#### Reacción de síntesis de HPA

Los reactivos utilizados son:

- $Na_2MoO_4 \cdot H_2O$  [2 M] (Sigma-Aldrich  $\geq 99\%$ ),
- $H_3PO_4$  [1 M] (Baker 85%),
- $MoCl_5$  (Sigma-Aldrich 95%), y
- $HCl$  [3 M] (Sigma-Aldrich  $\geq 37\%$ ).

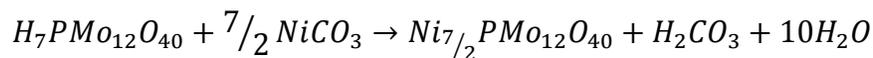
El esquema de la síntesis de HPA se muestra en la *Figura 10*.



**Figura 10. Metodología de preparación del HPA reducido**

#### 3.1.2.2. Síntesis del heteropolicompuesto (HPC)

Para la síntesis del HPC se realiza el intercambio iónico entre el HPA ( $H_7PMo_{12}O_{40}$ ) y  $NiCO_3$  (Baker 49.45%). Las cantidades requeridas se calculan de acuerdo con la estequiometría de la reacción:



#### Reacción de síntesis de HPC

El esquema de la metodología utilizada para la síntesis de HPC se muestra en la *Figura 11*.

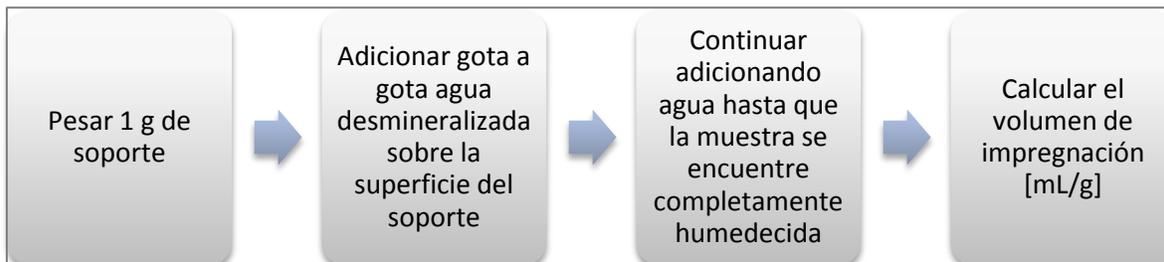


**Figura 11. Metodología utilizada para la síntesis del HPC**

Finalmente, con el objetivo de determinar las moléculas de H<sub>2</sub>O de coordinación presentes en el HPC se realiza un análisis TGA (análisis termogravimétrico) (APÉNDICE A).

### 3.1.3. DETERMINACIÓN DEL VOLUMEN DE IMPREGNACIÓN DE LOS SOPORTES

El método de impregnación de los soportes es *impregnación incipiente*, para ello se determina el volumen de solución necesario para los soportes utilizados SiO<sub>2</sub>(4%)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>(10%)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El esquema del procedimiento se muestra en la *Figura 12*.



**Figura 12. Esquema del procedimiento utilizado para la determinación del volumen de impregnación**

### 3.1.4. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES

#### 3.1.4.1. A partir de HPC

A los soportes SiO<sub>2</sub>(4%)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>(10%)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se les adiciona la solución acuosa del HPC que contiene el metal base Molibdeno (Mo), el promotor Níquel (Ni) y el aditivo fósforo (P). La cantidad de HPC es la necesaria para obtener una concentración de Mo igual a 2.8 átomos por nm<sup>2</sup>. El esquema de preparación se muestra en la *Figura 13*. Los cálculos se presentan en el APÉNDICE B.

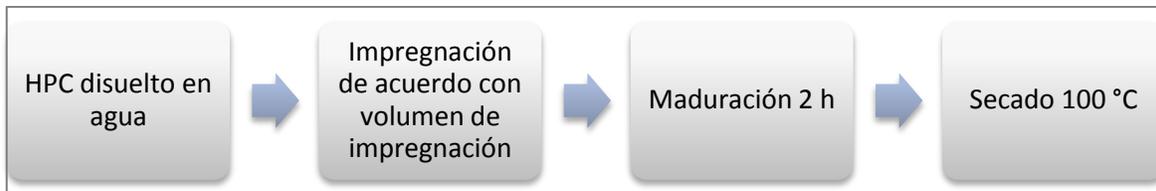


Figura 13. Esquema de preparación para los catalizadores con HPC

### 3.1.4.2. A partir de sales convencionales

Se impregnan los soportes  $\text{SiO}_2(4\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2(10\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con una solución que contiene Mo, Ni y P preparado a partir de sales convencionales. La concentración establecida de Mo es de 2.8 átomos por  $\text{nm}^2$ , relación níquel  $\text{Ni}/(\text{Ni} + \text{Mo}) = 0.23$  (misma relación que contiene el HPC) y 2.5 % en peso de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . El valor del pH de la solución es de 5.

La Figura 14 muestra el esquema de preparación de los catalizadores. Los cálculos se muestran en el APÉNDICE C.

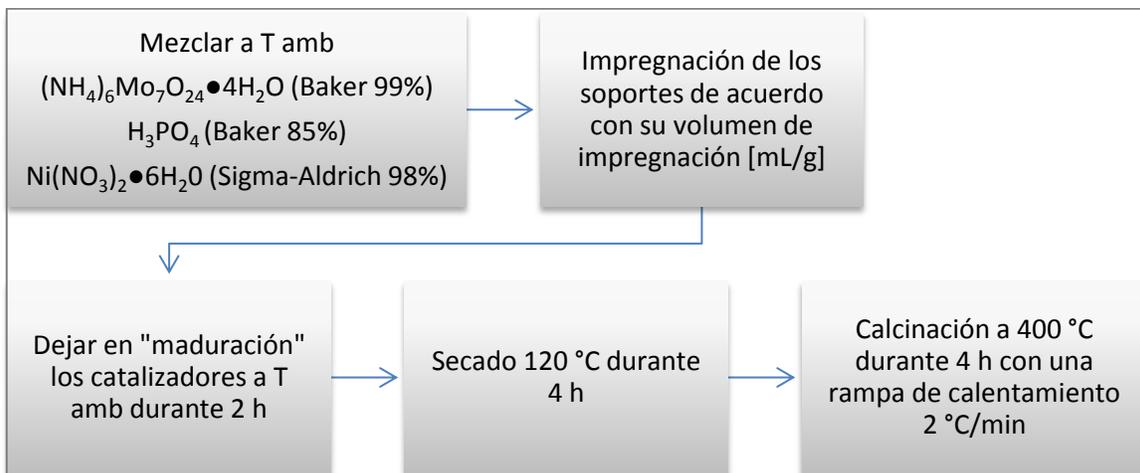


Figura 14. Esquema de preparación de los catalizadores con sales convencionales

La Tabla 4 muestra todos los catalizadores sintetizados así como la nomenclatura con la cual se identificarán de ahora en adelante.

**Tabla 4. Resumen de los catalizadores sintetizados y su nomenclatura**

Catalizador	Nomenclatura
<b>A partir de HPC</b>	
NiMoP/[TiO <sub>2</sub> (10%)/Y-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	HPC/Ti-Al
NiMoP/[SiO <sub>2</sub> (4%)/Y-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	HPC/Si-Al
<b>A partir de sales convencionales</b>	
NiMoP/[TiO <sub>2</sub> (10%)/Y-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	HMA/Ti-Al
NiMoP/[SiO <sub>2</sub> (4%)/Y-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	HMA/Si-Al

Donde la concentración de Mo es de 2.8 átomos por Mo para todas las muestras

### 3.2. EVALUACIÓN CATALÍTICA. HDS DE 4,6-DMDBT

Los catalizadores sintetizados se evalúan en la reacción modelo de HDS del 4,6-DMDBT durante 6 h a una temperatura de 320 °C y una presión de 1200 psi, en un reactor por lotes (300 mL) marca Parr tomando muestras a diferentes intervalos de tiempo de reacción (0, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5 y 6 h). Dichas muestras se analizan en un cromatógrafo de gases “Hewlett Packard 6890 FID (Detector de Ionización de Flama)”.

La reacción se inicia con una concentración de 1000 ppm de S de la molécula refractaria 4,6-DMDBT disuelta en decano. Durante el transcurso de la reacción se da seguimiento a la conversión de esta molécula, para esto se utiliza una curva de calibración de 4,6-DMDBT disuelto en decano, correlacionando las ppm de S y los conteos que se obtienen del análisis de las muestras de reacción con el cromatógrafo de gases, dicha curva se presenta en el APÉNDICE D.

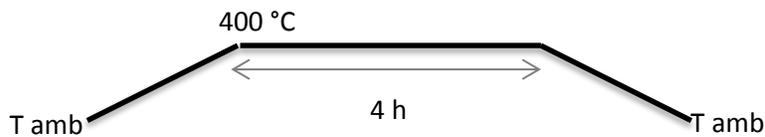
Previo a la reacción, los catalizadores oxidados se someten a un proceso de sulfuración, el cual consiste en colocar 200 mg de la muestra con un tamaño de partícula entre 0.25 y 0.45 mm en un reactor poroso en forma “U” con un flujo de mezcla de H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> de ≈ 20 mL/min.

Los rampas de calentamiento que se utilizan en este estudio durante el proceso de activación de los catalizadores son de 5 °C/min para los preparados con sales convencionales y 1 °C/min para aquellos donde se utiliza como sal precursora el HPC; esta última debido al cuidado en la descomposición gradual de la sal.

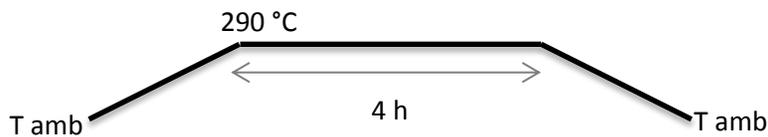
Es importante mencionar que para sales convencionales se hizo una prueba usando una rampa de calentamiento de 1 °C/min, pero al no haber efecto del cambio en la actividad se utilizó 5 °C/min con el fin de economizar flujo de mezcla de H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> durante el proceso de la sulfuración.

Los perfiles de sulfuración utilizados tanto para catalizadores preparados a partir del HPC como para sales convencionales se esquematizan a continuación (rampa de calentamiento 1 °C para HPC y 5 °C para sales convencionales):

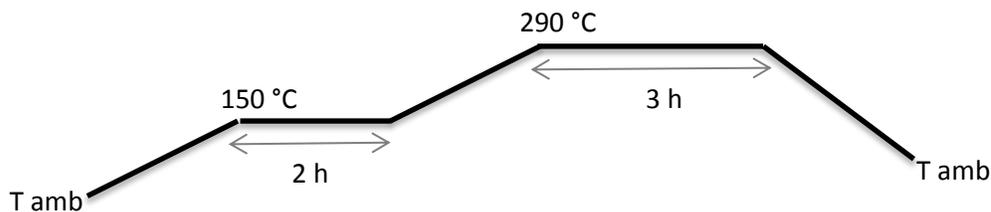
I. 400 °C durante 4 h



II. 290 °C durante 4 h



III. 150 °C durante 2 h; 290 °C durante 3 h



### 3.3. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN

En este apartado se describe el procedimiento experimental que se utiliza para las pruebas de caracterización de los precursores del catalizador (HPA, HPC y soportes), los catalizadores fase óxido y fase sulfurada.



A los catalizadores oxidados se les realizan las siguientes pruebas de caracterización:

- Fisisorción de  $N_2$  con el objetivo de determinar propiedades texturales,
- Análisis elemental SEM-EDX con la finalidad de obtener la composición,
- Difracción de rayos X con el propósito de identificar fases cristalográficas, y
- Espectroscopía Raman con el fin de identificar estructura de especies superficiales

Los catalizadores sulfurados se caracterizan mediante:

- Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución, por sus siglas en inglés HRTEM, mediante la cual se identifica grado de apilamiento y longitud de cristales  $MoS_2$ , lo que aporta información acerca de la dispersión de la fase activa en los catalizadores sintetizados.
- Adsorción de Monóxido de Nitrógeno (NO) y su análisis por FTIR con el objetivo de identificar sitios activos en catalizadores promovidos y su concentración.

### 3.3.1. Propiedades texturales. Fisisorción de $N_2$

La caracterización de las muestras se realiza mediante el método de BET en un sistema de adsorción-desorción de  $N_2$  a 350 °C (T de ebullición del  $N_2$ ) en el equipo “*Micromeritics TriStar Surface Area and Porosity Analyzer*”.

Previo a la adsorción-desorción de  $N_2$  las muestras se someten a un pre-tratamiento de desgasificación durante 3 h a 270 °C, a presión de vacío de  $\approx 200$  mTorr en un equipo “*VacPrep 061 Sample Degas System*”, cuyo objetivo es la limpieza de la superficie del sólido.

A partir de esta prueba se obtienen los valores de área superficial, volumen y tamaño de poros, así como la distribución de tamaño de poros. Esta prueba de caracterización se realiza a los 4 catalizadores sintetizados: HPC/Ti-Al, HPC/Si-Al, HMA/Ti-Al, HMA-Si-Al y a los soportes Si-Al y Ti-Al utilizados.

### 3.3.2. Análisis elemental SEM-EDX

A través del análisis elemental semicuantitativo SEM-EDX se “cuantifica” la cantidad de cloruros presentes en el HPA. En el HPC se efectuó este análisis para verificar las relaciones atómicas de Ni, Mo y P presentes en la muestra.

También se aplica esta técnica de análisis con el fin de obtener el porcentaje de  $\text{MoO}_3$ , NiO y  $\text{P}_2\text{O}_5$  presentes en cada uno de los catalizadores sintetizados en fase oxidada, así como la concentración de Mo en átomos por  $\text{nm}^2$ .

El equipo utilizado fue un microscopio electrónico de barrido de presión variable marca “JEOL JSM-5900-LV”. Previo al análisis se dispersa con ultrasonido la muestra en un vaso de precipitado. Las partículas obtenidas son colocadas en un porta muestras de aluminio el cual tiene una película de carbón de doble cara de 0.5 mm de espesor en la que se adhieren los cristales.

### 3.3.3. Difracción de rayos X

Con la técnica de difracción de rayos X se obtiene información de las fases cristalinas presentes en las muestras en un intervalo  $10^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ . Este estudio se realiza utilizando un difractómetro de rayos X “Modelo D8 Advance Davinvi” con radiación  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) y un monocromador de grafito. Dicha caracterización se realiza al precursor del catalizador (HPC), a una muestra de  $\text{MoO}_3$  no soportado y a los 4 catalizadores sintetizados (HPC/Ti-Al, HPC/Si-Al, HMA/Ti-Al y HMA/Si-Al). Todas las muestras se analizaron en fase oxidada como polvo fino.

### 3.3.4. Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman se utiliza para obtener información acerca de las estructuras superficiales presentes antes del proceso de activación. Este análisis se realiza a los catalizadores sintetizados y a la sal precursora.



El análisis Raman se efectúa a temperatura y condiciones de humedad ambiente con un espectrofotómetro “*Thermo Scientific DXR Raman Microscopy*”, con una potencia de 10 mW, láser de 532 nm, tiempo de exposición de 10 s en un rango de frecuencia de 500 a  $3500\text{ cm}^{-1}$  y una resolución óptica de  $1.92\text{ cm}^{-1}$ . Las muestras analizadas fueron: el soporte sintetizado  $\text{SiO}_2(4\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y los catalizadores sintetizados en fase oxidada HPC/Si-Al, HPC/Ti-Al, HMA/Si-Al y HMA/Ti-Al.

### 3.3.5. Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución, HRTEM

Con el fin de identificar el apilamiento de los cristalitas de  $\text{MoS}_2$  (dispersión) en los catalizadores sulfurados (a los diferentes perfiles de sulfuración) se realiza la caracterización por HRTEM. El equipo utilizado es “*JEM 2010*” operado a 200 kV y una resolución de 0.19 nm.

La muestra para el análisis HRTEM se activa de la siguiente manera:

- Los catalizadores oxidados en polvo se someten a un proceso de sulfuración en un reactor poroso en forma “U” con un flujo de mezcla de  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  de  $\approx 20\text{ mL}/\text{min}$ . Los perfiles de calentamiento que se utilizan en este estudio son los mismos que los utilizados para las pruebas de actividad catalítica (punto 3.2).
- Una vez sulfurados los catalizadores se colocan en un frasco con heptano con el fin de evitar que se oxiden.
- Se toma la muestra de la solución, se coloca en una rejilla de cobre y se deja secar. Una vez seco se coloca en el microscopio para su análisis.

### 3.3.6. Espectroscopía de Infrarrojo, FTIR

Esta técnica de FTIR se utiliza en varias etapas durante la realización del presente trabajo, mismas que se describen a continuación:

- I. A través de FTIR es posible detectar los enlaces químicos del HPA y HPC, dicha prueba se realiza con el objetivo de corroborar la estructura del HPA y HPC sintetizados. Para realizar este análisis la muestra se prepara de la siguiente forma:
  - Se mezcla la muestra con KBr en una relación 50/50
  - La muestra perfectamente molida es compactada (con una presión de 5 toneladas) en una pastilla de  $\approx 20 \text{ mg/cm}^2$
  - Los espectros son tomados bajo condiciones de temperatura y humedad ambiente
- II. Con el objetivo de identificar cualitativamente los grupos hidroxilo enlazados a  $\text{Al}^{3+}$  en coordinación tetraédrica de los soportes utilizados, Ti-Al y Si-Al, se registran los espectros correspondientes. Para ello se compactan las muestras puras en pastillas de  $\approx 20 \text{ mg/cm}^2$  (utilizando 5 toneladas de presión), después las muestras son tratadas a  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 4 h en condiciones de vacío.
- III. Se lleva a cabo la adsorción de NO en los catalizadores sulfurados que presentaron una mayor actividad catalítica: HPC/Ti-Al ( $150 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 h;  $290 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 h), HMA/Si-Al ( $150 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 h;  $320 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 h), HPC/Si-Al ( $150 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 h;  $290 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 h) y HMA/Si-Al ( $150 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 2 h;  $320 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 h). Previamente se realiza el siguiente procedimiento de preparación de las muestras:
  - Se compacta el catalizador en fase oxidada en una pastilla delgada (5 toneladas) de  $\approx 12 \text{ mg/cm}^2$
  - Se coloca la pastilla en una celda especial y se sulfura a las condiciones especificadas anteriormente en una corriente de  $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$
  - Se realiza un tratamiento a vacío a  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  durante dos horas, posteriormente la muestra se enfría a T ambiente

- Se adicionan pulsos de NO hasta 40 Torr y se registran los espectros correspondientes. Se realiza la evacuación del gas no adsorbido y nuevamente se toma el espectro IR correspondiente
- Todos los espectros fueron registrados utilizando un espectrofotómetro “*Thermo Scientific Nicolet 6700 FTIR*”, con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  y 100 barridos por espectro

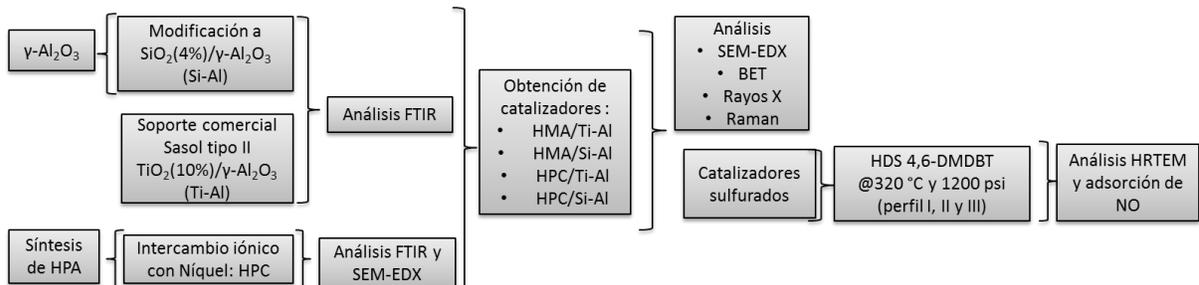
## CAPÍTULO 4

## 4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se muestran y analizan los resultados obtenidos para:

- i. Precursores de los catalizadores
- ii. Catalizadores sintetizados fase óxido, y
- iii. Catalizadores fase sulfurada,

La *Figura 15* muestra el esquema de las etapas llevadas a cabo en el presente trabajo.



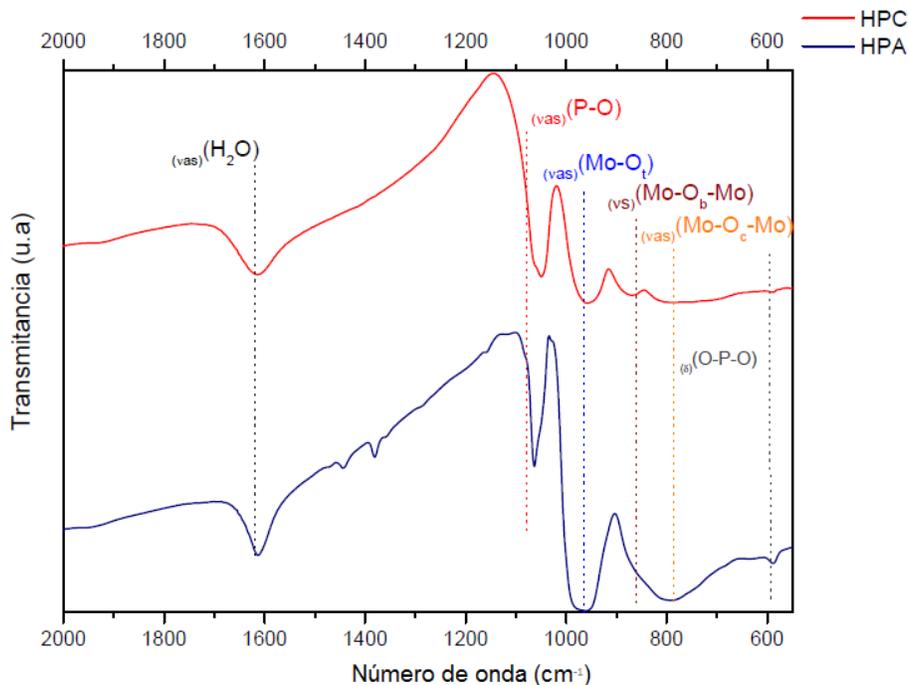
**Figura 15. Resumen del proceso llevado a cabo en el presente trabajo**

#### 4.1. PRUEBAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS PRECURSORES DEL CATALIZADOR

##### 4.1.1. Análisis Infrarrojo FTIR, HPC y HPA

El IR es una de las herramientas con las que cuenta la química analítica para la identificación de estructuras orgánicas e inorgánicas. Esta técnica permite la identificación de los grupos funcionales de un compuesto. Esto debido a que cuando una molécula absorbe radiación infrarroja, la vibración intramolecular con frecuencia igual a la de la radiación aumenta en intensidad, lo que genera señales con frecuencias que corresponden a la vibración de un enlace específico. Las vibraciones pueden ser: estiramiento simétrico, estiramiento asimétrico, tijeras, rotación, giro y meneo. Estas vibraciones dan lugar siempre a bandas en un intervalo de frecuencias, la existencia de estas bandas características de grupos funcionales permite una amplia utilización de la espectroscopía de IR en la determinación estructural.

Para corroborar que se logró sintetizar un compuesto con estructura Keggin, se realizó un análisis por espectroscopía de IR. El resultado para el HPA y HPC se muestra en la *Figura 16* en la región de  $2000-600\text{ cm}^{-1}$ .



**Figura 16. Espectros FT-IR de las muestras HPA y HPC, sin previo tratamiento y mezclados con KBr**

Las bandas en  $1080$  y  $595\text{ cm}^{-1}$  son asignadas a las vibraciones aniónicas características Keggin de  $\nu_{\text{as}}(\text{P-O})$  y  $\delta(\text{O-P-O})$ . Las señales de vibración en  $965$ ,  $864$  y  $785\text{ cm}^{-1}$  corresponden a  $\nu_{\text{as}}(\text{Mo-O}_t)$ ,  $\nu_s(\text{Mo-O}_b\text{-Mo})$  y  $\nu_{\text{as}}(\text{Mo-O}_c\text{-Mo})$  respectivamente. Los subíndices b, c y t pertenecen a corner-sharing (esquina compartida), edge-sharing (borde compartido) y oxígeno terminal respectivamente.

Se puede observar una banda adicional en  $1620\text{ cm}^{-1}$  la cual es asignada a las vibraciones de doblamiento  $\nu_{\text{as}}(\text{H}_2\text{O})$  en la estructura secundaria de las especies de Keggin (Méndez 2013). Los resultados de esta técnica confirman la presencia del HPA y del HPC.

#### 4.1.2. Análisis elemental SEM-EDX del HPC

En complemento a los espectros FT-IR se realizó el análisis SEM-EDX del HPC. La *Tabla 5* muestra la relación experimental Ni/(Ni + Mo) del HPC,  $Ni_{7/2}PMo_{12}O_{40}$ , la cual corresponde al valor estequiométrico (valor nominal igual a 0.226) corroborando la estequiometría en el compuesto sintetizado.

**Tabla 5. Análisis elemental SEM-EDX del HPC**

Elemento	% atómico
Ni	5.8
P	1.7
Mo	19.5
O	70.5
Relación Ni/(Ni+Mo)	0.228

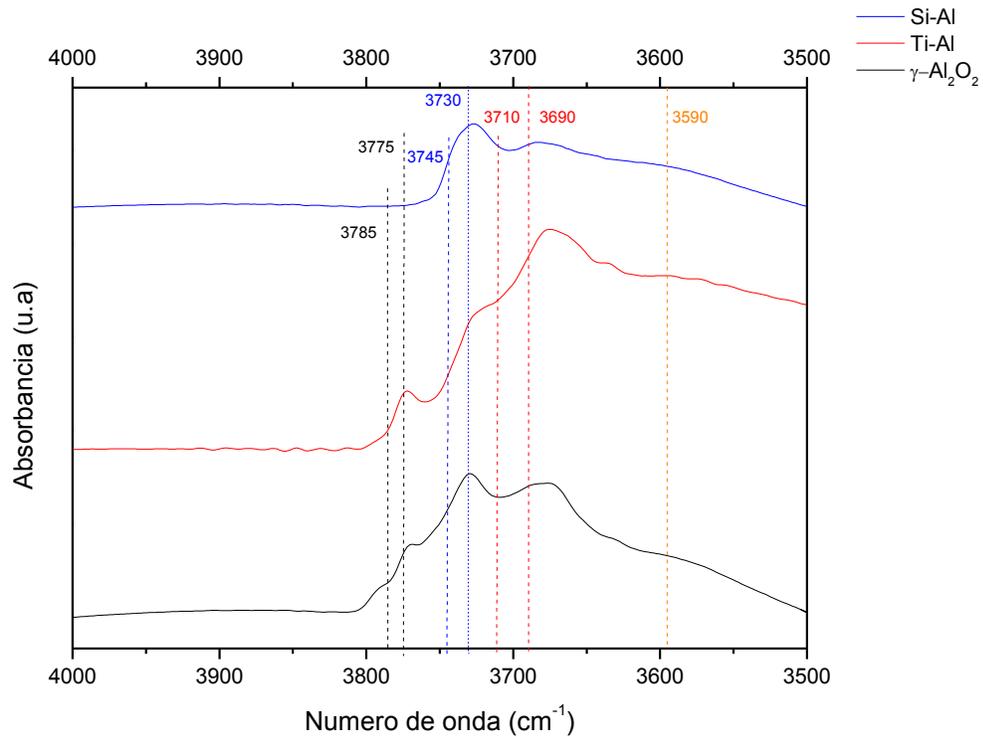
#### 4.1.3. Análisis por Infrarrojo. Grupos hidroxilo de soportes

Como se mencionó en los antecedentes, de acuerdo con Knözinger y Ratnasamy el soporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  posee 5 bandas IR diferentes de grupos OH. Éstas representan grupos OH libres coordinados a capas de iones de  $Al^{3+}$ . Dichas bandas pueden ser asignadas a grupos OH libres tipo I ( $3785$  y  $3775\text{ cm}^{-1}$ ), tipo II ( $3745$  y  $3730\text{ cm}^{-1}$ ) y tipo III ( $3710\text{ cm}^{-1}$ ).

El grupo OH tipo I posee grupos hidroxilo enlazados a capas de iones de  $Al^{3+}$  en coordinación octaédrica (banda en  $3785\text{ cm}^{-1}$ ) y tetraédrica ( $3775\text{ cm}^{-1}$ ) correspondiente a especies reactivas de OH's presentes en la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Estos últimos presentan una alta reactividad y favorecen el anclaje del óxido precursor de la fase activa con el soporte durante el proceso de calcinación (Mo-O-Al). La fuerza del enlace Mo-O-Al inhibe la formación de enlaces Mo-S durante la etapa de activación del catalizador, ya que difícilmente se rompe el enlace Mo-O-Al para ser sustituidos por átomos de azufre.

Es por lo anterior que uno de los objetivos al modificar el soporte de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  es eliminar los grupos hidroxilo en coordinación tetraédrica, disminuyendo la interacción del precursor fase activa con el soporte, beneficiando la creación de enlaces Mo-O-Al<sup>VI</sup> y pudiendo favorecer la formación de la fase activa  $MoS_2$  del catalizador.

Con el objetivo de identificar cualitativamente los grupos hidroxilos enlazados a  $\text{Al}^{3+}$  en coordinación tetraédrica, se registró el espectro FT-IR de los soportes  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Si-Al y Ti-Al bajo condiciones controladas de temperatura y presión. Los resultados se muestran en la *Figura 17*.



**Figura 17. Espectros FT-IR de los soportes tratados  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Si-Al y Ti-Al (evacuados durante 2 h a 450 °C).**

En el soporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (soporte referencia) se observa la banda asignada a grupos OH libres tipo I en coordinación octaédrica y tetraédrica (3785 y 3775  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente). Esta última es la banda que se desea eliminar al modificar el soporte, ya que estos grupos presentan una alta reactividad y favorecen el anclaje del óxido precursor de la fase activa con el soporte.

Para el soporte Si-Al (soporte sintetizado) la banda asignada a grupos hidroxilo ligados a aluminio en coordinación tetraédrica ( $3775\text{ cm}^{-1}$ ) está ausente, indicando que para este soporte la presencia de silicio ha titulado este tipo de grupos hidroxilo y el crecimiento de la banda localizada en  $3745\text{ cm}^{-1}$  indica la creación de sitios Si-OH, lo que podría evitar una fuerte interacción entre el precursor de la fase activa y el soporte y consecuentemente promover la formación de la fase sulfurada de molibdeno,  $\text{MoS}_2$ .

Por el contrario, en el soporte Ti-Al (soporte comercial Sasol tipo II), la banda correspondiente a  $3775\text{ cm}^{-1}$  es de gran intensidad, por lo que suponemos un elevado contenido de  $\text{Al}^{3+}$  en coordinación tetraédrica. Sin embargo, también se observa para este soporte una mayor área bajo la curva para las otras bandas, lo cual podría aumentar la concentración de sitios  $\text{Mo-O-Al}^{\text{VI}}$ , favoreciendo posteriormente la formación de la fase activa del catalizador.

A través de esta técnica podemos corroborar la eliminación de los grupos OH's en coordinación tetraédrica al modificar el soporte de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Para el soporte Si-Al el contenido de dichos grupos resulta ser el menor de todos, lo que nos sugiere que las sales precursoras (HPC y sales convencionales) soportadas en los catalizadores Si-Al podrían tener una menor interacción con el soporte, favoreciendo el incremento de la actividad catalítica.

## 4.2. PRUEBAS DE CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES SINTETIZADOS

### 4.2.1. Análisis elemental SEM-EDX de los catalizadores sintetizados

Se realizó un análisis SEM-EDX con el fin de determinar el contenido experimental de  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  y la cantidad de átomos de Mo por  $\text{nm}^2$  de cada catalizador (APÉNDICE E). Los resultados se muestran en la *Tabla 6*.

**Tabla 6. Resultados de análisis elemental SEM-EDX para cada catalizador sintetizado**

	Ni/(Ni + Mo)	Átomos de Mo/ $\text{nm}^2$	% $\text{MoO}_3$	%NiO	% $\text{P}_2\text{O}_5$
<b>A partir de sales convencionales</b>					
HMA/Si-Al	0.228	2.6	10.5	2.4	3.7
HMA/Ti-Al	0.223	2.7	9.5	2.1	2.6
<b>A partir de HPC</b>					
HPC/Si-Al	0.229	2.6	9.9	2.5	0.8
HPC/Ti-Al	0.232	2.9	8.9	2.5	0.7

A través de este análisis se determinó el contenido real de Mo en el catalizador, recordando que se realizaron los cálculos para obtener 2.8 átomos de Mo/ $\text{nm}^2$ .

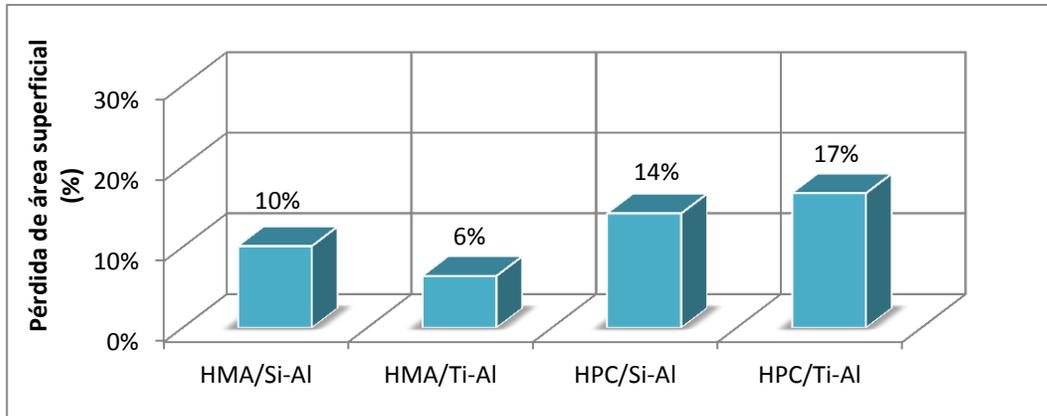
### 4.2.2. Propiedades texturales. Fisisorción de nitrógeno

Algunas de las propiedades texturales del catalizador son: área superficial, volumen y distribución del tamaño de poro, así como su forma. Utilizando el método Brunauer-Emmett-Teller BET (APÉNDICE F) se determinaron dichas propiedades texturales en los 4 catalizadores sintetizados y en los soportes utilizados en su preparación. Los resultados se despliegan en la *Tabla 7*.

**Tabla 7. Resultados de área superficial, volumen y tamaño de poro promedio de soportes y catalizadores sintetizados**

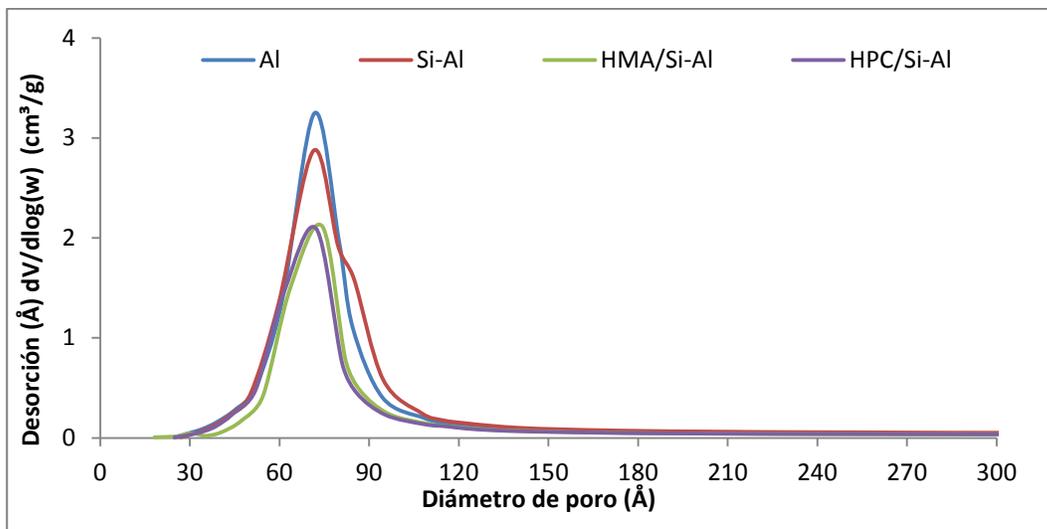
Catalizador NiMoP/Soporte	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Tamaño de poro (Å)
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	207	0.55	72
Soporte Si-Al	190	0.60	82
HMA/Si-Al	171	0.40	77
HPC/Si-Al	163	0.43	73
Soporte Ti-Al	147	0.64	133
HMA/Ti-Al	138	0.52	136
HPC/Ti-Al	123	0.47	124

En la *Tabla 7* podemos observar que de los soportes mixtos el de Si-Al tiene la mayor área superficial. Después del proceso de impregnación hay una pérdida de área superficial en los catalizadores soportados sobre Si-Al y Ti-Al, *Figura 18*, siendo mayor esta pérdida cuando se utiliza HPC como sal de impregnación; esto puede atribuirse al gran tamaño de la molécula del HPC (peso molecular > 2000 g/mol). Así mismo, hay una disminución del diámetro de poro promedio, lo que puede indicar que al impregnar el HPC éste se distribuye uniformemente dentro de los poros dando como consecuencia un diámetro y volumen de poro más pequeños.



**Figura 18. Pérdida de área superficial en los catalizadores sintetizados comparados con sus respectivos soportes después de la impregnación**

En las Figuras 19 y 20 podemos observar que los soportes utilizados y los catalizadores sintetizados presentan una distribución de tamaño de poros monomodal. Además, de acuerdo con la clasificación IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) los materiales son mesoporosos (poros con diámetro promedio comprendido entre 20 y 500 Å).



**Figura 19. Curvas de distribución del tamaño de poro para el soporte  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si-Al y los catalizadores HMA/Si-Al y HPC/Si-Al**

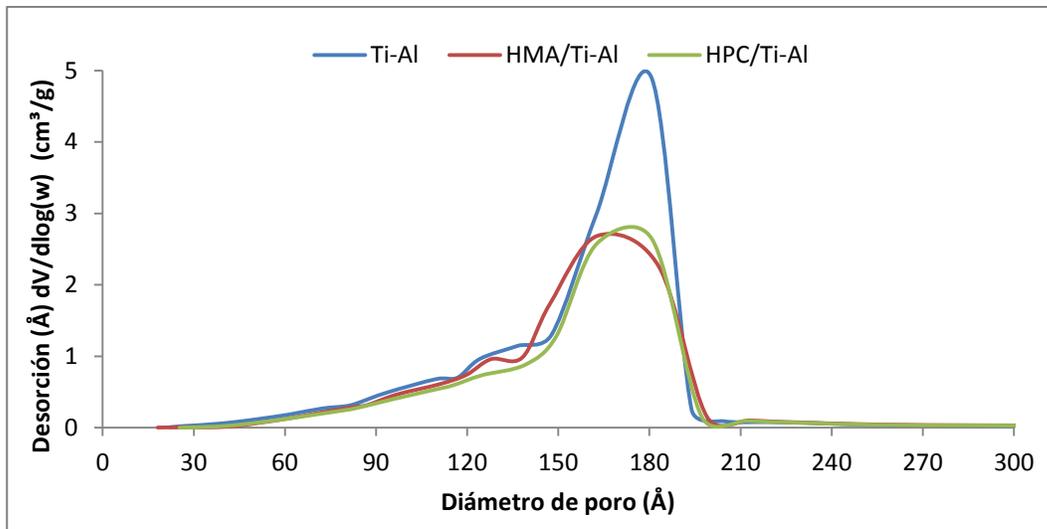


Figura 20. Curvas de distribución del tamaño de poro para el soporte comercial Ti-Al y los catalizadores HMA/Ti-Al y HPC/Ti-Al

#### 4.2.2.1. Isotermas adsorción-desorción

Las Figuras 21 y 22 muestran las isotermas de adsorción-desorción de los soportes y catalizadores sintetizados. Se puede observar que la forma de los ciclos de histéresis no cambia al variar la sal de impregnación, es decir, el tipo de poros que se tiene después de ambas impregnaciones (HPC y sales convencionales) es muy similar para cada soporte, Si-Al y Ti-Al.

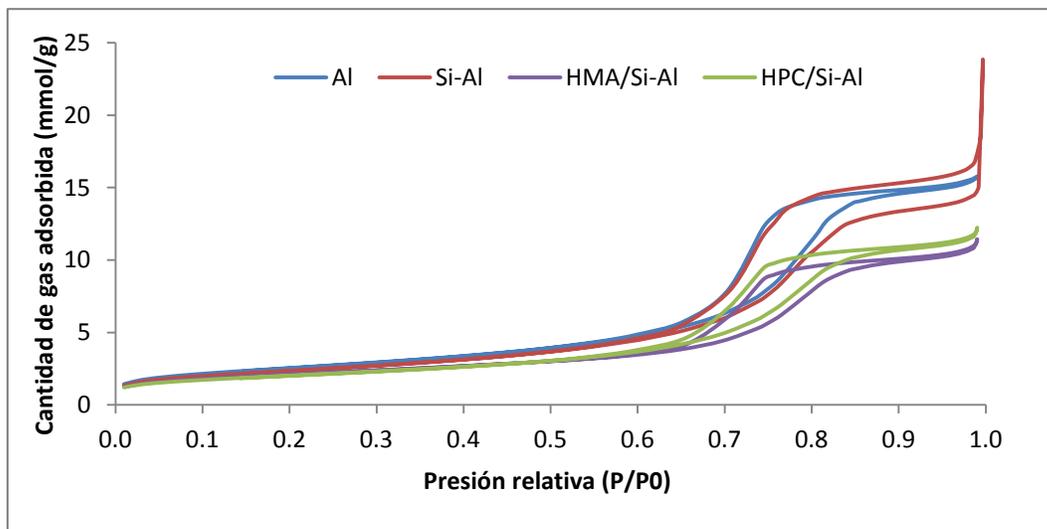
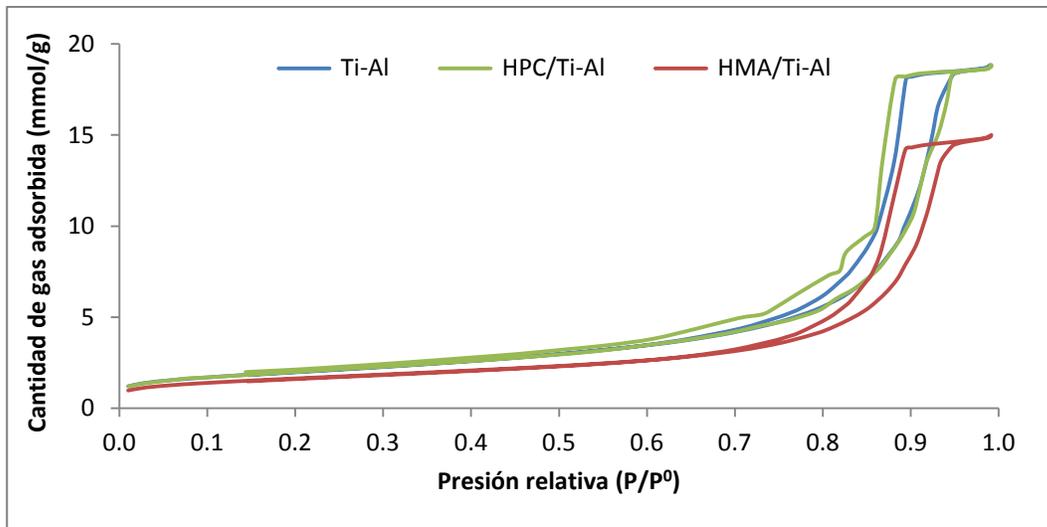


Figura 21. Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de soportes y catalizadores



**Figura 22. Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de soporte comercial y catalizadores**

De acuerdo con la clasificación propuesta por Brunauer, Deming, Deming y Teller, las isotermas observadas en los catalizadores soportados sobre Si-Al y Ti-Al presentan una isoterma tipo IV, la cual se caracteriza por la presencia de un ciclo de histéresis, demostrando que la adsorción y la desorción siguen mecanismos distintos.

La histéresis que aparece en el rango de multicapas de las isotermas de fisorción se asocia normalmente con la condensación capilar en la estructura de mesoporos, el que las curvas de histéresis tengan una u otra forma viene determinado por la estructura específica de los poros. La IUPAC propone una clasificación de los tipos de histéresis.

El tipo de histéresis para los catalizadores soportados sobre Si-Al es H1, aglomerados o compactos de partículas esféricas con tamaño uniforme. En los catalizadores soportados sobre Ti-Al se observó una histéresis H2, poros de cuello angosto y cuerpo amplio, también llamados de bote de tinta. Una vez analizadas las propiedades texturales de los soportes y catalizadores y discutidos los cambios después del proceso de impregnación se procede a la identificación de las fases cristalográficas mediante DRX.

#### 4.2.3. Difracción de rayos X, DRX

El estudio de difracción de rayos X (DRX) permite identificar las fases cristalográficas presentes en los materiales a analizar. En el presente trabajo se recurrió a esta técnica con el fin de identificar cualitativamente las fases cristalográficas presentes en la fase oxidada de los catalizadores sintetizados. Los picos característicos reportados para el HPC y los soportes  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> y SiO<sub>2</sub> se presentan en la *Tabla 8*.

**Tabla 8. Picos característicos de compuestos analizados por DRX (Sánchez Minero 2009) (Guevara Lara 2007) (Romero-Galarza 2011) (Busca 2014) (Guang Li 2004)**

Muestra	2 $\theta$ (°)
MoO <sub>3</sub>	13, 23, 25, 27, 34, 39 y 49
HPC	27, 29
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32, 36, 39, 46
SiO <sub>2</sub> (sílice)	21
TiO <sub>2</sub> (fase anatasa)	25, 48, 54, 55, 62, 63

La *Figura 23* muestra el difractograma obtenido para los catalizadores soportados sobre Si-Al: HPC/Si-Al y HMA/Si-Al. Se observan los picos correspondientes a la fase cristalográfica  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $2\theta = 36, 39$  y  $46^\circ$ ). No se observan fases cristalinas de SiO<sub>2</sub> ( $2\theta = 26^\circ$ ), HPC ( $2\theta = 27$  y  $29^\circ$ ) ni de la estructura MoO<sub>3</sub> ( $2\theta = 13, 23, 25, 27, 34, 39$  y  $49^\circ$ ). Estos resultados nos sugieren una buena dispersión del SiO<sub>2</sub> sobre la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y de las especies del HPC y HMA sobre la superficie del soporte Si-Al o la presencia de cristales menores a 40 Å.

La *Figura 24* muestra el difractograma de los catalizadores soportados sobre Ti-Al: HPC/Ti-Al y HMA/Ti-Al. Los picos característicos de la fase cristalográfica  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $2\theta = 39$  y  $46^\circ$ ) y TiO<sub>2</sub> fase anatasa ( $2\theta = 25, 39$  y  $48^\circ$ ) se observan en ambos catalizadores. No se observan fases cristalinas de HPC ( $2\theta = 27$  y  $29^\circ$ ) ni se identifican picos característicos del MoO<sub>3</sub> ( $2\theta = 27^\circ$ ), sugiriendo una buena dispersión de las sales de impregnación (sales convencionales y HPC) sobre el soporte Ti-Al, es decir, no se aglomeran las sales de impregnación sobre la superficie del soporte.

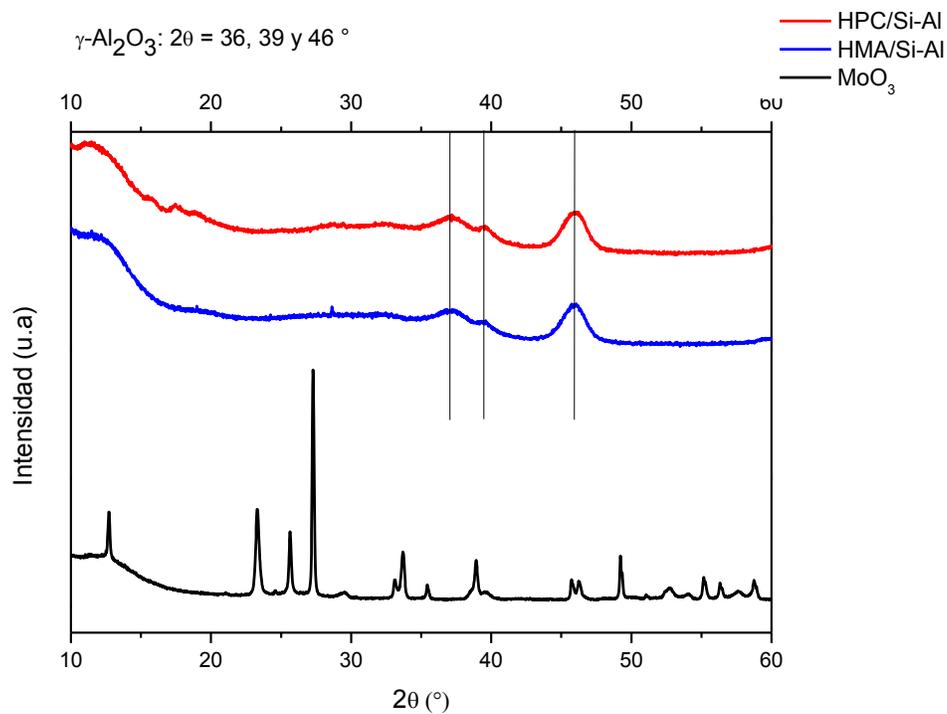


Figura 23. Difractograma de los catalizadores HPC/Si-Al, HMA/Si-Al y del MoO<sub>3</sub>

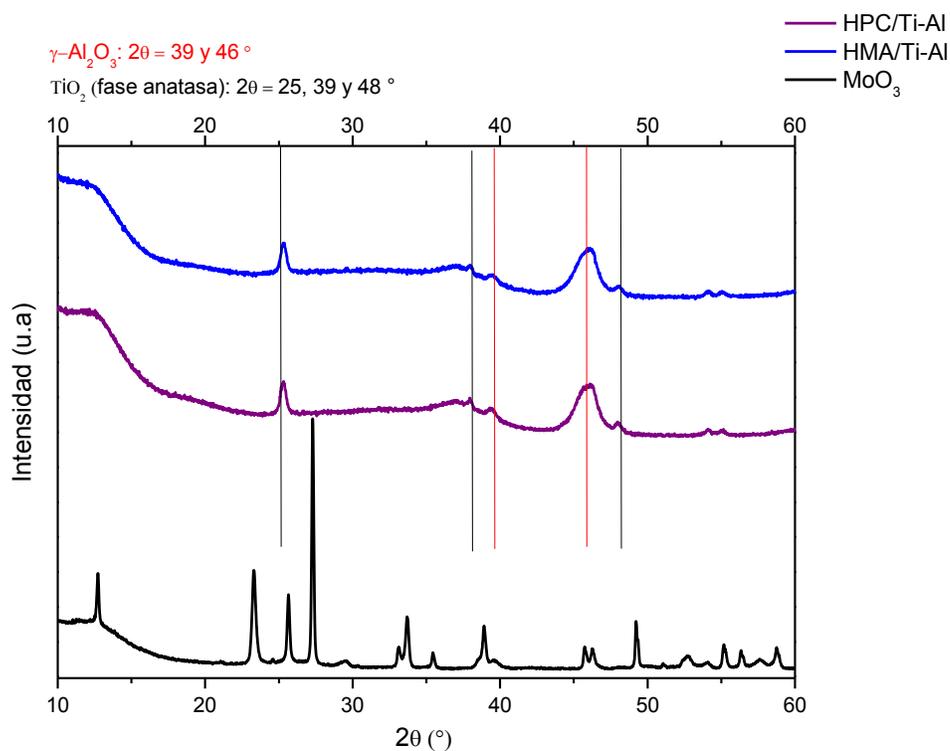


Figura 24. Difractograma de los catalizadores HPC/Ti-Al, HMA/Ti-Al y del MoO<sub>3</sub>

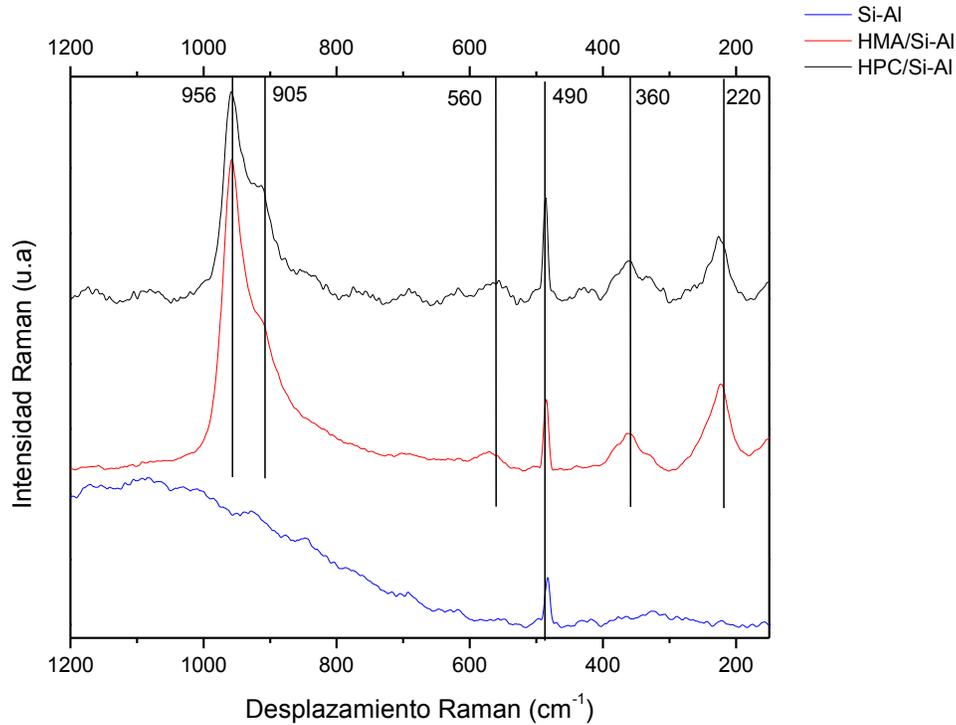
La técnica de FT-Raman al ser una técnica más sensible (determinación de cristales menores a 40 Å) permitirá analizar tanto las fases presentes en el seno del sólido así como las especies superficiales correspondientes a la fase soportada en los catalizadores oxidados.

#### 4.2.4. Análisis FT-Raman

Se realizó el análisis de espectroscopía Raman en los catalizadores sintetizados HMA/Ti-Al, HMA/Si-Al, HPC/Ti-Al y HPC/Si-Al con el objetivo de obtener información acerca de las especies superficiales. Se tomaron espectros en diferentes zonas del catalizador; los estudios en cada catalizador mostraron que independientemente de la zona donde se hizo incidir el haz se obtienen bandas con el mismo desplazamiento Raman, es decir, picos con máximos en la misma frecuencia. Para cada muestra se eligió el espectro con mayor intensidad para su análisis.

En la *Figura 25* se presentan los espectros de los catalizadores HMA/Si-Al y HPC/Si-Al. Se observa en ambos catalizadores la presencia de bandas características en 956, 550, 360 y 220  $\text{cm}^{-1}$  las cuales fueron asignadas por Griboval (2001), Guevara Lara (2007), Leyva (2008) y Soni (2012). El pico en 956  $\text{cm}^{-1}$  puede ser atribuido a modos de vibraciones simétricas de enlaces  $\nu_s\text{Mo}=\text{O}_{\text{terminal}}$ , estas especies de Mo interactúan débilmente con el soporte, resultando en alta reducibilidad y actividad durante el proceso de HDS. El hombro observado en 905  $\text{cm}^{-1}$  puede ser asignado a especies  $\nu_s\text{Si-O}$  [Griboval (2001)].

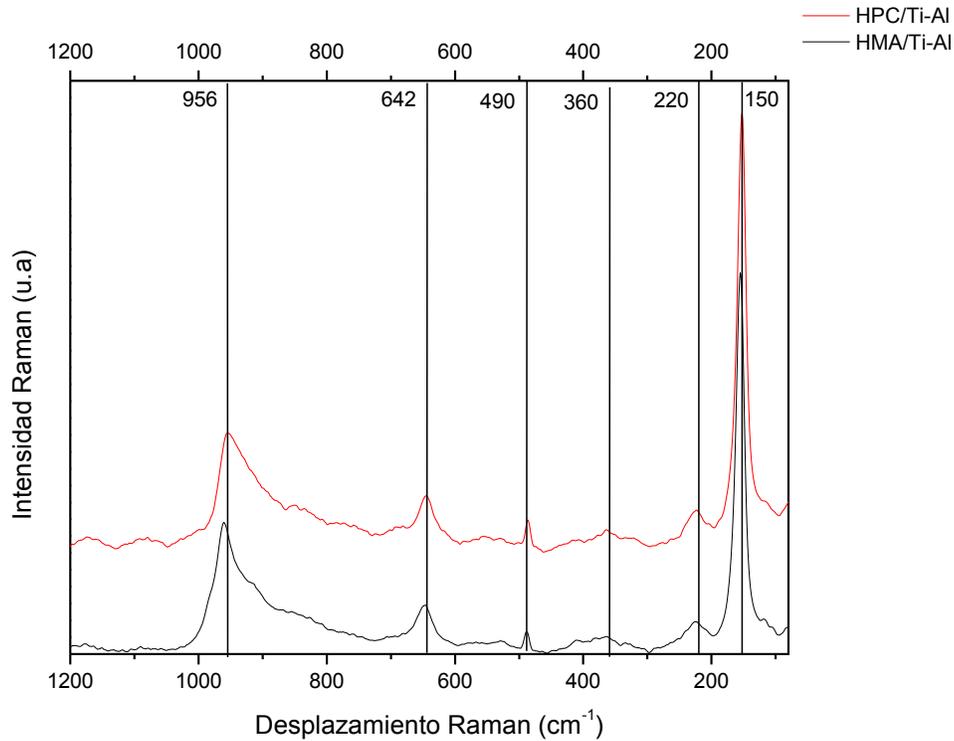
El pico en 560  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento simétrico en enlaces Mo-O-Mo, el de 360  $\text{cm}^{-1}$  al modo de vibración de doblamiento Mo=O y la señal en 220  $\text{cm}^{-1}$  al modo de deformación Mo-O-Mo [Soni (2012)]. Además se observa en el soporte Si-Al y los catalizadores HMA/Si-Al y HPC/Si-Al la presencia de un pico localizado en 490  $\text{cm}^{-1}$ . Dicho pico es observado en los catalizadores soportados sobre Ti-Al con la misma intensidad y en la misma posición, *Figura 26*. De acuerdo con la literatura (ENS-Lyon s.f.), la frecuencia es correspondida a la sílice de vidrio (material del porta muestra utilizado durante la realización de la prueba).



**Figura 25. Espectros FT-Raman de los catalizadores oxidados HMA/Si-Al, HPC/Si-Al, y soporte Si-Al, registrados a condiciones de humedad y T ambiente**

En la *Figura 26* se muestran los espectros Raman de los catalizadores HMA/Ti-Al y HPC/Ti-Al. Se observa en ambos catalizadores la presencia de picos característicos en 642 y 150  $\text{cm}^{-1}$ , que de acuerdo con lo reportado por Guevara-Lara (2007), Griboval (2001), Soni (2012) y Leyva (2008) corresponden a titania fase anatasa. Este último pico (150  $\text{cm}^{-1}$ ) es de gran intensidad, lo que corrobora de acuerdo con los rayos X el alto grado de cristalinidad de este material.

Por otro lado el pico observado en 956  $\text{cm}^{-1}$  es característico a las vibraciones de molibdenilos Mo=O terminales. Los picos de baja intensidad en 360 y 220  $\text{cm}^{-1}$  pueden asignarse a vibraciones de doblamiento Mo=O y al modo de deformación Mo-O-Mo respectivamente [Soni (2012)].



**Figura 26. Espectros Raman de los catalizadores oxidados HMA/Ti-Al y HPC/Ti-Al, registrados a condiciones de humedad y temperatura ambiente**

Se observaron en los 4 catalizadores sintetizados vibraciones de tipo Mo=O, atribuidos a especies de molibdeno en coordinación octaédrica (entidades  $\text{MoO}_6$ ) las cuales pueden interactuar débilmente con el soporte, resultando en una alta reducibilidad durante el proceso de sulfuración, favoreciendo el aumento de sitios activos y por consiguiente alta actividad catalítica en HDS de compuestos de azufre.

### 4.3. Estudio cinético

En este apartado se presentan los resultados y su discusión de las pruebas de evaluación catalítica en la HDS de 4,6-DMDBT de los 4 catalizadores sintetizados a los diferentes perfiles de sulfuración, así como el análisis de productos de reacción; selectividad y rendimiento.

#### 4.3.1. Evaluación catalítica, HDS de 4,6-DMDBT

La evaluación de los 4 catalizadores sintetizados se realizó mediante la HDS de la molécula refractaria 4,6-DMDBT a 1200 psi y 320 °C, durante 6 h en reactor intermitente. Se inició la reacción con la cantidad necesaria de 4,6-DMDBT para obtener 1000 ppm de S disuelto en decano. Se utilizaron tres diferentes perfiles de sulfuración del catalizador: perfil I (400 °C durante 4 h), perfil II (290 °C durante 4 h) y perfil III (150 °C durante 2 h; 290 °C durante 3 h).

Se calcularon los valores de las constantes de rapidez de reacción en la HDS de la molécula 4,6-DMDBT con el objetivo de comparar el efecto del proceso de sulfuración en el desempeño catalítico de los diferentes catalizadores sintetizados. La secuencia del cálculo se describe a continuación.

Partiendo del balance de especies de un reactor por lotes para la HDS de 4,6-DMDBT:

$$\frac{dN_{4,6-DMDBT}}{dt} = r_{4,6-DMDBT} V \dots (1)$$

El volumen se considera constante durante el transcurso de reacción, por lo tanto:

$$\frac{dC_{4,6-DMDBT}}{dt} = r_{4,6-DMDBT} \dots (2)$$

Del modelo de rapidez de reacción de HDS de 4,6-DMDBT se obtiene:

$$r_{4,6-DMDBT} = -kC_{4,6-DMDBT}^{\alpha} C_{H_2}^{\beta} \dots (3)$$



El hidrógeno se encuentra en exceso en la reacción, por lo tanto  $\beta = 0$ :

$$r_{4,6\text{-DMDBT}} = -kC_{4,6\text{-DMDBT}}^\alpha \dots (4)$$

Sustituyendo el modelo de rapidez de reacción (4) en (2):

$$\frac{dC_{4,6\text{-DMDBT}}}{dt} = -kC_{4,6\text{-DMDBT}}^\alpha$$

Se considera de pseudo primer orden, de esta forma:

$$\frac{dC_{4,6\text{-DMDBT}}}{dt} = -kC_{4,6\text{-DMDBT}} \dots (5)$$

Resolviendo:

$$\int_{C_{\text{inicial}}}^{C_{\text{final}}} \frac{dC_{4,6\text{-DMDBT}}}{C_{4,6\text{-DMDBT}}} = - \int_{t_{\text{inicial}=0}}^{t_{\text{final}}} k * dt$$

$$-\ln \frac{C_{4,6\text{-DMDBT}}}{C_{\text{inicial}}_{4,6\text{-DMDBT}}} = kt \dots (6)$$

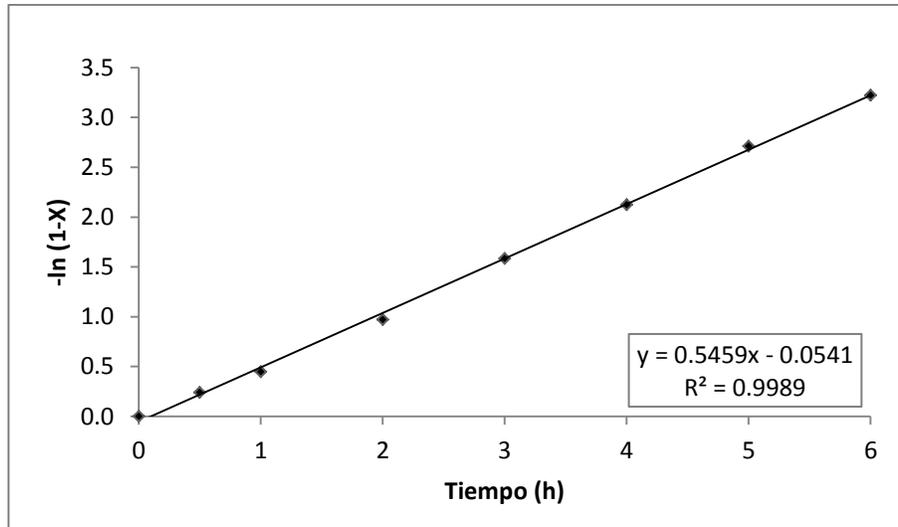
Recordando que:

$$C_{4,6\text{-DMDBT}} = C_{\text{inicial}}_{4,6\text{-DMDBT}} (1 - X) \dots (7)$$

Sustituyendo (7) en (6):

$$-\ln(1 - X) = kt \dots (8)$$

Graficando los valores anteriores obtenemos la constante de rapidez de reacción para el 4,6-DMDBT en unidades de  $\text{h}^{-1}$ , se verifica que el coeficiente de correlación obtenido sea mayor a 0.985, esto con el fin de corroborar la suposición de pseudo-primer orden. En la *Figura 27* se presenta un ejemplo de este procedimiento.



**Figura 27. Obtención de la constante de rapidez en la HDS del 4,6-DMDBT del catalizador HMA/Si-Al sulfurado a 400 °C durante 4 h**

Una vez obtenido el valor de la constante de rapidez en  $h^{-1}$ , se realiza el cambio de unidades a  $cm^3/s \cdot \text{átomos de Mo}$  con el objetivo de comparar el valor de la actividad catalítica en los diferentes catalizadores y procedimientos de sulfuración, el cálculo correspondiente se muestra a continuación:

$$\left[ \left( \frac{1}{|\text{Constante de rapidez}| h} \right) \left( \frac{1}{\% \text{ Elemental de Mo}} \right) (\text{PM Mo}) \left( \frac{1}{N_A} \right) (40 \text{ cm}^3) \left( \frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} \right) \right]$$

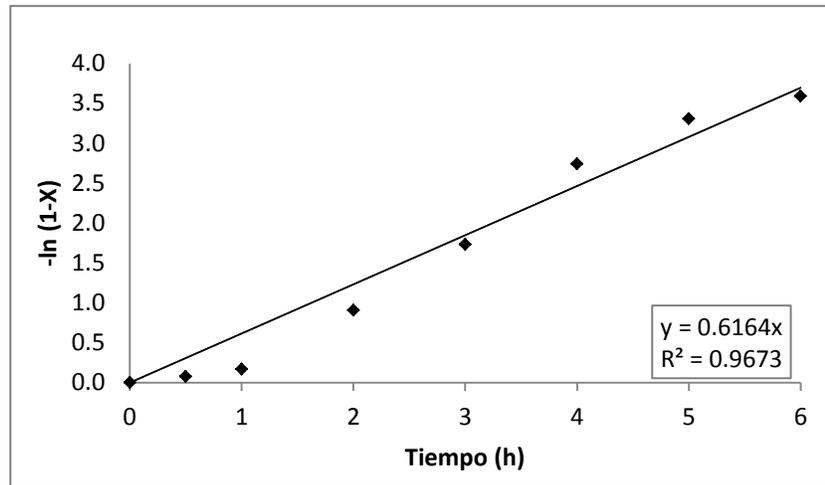
$$* [=] \frac{\text{cm}^3}{s \cdot \text{átomos de Mo}}$$

Donde:

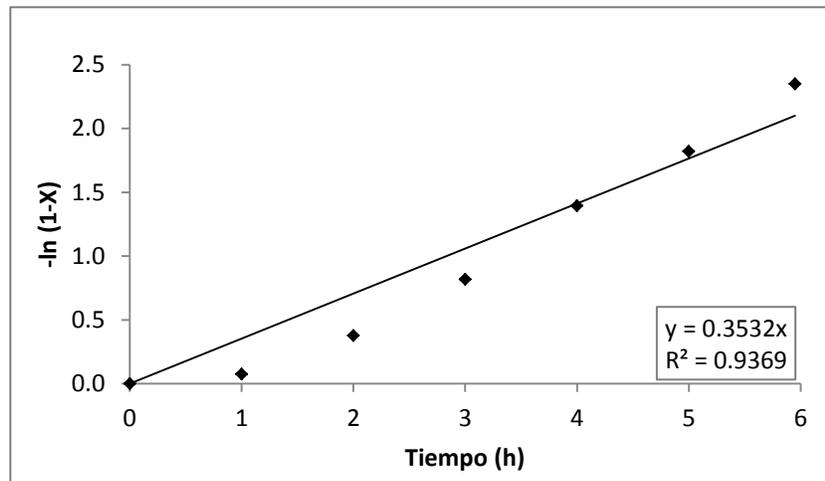
- % Elemental de Mo = Obtenido a través del estudio de SEM para cada catalizador
- $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$  átomos de Mo
- PM Mo = 95.94 g/mol
- $40 \text{ cm}^3 = 4,6\text{-DMDBT}$  disuelto en 40 mL de decano

Pero en la gráfica para la obtención de la constante de rapidez para el catalizador HMA/Ti-Al sulfurado a 290 °C durante 4 h (perfil II), *Figura 28*, se observa una actividad casi nula hasta la hora uno de reacción, posteriormente la actividad catalítica se incrementa.

Esto nos indica que la sulfuración no se llevó a cabo completamente durante el proceso de activación y después de una hora de reacción terminó de activarse. Por ello se decidió cambiar el perfil de sulfuración aumentando la T final de sulfuración hasta 320 °C durante 4 h (perfil II.b), temperatura a la que se lleva a cabo la prueba de actividad catalítica. El resultado se presenta en la *Figura 29*.

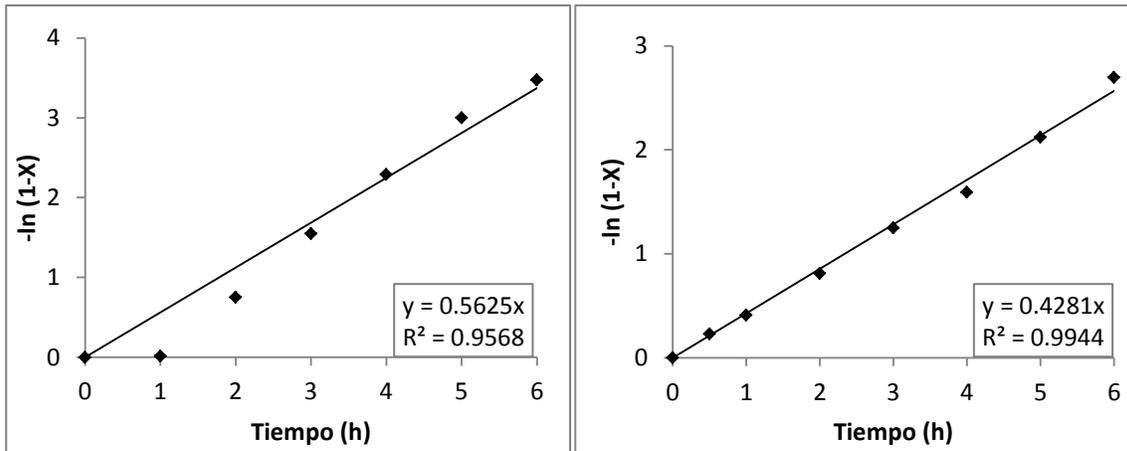


**Figura 28.** Obtención de la constante de rapidez en la HDS del 4,6-DMDBT del catalizador HMA/Ti-Al sulfurado a 290 °C durante 4 h (perfil II)



**Figura 29.** Obtención de la constante de rapidez en la HDS del 4,6-DMDBT del catalizador HMA/Ti-Al sulfurado a 320 °C durante 4 h (perfil II.b)

Nuevamente los resultados no muestran una tendencia lineal para el catalizador HMA/Ti-Al con el perfil II.b. Por tal motivo se cambió al perfil III (150 °C durante 2 h; 290 °C por 3 h) y se propuso un nuevo perfil, el cual llamamos III.b (150 °C durante 2 h; 320 °C durante 3 h). La *Figura 30* muestra el comportamiento de ambos perfiles (III y III.b).



**Figura 30. Obtención de la constante de rapidez en la HDS del 4,6-DMDBT del catalizador HMA/Ti-Al sulfurado con el perfil III y III.b**

De acuerdo con la *Figura 30*, se observa que durante el proceso de sulfuración utilizando el perfil III.b hay un comportamiento lineal durante las 6 h de reacción, eliminando el problema de la baja actividad de la hora cero a la uno, confirmando la importancia de que las especies soportadas se sulfuren completamente, es decir, que cambien de fase de Mo como óxido a MoS<sub>2</sub>. Estos resultados se corroborarán mediante las pruebas de adsorción de NO y su análisis por FTIR para catalizadores sulfurados. Es importante mencionar que este efecto sólo fue observado en el catalizador HMA/Ti-Al, el resto de los catalizadores (HMA/Si-Al, HPC/Ti-Al y HPC/Si-Al) presentaron un comportamiento lineal a los diferentes perfiles de sulfuración.

La nomenclatura de los perfiles de sulfuración utilizada en la activación de los catalizadores sulfurados se desglosa en la *Tabla 9*. De ahora en adelante se utilizará dicha nomenclatura.

**Tabla 9. Nomenclatura de los perfiles de sulfuración usados en la activación de los catalizadores**

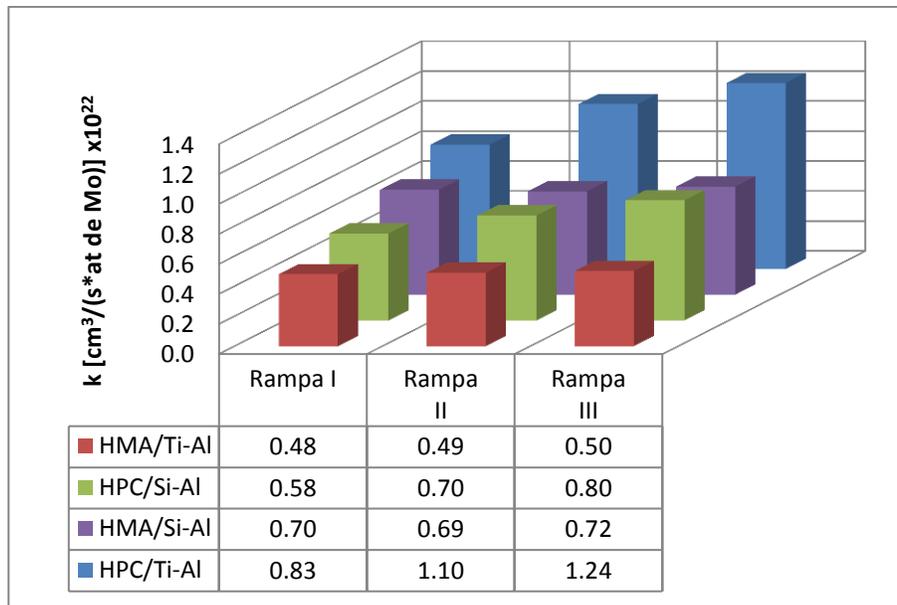
Perfil	Condiciones de sulfuración con un flujo de $H_2S/H_2$ de $\approx 40$ mL/min
I	400 °C durante 4 h
II	290 °C durante 4 h
II.b	320 °C durante 4 h
III	150 °C durante 2 h; 290 °C durante 3 h
III.b	150 °C durante 2 h; 320 °C durante 3 h

*Para los catalizadores sintetizados a partir de HPC la velocidad de calentamiento durante la sulfuración fue de 1 °C/min, en cambio para sales convencionales se utilizó una velocidad de 5 °C/min*

#### 4.3.1.1. Análisis de la actividad catalítica al cambiar la temperatura durante el perfil de sulfuración

Los resultados de la actividad catalítica para cada catalizador evaluado a los diferentes perfiles utilizados se muestran en la *Figura 31*, donde se observa un aumento en la actividad al cambiar el protocolo de sulfuración (perfil I, II y III) para los catalizadores sintetizados a partir de HPC (soportados en Ti-Al y Si-Al). Por el contrario, para los catalizadores soportados sobre sales convencionales no se observa prácticamente cambio en la actividad al cambiar el perfil de sulfuración.

En general, la actividad catalítica es más alta para los catalizadores HPC/Ti-Al y menor para el catalizador HMA/Ti-Al; 1.7, 2.2 y 2.5 veces mayor para el perfil I, II y III respectivamente, notando que el efecto de la sal precursora tiene mayor impacto en la actividad de HDS 4,6-DMDBT respecto al soporte.



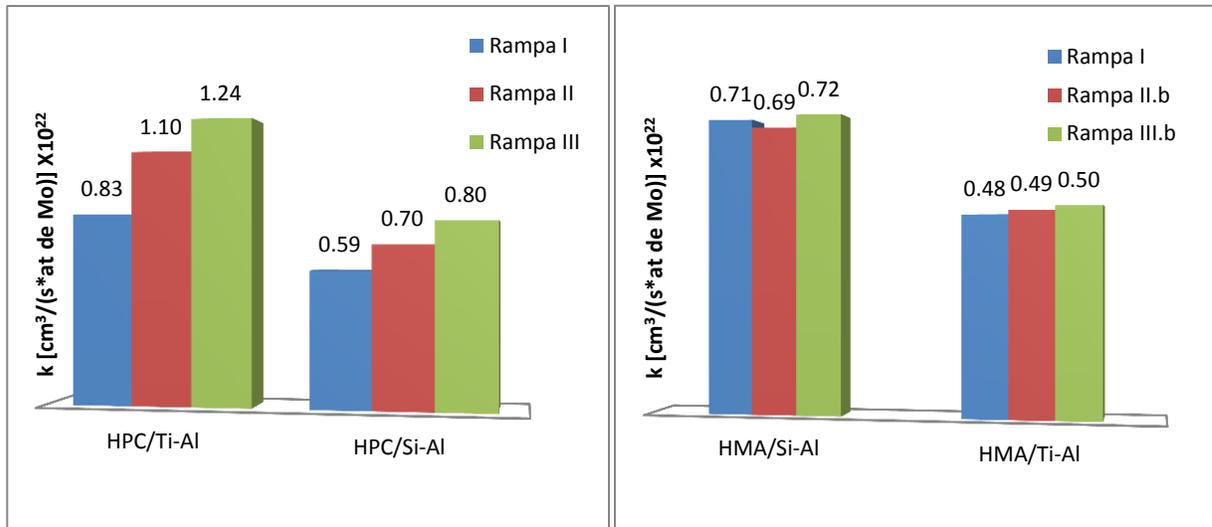
**Figura 31. Comparación de actividad catalítica a diferentes perfiles de sulfuración en los catalizadores evaluados en la HDS de 4,6-DMDBT (@ 320 °C y 1200 psi)**

De acuerdo con Texier (2005), en el proceso de sulfuración para los catalizadores NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se requiere un primer intercambio O-S el cual necesita un bajo consumo de H<sub>2</sub>S y produce H<sub>2</sub>O. Esta reacción redox continúa hasta la reducción de Mo<sup>VI</sup> a Mo<sup>V</sup> en un rango de temperatura de 130 a 220 °C. El proceso de intercambio O-S puede continuar a mayor temperatura de sulfuración, llevando progresivamente a una oxisulfuración intermedia y al final la obtención de MoS<sub>2</sub> con estado de oxidación IV. A mayor temperatura (> 300 °C), el proceso de reducción comienza rápido y compite con la sulfuración. Finalmente, a temperaturas mayores de 350 °C se obtiene la fase sulfurada MoS<sub>2</sub>.

En la HDS de los catalizadores a base de HPC podemos observar que utilizando el perfil III (150 °C durante 2 h; 290 °C durante 3 h) se obtiene una mayor actividad catalítica que con los otros perfiles. Esto puede interpretarse de acuerdo con lo reportado por Texier, que a 150 °C se realiza el intercambio completo de O-S y se elimina H<sub>2</sub>O, logrando la reducción de Mo<sup>VI</sup> a Mo<sup>V</sup> y posteriormente la formación de MoS<sub>2</sub> (Mo<sup>IV</sup>). En cambio, en los otros perfiles se obtiene una menor actividad catalítica al no tener dicho paso de eliminación de H<sub>2</sub>O.

#### 4.3.1.2. Análisis de actividad catalítica con el cambio de soporte

En la *Figura 32* se muestran los resultados de actividad catalítica de los catalizadores sintetizados a partir de HPC agrupados en cada soporte utilizado: Si-Al (soporte sintetizado), Ti-Al (soporte comercial) y Al (soporte comercial de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). La tendencia de la actividad catalítica para cada soporte utilizado es: Ti-Al > Si-Al > Al.



**Figura 32. Comparación actividad catalítica con los diferentes soportes utilizados evaluados en la HDS de 4,6-DMDBT (@ 320 °C y 1200 psi)**

Para los catalizadores preparados a partir de HMA, la tendencia de la actividad catalítica es: Si-Al > Ti-Al. Este comportamiento puede ser explicado por cambios en el grado de dispersión de la fase activa, por la creación de mayor número de sitios activos o por la mejor calidad del sitio catalítico al utilizar una sal precursora diferente. El análisis de estos resultados se hará junto con las caracterizaciones de HRTEM y adsorción de NO en catalizadores previamente activados.

#### 4.3.2. Análisis de productos de HDS 4,6-DMDBT

Las rutas principales de la HDS de moléculas refractarias como 4,6-DMDBT son hidrogenación (HYD) e hidrogenólisis o desulfuración directa (DDS).

Observando los productos obtenidos de la HDS del 4,6-DMDBT, por medio de un análisis de los reportes obtenidos a través del cromatógrafo, notamos que los productos obtenidos corresponden a las dos rutas de reacción previamente mencionadas (HYD y DDS).

Considerando el impedimento estérico de la molécula 4,6-DMDBT para acceder al sitio activo y recordando que el uso de Ni y P favorece la ruta de HYD, se esperaría que la ruta HYD ocurriese predominantemente que la DDS. Los resultados obtenidos nos ayudarán a corroborar esta hipótesis.

A continuación se enlistan los productos que se encontraron a partir del análisis cromatográfico para determinar la ruta predominante de los catalizadores sintetizados:

- Trazas de TH-DMDBT (tetrahydro-DMDBT) y HH-DMDBT (hexahydro-DMDBT)
- 3,3-DMBFL (Dimetilbifenilo)
- 3,3-DMCHB (Dimetilciclohexilbenceno)
- 3,3-DMBCH (Dimetilbiciclohexano)
- Tolueno
- MCH (Metilciclohexano)

Los perfiles de rendimiento  $\left( C_{\text{producto}_t} / C_{4,6\text{-DMDBT}_0} \right)$  de la HDS del 4,6-DMDBT con los catalizadores sintetizados en fase sulfurada, a los tres diferentes perfiles de sulfuración, se presentarán y analizarán a continuación.



Los siguientes puntos describen lo observado en todos los perfiles de rendimiento:

- El primer producto principal desulfurado que aparece es el 3,3-DMCHB, el cual aumenta durante el transcurso de la reacción para después disminuir. Al disminuir el 3,3-DMCHB, se incrementa la concentración del 3,3-DMBCH (hidrogenándose uno de sus anillos para formarlo), Tolueno y MCH (ocurriendo una reacción en serie donde al 3,3-DMCHB se rompe para formar estos productos).
- El producto 3,3-DMBFL (producto proveniente de DDS) también se observa desde el inicio de la reacción, pero con una concentración inferior a la del 3,3-DMCHB.
- La concentración del 3,3-DMBCH incrementa debido a la hidrogenación del 3,3-DMBFL en uno de sus anillos.

#### 4.3.2.1. Catalizador HPC/Ti-Al

En la *Figura 33 a la 35* se observa el avance del rendimiento de los productos principales y secundarios de las rutas de HYD y DDS, utilizando el catalizador HPC/Ti-Al sulfurado a 3 diferentes protocolos (perfil I, II y III) en la HDS del 4,6-DMDBT. El esquema propuesto de reacción a los tres diferentes perfiles es mostrado en la *Figura 36*.

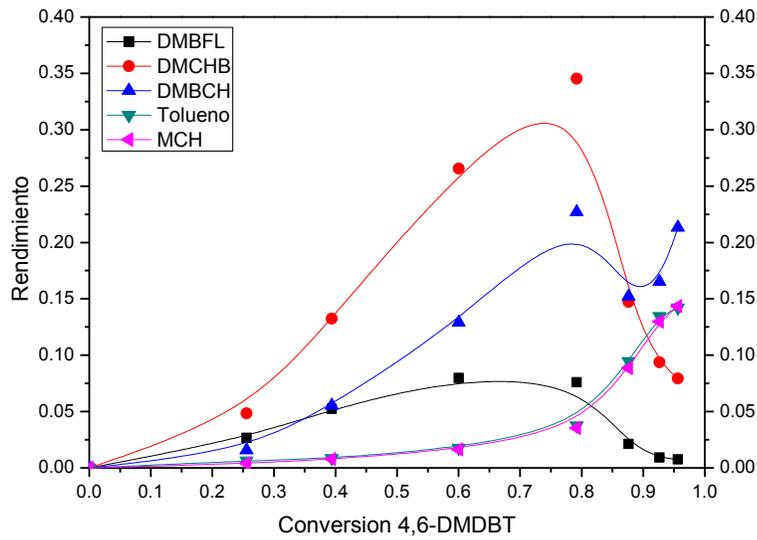


Figura 33. Rendimiento de productos en la HDS del 4,6-DMDBT con el catalizador HPC/Ti-Al sulfurado con perfil I

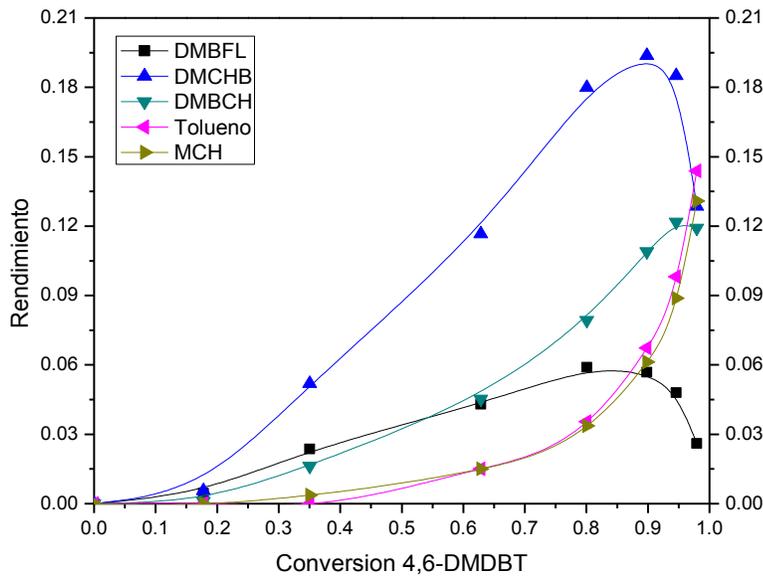


Figura 34. Rendimiento de productos en la HDS del 4,6-DMDBT con el catalizador HPC/Ti-Al sulfurado perfil II

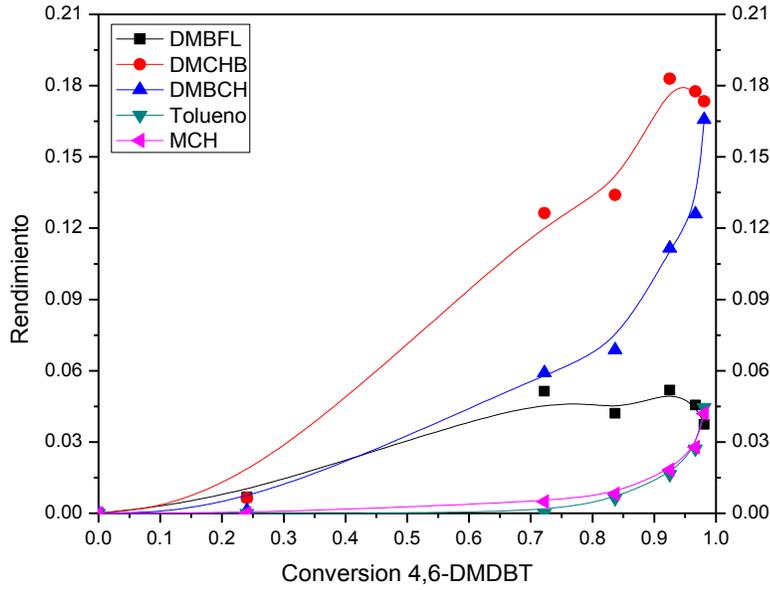


Figura 36. Rendimiento de productos en la HDS del 4,6-DMDBT con el catalizador HPC/Ti-Al sulfurado perfil III

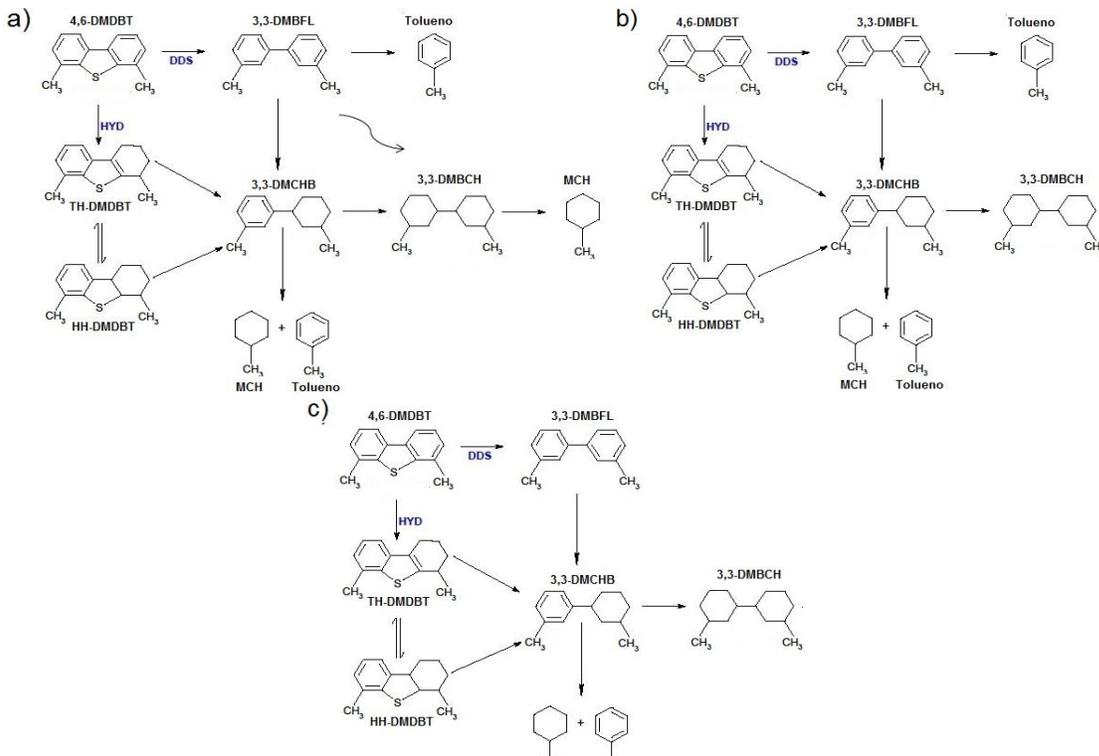


Figura 35. Esquema de la HDS del 4,6-DMDBT propuesto para el catalizador HPC/Ti-Al  
a) Perfil I, b) Perfil II y c) Perfil III

Las diferencias encontradas de acuerdo con los perfiles se enlistan a continuación:

- I. Perfil I. Se observa el producto secundario MCH, obtenido a partir de la hidrogenación del 3,3-DMBCH. Se obtiene 3,3-DMBCH a partir de la hidrogenación del 3,3-DMBFL en ambos anillos (al disminuir la concentración del 3,3-DMBFL aumenta la cantidad de 3,3-DMBCH).
- II. Perfil I y II. El producto secundario Tolueno es formado por la hidrogenólisis del 3,3-DMBFL (éste disminuye al mismo tiempo que incrementa la concentración de Tolueno, lo que nos sugiere que al 3,3-DMBFL le ocurre una hidrogenólisis para formar el Tolueno).

Se observa que usando el perfil I y II se favorece la ruta de DDS (Tolueno formado por la ruptura del 3,3-DMBFL). Además, el perfil I es el que favorece más la ruta de hidrogenación de los 3 perfiles utilizados.

#### 4.3.2.2. Catalizador HMA/Ti-Al

En las *Figuras 37 a la 39* se muestra el porcentaje de rendimiento de los productos principales y secundarios de las rutas de HYD y DDS, en la HDS del 4,6-DMDBT para el catalizador HMA/Ti-Al sulfurado a diferentes protocolos (perfil I, II.b y III.b).

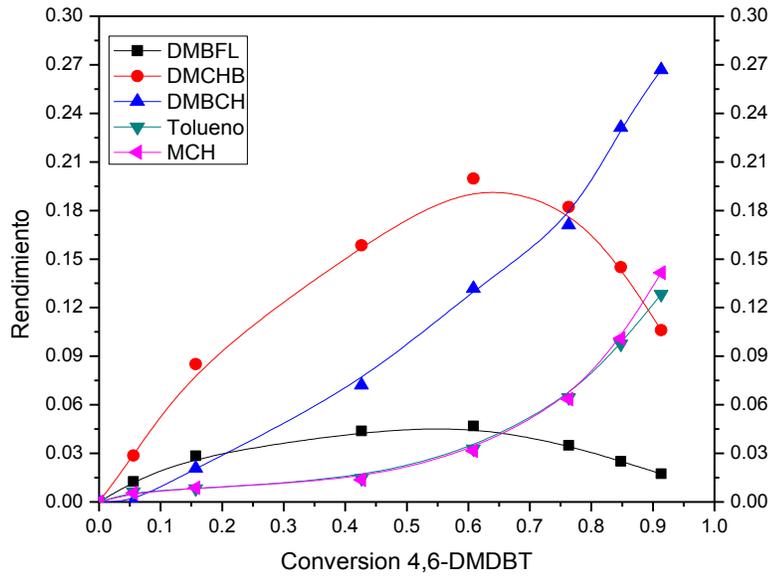


Figura 37. Rendimiento de productos en la HDS del 4,6-DMDBT con el catalizador HMA/Ti-Al sulfurado perfil I

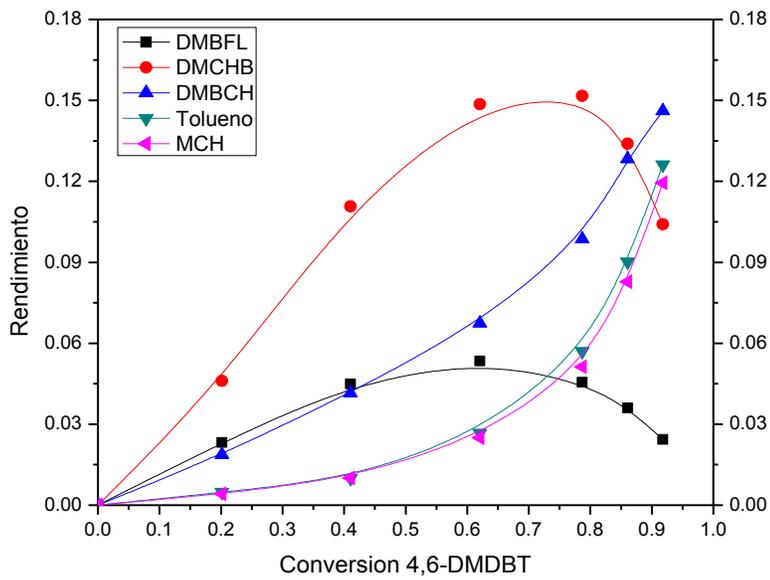
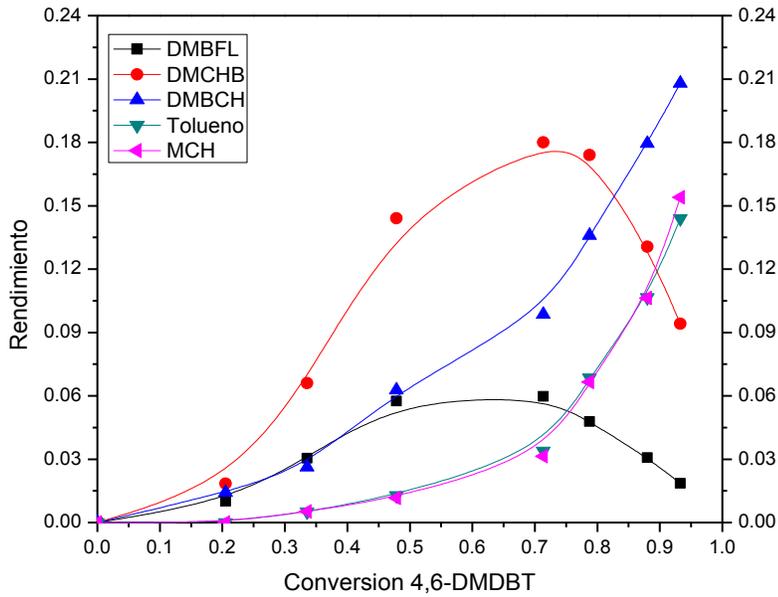
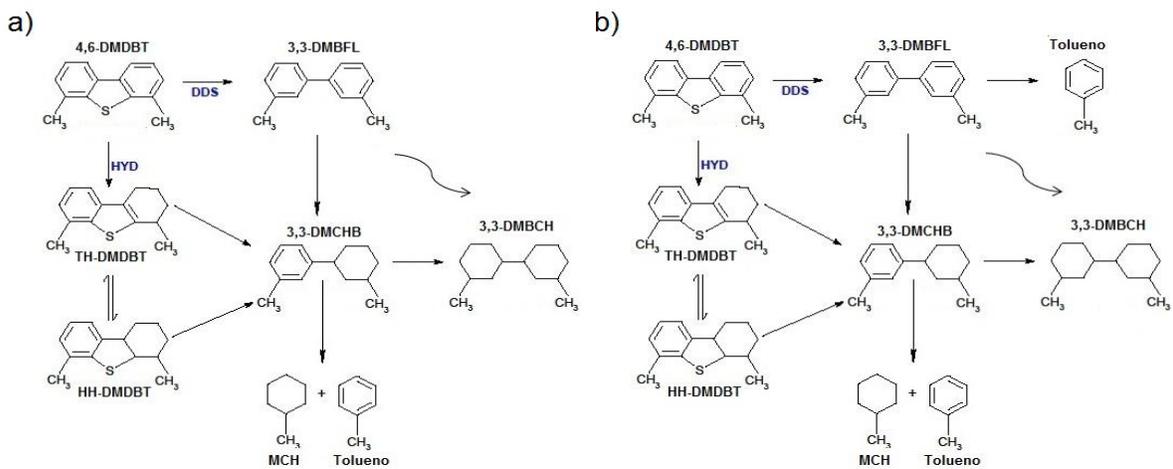


Figura 38. Rendimiento de productos en la HDS del 4,6-DMDBT con el catalizador HMA/Ti-Al sulfurado perfil II.b



**Figura 39. Rendimiento de productos en la HDS del 4,6-DMDBT con el catalizador HMA/Ti-Al sulfurado perfil III.b**

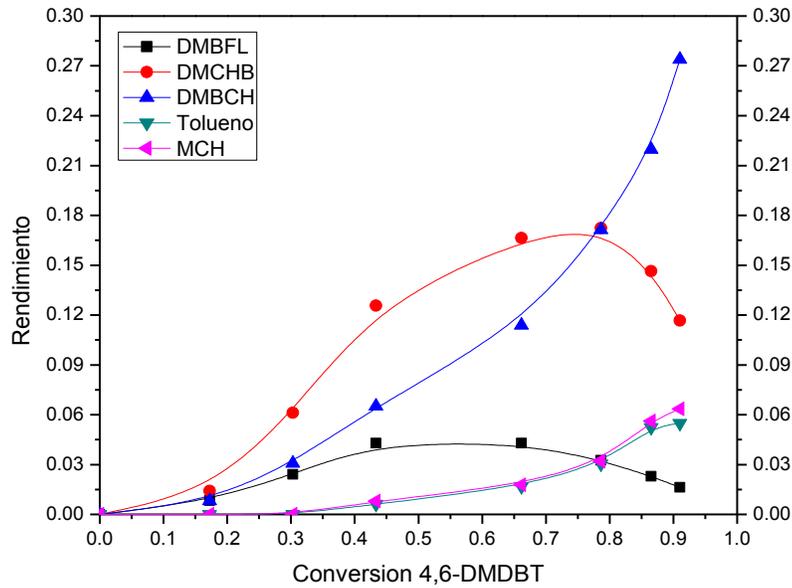
El esquema propuesto para este catalizador para los tres perfiles es mostrado en la *Figura 40*. Se observa que utilizando el perfil II.b en la sulfuración del catalizador HMA/Ti-Al se favorece la ruta DDS, ya que se obtiene Tolueno a partir de la hidrogenólisis del 3,3-DMBFL.



**Figura 40. Esquema HDS del 4,6-DMDBT propuesto para el catalizador HMA/Ti-Al a) Perfil I y III.b y b) Perfil II.b**

#### 4.3.2.3. Catalizador HPC/Si-Al

Se presenta de las Figuras 41 a la 43 el porcentaje de rendimiento de los productos principales y secundarios de las rutas de HYD y DDS, en la HDS del 4,6-DMDBT, para el catalizador HPC/Si-Al sulfurado a diferentes protocolos (perfil I, II y III).



**Figura 41. Rendimiento de productos en la HDS del 4,6-DMDBT con el catalizador HPC/Si-Al perfil I**

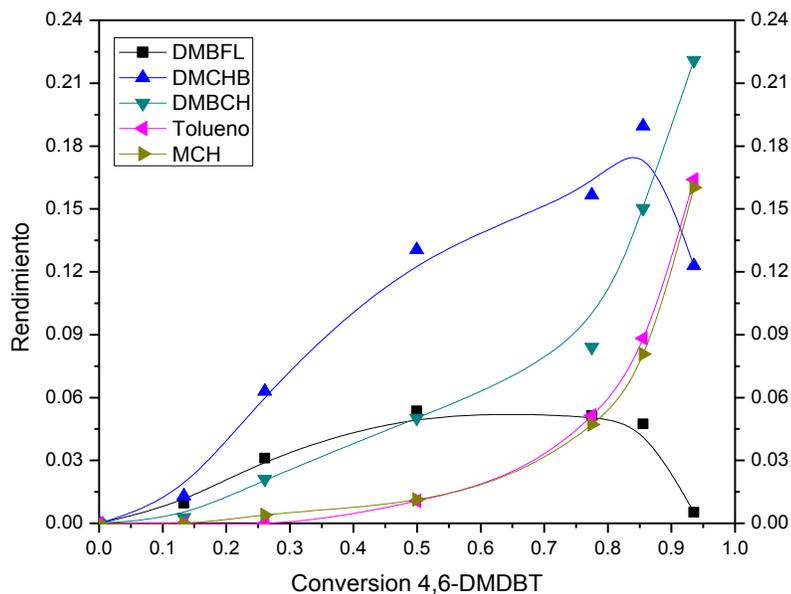


Figura 42. Rendimiento de productos en la HDS del 4,6-DMDBT con el catalizador HPC/Si-Al perfil II

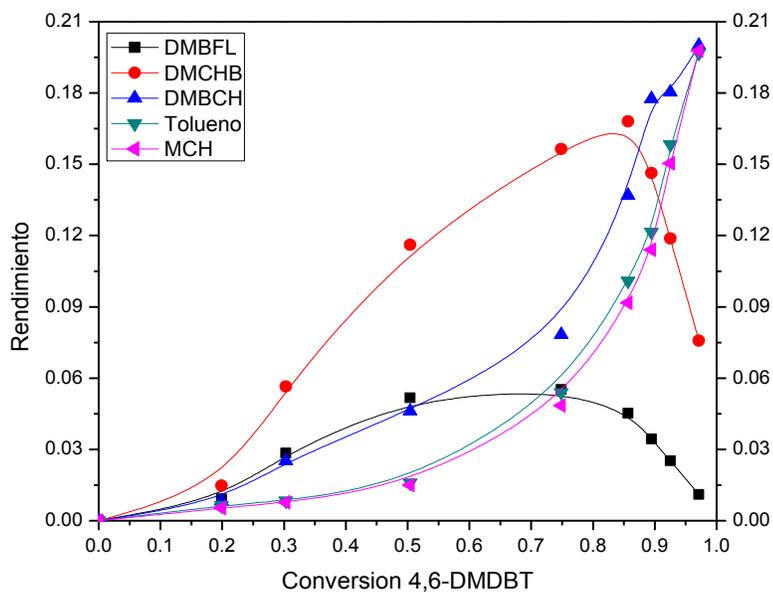
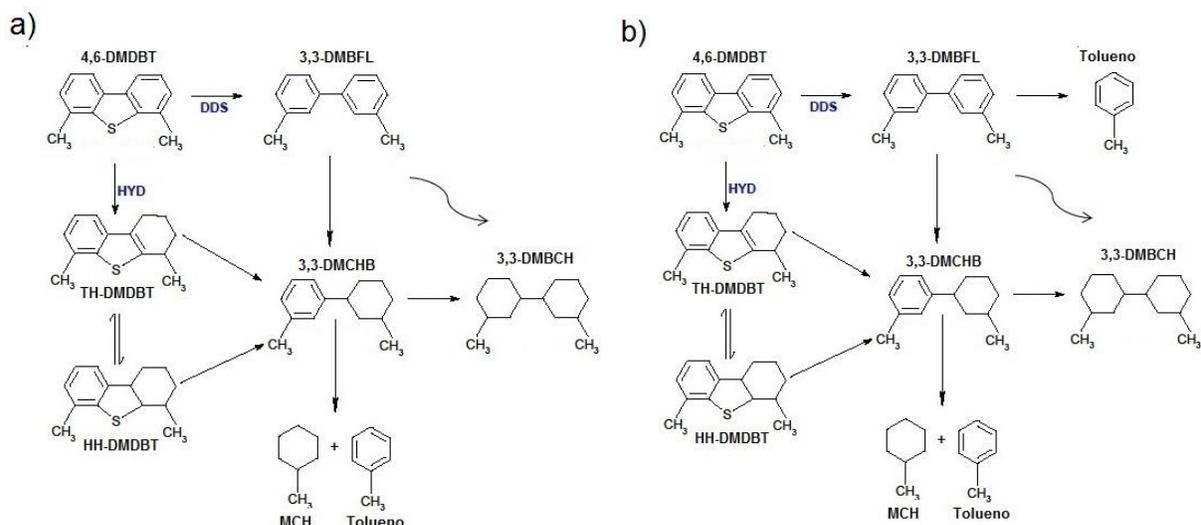


Figura 43. Rendimiento de productos en la HDS del 4,6-DMDBT con el catalizador HPC/Si-Al perfil III

El esquema propuesto para los tres perfiles es mostrado en la *Figura 44*.



**Figura 44. Esquema HDS del 4,6-DMDBT propuesto para el catalizador HPC/Si-Al**

**a) Perfil I y b) Perfil II y III**

Nuevamente la DDS se ve favorecida al utilizar el perfil II y III en la sulfuración del catalizador HPC/Si-Al, en la HDS del 4,6-DMDBT, ya que se obtiene Tolueno a partir de la hidrogenólisis del 3,3-DMBFL

#### 4.3.2.4. Catalizador HMA/Si-Al

Se presenta de las *Figuras 45 a la 47* el porcentaje de rendimiento de los productos principales y secundarios de las rutas de HYD y DDS para el catalizador HMA/Si-Al sulfurado a diferentes protocolos (perfil I, II.b y III.b). El esquema propuesto a los tres diferentes perfiles es mostrado en la *Figura 48*.

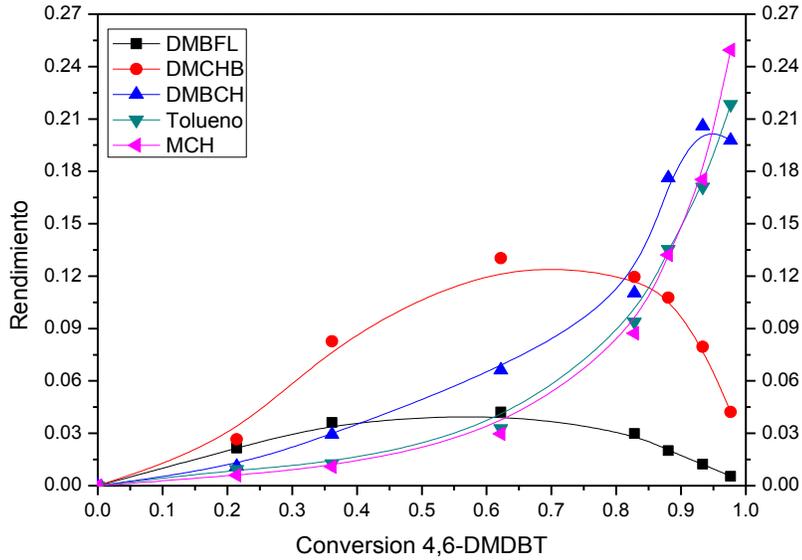


Figura 45. Rendimiento de productos en la HDS del 4,6-DMDBT con el catalizador HMA/Si-Al perfil I

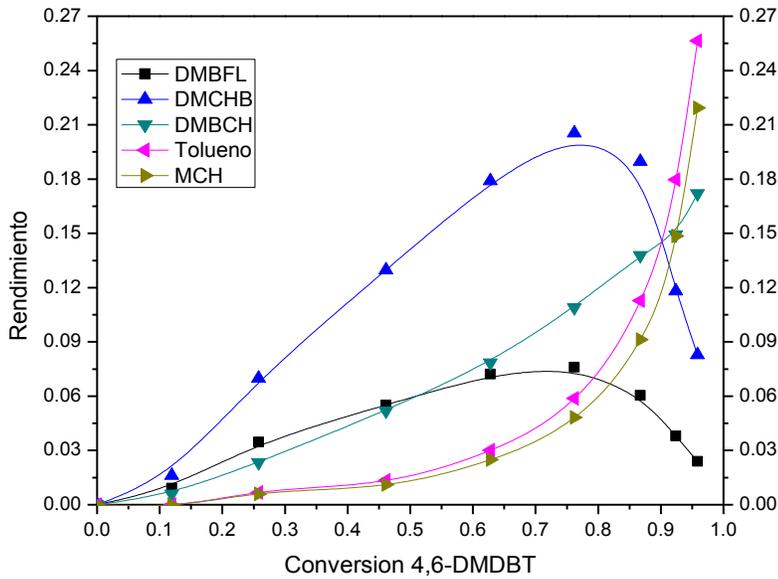
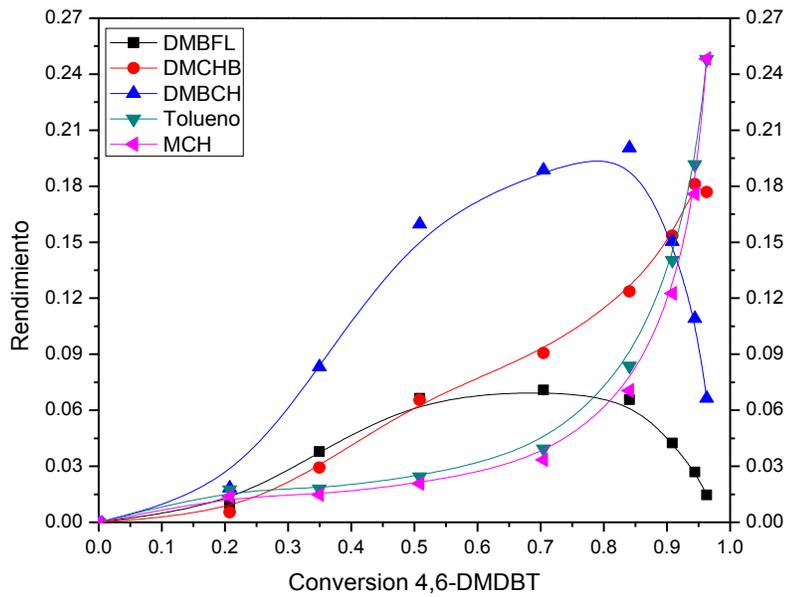
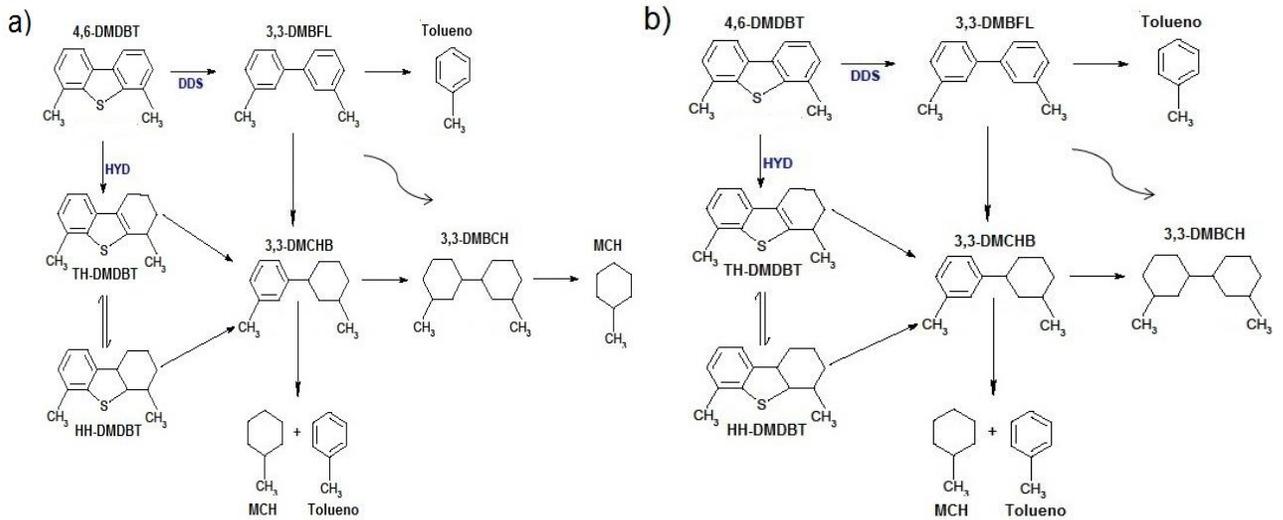


Figura 46. Rendimiento de productos en la HDS del 4,6-DMDBT con el catalizador HMA/Si-Al perfil II.b



**Figura 47. Rendimiento de productos en la HDS del 4,6-DMDBT con el catalizador HMA/Si-Al perfil III.b**



**Figura 48. Esquema HDS del 4,6-DMDBT propuesto para el catalizador HMA/Si-Al a) Perfil I y III.b y b) Perfil II.b**

De las figuras anteriores podemos notar que el utilizar el perfil I y III.b en la sulfuración del catalizador HMA/Si-Al se favorece la ruta HYD, ya que se obtiene MCH a partir de una hidrogenación del 3,3-DMBCH.

A través del análisis de productos observados en la HDS del 4,6-DMDBT se concluye que el protocolo de sulfuración modifica el desempeño catalítico, ya que cambia el esquema de HDS del 4,6-DMDBT. Esto nos sugiere un cambio en la superficie del catalizador (tipo y/o concentración de sitios activos) al variar dicho parámetro. Lo anterior puede dilucidarse a través de la caracterización de la fase sulfurada del catalizador, utilizando las técnicas adsorción de NO (análisis por FTIR) y HRTEM.

### 4.3.3. Determinación de ruta preferente de reacción

Con el propósito de determinar la ruta preferente de reacción de los catalizadores sintetizados a los diferentes perfiles de sulfuración, se calculó la relación HYD/DDS al 20% de conversión de 4,6-DMDBT. El objetivo de utilizar conversiones bajas es cuantificar sólo productos primarios de hidrogenación. Los productos utilizados para la ruta de HYD fueron: TH-DMDBT, HH-DMDBT, 3,3-DMCHB, 3,3-DMBCH y para la DDS el 3,3-DMBFL. Los valores de rendimiento HYD/DDS al 20% de conversión de 4,6-DMDBT, así como las constantes cinéticas de HYD y DDS se muestran en la *Tabla 10*.

**Tabla 10. Relación HYD/DDS al 20% de conversión 4,6-DMDBT**

	<b>k promedio</b>	<b>k<sub>HYD</sub>/k<sub>DDS</sub></b>	<b>k<sub>HYD</sub></b>	<b>k<sub>DDS</sub></b>
<b>HPC/Ti-Al</b>				
Perfil I	0.83	3.5	0.65	0.18
Perfil II	1.10	4.3	0.89	0.21
Perfil III	1.24	2.1	0.84	0.40
<b>HMA/Ti-Al</b>				
Perfil I	0.48	4.1	0.39	0.09
Perfil II.b	0.49	4.4	0.40	0.09
Perfil III.b	0.50	6.5	0.44	0.06
<b>HPC/Si-Al</b>				
Perfil I	0.59	8.7	0.52	0.07
Perfil II	0.70	4.3	0.57	0.13
Perfil III	0.80	3.1	0.60	0.20
<b>HMA/Si-Al</b>				
Perfil I	0.71	3.2	0.54	0.17
Perfil II.b	0.69	5.0	0.52	0.17
Perfil III.b	0.72	2.8	0.53	0.19

Las unidades de las constantes reportadas son  $k [=] \text{cm}^3/(\text{s} \cdot \text{at} \cdot \text{Mo}) \times 10^{22}$

Se observa en *Tabla 10* que la ruta de hidrogenación es predominante para todos los catalizadores sintetizados, corroborando que el uso de Ni y P favorece esta ruta.

En el caso de los catalizadores soportados a partir de sales convencionales (HMA/Ti-Al y HMA/Si-Al) no se observan cambios substanciales tanto en la ruta HYD como en la DDS al variar el perfil de sulfuración, estos resultados son congruentes con la actividad catalítica (no hay variación en el valor de la constante cinética utilizando el perfil I, II.b y III.b).

Para los catalizadores HPC/Ti-Al, a los diferentes perfiles de sulfuración, es notorio que aumenta el valor de la constante de rapidez de HYD (perfil II y III: aumento 1.4 y 1.3 veces, respectivamente, comparado con el perfil I), pero a su vez aumenta también la constante de rapidez de la ruta de DDS (para el perfil III aumenta 2.1 veces respecto al perfil I y II).

Para los catalizadores HPC/Si-Al, el valor de la constante de HYD se preserva en los perfiles II y III, pero se incrementa la constante de DDS 2.2 y 3.2 veces para el perfil II y III respectivamente (comparado con el perfil I).

Finalmente, los resultados del análisis de la ruta preferente de reacción nos sugieren que el uso de un heteropolicompuesto con estructura tipo Keggin como sal de impregnación, en los catalizadores sulfurados, crea un mayor número de sitios tanto para HYD como para DDS al modificar el perfil de sulfuración (I, II, y III), o que mejora la calidad de los sitios activos.

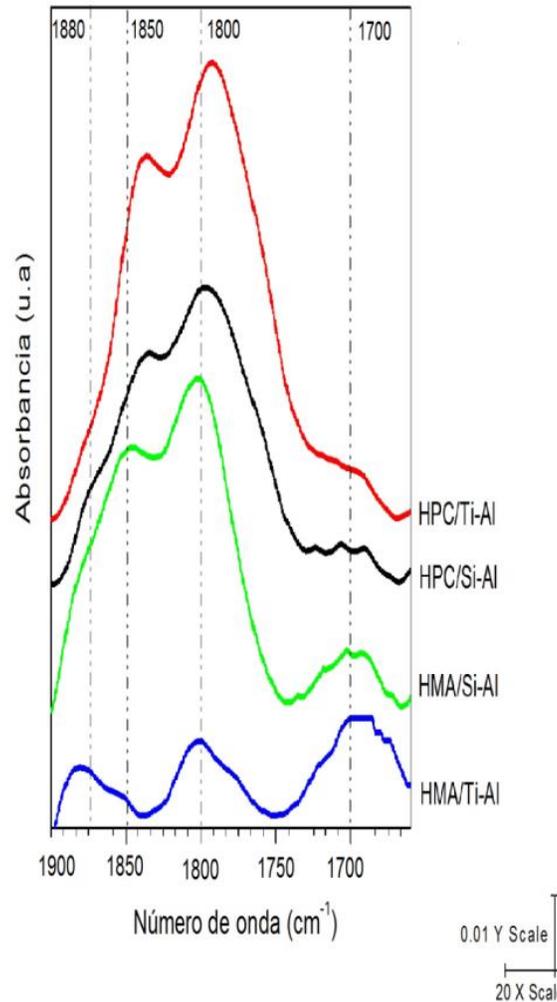
#### 4.4. Pruebas de caracterización de los catalizadores sulfurados

A continuación se presentan las pruebas de caracterización realizadas a los catalizadores en su fase activa  $\text{MoS}_2$ , con el fin de relacionar los resultados con la actividad catalítica de los catalizadores sintetizados a los diferentes perfiles de sulfuración. Dichas pruebas son: adsorción de monóxido de nitrógeno (NO) y su análisis por espectroscopía de infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR-NO); microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).

##### 4.4.1. FTIR–Adsorción de NO

La espectroscopía de Infrarrojo empleando NO como molécula sonda ha sido uno de los métodos más importantes usados en la caracterización de catalizadores para hidrotratamiento. Este método nos proporciona información sobre la naturaleza y propiedades de los sitios de adsorción presentes en la superficie del catalizador, por ejemplo, información cuantitativa y cualitativa de las fases sulfuradas de promotor y metal base de Mo. Además, los resultados nos permiten separar la contribución de la adsorción de NO sobre los átomos de Mo de los átomos del promotor.

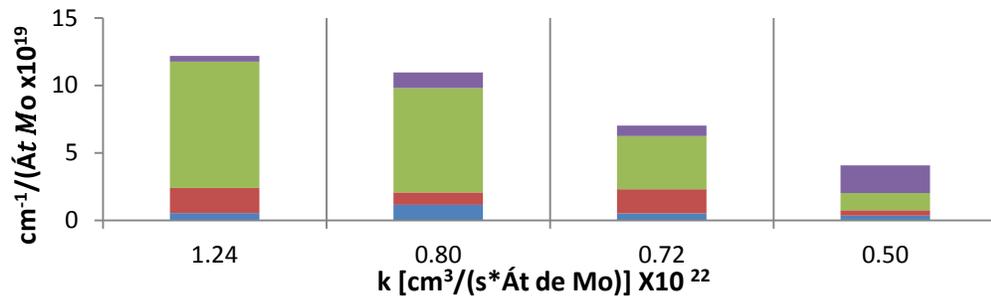
Esta prueba sólo se realizó a los catalizadores que presentaron un mejor desempeño catalítico en la HDS del 4,6-DMDBT (1200 psi y 320 °C): HMA/Ti-Al (perfil III.b), HMA/Si-Al (perfil III.b), HPC/Si-Al (perfil III) y HPC/Ti-Al (perfil III). En la *Figura 49* se muestran los espectros IR después de la adsorción de NO sobre catalizadores sulfurados, los cuales fueron normalizados con base en el peso de las muestras y corregidos por línea base.



**Figura 49. Espectros FTIR de NO adsorbido en catalizadores sulfurados HMA/Ti-Al (perfil III.b), HMA/Si-Al (perfil III.b), HPC/Si-Al (perfil III) y HPC/Ti-Al (perfil III) a 40 Torr al equilibrio**

De acuerdo con los trabajos publicados por Macías (2008), Montesinos-Castellanos (2008), Suresh (2005), Topsøe (1983), Topsøe (2011), Wang (2004) y Zanella (2002), la exposición del NO sobre la fase sulfurada en un catalizador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> da lugar a las siguientes bandas: 1880, 1845, 1800, 1700 cm<sup>-1</sup>. Se realizó un análisis de deconvolución usando el programa *PeakFit* con el propósito de cuantificar el área bajo la curva de dichas bandas. La cuantificación y asignaciones establecidas para cada banda se desglosan en la *Tabla 11* y en el *APÉNDICE G* se muestran los espectros FTIR después de deconvolución.

**Tabla 11. Área integrada de las bandas características de NO adsorbido en las diferentes especies presentes en la superficie de los catalizadores sulfurados vs contante de rapidez k total**



Asignación	HPC/Ti-Al (perfil III)	HPC/Si-Al (perfil III)	HMA/Si-Al (perfil III.b)	HMA/Ti-Al (perfil III.b)
	Banda (cm <sup>-1</sup> ) / Átomo de Mo x10 <sup>19</sup>			
<span style="color: blue;">■</span> Ni <sup>2+</sup> no sulfurado	1872/0.55	1870/1.15	1880/0.53	1883/0.36
<span style="color: red;">■</span> Ni <sup>2+</sup> sulfurado	1843/1.86	1842/0.94	1852/1.79	1860/0.40
<span style="color: green;">■</span> Mo <sup>4+</sup> sulfurado simétrico	1792/9.34	1796/7.72	1802/3.93	1798/1.27
<span style="color: purple;">■</span> Mo <sup>4+</sup> sulfurado anti simétrico	1704/0.43	1697/1.16	1701/0.78	1692/2.04

Las bandas características del doblete de Mo se localizan alrededor de  $\sim 1800$  y  $\sim 1700$  cm<sup>-1</sup> y son asignadas a especies de Mo<sup>4+</sup> sulfuradas, correspondientes a vibraciones de estiramiento N-O simétrico y antisimétrico respectivamente. El observar estas vibraciones indica que se tienen en superficie especies de Mo sulfuradas. Cuantitativamente el orden de decremento del valor del área bajo la curva para estas bandas, asignadas a Mo<sup>4+</sup> sulfurado simétrico y antisimétrico normalizadas por átomo de Mo es: HPC/Ti-Al (perfil III) > HPC/Si-Al (perfil III) > HMA/Si-Al (perfil III.b) > HMA/Ti-Al (perfil III.b). Los resultados obtenidos son congruentes con los de actividad catalítica, es decir, mayor valor del área bajo la curva para los catalizadores más activos.

La banda de absorción en  $\sim 1880$  cm<sup>-1</sup> es debida a la vibración de estiramiento N-O cuando se adsorbe éste sobre iones de Ni<sup>2+</sup> no-sulfurados (oxidado) y la de  $\sim 1850$  cm<sup>-1</sup> a NO adsorbido sobre especies de Ni<sup>2+</sup> sulfuradas ya sea como NiS o fase mixta NiMoS (Topsoe 1983). Las bandas de IR asociadas con la adsorción de NO sobre sitios de níquel no sulfurados indican que las especies de níquel no están completamente sulfuradas y la presencia de oxisulfuros están presentes en las muestras.

Los desplazamientos observados en las bandas de níquel no sulfuradas y sulfuradas para el catalizador HPC/Ti-Al, reportadas a 1880 y 1850  $\text{cm}^{-1}$  y desplazadas hasta 1872 y 1843  $\text{cm}^{-1}$  respectivamente, puede ser producto de la interacción del níquel con el Mo el cual cambia aparentemente el ambiente electrónico del Ni, dando lugar a estructuras de fase mixta NiMoS (sitios activos) donde el molibdeno se encuentra completamente sulfurado (banda en 1843  $\text{cm}^{-1}$ ).

Se puede concluir de los resultados de adsorción de NO en catalizadores sulfurados y por la correlación observada entre concentración de sitios coordinativamente insaturados sulfurados y la actividad catalítica (Ver *Tabla 11v k global vs Σsitios sulfurados*), que la concentración de especies de  $\text{MoS}_2$  y la creación de sitios NiMoS es favorecida con el uso de la sal precursora HPC y el perfil III (sulfurado a 150 °C durante 2h; 290 °C durante 3 horas). Este comportamiento puede deberse a dos factores:

1. Sal de impregnación. El uso de HPC como sal de impregnación favorece la creación de sitios sulfurados de fase mixta NiMoS. Este aumento en la creación de sitios activos de fase NiMoS puede asociarse con el hecho de que cuando se utiliza como sal de impregnación un HPC con estructura tipo Keggin se tienen todos los elementos a ser impregnados en un solo compuesto (Ni, Mo y P) lo cual facilitaría durante el proceso de sulfuración lenta (perfil III) la interacción del metal base (Mo) con el promotor (Ni).

Por el contrario, cuando se utilizan sales convencionales separadas,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  y  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ , la presencia de iones  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{NO}_3^{2-}$  en la solución de impregnación dificulta su interacción, por lo que sería menor la concentración de especies de fase mixta NiMoS y por consiguiente una menor actividad.

2. La descomposición gradual de la sal durante el proceso de sulfuración permite que tanto el níquel como el molibdeno se sulfuren casi totalmente.

Es importante recordar que la concentración de sitios activos no es el único factor a considerar en el desempeño de la actividad catalítica, la dispersión de las especies sulfuradas, como apilamiento y grado de dispersión, también juegan un papel importante. Para ello se recurrió a la técnica de HRTEM para los catalizadores sulfurados. Los resultados de esta prueba se discuten a continuación.

#### 4.4.2. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, HRTEM

El objetivo de utilizar la técnica HRTEM es conocer la morfología, apilamiento y grado de dispersión de los cristalitas de  $\text{MoS}_2$  presentes en la superficie de los catalizadores sulfurados a los diferentes perfiles, el cual está relacionado con el desempeño de los catalizadores de hidrotratamiento para la HDS de moléculas refractarias, como el 4,6-DMDBT.

El grado de apilamiento de los cristalitas de  $\text{MoS}_2$  depende de la interacción del Mo con el soporte, que se ve modificado por la presencia de fósforo. De acuerdo con lo publicado por Ferdous (2004), la ruta de HYD se favorece al incrementar el apilamiento, es decir, mayor porcentaje de especies NiMoS tipo II. En el análisis de la determinación de la ruta preferente se concluyó que predomina la ruta de HYD en la HDS del 4,6-DMDBT de los 4 catalizadores sintetizados a los diferentes perfiles de sulfuración.

De acuerdo con la literatura, Hensen (2001), el grado de apilamiento es calculado de la siguiente manera:

$$N = \frac{\sum_{i=1...t} n_i * N_i}{\sum_{i=1...t} n_i}$$

Donde:

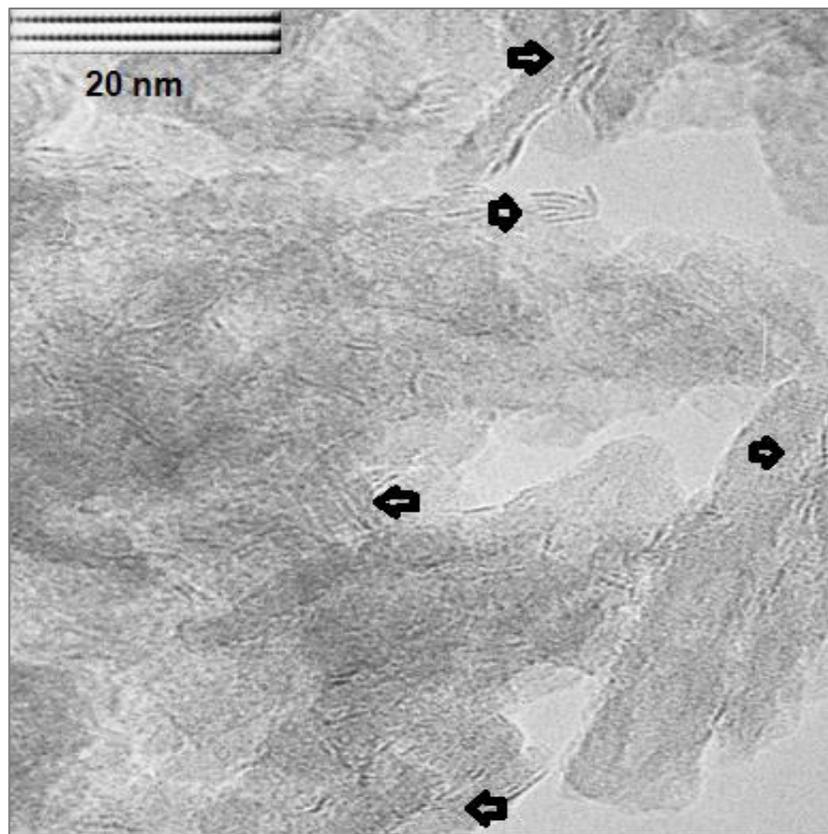
N: Grado de apilamiento

$n_i$ : Número de cristalitas contados de  $\text{MoS}_2$

$N_i$ : Número de capas en cada cristalito ( $1 > n < 6$ )

Más de 400 cristalitas de  $\text{MoS}_2$  fueron contabilizados de las imágenes obtenidas a través de HRTEM para obtener el grado de apilamiento de partículas de  $\text{MoS}_2$ . Esta prueba se realizó en los catalizadores sintetizados previamente activados a los diferentes perfiles de sulfuración.

En las *Figura 50* y *51* se presentan las micrografías correspondientes al catalizador sulfurado HPC/Ti-Al (perfil III) y HMA/Si-Al (perfil III.b), en la cual se observan las diferencias en dispersión y apilamiento de la fase activa de  $\text{MoS}_2$ . En dichas micrografías es notoria la presencia de dos sitios activos, fase NiMoS tipo I y tipo II, siendo predominante la fase tipo II.



**Figura 50.** Micrografía del catalizador HPC/Ti-Al (perfil II). Las flechas señalan los cristalitas de  $\text{MoS}_2$

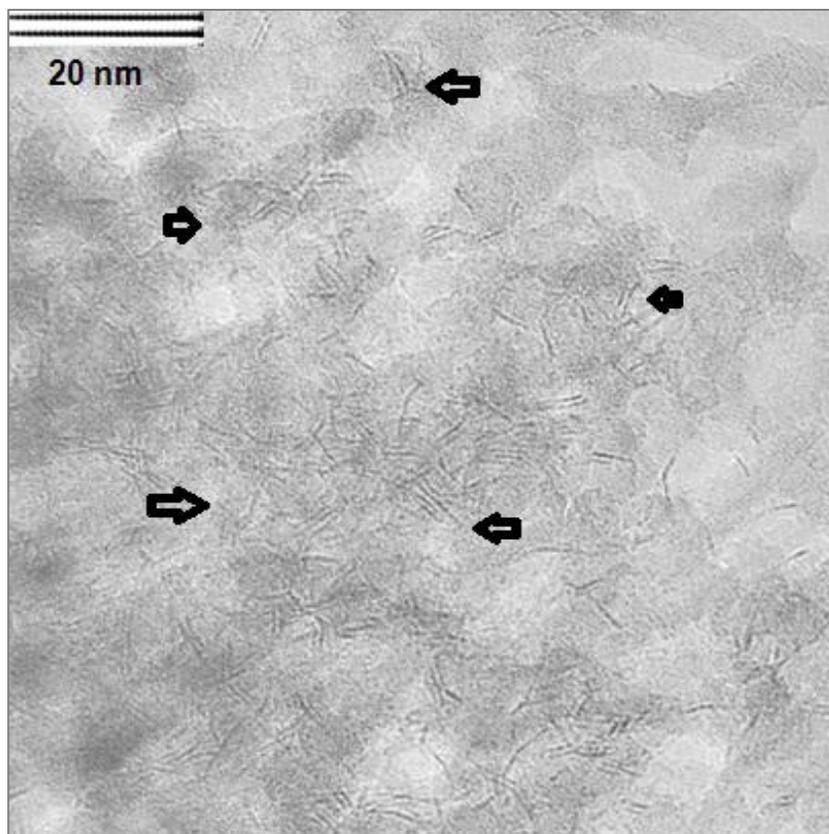


Figura 51. Micrografía del catalizador HMA/Si-Al (perfil III.b). Las flechas señalan los cristalitas de MoS<sub>2</sub>

De las Figuras 52 a la 55 se muestran los resultados del estudio estadístico de los catalizadores sulfurados a los diferentes perfiles de sulfuración donde se observa que para todos los catalizadores son predominantes cristalitas de MoS<sub>2</sub> de dos capas.

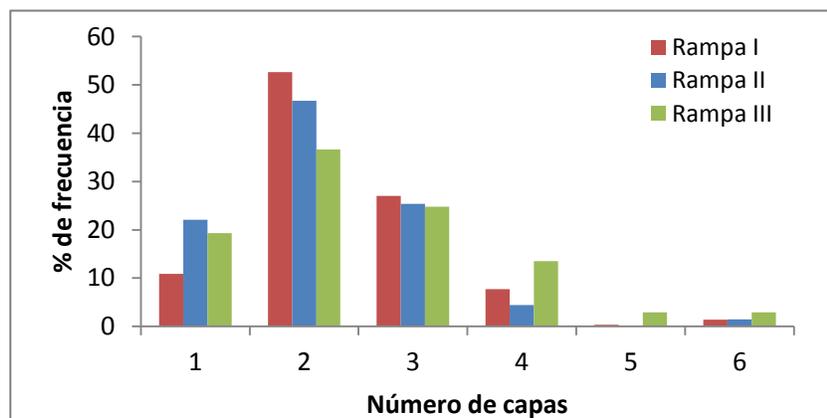


Figura 52. Número de capas de los cristalitas de MoS<sub>2</sub> en el catalizador HPC/Ti-Al a las diferentes perfiles de sulfuración

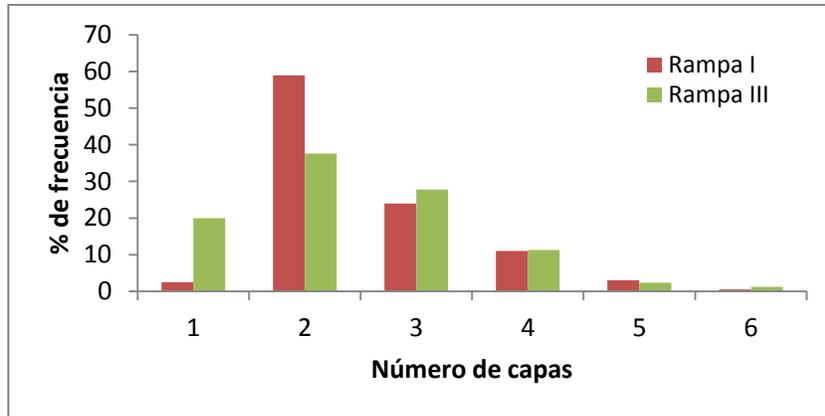


Figura 53. Número de capas de los cristalitas de MoS<sub>2</sub> en el catalizador HPC/Si-Al a las diferentes perfiles de sulfuración

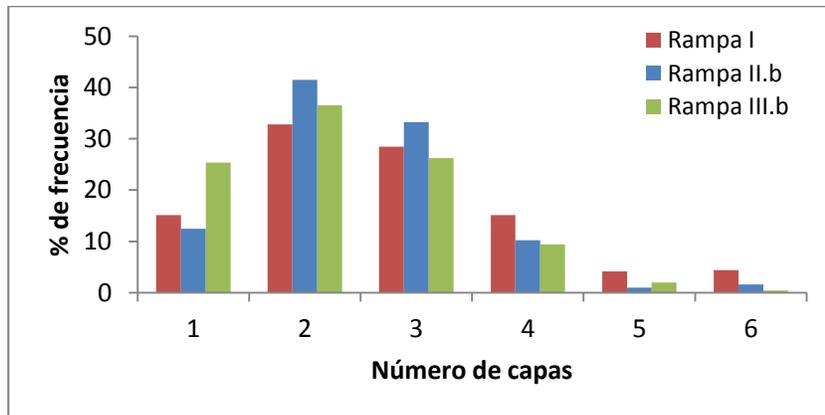


Figura 54. Número de capas de los cristalitas de MoS<sub>2</sub> en el catalizador HMA/Si-Al a los diferentes perfiles de sulfuración

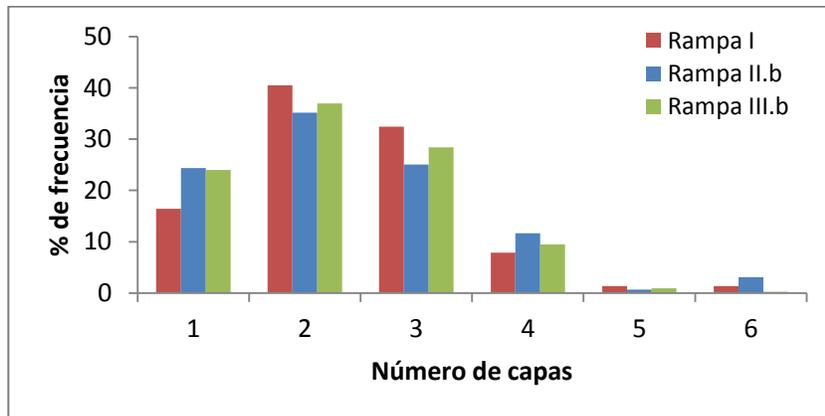


Figura 55. Número de capas de los cristalitas de MoS<sub>2</sub> en el catalizador HMA/Ti-Al a los diferentes perfiles de sulfuración

De las figuras anteriores, para los catalizadores con el precursor HPC se observa que al variar el perfil de sulfuración incrementan los cristalitas de  $\text{MoS}_2$  con una capa, mientras decrecen los de dos capas. De acuerdo con el modelo de Topsøe, los sitios tipo I (una capa de  $\text{MoS}_2$  con fuerte interacción con el soporte) favorecen la DDS. Estos resultados son congruentes con el esquema de determinación de ruta preferente de reacción (en donde se observa Tolueno obtenido por la ruptura del 3,3-DMBFL) y con los valores de la constante de DDS, los cuales incrementan al cambiar el protocolo de sulfuración.

Los resultados del grado de apilamiento de los catalizadores sintetizados a los diferentes perfiles de sulfuración y comparados con el valor obtenido en la actividad catalítica se presentan en la *Tabla 12*.

**Tabla 12. Grado de apilamiento promedio de catalizadores sulfurados**

	HPC/Ti-Al		HPC/Si-Al		HMA/Si-Al		HMA/Ti-Al	
	Grado de apilamiento/ k promedio $\text{cm}^3/(\text{s} \cdot \text{at de Mo}) \times 10^{22}$							
<b>Perfil I</b>	2.4	<b>0.83</b>	2.5	<b>0.59</b>	2.7	<b>0.71</b>	2.4	<b>0.48</b>
<b>Perfil II</b>	2.2	<b>1.10</b>	ND	<b>0.70</b>	2.5	<b>0.69</b>	2.4	<b>0.49</b>
<b>Perfil III</b>	2.5	<b>1.24</b>	2.4	<b>0.80</b>	2.3	<b>0.72</b>	2.3	<b>0.50</b>

De acuerdo con la *Tabla 12*, el grado de apilamiento de todos los catalizadores sulfurados es de  $\approx 2$ , lo que nos indica que el soporte está interactuando débilmente con el promotor y la fase activa.

En el apartado “Análisis por Infrarrojo. Grupos hidroxilo de soportes” se concluyó que el utilizar soportes modificados Ti-Al y Si-Al elimina los grupos OH’s en coordinación tetraédrica. Para el soporte Si-Al, el contenido de dichos grupos resultó ser pequeño, sugiriendo que las sales precursoras (HPC y sales convencionales) soportadas podrían tener una menor interacción con este soporte, es decir, facilidad de formación de la estructura NiMoS tipo II. Dicho argumento es congruente con el valor del grado de apilamiento observado a través de esta técnica.

El análisis estadístico para determinar la longitud de los cristalitas de  $\text{MoS}_2$  no se determinó debido a que éstos no son totalmente rectos y presentan curvas en los extremos, esto se observó principalmente en el catalizador con soporte comercial Ti-Al.

En lugar del análisis estadístico se realizó un análisis cualitativo, en el cual se obtuvo que los catalizadores preparados con sales convencionales presentan una mayor longitud de cristalitas de  $\text{MoS}_2$  que los catalizadores preparados a partir de HPC, lo que conlleva a menor fase activa disponible y por lo tanto menor actividad catalítica. El gran tamaño de los cristalitas también puede estar asociado a que se tiene un mayor contenido de  $\text{P}_2\text{O}_5$  en estos materiales; a mayor cantidad de fósforo añadido en el catalizador se favorece el apilamiento de  $\text{MoS}_2$ .

En cambio, en catalizadores preparados a partir de HPC se observa una menor longitud de cristalitas de  $\text{MoS}_2$ , lo que conlleva a una mayor fase activa disponible y por lo tanto mayor actividad, congruente con lo obtenido en la actividad para estos catalizadores.

De los resultados de HRTEM se concluye que los perfiles de sulfuración propuestos en el presente proyecto de tesis no afectan drásticamente el grado de apilamiento de los catalizadores sulfurados, pero sí el número de capas de cristalitas de  $\text{MoS}_2$ . Por medio de la técnica de adsorción de NO se correlaciona que el cambio de los perfiles modifica la cantidad y/o calidad de los sitios activos.



## CONCLUSIONES

- I. El utilizar soportes  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  modificados con 10% de titania y 4% de sílice reduce hasta en un 17% su área específica y se eliminan los grupos OH's enlazados a  $\text{Al}^{3+}$  en coordinación tetraédrica.
- II. Los catalizadores preparados a partir de HPC, soportados en Si-Al y Ti-Al, incrementan su actividad catalítica en la HDS del 4,6-DMDBT hasta en 1.5 veces con el uso del perfil III (150 °C durante 2 h; 290 °C durante 3 h). Esto se atribuye a que a 150 °C se realiza el intercambio completo de O-S y se elimina  $\text{H}_2\text{O}$ , logrando la reducción de  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  a  $\text{Mo}^{\text{V}}$  con la consiguiente formación de la fase activa de  $\text{MoS}_2$ .
- III. El análisis de las rutas de reacción (HYD, DDS) para la HDS de 4,6-DMDBT en los 4 catalizadores NiMoP sintetizados indican que predomina la ruta de HYD. La presencia de Ni y P en estos catalizadores favorece que ésta sea la ruta preferente.
- IV. Para los catalizadores preparados a partir de HPC, al modificar el perfil de sulfuración (I, II, y III), aumenta el valor de la constante de rapidez de la ruta de DDS, lo que nos sugiere que al usar un heteropoliconpuesto con estructura tipo Keggin como sal de impregnación, se crea un mayor número de sitios activos tanto para HYD como para DDS.
- V. Del estudio FTIR-NO se concluye que la concentración de especies de  $\text{MoS}_2$  y la creación de sitios NiMoS se favorece con el uso de la sal precursora HPC y el perfil III. El cambio en el perfil de sulfuración modifica la cantidad y/o calidad de los sitios activos.
- VI. Del estudio HRTEM se concluye que los perfiles de sulfuración propuestos en el presente proyecto no afectan drásticamente grado de apilamiento de los catalizadores sulfurados, pero si el número de capas de cristalitos de  $\text{MoS}_2$  y que el paso fundamental que modifica el apilamiento de los catalizadores es el método de preparación y el soporte seleccionado. (Busca 2014)

## BIBLIOGRAFÍA

- Biblioteca SEMARNAT*. s.f.  
<http://biblioteca.semarnat.gob.mx/janium/Documentos/Ciga/libros2009/DO2298.pdf>  
(último acceso: 29 de Marzo de 2015).
- Breyse, M. «Overview of support effects in hydrotreating catalysts.» *Catalysis Today* 86 (2003): 5-16.
- Busca, Guido. «The surface of transitional aluminas: A critical review.» *Catalysis Today* 226 (2014): 2-13.
- Cabello, C. «Anderson type heteropolyoxomolybdates in catalysis: 1.  $(\text{NH}_4)_3[\text{CoMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  as alternative of Co-Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  hydrotreating catalysts.» *Applied Catalysis A: General* 197 (2000): 79-86.
- Castillo-Villalón, Perla. «Influence of the support on the catalytic performance of Mo, CoMo, and NiMo catalysts supported on  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$  during the HDS of thiophene, dibenzothiophene, or 4,6-dimethyldibenzothiophene.» *Catalysis Today*, 2015.
- Catalysts, Albermarle. «Presulfuración del catalizador.» *Curso de hidroprocesamiento*. Refinería "Francisco I. Madero", 2008.
- Cesano, Federico. «Model oxide supported  $\text{MoS}_2$  HDS catalysts: structure and surface properties.» *Catalysis Science & Technology*, 2011.
- «Chapter 2 Conventional refining processes.» *Studies in Surface Science and Catalysis* 164 (2007): 9–63.
- E. Luck, Bull. *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges* 100 (1991): 781.
- ENS-Lyon, Laboratoire de géologie de Lyon. *Handbook of Raman Spectra*. s.f. <http://www.ens-lyon.fr/LST/Raman/spectrum.php?nom=silica%20glass> (último acceso: 12 de Julio de 2015).
- Ferdous, D. «A series of NiMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts containing boron and phosphorus Part II. Hydrodenitrogenation and hydrodesulfurization using heavy gas oil derived from Athabasca bitumen.» *Applied Catalysis A: General* 260 (2004): 153–162.
- Grange, Paul. «Hydrotreating catalysts, an old story with new challenges.» *Catalysis Today* 36 (1997): 375-391.
- Griboval, A. «Characterization and catalytic performances of hydrotreatment catalysts prepared with silicium heteropolymolybdates: comparison with phosphorus doped catalysts.» *Applied Catalysis A: General* 217 (2001): 173–183.



- Guang Li, Ji. «Brookite a rutile phase transformation of  $\text{TiO}_2$  studied with monodispersed particles.» *Acta Materialia* 52 (2004): 5143–5150.
- Guevara Lara, A., et. al. «Highly active NiMo/ $\text{TiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts: Influence of the preparation and the activation conditions on the catalytic activity.» *Applied Catalysis A: General* 328 (2007): 99–108.
- Henry J. Glynn, et.al. *Environmental Science and Engineering*. USA: Prentice Hall, 1996.
- Hensen, E. J. M. «The relation between morphology and hydrotreating activity for supported  $\text{MoS}_2$  particles.» *Journal of Catalysis* 199 (2001): 224-235.
- Iliev, M., et. al. «Raman and infrared spectra of brookite ( $\text{TiO}_2$ ): Experiment and theory.» *Vibrational Spectroscopy* 64 (2013): 148– 152.
- Knözinger, H., y P. Ratnasamy. *Catalysis Reviews: Science and Engineering* 17 (1978): 31.
- Knudsen, Kim G. «Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel.» *Applied Catalysis A: General* 189 (1999): 205–215.
- Le, Zhang. «Study on high-performance unsupported Ni-Mo-W hydrotreating catalyst.» *Catalysis Communications* 12 (2011): 927-931.
- Leyva, Carolina. «Surface characterization of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  supported NiMo catalysts: An effect of support composition.» *Catalysis Today* 130 (2008): 345–353.
- Li, Xiang. «Kinetics of the HDS of 4,6-dimethyldibenzothiophene and its hydrogenated intermediates over sulfided Mo and NiMo on  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .» *Journal of Catalysis* 250 (2007): 283–293.
- Liu, Chenguang. «Preparation, characterization, and hydrodesulfurization properties.» *Fuel* 154 (2015): 88-94.
- Macías, Gabriela. «Preparation of highly active NiMo/Al-SBA15 (x) HDS catalysts: Preservation of the support hexagonal porous arrangement.» *Catalysis Today*, 2008: 261–266.
- Méndez, Franklin J. «Mesoporous catalysts based on Keggin-type heteropolyacids supported on MCM-41 and their application in thiophene hydrodesulfurization.» *Fuel* 110 (2013): 249–258.
- Montesinos-Castellanos, A. «High hydrogenation performance of the mesoporous NiMo/Al(Ti, Zr)-HMS catalysts.» *Microporous and Mesoporous Materials* 113 (2008): 146–162.
- Morterra, C. «A case study: surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species.» *Catalysis Today* 27 (1996): 497-532.

- PEMEX. s.f.  
[http://www.pemex.com/productos/petroleo\\_crudo/Paginas/default.aspx#.U3EA\\_\\_mHi m4](http://www.pemex.com/productos/petroleo_crudo/Paginas/default.aspx#.U3EA__mHi m4) (último acceso: 29 de Marzo de 2015).
- Romero-Galarza, Adolfo. «Analysis of the promotion of CoMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> HDS catalysts prepared from a reduced H–P–Mo heteropolyacid Co salt.» *Journal of Catalysis* 280 (2011): 230–238.
- Ryuichiro Iwamoto, Jean Grimblot. «Influence of phosphorus on the properties of alumina-based hydrotreating catalysts.» *Advances in Catalysis* 44 (2000): 417-513.
- Sánchez Minero, José Felipe. «Modelamiento cinético del sistema de reacción 4,6DMDBT-Naftaleno-Carbazol utilizando catalizadores NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>.» Tesis para obtener el grado de Doctor en Ingeniería, UNAM, México D.F, 2009, 245.
- Scott, Carlos E. «Preparation of NiMoS nanoparticles for hydrotreating.» *Catalysis Today* 250 (2015): 21-27.
- SIE-SENER. *Sistema de Información Energética de la Secretaría de Energía*. 2015.  
<http://sie.energia.gob.mx/> (último acceso: 29 de Marzo de 2015).
- Soni, Kapil K. «Effect of Ti loading on the HDS and HDN activity of KLGO on NiMo/TiSBA-15 catalysts.» *Microporous and Mesoporous Materials* 152 (2012): 224-234.
- Stanislaus, Antony. «Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD).» *Catalysis Today* 153 (2010): 1-68.
- Suresh, K. «Adsorption of NO and CO over transition-metal-incorporated mesoporous catalytic materials.» *Journal of Colloid and Interface Science* 281 (2005): 171-178.
- Texier, Samuel. «Activation of alumina-supported hydrotreating catalysts by organosulfides or H<sub>2</sub>S: Effect of the H<sub>2</sub>S partial pressure used during the activation process.» *Applied Catalysis A: General* 293 (2005): 105–119.
- Topsøe, Henrik. «The role of Co–Mo–S type structures in hydrotreating catalysts.» *Applied Catalysis A: General* 322 (2007): 2-8.
- Topsoe, Nan-Yu. «Characterization of the Structures and Active Sites in Sulfided Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts by NO Chemisorption.» *Journal of Catalysis* 84 (1983): 386-401.
- Topsøe, Nan-Yu. «Spectroscopy, microscopy and theoretical study of NO adsorption on MoS<sub>2</sub> and Co–Mo–S hydrotreating catalysts.» *Journal of Catalysis* 279 (2011): 337–351.
- Trueba, Monica. «γ-Alumina as a Support for Catalysts: A Review of Fundamental Aspects.» *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2005: 3393–3403.

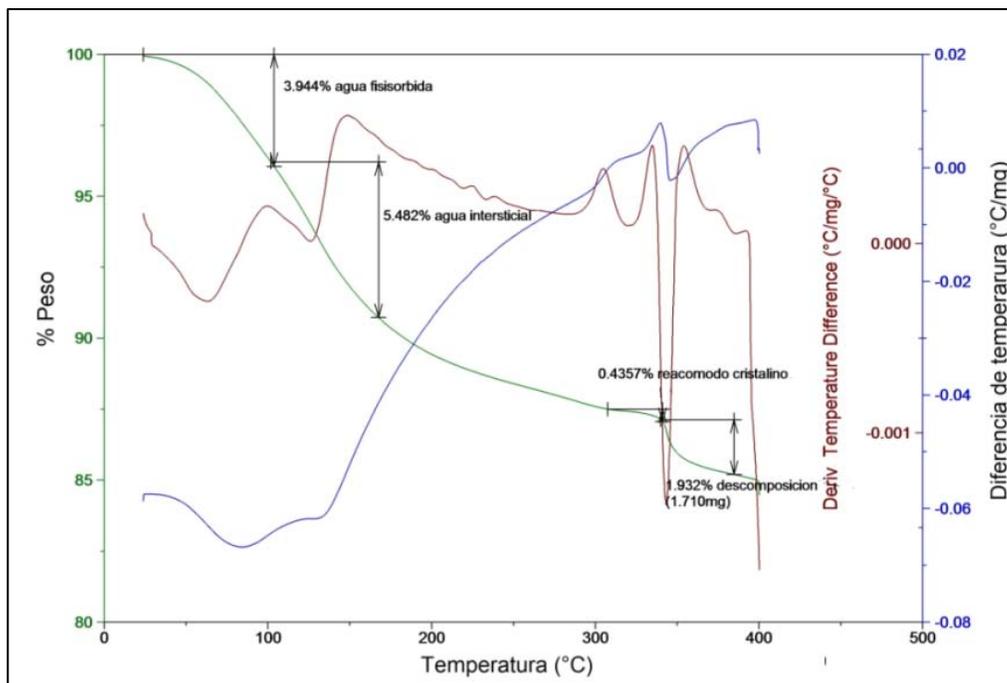
- Villarroel, M. «Phosphorus effect on Co//Mo and Ni//Mo synergism in hydrodesulphurization catalysts.» *Applied Catalysis A: General* 364 (2009): 75-79.
- Wang, Xueqin. «Correlation of NO and CO<sub>2</sub> adsorption sites with aldehyde hydrogenation performance of sulfided Ni–Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts.» *Journal of Catalysis* 227 (2004): 492–501.
- Zanella, R. «Caracterización de catalizadores Mo, NiMo y CoMo en su estado sulfurado.» *Revista Mexicana De Ingeniería Química* 1 (2002): 13-21.

## APÉNDICES

En este apartado se presenta información adicional del trabajo de investigación.

### APÉNDICE A. Cálculo de las moléculas de H<sub>2</sub>O de coordinación presentes en el HPC

El análisis TGA se realizó con el objetivo de determinar las moléculas de H<sub>2</sub>O de coordinación presentes en el HPC, el resultado obtenido se muestra en la *Figura 56*.



**Figura 56. Termograma del heteropolímero**

En la *Figura 56* se muestra la primera pérdida de moléculas de H<sub>2</sub>O fisisorbida (pico endotérmico), después la pérdida de agua intersticial y finalmente la descomposición de la muestra analizada (término de eliminación de H<sub>2</sub>O de coordinación e inicio de oxidación del material).

Con la información anterior se calcula el porcentaje de masa perdida de moléculas de H<sub>2</sub>O en coordinación y después se añade dicho porcentaje al peso molecular del HPC sin H<sub>2</sub>O para obtener el peso molecular del HPC con H<sub>2</sub>O, tal como lo muestran las siguientes ecuaciones:

% Masa perdida por moléculas de H<sub>2</sub>O en coordinación  
= %H<sub>2</sub>O fisisorbida + %H<sub>2</sub>O quimisorbida

Peso molecular HPC sin H<sub>2</sub>O = 2027.66 g/mol

Peso molecular HPC con H<sub>2</sub>O = 2218.78 g/mol

De acuerdo con el análisis TGA el HPC se encuentra endeca hidratado.

## APÉNDICE B. Preparación de catalizadores a partir de HPC

Los cálculos utilizados para la preparación de catalizadores a partir de HPC se muestran a continuación.

- Soportes:
  - Si-Al = soporte sintetizado SiO<sub>2</sub>(4%)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
  - Ti-Al = soporte comercial Sasol Type II cuya composición es TiO<sub>2</sub>(10%)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- Concentración de Mo = 2.8 átomos por nm<sup>2</sup>
- Área = área superficial de los soportes
  - Si-Al = 190 m<sup>2</sup>/g
  - Ti-Al = 161 m<sup>2</sup>/g
- V<sub>p</sub> = volumen de impregnación de los soportes
  - Si-Al = 1.43 mL/soporte
  - Ti-Al = 1.08 mL/soporte
- N<sub>A</sub> = 6.022\* 10<sup>23</sup> átomos de Mo
- PM HPC = 2218.78 g/mol

1. Se calculan los gramos de HPC/g de soporte a impregnar

$$\left(\frac{\text{átomos de Mo}}{\text{nm}^2}\right) \left(\frac{10^{18} \text{ nm}^2}{1 \text{ m}^2}\right) \left(|\text{Área}| \frac{\text{m}^2}{\text{g soporte}}\right) \left(\frac{1}{N_A}\right) \left(\frac{1 \text{ mol HPC}}{12 \text{ mol Mo}}\right) (\text{PM HPC}) [=] \frac{\text{g HPC}}{\text{g soporte}}$$

2. Conociendo la cantidad de soporte a impregnar se calcula la cantidad de solución que se necesitará preparar y los gramos de HPC necesarios



$$\text{Vol} = \left( |V_p| \frac{\text{mL solución}}{\text{g soporte}} \right) (\text{g soporte}) [=] \text{mL de solución necesarios}$$

$$\left( \frac{1}{|V_p|} \frac{\text{g soporte}}{\text{mL solución}} \right) \left( \frac{\text{g HPC}}{\text{g soporte}} \right) (|\text{Vol}| \text{ mL de solución}) [=] \text{g HPC}$$

### APÉNDICE C. Preparación de catalizadores a partir de sales convencionales

Los cálculos utilizados para la preparación de catalizadores a partir de sales convencionales se muestran a continuación.

- Soportes:
  - Si-Al = soporte sintetizado  $\text{SiO}_2(4\%)/\text{Y-Al}_2\text{O}_3$
  - Ti-Al = soporte comercial Sasol Type II cuya composición es  $\text{TiO}_2(10\%)/\text{Y-Al}_2\text{O}_3$
- Concentración de Mo = 2.8 átomos por  $\text{nm}^2$
- Área = área superficial de los soportes
  - Si-Al =  $190 \text{ m}^2/\text{g}$
  - Ti-Al =  $161 \text{ m}^2/\text{g}$
- $V_p$  = volumen de impregnación de los soportes
  - Si-Al = 1.43 mL/soporte
  - Ti-Al = 1.08 mL/soporte
- $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$  átomos de Mo
- $\text{Ni} / (\text{Ni} + \text{Mo}) = 0.226$
- PM HMA [Heptamolibdato de amonio  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ] = 1236 g/mol
- PM NN [Nitrato de níquel  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ] = 291 g/mol
- PM NiO = 75 g/mol
- PM  $\text{MoO}_3$  = 144 g/mol
- PM  $\text{P}_2\text{O}_5$  = 142 g/mol
- PM  $\text{H}_3\text{PO}_4$  = 98 g/mol

- I. Determinar la cantidad de solución impregnante necesaria para depositar sobre el soporte

$$(\text{g soporte}) \left( \left| V_p \right| \frac{\text{mL solución}}{\text{g soporte}} \right) [=] \text{mL solución}$$

- II. Determinar la cantidad de HMA necesaria para depositar 2.8 átomos de Mo/nm<sup>2</sup>

$$\left( \frac{2.8 \text{ átomos de Mo}}{\text{nm}^2} \right) \left( \frac{10^{18} \text{ nm}^2}{1 \text{ m}^2} \right) \left( \left| \text{Área} \right| \frac{\text{m}^2}{\text{g soporte}} \right) \left( \frac{1}{N_A} \right) \left( \frac{1 \text{ mol HMA}}{7 \text{ mol Mo}} \right) (\text{PM HMA})$$

$$\left( \frac{1 \text{ g soporte}}{\left| V_p \right| \text{ mL solución}} \right) * (\text{mL solución}) [=] \text{g HMA y aforar al volumen del matraz}$$

- III. Determinar la cantidad necesaria de NN para obtener una relación Ni / (Ni + Mo) = 0.226

$$\left( \frac{2.8 \text{ átomos de Mo}}{\text{nm}^2} \right) \left( \frac{10^{18} \text{ nm}^2}{1 \text{ m}^2} \right) \left( \left| \text{Área} \right| \frac{\text{m}^2}{\text{g soporte}} \right) \left( \frac{1}{N_A} \right) \left( \frac{1 \text{ mol Ni}}{0.29 \text{ mol Mo}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol NN}}{1 \text{ mol Ni}} \right) (\text{PM NN})$$

$$* \left( \frac{1 \text{ g soporte}}{\left| V_p \right| \text{ mL solución}} \right) (\text{mL alícuota}) [=] \text{g NN y diluir en el volumen de la alícuota}$$

- IV. Cálculo del volumen de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> para tener una concentración de 2.5% en peso de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

$$W_{P_2O_5} = 0.025 W_{\text{cat}}$$

$$W_{P_2O_5} = 0.025 (W_{\text{soporte}} + W_{\text{NiO}} + W_{\text{MoO}_3})$$

Donde

$$W_{\text{NiO}} = (\text{g NN}) \left( \frac{1}{\text{PM NN}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol Ni}}{1 \text{ mol NN}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol NiO}}{1 \text{ mol Ni}} \right) (\text{PM NiO}) [=] \text{g NiO}$$

$W_{\text{MoO}_3}$

$$= (\text{g HMA}) \left( \frac{1}{\text{PM HMA}} \right) \left( \frac{7 \text{ mol Mo}}{1 \text{ mol HMA}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol MoO}_3}{1 \text{ mol Mo}} \right) (\text{PM MoO}_3) [=] \text{g MoO}_3$$

- V. Finalmente se convierten los gramos de  $P_2O_5$  a mL de  $H_3PO_4$  tal como se muestra a continuación

$$(g P_2O_5)(PM P_2O_5) \left( \frac{2 \text{ mol P}}{1 \text{ mol } P_2O_5} \right) \left( \frac{1 \text{ mol } H_3PO_4}{1 \text{ mol P}} \right) (PM H_3PO_4)(\rho H_3PO_4) \\ * \left( \frac{1}{\text{Pureza } H_3PO_4} \right) [=] \text{ mL } H_3PO_4$$

#### APÉNDICE D. Cálculo de átomos de Mo/nm<sup>2</sup>, % MoO<sub>3</sub>, % NiO y % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> experimental

- Cálculo de átomos de Mo por nm<sup>2</sup> experimental

$$\left( \frac{\% \text{ elemental de Mo}}{100 \text{ g de catalizador}} \right) \left( \frac{PM \text{ de Mo}}{95 \text{ g de Mo}} \right) \left( \frac{6.022 \times 10^{23} \text{ átomos de Mo}}{1 \text{ mol de Mo}} \right) \left( \frac{1}{|\text{Área catalizador}|} \frac{\text{g catalizador}}{\text{m}^2} \right) \left( \frac{1 \text{ m}^2}{10^{18} \text{ nm}^2} \right) \\ [=] \frac{\text{átomos de Mo}}{\text{nm}^2}$$

- Cálculo de % MoO<sub>3</sub> experimental

$$\left( \frac{\% \text{ elemental de Mo}}{100 \text{ g de catalizador}} \right) \left( \frac{PM \text{ de Mo}}{95 \text{ g de Mo}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol MoO}_3}{1 \text{ mol Mo}} \right) \left( \frac{PM \text{ de MoO}_3}{144 \text{ g MoO}_3} \right) * 100 [=] \% \text{ MoO}_3$$

- Cálculo de % NiO experimental

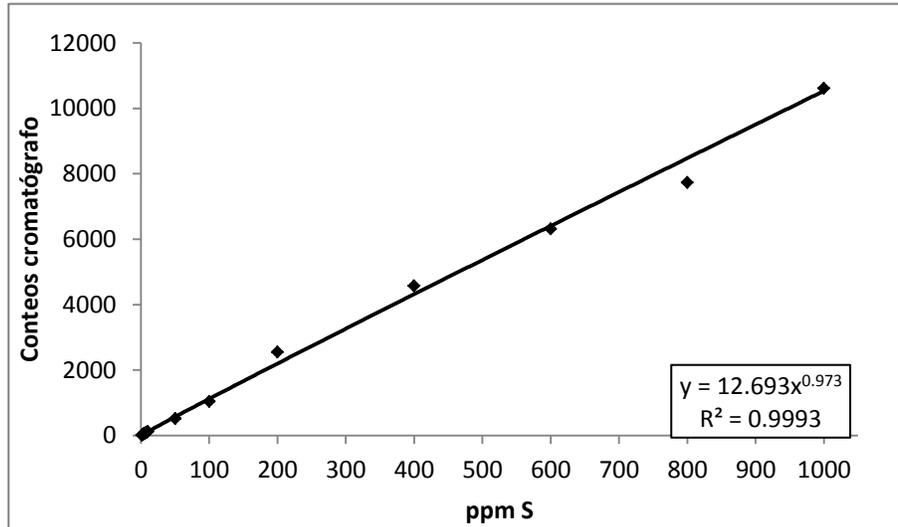
$$\left( \frac{\% \text{ elemental de Ni}}{100 \text{ g de catalizador}} \right) \left( \frac{PM \text{ de Ni}}{59 \text{ g de Ni}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol NiO}}{1 \text{ mol Ni}} \right) \left( \frac{PM \text{ de NiO}}{75 \text{ g NiO}} \right) * 100 [=] \% \text{ NiO}$$

- Cálculo de % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> experimental

$$\left( \frac{\% \text{ elemental de P}}{100 \text{ g de catalizador}} \right) \left( \frac{PM \text{ de P}}{31 \text{ g de P}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol } P_2O_5}{2 \text{ mol P}} \right) \left( \frac{PM \text{ de } P_2O_5}{142 \text{ g } P_2O_5} \right) * 100 [=] \% P_2O_5$$

## APÉNDICE E. Curva de calibración para 4,6-DMDBT

A continuación se presenta la curva de calibración utilizada, la cual relaciona las ppm de azufre con los conteos obtenidos del cromatógrafo utilizando como mezcla 4,6-DMDBT disuelto en decano, *Figura 57*.



**Figura 57. Curva de calibración 4,6-DMDBT disuelto en decano, para determinar las ppm de azufre**

Por lo tanto:

$$ppm\ de\ S = e^{\left[ \frac{\ln\ Conteos\ cromatógrafo - \ln\ 12.693}{0.973} \right]}$$

## APÉNDICE F. Método Brunauer–Emmett–Teller (BET)

La ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET) está basada en la consideración de las fuerzas de atracción de van der Waals como las responsables del proceso de adsorción, por lo que esta ecuación sólo se aplica a fenómenos de adsorción física. En este modelo se considera a la superficie como homogénea y no porosa y que las moléculas del gas se adsorben sobre la superficie en capas sucesivas, completas o no, en equilibrio dinámico entre sí. El modelo BET es una extensión del modelo de Langmuir, pero a diferencia de éste el método BET amplía el mecanismo condensación-evaporación a la segunda y restantes capas adsorbidas.

Las consideraciones generales de la teoría BET son:

- Superficie energéticamente uniforme, es decir, no existen sitios preferenciales de adsorción por lo que todos los sitios tienen la misma energía superficial.
- Los calores de adsorción en todas las capas por encima de la primera son iguales entre sí y coinciden con el calor latente de evaporación. Así la primera capa adsorbida se comportará como una serie de centros activos sobre los que se pueden formar la segunda capa, y sobre ésta la tercera.
- A presiones cercanas a la saturación, el vapor condensa como si fuera líquido en el que el número de capas adsorbidas es infinito.
- No existen interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas.

La ecuación BET en su forma linealizada permite dar una representación gráfica directa a partir de los datos experimentales de la isoterma de adsorción, tal como se muestra a continuación:

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

#### Ecuación de BET forma linealizada

Donde

- P es la presión
- P° es la presión de saturación del gas adsorbido a la temperatura del experimento
- V es el volumen del gas adsorbido a presión P
- V<sub>m</sub> es el volumen de gas adsorbido en monocapa
- C que corresponde a la siguiente ecuación  $C \cong \exp \frac{[E_1 - E_L]}{R * T}$

Siendo E<sub>1</sub> el calor medio de adsorción en la primera capa, E<sub>L</sub> el calor de licuefacción del adsorbato, R la constante de los gases ideal y T la temperatura.

De acuerdo con la forma de la ecuación BET, al representar gráficamente el término  $\frac{P}{V_*(P^\circ - P)}$  en función de  $\left( \frac{P}{P^\circ} \right)$  se obtendrá una línea recta con pendiente igual a  $\frac{(C-1)}{V_m * C}$  y



ordenada al origen igual a  $\frac{1}{V_m * C}$ . De modo que resolviendo este sistema de ecuaciones es posible obtener el volumen de la monocapa  $V_m$ .

En general se acepta que la ecuación BET se puede aplicar entre un intervalo de  $P/P^\circ$  de 0.05 a 0.35. La ecuación BET no es aplicable por debajo de presiones relativas de 0.05 por la existencia de heterogeneidades superficiales, ni por encima de 0.35 debido a la existencia de fenómenos de condensación capilar, los cuales no son considerados en el modelo.

Conocida la capacidad de la monocapa, el valor del área específica ( $S_g$ ) puede obtenerse utilizando la siguiente ecuación:

$$S_g = \left[ \frac{V_m * NA}{V} \right] \alpha [=] \frac{m^2}{g}, \text{ donde; } \alpha = 1.09 \left[ \frac{PM_{gas}}{NA * \rho} \right]^{\frac{2}{3}}$$

Ecuación para calcular el área específica

Donde:

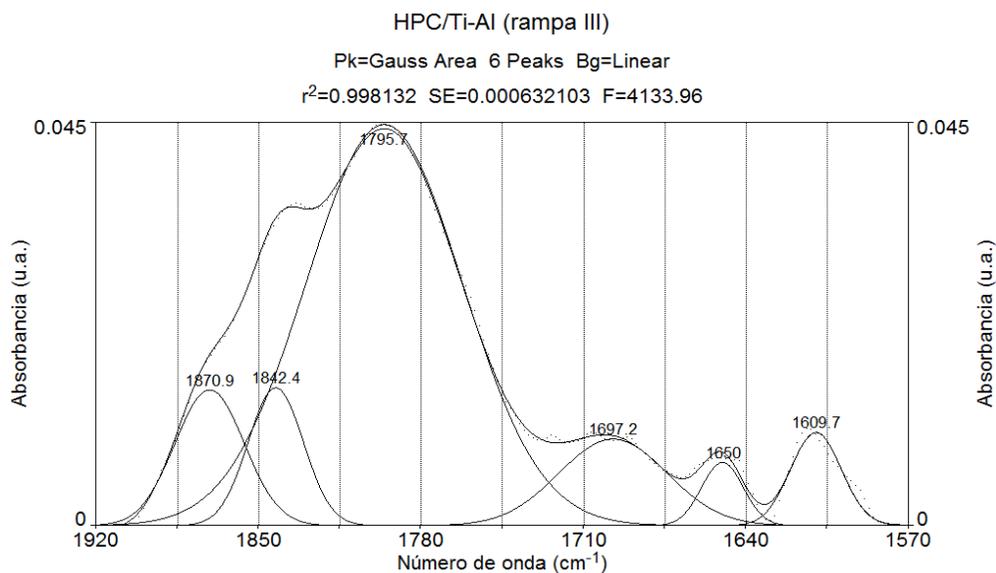
- NA es el número de Avogadro ( $6.022 \times 10^{23}$  moléculas/mol)
- V tiene un valor de  $24.414 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , representa el volumen del gas adsorbido a condiciones STP
- $\alpha$  es el área proyectada por molécula
- $V_m$  es el volumen de una monocapa de  $N_2$  [=] mL/g

## APÉNDICE G. Deconvoluciones de los espectros de absorción IR de la adsorción de NO sobre los catalizadores sulfurados

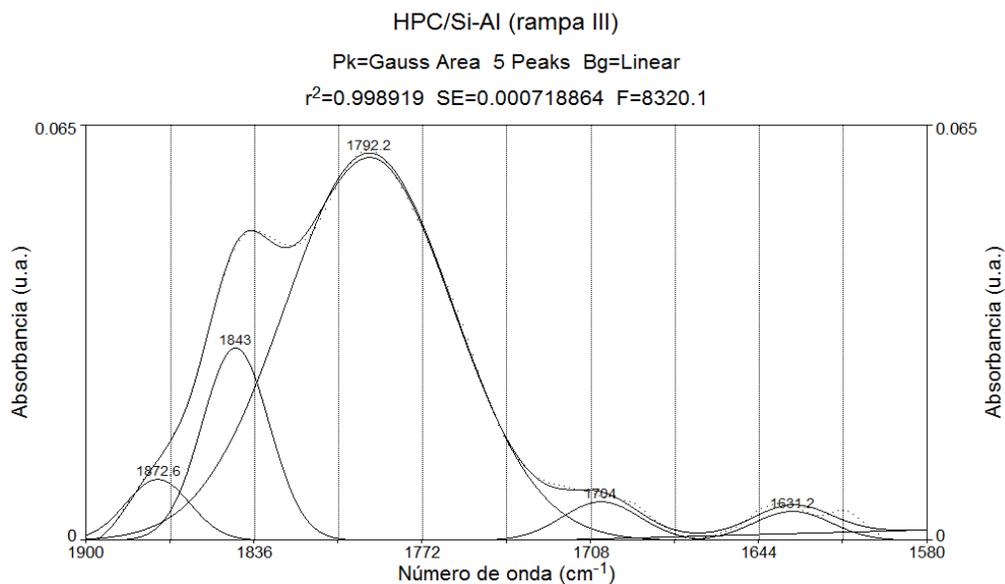
Se realizó esta prueba a los catalizadores que presentaron un mejor desempeño catalítico en la HDS del 4,6-DMDBT (1200 psi y 320 °C); HMA/Ti-Al (perfil III.b), HMA/Si-Al (perfil III.b), HPC/Si-Al (perfil III) y HPC/Ti-Al (perfil III).

Se calcula el área bajo la curva de los espectros de IR correspondientes a las bandas de adsorción de NO a 40 Torr al equilibrio, los cuales fueron normalizados en base al

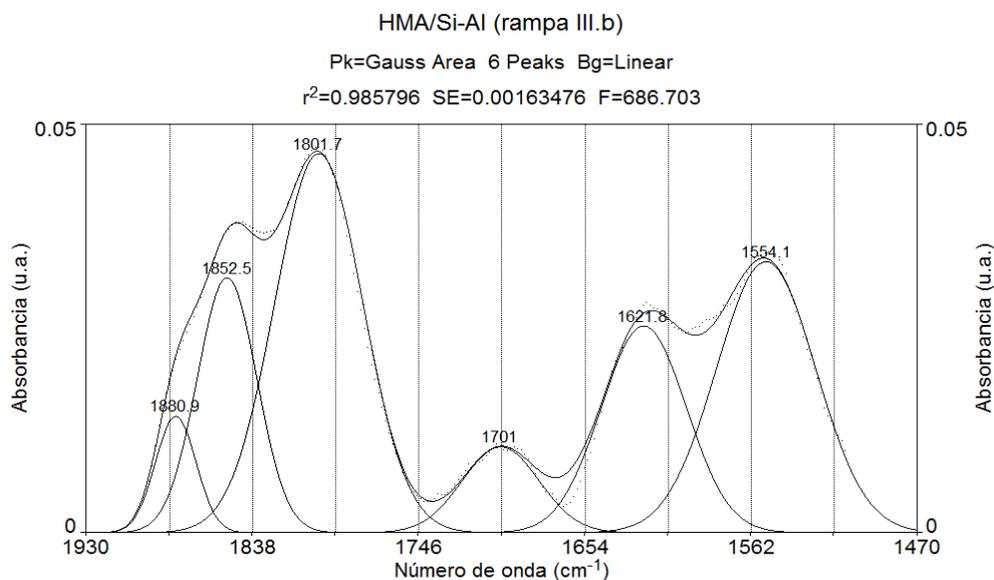
peso de las muestras y corregidos por línea base. Se realiza el estudio de deconvolución de los datos experimentales utilizando el programa PeakFit. Los espectros son mostrados de la *Figura 58 a la 61*.



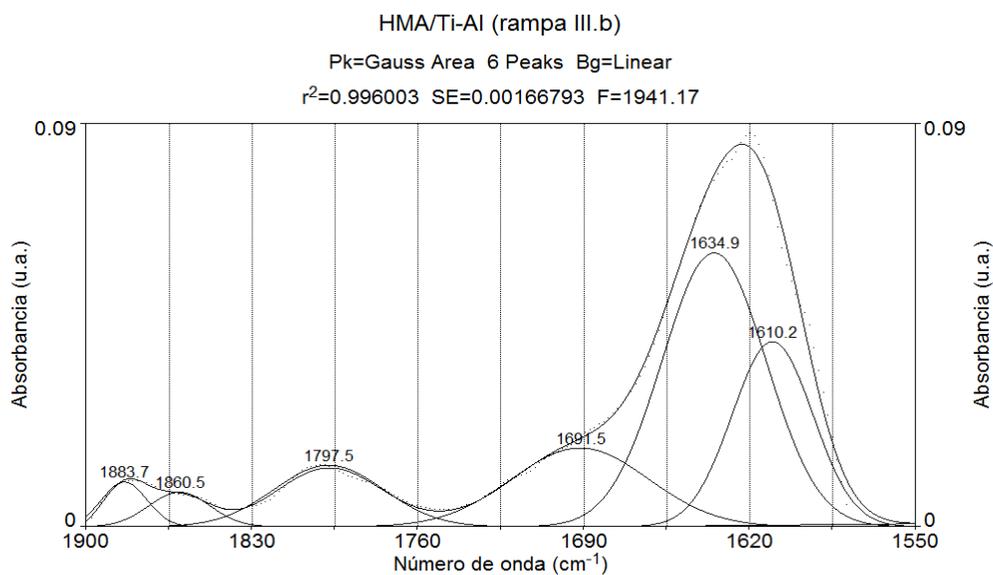
**Figura 58. Deconvolución del espectro de absorción IR con NO adsorbido. Catalizador sulfurado HPC/Ti-Al (perfil III)**



**Figura 59. Deconvolución del espectro de absorción IR con NO adsorbido. Catalizador sulfurado HPC/Si-Al (perfil III)**



**Figura 60. Deconvolución del espectro de absorción IR con NO adsorbido. Catalizador sulfurado HMA/Si-Al (perfil III.b)**



**Figura 61. Deconvolución del espectro de absorción IR con NO adsorbido. Catalizador sulfurado HMA/Si-Al (perfil III.b)**