



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

---

---

FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIO DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN EN LA ADICIÓN DE  
TRIETILENGLICOL EN CATALIZADORES NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PARA LA  
REACCIÓN HDS DE 4,6 DMDBT.

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA

FLORENCIA MARGARITA RAMÍREZ DÍAZ



MÉXICO, D.F.

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: Profesor: ROGELIO CUEVAS GARCÍA

VOCAL: Profesor: PERLA YOLANDA CASTILLO VILLALÓN

SECRETARIO Profesor: AÍDA GUTIÉRREZ ALEJANDRE

1er. SUPLENTE: Profesor: PEDRO ROQUERO TEJEDA

2do. SUPLENTE: Profesor: ALBERTO ROSAS ABURTO

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

UNICAT. LABORATORIO 225. CONJUNTO "E", DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA. FACULTAD DE QUÍMICA. UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

---

DRA. AÍDA GUTIÉRREZ ALEJANDRE

SUSTENTANTE:

---

FLORENCIA MARGARITA RAMÍREZ DÍAZ

# Contenido

Abreviaturas y símbolos .....	5
Resumen.....	8
1. Introducción.....	9
1.1 Planteamiento del problema .....	9
1.2 Objetivo .....	10
1.2.1 Objetivos particulares.....	10
1.3 Hipótesis.....	10
1.4 Referencias.....	11
2. Marco Teórico.....	13
2.1 Proceso de refinación del petróleo.....	13
2.2 Proceso de Hidrodesulfuración.....	15
2.3 Hidrodesulfuración de 4,6 – DMDBT .....	16
2.3.1 Catalizadores de Hidrodesulfuración.....	18
2.3.2 Fase activa .....	18
2.3.3 Aditivos.....	20
2.4 Referencias.....	22
3. Desarrollo Experimental.....	24
3.1 Síntesis de catalizadores.....	24
3.1.1 Preparación de T-M-N .....	25
3.1.2 Preparación de Mc-Nc-T .....	26
3.1.3 Preparación de MNT .....	27
3.2 Caracterización de catalizadores .....	28
3.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido.....	29
3.2.2 Microscopía Electrónica de Transmisión .....	29
3.2.3 Difracción de Rayos X de polvos .....	29
3.2.4 Espectroscopía UV – vis DRS.....	29
3.2.5 Espectroscopía IR-Py .....	30
3.3 Evaluación catalítica.....	30
3.3.1 Descripción del proceso .....	31
3.4 Referencias.....	32

4. Resultados y discusión .....	34
4.1 Pruebas catalíticas .....	34
4.1.1 Selectividad .....	35
4.2 Caracterización de los catalizadores .....	37
4.2.1 Análisis SEM-EDS.....	37
4.2.2 Análisis UV – vis – DRS. ....	38
4.2.3 Análisis IR-Py.....	41
4.2.4 Análisis DRX.....	46
4.2.5 Análisis TEM.....	48
4.3 Referencias.....	50
5. Conclusiones .....	53
Apéndice A .....	55
Apéndice B .....	56
Apéndice C .....	59
Apéndice D .....	60
Apéndice E .....	61



## Abreviaturas y símbolos

Å	Angstrom
amb.	Ambiente
Al	Aluminio
át. Mo	Átomos de molibdeno
°C	Grados Celsius
cm	Centímetros
CUS	Sitios coordinadamente insaturados
DDS	Ruta de Desulfuración Directa
4,6 DMDBT	4,6 Dimetil dibenzotiofeno
3,3 DMDCH	3,3 Dimetil dicitclohexano
3,3 DMDF	3,3 Dimetil difenilo
DRS – UV – vis	Espectroscopía de Reflectancia Difusa Región ultravioleta – visible
DRX – P	Difracción de Rayos X de polvos
FTIR	Espectroscopía Infrarrojo por Transformada de Fourier
g	Gramos
g <sub>cat</sub>	Gramos de catalizador
γ – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gama - alúmina
h	hora
H <sub>2</sub>	Hidrógeno
H <sub>2</sub> S	Sulfuro de hidrógeno
HDS	Hidrodesulfuración
HMA	Heptamolibdato de amonio
HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
HYD	Ruta de Hidrogenación
k	Constante de rapidez de reacción
KeV	Kiloelectronvolt
KV	Kilovolt
λ	Longitud de onda
L	Litro
mA	Miliamperes
MCHT	Metil ciclohexil tolueno
mg	Miligramos
min	Minutos
mm	Milímetros
Mo	Molibdeno
MoO <sub>3</sub>	Trióxido de molibdeno
MoS <sub>2</sub>	Sulfuro de molibdeno
m/V	Masa/volumen
Ni	Níquel
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Nitrato de níquel



## Abreviaturas y símbolos

---

NiMoO <sub>4</sub>	Molibdato de Níquel
nm	Nanómetro
Oh	Octaédrico
ppm	Partes por millón
psia	Libra por pulgada al cuadrado
R <sup>2</sup>	Radio al cuadrado
rpm	Revoluciones por minuto
S	Azufre
s	Segundos
SEM - EDS	Microscopía electrónica de barrido – Espectroscopía de energía dispersa
SO <sub>x</sub>	Óxidos de azufre
t	Tiempo
T	Temperatura
TEG	Trietilenglicol
Td	Tetraédrico
TH DMBBT	Tetra hidro – dimetil dibenzotiofeno
W	peso



# Capítulo I

# INTRODUCCIÓN



## Resumen

Debido a que el proceso de preparación juega un papel muy importante en el desempeño catalítico de catalizadores para HDS, el objetivo de este trabajo es el estudio de la adición de trietilenglicol en diferentes etapas del proceso de preparación y su efecto en la actividad de catalizadores NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; esto para el diseño de nuevos catalizadores mejorados que sean capaces de realizar una hidrodesulfuración profunda.

Se sintetizaron tres catalizadores de molibdeno soportado en  $\gamma$  - alúmina comercial Sasol usando níquel como promotor y trietilenglicol como agente orgánico (T-M-N, Mc-Nc-T y MNT) siguiendo tres procedimientos de preparación. Los materiales sintetizados se caracterizaron mediante microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos X de polvos, espectroscopía UV – visible de reflectancia difusa y adsorción de piridina analizada por espectroscopía infrarroja. Los catalizadores sulfurados Mc-Nc-T y MNT se caracterizaron adicionalmente mediante microscopía electrónica de transmisión. Todos los catalizadores se evaluaron en la reacción de hidrodesulfuración de 4,6 - DMDBT.

El catalizador preparado mediante la impregnación simultánea de trietilenglicol junto con los metales precursor y promotor (MNT) fue el que alcanzó la mayor actividad; esto se asoció a la polimerización del molibdeno generando una mayor concentración de sitios activos y produciendo un catalizador muy activo y selectivo.



## 1. Introducción

### 1.1 Planteamiento del problema

El consumo de combustibles en México ha aumentado 41% durante la última década generando una demanda de diésel de 237 200 barriles diarios [1]. Este tipo de combustible es más eficiente que la gasolina convencional por lo que ha aumentado su popularidad entre los consumidores [2]. A pesar de esto, el uso de diésel genera diversos tipos de contaminación debidos a la presencia de impurezas de azufre. Por un lado se generan emisiones de  $SO_x$  que causan riesgos mayores en la salud y ambiente como la formación de lluvia ácida [3] que afecta principalmente los suelos descomponiendo sus nutrientes y afectando su fertilidad. Además, la acidificación del agua de lagos, ríos y mares debida a este fenómeno trae como consecuencia el consumo de peces contaminados y agua potable ácida. Otro problema es que la lluvia ácida contribuye a la degradación de materiales de construcción y causa la corrosión de metales generando el deterioro de edificios y automóviles [4]. Por otro lado, la presencia de azufre en el diésel, incluso en cantidades pequeñas, envenena los catalizadores usados en procesos de refinación (craqueo y reformado) y promueve la corrosión de los equipos [5]. Por todo esto, en años recientes se han implementado medidas regulatorias del contenido de azufre en diésel para disminuir la contaminación que provoca la quema de este combustible. Desde el 2006, en la Zona Metropolitana del Valle de México, el contenido máximo permisible de azufre en diésel es de 15 ppm [6], mientras que en otros países como los integrantes de la Unión Europea [7] y Estados Unidos [8] es de 10 ppm. Para lograr remover el azufre del diésel y obtener un combustible de ultra bajo azufre (UBA) el proceso de hidrosulfuración (HDS) debe ser perfeccionado. Esto puede llevarse a cabo aumentando la actividad de catalizadores HDS al modificar el proceso de su preparación, o bien, adicionando agentes orgánicos. En este trabajo se decidió investigar el efecto de un agente orgánico (trietilenglicol) en la actividad de estos catalizadores para lograr una HDS profunda.



## 1.2 Objetivo

Analizar el efecto del método de preparación en la adición de trietilenglicol en catalizadores NiMo soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para el análisis de la actividad y selectividad del proceso de hidrodesulfuración de 4,6 dimetil dibenzotiofeno.

### 1.2.1 Objetivos particulares

- Preparar catalizadores impregnando TEG en distintas etapas del proceso de preparación.
- Evaluar el desempeño catalítico de cada muestra mediante la hidrodesulfuración de 4,6 dimetil dibenzotiofeno.
- Cuantificar el contenido de metales y azufre en cada catalizador mediante microscopía electrónica de barrido.
- Analizar el efecto del aditivo en la coordinación de los metales precursores mediante espectroscopía UV-vis-DRS.
- Cuantificar y analizar la naturaleza de los sitios ácidos superficiales en cada catalizador antes y después de su sulfuración mediante la adsorción de piridina y su análisis por espectroscopía IR.
- Analizar las fases cristalinas presentes en catalizadores no sulfurados mediante difracción de rayos X de polvos.
- Analizar el apilamiento promedio y longitud de cristales de la fase activa de los catalizadores mediante microscopía electrónica de transmisión.

## 1.3 Hipótesis

El procedimiento utilizado para la preparación de un catalizador de hidrodesulfuración repercute en su desempeño catalítico. La adición de un agente orgánico como el trietilenglicol es una manera de modificar dicho procedimiento, pues al inhibir la interacción soporte – fase precursora resulta un aumento en la actividad catalítica.

Al variar el paso en el que se agrega el aditivo orgánico a un catalizador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, las características fisicoquímicas de éste se verían afectadas logrando así un catalizador más activo y/o más selectivo.



## 1.4 Referencias

- [1] Sánchez, E. Importación del diésel se disparó en la última década. *El Economista*, 29 de mayo de 2012.
- [2] A. Stanislaus, A. Marafi, M. Rana. *Catal. Today* 153 (2010) 1-68.
- [3] Environment Canada. [ec.gc.ca/eau-water/default.asp?lang=En&n=FDF30C16-1](http://ec.gc.ca/eau-water/default.asp?lang=En&n=FDF30C16-1). Consultado 26/02/2015
- [4] Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales. Lluvia Ácida. [www.inecc.gob.mx/calibre-informacion-basica/554-calibre-lluvia-acida](http://www.inecc.gob.mx/calibre-informacion-basica/554-calibre-lluvia-acida)  
Consultado 26/02/2015
- [5] Mondragón Aguilar, Jaime. Refinación del Petróleo. (1994) [Manuscrito no publicado] pp. 1.
- [6] Norma Oficial Mexicana NOM – 086 – SEMARNAT – SENER – SCFI - 2005, Especificaciones de los Combustibles Fósiles para la Protección Ambiental. pp. 14.
- [7] Heavy-Duty Engine and Vehicle Standards and Highway Diesel Fuel. Sulfur Control Requirements. EPA420-F-00-057. Año 2000. pp. 2.
- [8] Directiva 98/70/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 13 de octubre de 1998 relativa a la calidad de la gasolina y el gasóleo. Anexo II.



# Capítulo II

# MARCO TEÓRICO

## 2. Marco Teórico

### 2.1 Proceso de refinación del petróleo

El objetivo principal de una refinería es convertir el petróleo crudo, a través de procesos físicos y químicos, en productos adecuados a las necesidades de la sociedad. Estos productos son en su mayoría combustibles, aceites y asfaltos que no se pueden obtener por vías naturales.

El proceso se divide en tres partes: separación de los componentes ligeros y pesados del crudo, conversión de estos componentes en los productos deseados y purificación estos últimos de acuerdo a la normatividad correspondiente (Figura 2.1) [1].

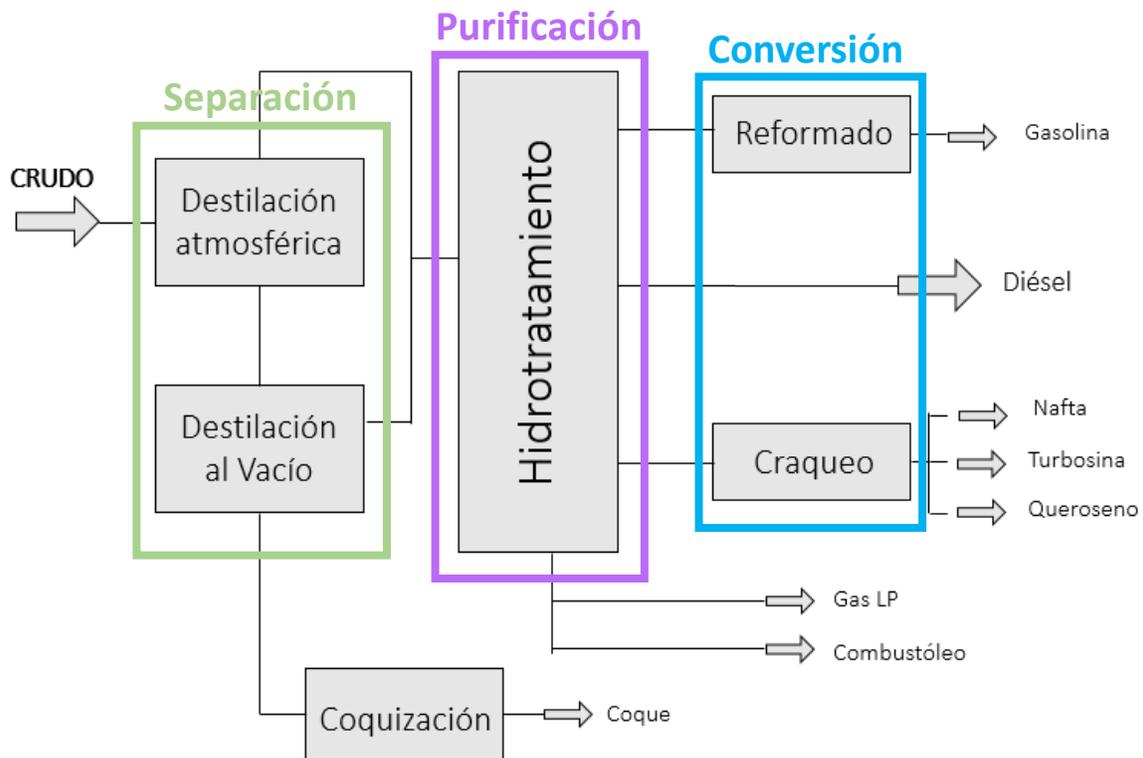


Figura 2.1. Esquema general del proceso de Refinación del petróleo.



La separación se divide en:

*Destilación.* El petróleo crudo se calienta a una temperatura en la cual todos los componentes ligeros se evaporan, se separan de los componentes pesados y se condensan en hidrocarburos aprovechando las diferencias en los puntos de ebullición. Este proceso se lleva a cabo en una columna de fraccionamiento cuyo interior está dividido en segmentos horizontales los cuales permiten el ascenso del vapor y retienen el líquido condensado mediante bandejas con orificios llamados platos. La fracción más ligera obtenida es el gas de refinería, utilizado como combustible en los hornos de la misma planta. Luego aparece la gasolina, naftas impuras, turbosina y por último queroseno. La fracción pesada se compone principalmente de aceites y residuos, aunque el producto principal de interés es el diésel.

*Destilación al vacío.* Los combustibles pesados están compuestos de moléculas cuyo punto de ebullición a presión atmosférica es muy alto por lo que su separación mediante destilación requiere de energías elevadas que suponen un reto operacional y económico considerable. Además, el proceso a altas temperaturas puede producir el rompimiento de enlaces en las moléculas (craqueo) y generar compuestos nuevos no deseados. Es por ello que se escoge trabajar al vacío, es decir, reducir la presión de trabajo para reducir la temperatura de ebullición. Los productos obtenidos son aceites lubricantes, parafinas, asfalto y coque.

Dentro de la conversión se encuentran los siguientes procesos:

*Craqueo.* Este subproceso consiste en romper y reacomodar las moléculas grandes de las fracciones pesadas para obtener productos ligeros. Esta acción se produce aplicando calor en forma controlada (craqueo térmico) o bien, en presencia de un catalizador (craqueo catalítico). Este último permite manipular la ruptura y el reacomodamiento de las moléculas, haciendo más selectivo y eficiente el proceso. De esta manera se obtienen naftas de alta calidad, diésel y gases útiles para la industria petroquímica.



*Reformación catalítica.* Este subproceso se utiliza para mejorar el octanaje de la gasolina natural y otros compuestos similares. Es el proceso más importante para mejorar las gasolinas y se trata de un método a temperaturas elevadas en presencia de un catalizador donde se deshidrogenan las corrientes y se forman anillos aromáticos y alifáticos que luego se isomerizan para formar un producto estable y de alta calidad. Además, un subproducto de este proceso es el hidrógeno que se utiliza en el proceso de hidrotratamiento.

Por último, la purificación se lleva a cabo mediante el subproceso de *Hidrotratamiento (HDT)*, que consiste en obtener productos limpios para poder reducir emisiones contaminantes y evitar el envenenamiento de catalizadores de procesos posteriores. El objetivo principal es remover el azufre y el nitrógeno y esto se logra mediante dos subprocesos: Hidrodesnitrógenación (HDN) e hidrodesulfuración (HDS). Estos subprocesos se basan en la reacción de las corrientes con hidrógeno en presencia de un catalizador y a temperaturas alrededor de 350°C. Los componentes removidos se convierten, en un subproceso adicional, en un líquido de alta pureza que se vende a la industria local. En particular, la hidrodesulfuración permite obtener diésel con menos de 15 partes por millón de azufre removiendo más del 80% de éste de la corriente original.

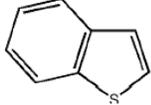
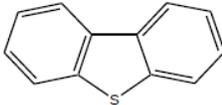
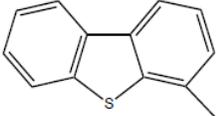
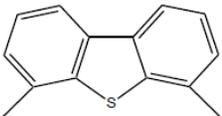
Dentro de todos estos procesos, el subproceso de hidrodesulfuración es el proceso de interés para este trabajo y se hablará de él detalladamente a continuación.

## 2.2 Proceso de Hidrodesulfuración

La hidrodesulfuración [2] es un tratamiento con hidrógeno que se aplica a cortes de destilación pesados y livianos de crudos en presencia de un catalizador adecuado para la extracción de azufre a fin de lograr gasolinas, diésel y naftas con un contenido bajo de azufre de acuerdo a la normatividad ambiental. Esto se logra rompiendo los enlaces C - S de compuestos azufrados dentro de cada corriente y saturar con hidrógeno las valencias libres resultantes para obtener compuestos desulfurados y ácido sulfhídrico. El objetivo es convertir tanto como sea posible estas moléculas azufradas en hidrocarburos. Sin embargo, estos compuestos son, en su mayoría, moléculas grandes y complejas de las cuales es muy difícil romper

ese tipo de enlaces. Estas moléculas, llamadas refractarias a la HDS, son derivados de tiofeno (ver tabla 2.3). Entre ellos, los dibenzotiofenos, que están formados por dos anillos de benceno alquilados fusionados en cada lado del compuesto azufrado central, son el obstáculo más grande de la HDS debido al impedimento estérico que presentan sus ramificaciones. La desulfuración de estas moléculas se llama hidrodesulfuración profunda y se logra con temperaturas y presiones de operación altas (370°C y 1200 psia), tiempos de reacción prolongados y catalizadores mejorados con aditivos [3].

Tabla 2.1. Compuestos azufrados refractarios de la Hidrodesulfuración

Compuesto	Estructura
Tiofeno	
Benzotiofeno	
DBT (dibenzotiofeno)	
4 - MDBT (4 - metil dibenzotiofeno)	
4,6 - DMDBT (4,6 - dimetil dibenzotiofeno)	

### 2.3 Hidrodesulfuración de 4,6 – DMDBT

En este trabajo el compuesto a estudiar es el 4,6 - dimetil dibenzotiofeno ya que es una molécula muy compleja y difícil de hidrodesulfurar debido al impedimento estérico que presentan los grupos metilo alrededor del átomo de azufre bloqueando el acceso de este último a los sitios activos del catalizador. La reacción sigue dos vías, la desulfuración directa (DDS) y la hidrogenación (HYD) [4]. Dependiendo del

catalizador usado y las condiciones de operación, la reacción seguirá cualquiera de las dos rutas.

La DDS consiste en la extracción directa del azufre de la molécula, dando como producto 3,3 dimetil bifenilo (3,3 DMDF), mientras que la HYD consiste en la hidrogenación de uno de los anillos aromáticos alrededor del tiofeno para formar tetrahydro dimetil dibenzotiofeno (TH DMDBT), intermediario que subsecuentemente se desulfura para formar metilciclohexil tolueno (MCHT) que puede seguir hidrogenándose formando 3,3 dimetil dicitclohexano (3,3 DMDCH). El esquema de estas reacciones se muestra a continuación.

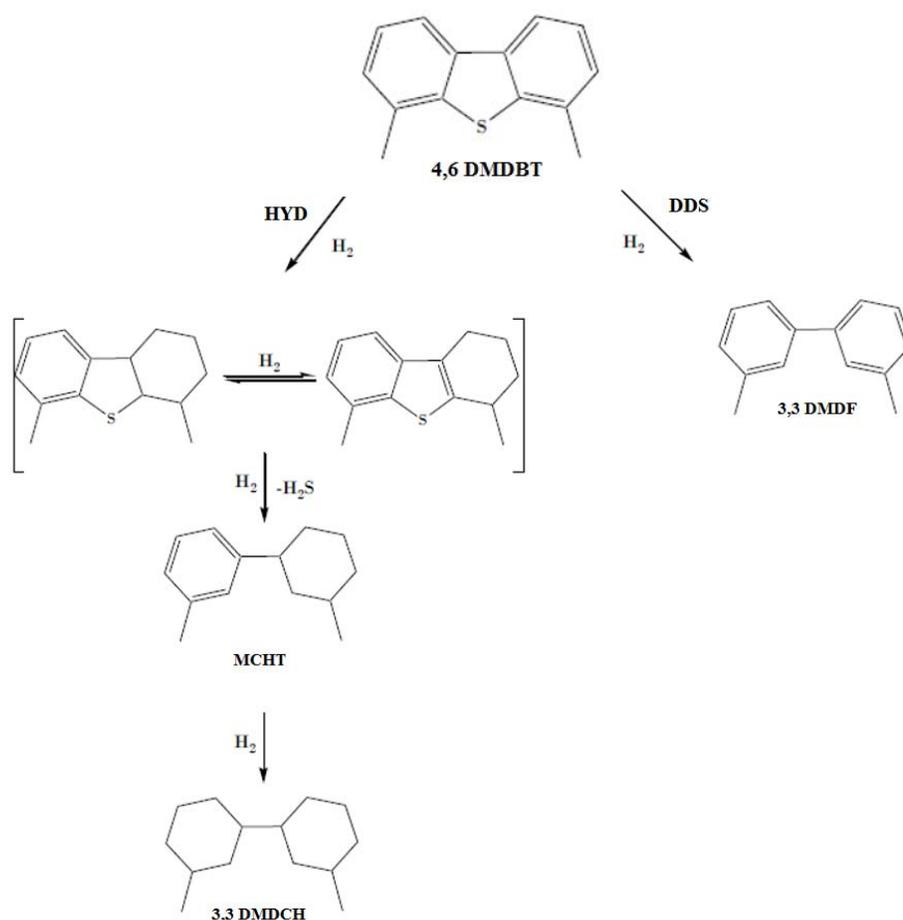


Figura 2.2. Esquema simplificado de la hidrodesulfuración de 4,6 – DMDBT [5]

Diversos autores han encontrado que la hidrodesulfuración de 4,6 – DMDBT, usando catalizadores de molibdeno o wolframio, sigue principalmente la ruta de

hidrogenación porque con ello el impedimento estérico que presentan los grupos metilo desaparece cuando se hidrogena cualquiera de los dos anillos y la molécula gana flexibilidad [4, 5, 6]. Aunque, como se mencionó anteriormente, la reacción puede seguir la ruta DDS si se opera a ciertas condiciones.

### 2.3.1 Catalizadores de Hidrodesulfuración

Los catalizadores usados en este proceso son óxidos de molibdeno o wolframio promovidos con níquel o cobalto. Se necesitan catalizadores estables que resistan las altas presiones y temperaturas de operación, permitan el flujo homogéneo de las corrientes, posean un área específica grande y promuevan preferentemente las reacciones deseadas, es por ello que estos óxidos metálicos son soportados sobre sólidos porosos que no afecten la actividad catalítica [7].

El catalizador de HDS más usado es el formado por óxido de molibdeno ( $\text{MoO}_3$ ) promovido y soportado en  $\gamma$ -alúmina, aunque existen otros soportes como sílice, titanía y zeolitas.

### 2.3.2 Fase activa

Dentro del catalizador, el lugar donde se llevan a cabo las reacciones es la denominada fase activa. En los catalizadores de HDS ésta es el sulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ). Esta fase (Figura 2.3) consiste en estructuras tridimensionales (nanocristales) de  $\text{MoS}_2$  formado por capas de S – Mo – S que presentan interacciones van der Waals. De acuerdo al arreglo de átomos de Mo y S existen dos tipos de bordes en la estructura final, borde Mo y borde S. Estas estructuras se encuentran dispersas en el soporte de alúmina en forma de monocapas o aglomerados cristalinos hexagonales en cuyos bordes se encuentran los sitios activos [8].

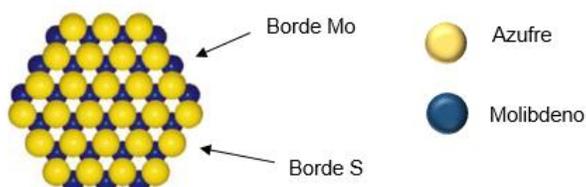


Figura 2.3. Modelo de esferas de la fase activa  $\text{MoS}_2$ .

Dentro de estas estructuras se encuentran los átomos del metal promotor, principalmente en la superficie y en los bordes S, aunque también pueden estar dispersos en el soporte como óxidos y sulfuros metálicos (Figura 2.4).

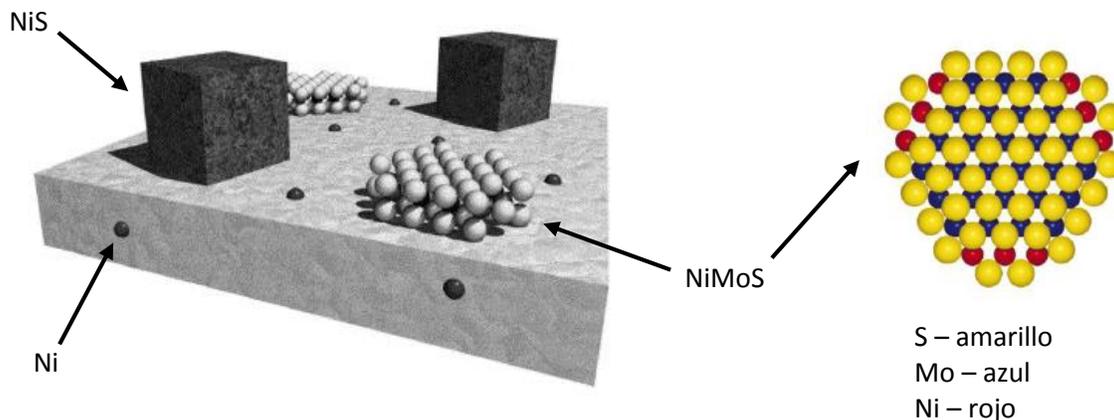


Figura 2.4. Modelo de la fase NiMoS sobre alúmina.

Se ha encontrado que, respecto a la actividad, existen dos tipos de estas estructuras, NiMoS Tipo I y NiMoS Tipo II [8]. La diferencia entre ellas es su interacción con el soporte. Durante la sulfuración del óxido de molibdeno, para activar el catalizador, el soporte interactúa con el metal precursor creando enlaces Mo – O – Al que impiden su sulfuración completa y disminuyen su actividad; el resultado es la formación de estructuras tipo NiMoS - I (Figura 2.5), cristales de una sola capa con pocos sitios activos expuestos. Para evitar esta interacción, se descubrió que aumentando la temperatura durante el proceso de activación (de 400°C a 600°C), se impide la formación de estos enlaces y se crean estructuras con un mayor número de capas y mayor número de sitios activos, las cuales se denominan NiMoS - II (Figura 2.5). El grado de apilamiento de capas en este tipo de estructuras depende de las condiciones de preparación y activación del catalizador.

De acuerdo al modelo de Chianelli, dentro de estas estructuras existen dos tipos de sitios, sitios Edge y sitios RIM (Figura 2.5) [9]. Los primeros se refieren a insaturaciones de azufre en los bordes y esquinas del cristal y los segundos se refieren al plano basal del cristal, es decir, las “tapas” del cristal. En los sitios Edge se lleva a cabo la desulfuración directa de la molécula azufrada ya que el sitio actúa

como un anclaje donde el átomo de azufre se desprende de la molécula y se introduce al cristal llenando la insaturación. En los sitios RIM se lleva a cabo la hidrogenación de la molécula.

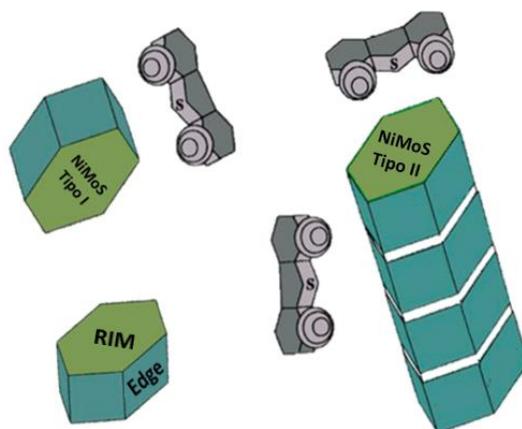


Figura 2. 5. Cristales NiMoS Tipo I y Tipo II. Representación de sitios Edge y sitios RIM.

### 2.3.3 Aditivos

Para lograr una hidrodesulfuración profunda es necesario mejorar la actividad de los catalizadores de HDS. Esto puede lograrse modificando el proceso de preparación al añadir aditivos orgánicos. La mayoría de estos compuestos son solubles en agua y pueden ser adicionados durante la impregnación incipiente de los metales [10] o bien, directamente sobre el catalizador no sulfurado en un paso posterior [11]. Esto da como resultado un aumento en la actividad del catalizador.

A pesar de que existen numerosos estudios sobre el efecto positivo de estos aditivos, hay discrepancia entre autores con respecto al origen de este beneficio. De acuerdo a Nicosia y Prins [12, 13] la adición de un glicol (trietilenglicol) directamente sobre un soporte de alúmina en catalizadores CoMoP dificulta la interacción entre los metales y el soporte permitiendo una mayor promoción de la fase activa  $\text{MoS}_2$  durante el proceso de sulfuración. Esto se debe a que el trietilenglicol (TEG) interactúa con grupos básicos OH y sitios  $\text{Al}^{3+}$  insaturados del soporte según el análisis FTIR realizado en estos estudios. Por otro lado, Son Nguyen y col. y Costa y col. [14, 15] estudiaron la adición de TEG en un catalizador



CoMoP industrial. Encontraron que el aditivo orgánico actúa como un disolvente débil pues su adición disuelve los óxidos metálicos que rápidamente interactúan entre sí formando sales que son difíciles de sulfurar. Esta dificultad en la activación fue estudiada por EXAFS y se encontró que hay un retraso en la sulfuración de Mo y Co (a bajas temperaturas,  $\sim 200^{\circ}\text{C}$ ) debida a cambios en la etapa de intercambio de oxígeno y azufre. Este retraso permite una mayor formación de la fase CoMoS, lo que aumenta significativamente la actividad del catalizador.

Estas discrepancias deben ser analizadas por lo que este trabajo se enfoca en el estudio de la adición de TEG en diferentes etapas del proceso de preparación para entender el efecto benéfico que genera este aditivo orgánico.



## 2.4 Referencias

[1] Shell Argentina. Los productos del petróleo. (Folleto)

s07.static-shell.com/content/dam/shellnew/local/country/arg/downloads/pdf/triptico-los-productos-del-petroleo.pdf Consultado 27/02/2015.

[2] K. J. Dávila Vivas, M. Duarte S., M. Gutiérrez, C. Muñoz, Planta de Hidrodesulfuración para reducir la cantidad de compuestos azufrados presentes en crudo pesado. (2012) Universidad de los Andes.

[3] T. G. Kaufman, A. Kaldor, G.F. Stuntz, M.C. Kerby, L.L. Ansell, Catal. Today 62 (2000) 77.

[4] A. Stanislaus, A. Marafi, M. S. Rana, Catal. Today 153 (2010) 1.

[5] F. Bataille, J. Lemberon, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breysse, S. Kaztelan. Journal of Catal. 191 (2000) 409-422.

[6] X. Li, A. Wang, M. Egorova, R. Prins. Journal of Catal. 250 (2007) 283-293.

[7] Cuevas-García, R. (2008) Curso de Ingeniería de Reactores. [Manuscrito no publicado].

[8] H. Topsøe, Appl. Catal. 322 (2007) 3-8.

[9] M. Daage, R. R. Chianelli. Journal of Catal. 149 (1994) 414-427.

[10] Patente WO 96/41848A1, 1996

[11] Patente EP 1418002 A2, 2004.

[12] D. Nicosia, R. Prins. J. Catal. 229 (2005) 424-438.

[13] D. Nicosia, R. Prins. J. Catal. 231 (2005) 259-268.

[14] T.S. Nguyen, S. Loidant, L. Chantal, T. Cholley, C. Geantet, Appl. Catal. 107 (2011) 59.

[15] V. Costa, K. Marchand, M. Digne, C. Geantet. Catal. Today. 130 (2008). 69-74.



# Capítulo III

## DESARROLLO EXPERIMENTAL



### 3. Desarrollo Experimental

#### 3.1 Síntesis de catalizadores

Los catalizadores se prepararon utilizando el método de impregnación incipiente por volumen de poro variando la etapa de impregnación del aditivo orgánico. Todas las muestras se prepararon impregnando soluciones de heptamolibdato de amonio tetrahidratado (Sigma-Aldrich, 99%), nitrato de níquel hexahidratado (Sigma – Aldrich 99%) y trietilenglicol (99%) en soporte de alúmina comercial Sasol. El volumen de impregnación de cada componente se determinó de acuerdo al procedimiento descrito en el apéndice A siguiendo las relaciones: 2.8 [átomos de Mo/ nm<sup>2</sup> de soporte], 0.66 [mol TEG/mol Mo] y 0.3 [mol Ni/Σmol NiMo].

Antes de la preparación de cada catalizador, el soporte de  $\gamma$ -alúmina se molió para ser posteriormente calcinado a 500°C por 3 horas con una rampa de calentamiento de 5°C/min en una mufla Vulcan 3-550 para después separarse en tres muestras de 5 gramos cada una. Después de su preparación, cada muestra fue separada en un frasco de vidrio rotulado con nombre y fecha para su almacenamiento. El nombre dado a cada catalizador se compone de una mayúscula para denotar el componente (M para molibdeno, N para níquel, etc.) colocada según el orden de impregnación y una c minúscula para indicar si la muestra fue calcinada. Así, se prepararon los siguientes catalizadores:

Tabla 3.1 Catalizadores sintetizados

Orden de impregnación sobre $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nombre Dado
TEG - Mo - Ni	T-M-N
Mo - Ni - TEG	Mc-Nc-T
MoNiTEG (Co-impregnación)	MNT

## 3.1.1 Preparación de T-M-N

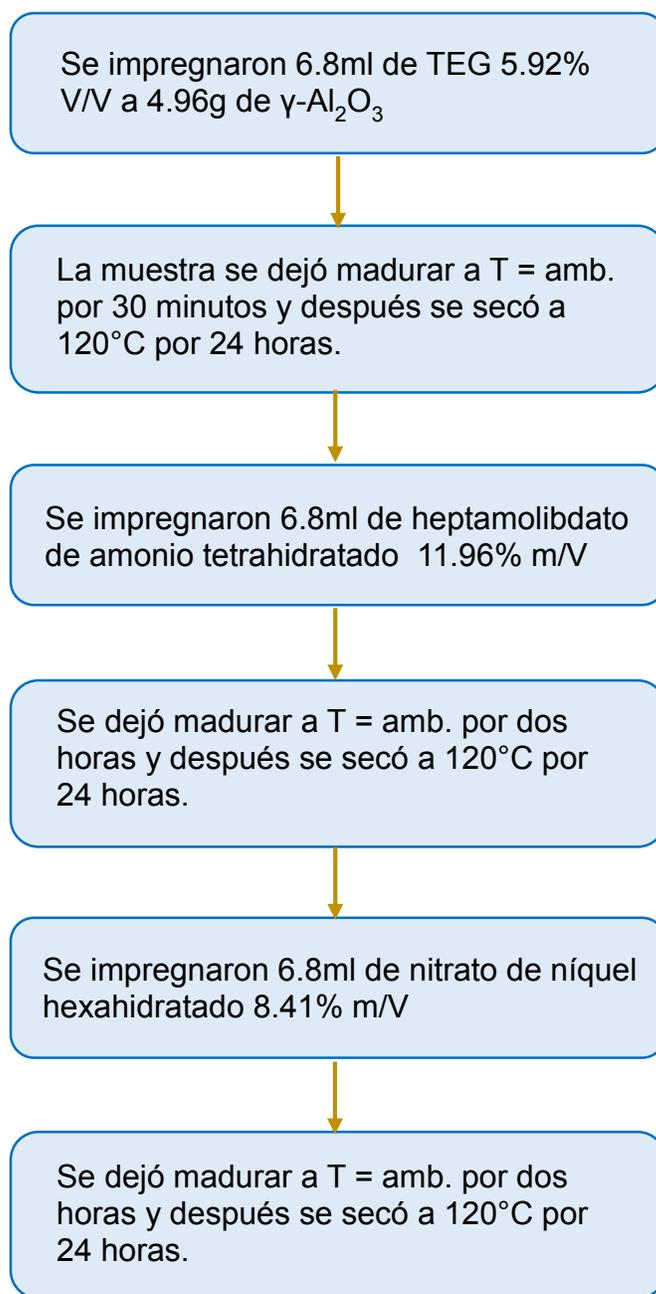


Figura 3.1 Secuencia de pasos para la preparación de T-M-N.

## 3.1.2 Preparación de Mc-Nc-T

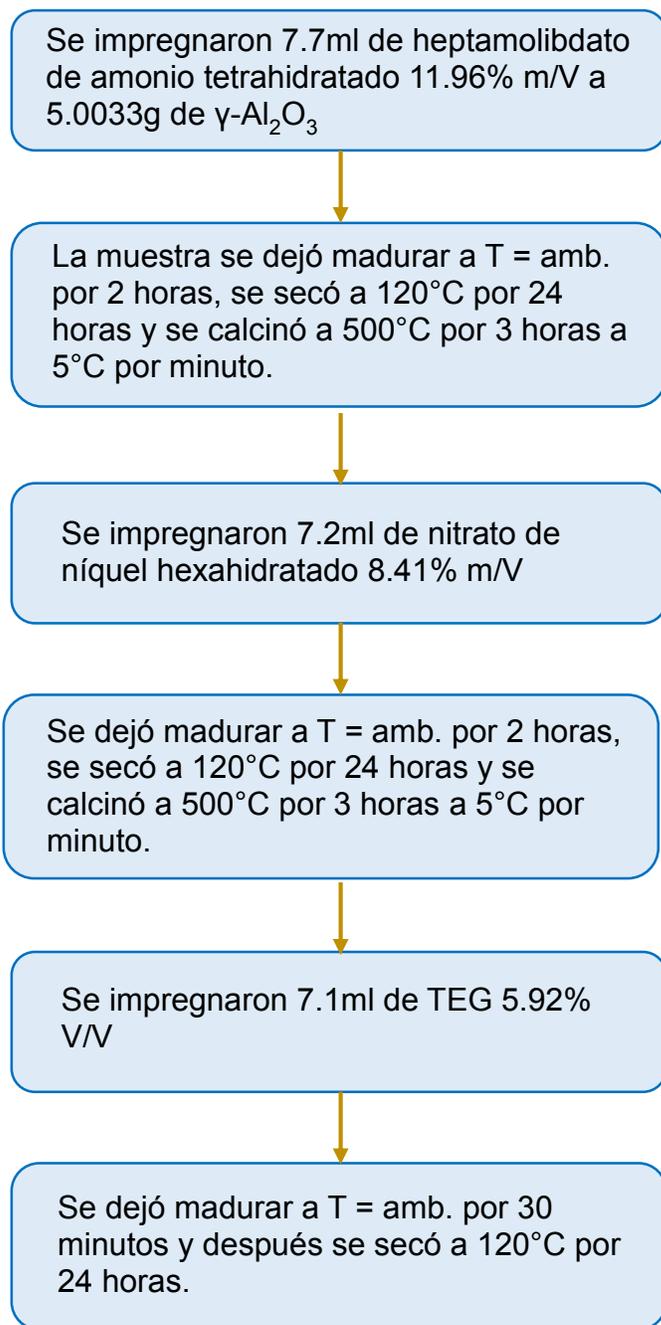


Figura 3.2 Secuencia de pasos para la preparación de Mc-Nc-T.

## 3.1.3 Preparación de MNT

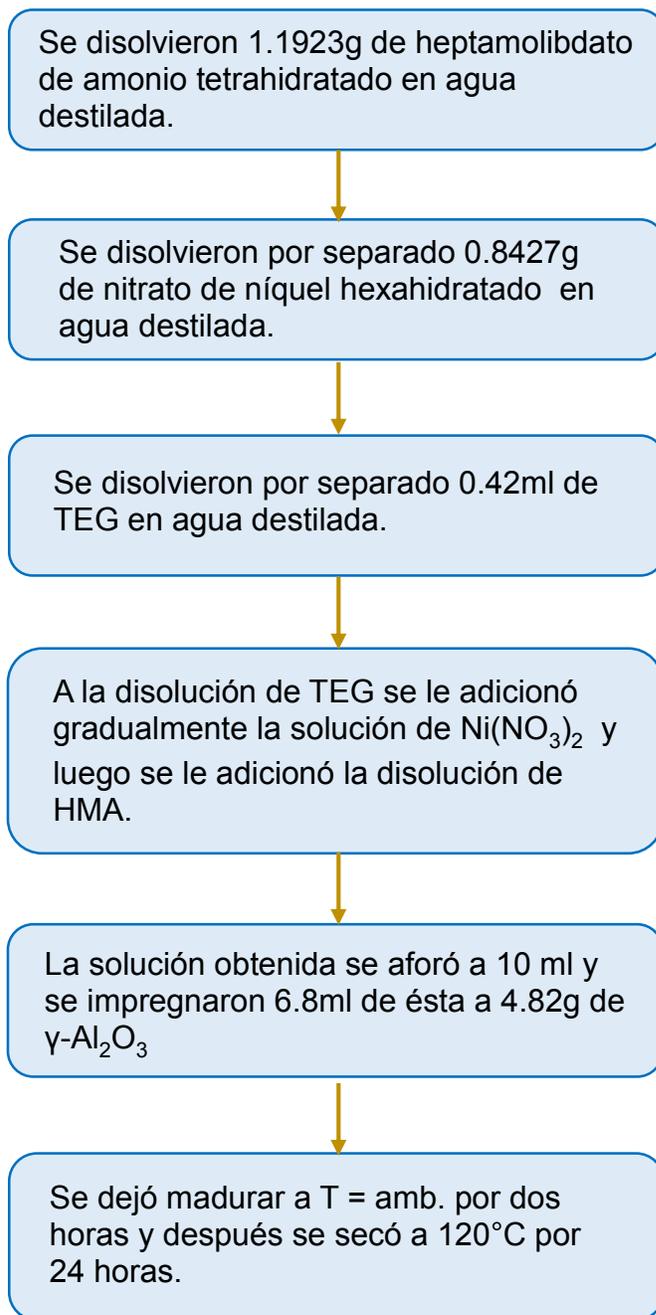


Figura 3.3. Secuencia de pasos para la preparación de MNT.

### 3.2 Caracterización de catalizadores

Para conocer las características fisicoquímicas de cada catalizador y poder comparar los distintos métodos de preparación, los catalizadores fueron analizados mediante cinco técnicas de caracterización.

Tabla 3.2 Técnicas de caracterización usadas para el análisis de cada catalizador.

Técnica	Catalizadores analizados	Descripción de la técnica	Objetivo de estudio
<b>SEM - EDS</b> Microscopía electrónica de barrido	T-M-N Mc-Nc-T MNT (no sulfurados y sulfurados)	Irradiación de un haz de electrones sobre la superficie de la muestra. Hay una dispersión de los electrones la cual emite señales que dan información sobre la topografía y composición de la superficie de la muestra [1,2].	Análisis del contenido de metales y azufre.
<b>TEM</b> Microscopía electrónica de transmisión	Mc-Nc-T MNT (sulfurados)	Irradiación de un haz de electrones sobre la muestra. Los electrones que atraviesan la muestra son usados para dar información sobre la estructura, morfología y propiedades del material. [2]	Identificación de nano cristales de la fase activa.
<b>DRX-P</b> Difracción de Rayos X de polvos	T-M-N Mc-Nc-T MNT (no sulfurados)	Medición de la difracción de rayos X de los planos atómicos de un material cristalino. Dicha medición es sensible al tipo y posición relativa de los átomos del cristal por lo que se pueden identificar fases cristalinas en la muestra [3].	Identificación de fases cristalinas.
<b>UV – vis - DRS</b> Espectroscopía ultravioleta – visible de reflectancia difusa.	T-M-N Mc-Nc-T MNT (no sulfurados)	Uso de un haz de luz (200nm a 2500nm) para generar transiciones electrónicas en electrones de una muestra para generar espectros que pueden ser analizados según la naturaleza del material. [4]	Análisis de la geometría de iones metálicos.
<b>IR-Py</b> Análisis IR de piridina adsorbida.	T-M-N Mc-Nc-T MNT (no sulfurados y sulfurados)	Uso de un haz infrarrojo para inducir vibraciones en la molécula de piridina adsorbida. Dichas vibraciones dependerán de la interacción de la piridina con la superficie de la muestra [5].	Cuantificación y análisis de sitios ácidos del soporte y de la fase activa.



### 3.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido

Esta técnica se realizó en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación e Industria (USAI) donde las muestras fueron analizadas usando un microscopio JEOL JSM-5900-LV a bajo vacío. Cada muestra se molió y separó en un frasco rotulado.

### 3.2.2 Microscopía Electrónica de Transmisión

Esta técnica también se realizó en la USAI. El equipo usado en este caso fue un microscopio JEOL JEM-2010 operado a 200 KeV con una resolución punto a punto de 1.9 Å. Las muestras analizadas se disolvieron en heptano (Sigma – Aldrich 99%) inmediatamente después de su sulfuración para impedir su oxidación por el contacto con el aire. El procedimiento de sulfuración se describe con mayor detalle en la sección 3.3 (Evaluación catalítica). Cada muestra fue sometida a dispersión con ultrasonido después de su sulfuración. Posteriormente se tomó una parte de la muestra y se colocó en una rejilla de cobre para su análisis bajo el microscopio.

### 3.2.3 Difracción de Rayos X de polvos

Esta técnica se realizó nuevamente en la USAI. Las mediciones de difracción de rayos X en polvos se realizaron en un equipo *Bruker D2 PHASER*, con radiación  $K\alpha_1$  de cobre  $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ , operando a 30 kV y 10 mA. Las mediciones se realizaron en el intervalo de  $5^\circ$  a  $80^\circ$  en  $2\theta$  con un paso de  $0.01^\circ$  y un tiempo de medición de 1 s por paso. Las muestras se molieron hasta tener un polvo fino antes de la caracterización.

### 3.2.4 Espectroscopía UV – vis DRS.

Se tomó el espectro UV-vis de cada catalizador añadiendo una cantidad de la muestra sólida molida en una placa de teflón cubierta con una ventana circular transparente de cuarzo y colocándola en un espectrofotómetro Varian Cary 500 equipado con una esfera integradora. El espectro se tomó en la región de 200nm a 2500nm a temperatura ambiente tomando una línea base de politetrafluoroetileno (PTFE).



### 3.2.5 Espectroscopía IR-Py

Antes de tomar el espectro IR de las muestras, cada catalizador recibió un pretratamiento descrito a continuación:

- a) Se preparó una tableta fina de 1 cm de diámetro con peso aproximado de 17mg de catalizador que luego se colocó en un portamuestras dentro de una celda de vidrio. La celda se colocó entonces en una línea de alto vacío.
- b) La tableta dentro de la celda se calentó a 450°C por 2 horas en alto vacío.

Terminado este tratamiento, la celda se enfrió a temperatura ambiente y se tomó el espectro IR de la pastilla en una región de 1100cm<sup>-1</sup> a 4000cm<sup>-1</sup>. Una vez tomado el espectro, la celda se reconectó a la línea de vacío y se le introdujo un pulso de piridina hasta saturación a temperatura ambiente. Posteriormente se hizo la termodesorción de la piridina desde temperatura ambiente hasta 150°C. Después de cada tratamiento térmico se tomó el espectro IR correspondiente.

Para las muestras sulfuradas, se hicieron tabletas de los catalizadores no sulfurados que fueron colocadas dentro de la celda de vidrio. Se les hizo pasar una corriente de H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> (15% V/V) durante 4 horas a 400°C. Terminada su activación, las muestras fueron sometidas al mismo procedimiento descrito anteriormente.

El equipo usado para el registro de los espectros fue un espectrofotómetro Thermo Scientific modelo Nicolet 6700 con una resolución de 4cm<sup>-1</sup>. Se registraron 100 barridos por espectro.

### 3.3 Evaluación catalítica

Las pruebas catalíticas de cada muestra se llevaron a cabo en un reactor intermitente de 450ml Parr – 5500 continuamente agitado a 1000 rpm a una temperatura de operación constante de 320°C y una presión de operación de 1200 psig por seis horas (Figura 3.4). Antes de la reacción, cada catalizador fue tableado y después triturado para aumentar su tamaño de partícula a 0.25mm (malla no. 60). Posteriormente se le hizo pasar una corriente de H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> (15% V/V) a 400°C con una rampa de calentamiento de 5°C/min durante 4 horas para su activación.

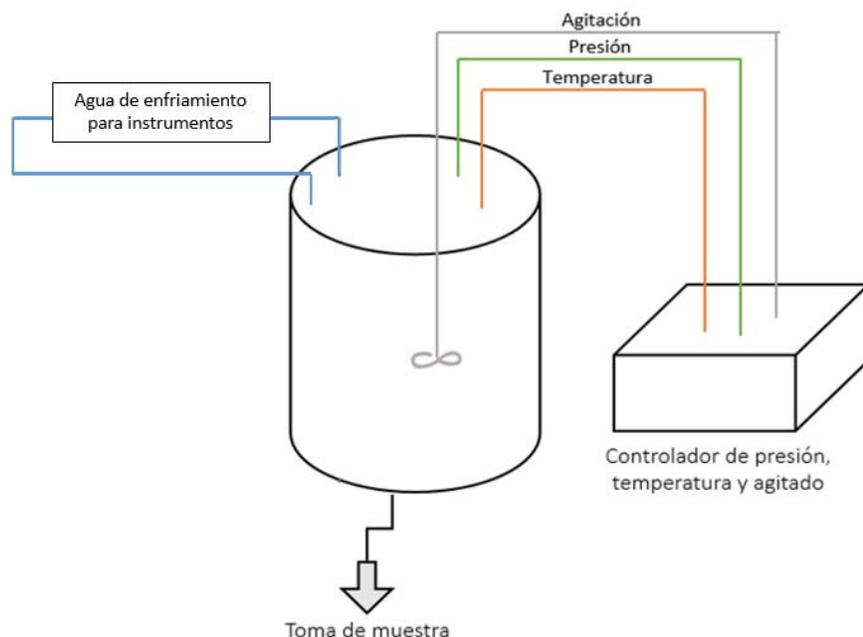


Figura 3.4. Esquema general de reactor intermitente para pruebas catalíticas.

### 3.3.1 Descripción del proceso

Se preparó una disolución de 4,6 DMDBT añadiendo 0.2g del compuesto azufrado en 40ml de decano (Sigma – Aldrich 99%) que luego fue incorporado al reactor junto con 0.2g del catalizador previamente activado. El reactor se cerró y primero se purgó con hidrógeno para posteriormente llenarlo con  $H_2$  hasta alcanzar una presión de 600psig. Inmediatamente se inició el calentamiento y una vez alcanzada la temperatura de reacción ( $320^{\circ}C$ ), se tomó una pequeña muestra de la reacción a través de un muestreador (tubo delgado de acero inoxidable rodeado de hielo para condensar la muestra gaseosa). A partir de este momento se tomaron muestras primero cada media hora hasta las dos horas de reacción y después cada hora hasta alcanzadas seis horas de reacción. Las muestras tomadas se separaron en viales de 1ml los cuales se analizaron en un cromatógrafo de gases con detector de ionización de flama modelo HP-6890. Terminada la reacción, el reactor se dejó enfriar a temperatura ambiente y se abrió para recolectar el catalizador usado disuelto en decano (para evitar su oxidación) dentro un frasco de vidrio rotulado.



### 3.4 Referencias

[1] Scanning Electron Microscopy, Background. Australian Microscopy & Microanalysis Research Facility.

<http://www.ammrf.org.au/myscope/sem/background/> [Consultado 6/09/2015]

[2] Castillo Villalón, P. Curso de Catálisis I. [Manuscrito no publicado].

[3] Transmission Electron Microscopy, Background. Australian Microscopy & Microanalysis Research Facility.

<http://www.ammrf.org.au/myscope/tem/background/> [Consultado 6/09/2015]

[4] X-ray diffraction, Background. Australian Microscopy & Microanalysis Research Facility.

<http://www.ammrf.org.au/myscope/xrd/background/> [Consultado 6/09/2015]

[5] Visible and Ultraviolet Spectroscopy.

<http://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/VirtTxtJml/Spectrpy/UV-vis/spectrum.htm> [Consultado 13/09/2015]

[6] Maugé, F. Espectroscopía Infrarroja. [Manuscrito no publicado]



# Capítulo IV

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN



## 4. Resultados y discusión

A continuación se muestran los resultados y su análisis de las evaluaciones catalíticas y caracterizaciones fisicoquímicas mediante las técnicas de SEM – EDS, UV – vis – DRS, IR, DRX y TEM de cada catalizador con la finalidad de analizar el efecto del método de preparación en la adición de TEG.

### 4.1 Pruebas catalíticas

Los resultados de las evaluaciones catalíticas en la HDS de 4,6 DMDBT se muestran en la Tabla 4.1. La obtención de dichos resultados se describe en el Apéndice B.

Tabla 4.1 Resultados de la reacción HDS de 4,6 DMDBT a 320°C y 1200 psig.

Catalizador	Secuencia de impregnación	k [cm <sup>3</sup> /át. Mo s] x10 <sup>23</sup>
T-M-N	TEG – Mo – Ni	9.62
Mc-Nc-T	Mo – Ni – TEG	10.44
MNT	Co-impregnación	11.32
*NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [1]	Co-impregnación	5.34

\* Catalizador de referencia.

Los resultados de la Tabla 4.1 muestran el efecto positivo de la incorporación del aditivo orgánico trietilenglicol en el desempeño de los catalizadores; además se observa que el incremento de actividad depende de la etapa en la cual se agrega el agente orgánico durante la preparación del catalizador pues el catalizador preparado con una impregnación simultánea de Mo, Ni y TEG (MNT) alcanzó la mayor actividad, siendo 2.1 veces más activo que un catalizador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> evaluado a las mismas condiciones empleadas en este trabajo [1]. Los estudios hechos por Espinoza y Escobar y col. [2 y 3], demuestran que la adición simultánea del aditivo orgánico junto con los demás componentes permite la interacción del aditivo con el promotor logrando que éste último no migre a la red de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y esté disponible para la formación de mayor cantidad de fase NiMoS. El catalizador Mc-Nc-T (preparado con la adición de TEG en la etapa final de preparación) también alcanzó una actividad muy alta, similar a MNT y 1.95 veces más grande que el

catalizador de referencia. Esto concuerda con lo encontrado por S. Nguyen y col., y V. Costa y col. [4 y 5], donde explican que cuando se adiciona TEG en una post impregnación, los metales que componen la fase precursora se redispersan y cuando se sulfuran, crean una mayor concentración de la fase mixta NiMoS. Por último, el catalizador T-M-N (preparado con la adición de TEG directamente sobre la alúmina) alcanzó una actividad 1.8 veces más grande que la del catalizador de referencia debido posiblemente al envenenamiento de los sitios más reactivos del soporte por TEG inhibiendo la interacción soporte-fase precursora [6].

#### 4.1.1 Selectividad

Se hizo un análisis de los productos obtenidos de las pruebas catalíticas para evaluar la ruta preferente en cada catalizador. Se partió del análisis de productos según la ruta de reacción que sigue el 4,6 DMDBT. Anteriormente se explicó que la HDS de este compuesto sigue preferentemente la ruta de hidrogenación (HYD) cuyos productos principales son el metil ciclohexil tolueno (MCHT) que posteriormente se hidrogena para producir 3,3 dimetil dicitclohexano (3,3 DMDCH) (Figura 4.1, a), o bien, la ruta de desulfuración directa (DDS) cuyo producto principal es el 3,3 dimetil difenilo (3,3 DMDF) (Figura 4.1, b). Así, se puede hacer una inferencia de cuál es la ruta preferente de cada catalizador para esta reacción.

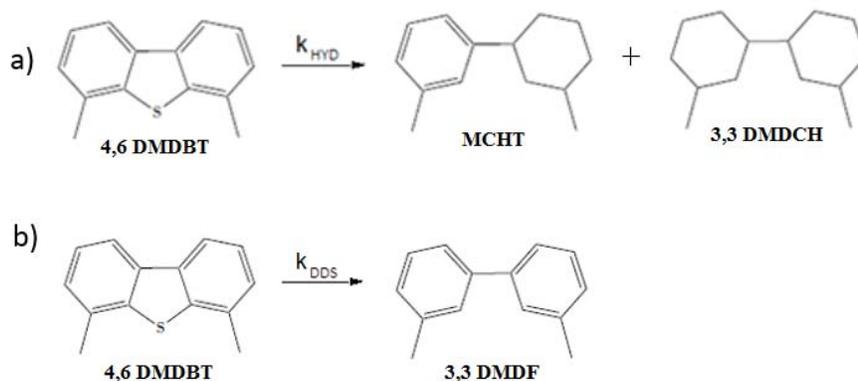


Figura 4.6. Esquema de las rutas de reacción de la hidrodesulfuración de 4,6 DMDBT.  
a) Hidrogenación b) Desulfuración directa.

En la Tabla 4.2 se muestran los resultados obtenidos de acuerdo al procedimiento descrito en el apéndice C.



Tabla 4.2 Selectividad en los catalizadores al 30% de conversión de 4,6 DMDBT a 320°C y 1200 psig

Catalizador	$k_{\text{DDS}}$ [cm <sup>3</sup> /át. Mo s] x10 <sup>23</sup>	$k_{\text{HYD}}$ [cm <sup>3</sup> /át. Mo s] x10 <sup>23</sup>	$k_{\text{HYD}}/k_{\text{DDS}}$
NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	0.97	4.36	4.5
T-M-N	2.67	6.94	2.6
Mc-Nc-T	2.08	8.35	4.01
MNT	2.23	9.07	4.06

\*Catalizador de referencia [1]

Los datos de selectividad muestran que las constantes de rapidez de ambas rutas de reacción (HYD y DDS) aumentan significativamente para los tres catalizadores; en específico, la ruta de desulfuración directa aumentó en promedio 2.4 veces para los tres catalizadores, mientras que la ruta de hidrogenación se incrementó 1.8 veces.

Se puede observar que la selectividad ( $k_{\text{HYD}}/k_{\text{DDS}}$ ) para Mc-Nc-T, MNT y el catalizador de referencia es muy similar; la diferencia en actividad se debe entonces a un incremento en la concentración de sitios activos para los catalizadores adicionados con TEG. En el caso de T-M-N se observa que hay un aumento de productos provenientes de la ruta de DDS (selectividad más baja en comparación con los otros catalizadores), es decir, un aumento de vacantes de S disponibles.

En primera instancia se puede deducir que agregar TEG directamente en el soporte de alúmina (T-M-N) incrementa el apilamiento de la fase activa ( $k_{\text{HYD}}/k_{\text{DDS}} = 2.6$ ) considerando el modelo de Chianelli [7]; mientras que impregnar TEG junto con los otros dos metales simultáneamente (MNT) incrementa la concentración de sitios de hidrogenación ( $k_{\text{HYD}} = 9.07$ ).

Para corroborar estas hipótesis y poder explicar el efecto de agregar TEG en diferentes etapas del proceso de preparación, en la siguiente sección se presentan los resultados de las caracterizaciones fisicoquímicas realizadas a los catalizadores antes y después de su sulfuración.



## 4.2 Caracterización de los catalizadores

### 4.2.1 Análisis SEM-EDS

Esta técnica de caracterización permite conocer la composición de metales en la superficie del soporte por lo que se puede determinar la concentración real impregnada de metales precursores. Así, se puede hacer una inferencia de la cantidad de Mo en cada catalizador.

Tabla 4.3 Resultados de las pruebas SEM-EDS para precursores de los catalizadores.

Catalizador	% Mo (p/p)	átomos de Mo/nm <sup>2</sup>
T-M-N	8.3	2.5
Mc-Nc-T	9.7	2.9
MNT	8.6	2.6

\*Porcentaje de error de la técnica es de 1%.

Se puede observar que los catalizadores T-M-N y MNT poseen ligeramente una menor concentración de Mo con respecto a la concentración nominal de Mo (2.8 átomos de Mo/nm<sup>2</sup>). Adicionalmente, se observa que Mc-Nc-T contiene mayor cantidad de Mo que la teórica.

Por otro lado, el análisis SEM-EDS también permite conocer el contenido de azufre en los catalizadores gastados. Este análisis dará una idea acerca del grado de sulfuración del catalizador después de 6 horas de reacción.

Tabla 4.4 Resultados de las pruebas SEM-EDS para catalizadores gastados (después de la reacción).

Catalizador	%S (p/p)	S/Mo*
T-M-N	5.33	2.07
Mc-Nc-T	7.15	2.27
MNT	5.05	1.85

\*Relación atómica.

En la Tabla 4.4 se muestra tanto el contenido elemental de azufre, como la relación atómica molibdeno-azufre para los catalizadores gastados. Si se asume que después de la reacción HDS los cristales de MoS<sub>2</sub> están completamente sulfurados

(S/Mo = 2), entonces es posible que el catalizador MNT aún tenga vacantes de S disponibles para seguir catalizando la HDS de 4,6 DMDBT. En el caso de Mc-Nc-T y T-M-N, el contenido de azufre es el suficiente para deducir que los cristales de la fase activa están completamente sulfurados, y que, además, puede haber promotor sulfurado (NiS).

#### 4.2.2 Análisis UV – vis – DRS.

En las Figuras 4.1 y 4.2 se muestran los espectros UV – vis de reflectancia difusa de los catalizadores no sulfurados registrados en un rango de 200nm a 350nm y en un rango de 500nm a 1100nm respectivamente.

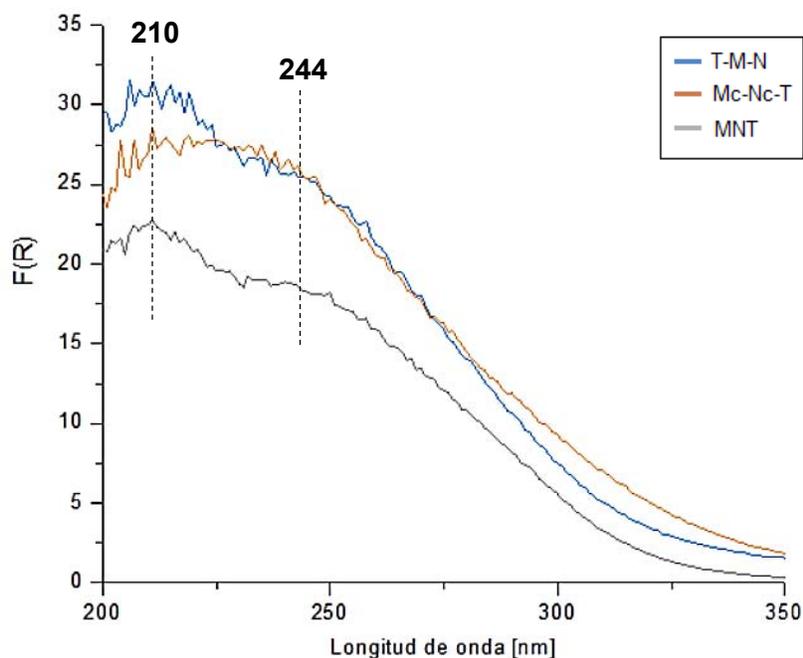


Figura 4.1. Espectros electrónicos de los catalizadores no sulfurados.

En la Figura 4.1 se puede observar una banda de absorción en  $\sim 210\text{nm}$  con un hombro en  $\sim 244\text{nm}$  para los catalizadores T-M-N y MNT. Esta banda corresponde a la transición de transferencia de carga (CTT) Mo-O donde el molibdeno está en coordinación tetraédrica, Mo (Td), mientras que el hombro está asociado a la CTT de Mo-O donde Mo está en coordinación octaédrica, Mo (Oh) [8,9]. Mc-Nc-T presentó una única banda ancha con un máximo alrededor de  $225\text{nm}$ . Para explicar este resultado se hizo la relación de intensidades de Mo (Oh) con respecto a Mo (Td) para cada catalizador y se obtuvieron los siguientes resultados:

Tabla 4.5. Relación de intensidades de compuestos coordinados de Mo en cada catalizador.

Catalizador	Intensidad Mo (Oh) (u. a.)	Intensidad Mo (Td) (u. a.)	Mo (Oh) /Mo (Td)
T-M-N	25.4	30.4	0.83
Mc-Nc-T	25.8	27.1	0.95
MNT	18.3	22.5	0.81

Es evidente que la intensidad de Mo (Oh) y Mo (Td) para Mc-Nc-T es la misma, lo que sugiere que la banda ancha presente en este catalizador se debe a un traslape de las bandas asociadas a las CTT de ambas especies coordinadas de Mo. Esto sugiere que en este catalizador hay un aumento de Mo en coordinación octaédrica con respecto a los otros dos catalizadores.

La presencia de especies de Mo (Oh) en los tres catalizadores sugiere que la adición de TEG facilitaría la sulfuración de la fase precursora debido a que Mo (Oh) es más fácil de sulfurar con respecto a Mo (Td). Esta deducción está relacionada con lo encontrado en las pruebas de actividad catalítica ya que la mejor sulfurabilidad de los catalizadores favorece la hidrosulfuración [10].

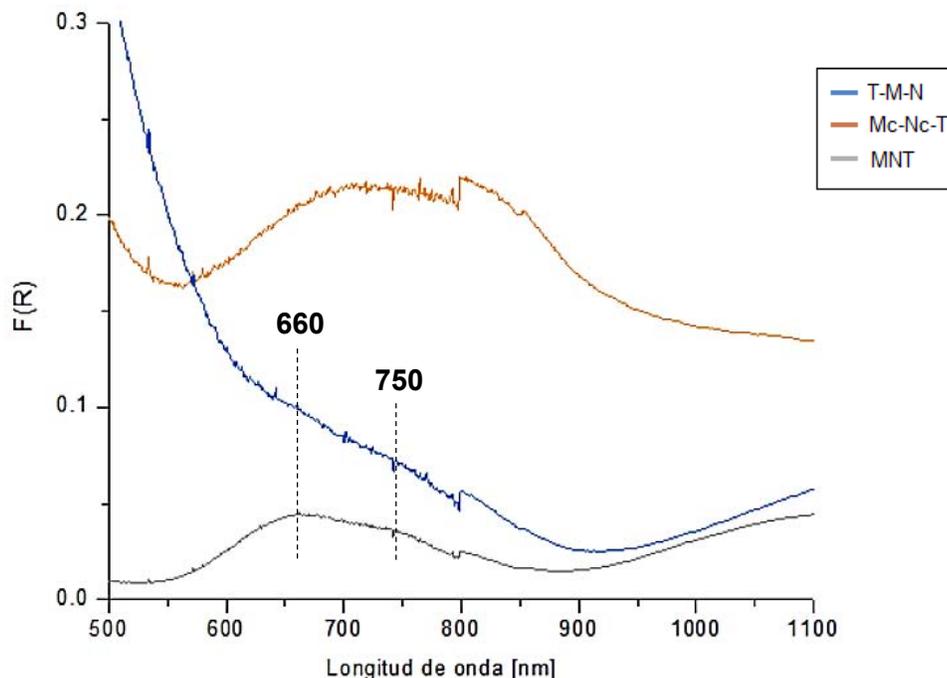


Figura 4.2. Espectros electrónicos de Mc-Nc-T y MNT no sulfurados en la región visible.



Hacia mayores longitudes de onda (Fig. 4.2), aparece una banda de absorción amplia característica de especies de níquel. Se observa que la banda tiene dos máximos en  $\sim 660\text{nm}$  y  $\sim 750\text{nm}$  para MNT. Para Mc-Nc-T nuevamente sólo se observa un máximo en  $\sim 740\text{nm}$ . De acuerdo a lo reportado en la literatura por F. Iova y A. Tutria [11], las bandas en  $\sim 660$  y  $\sim 750\text{nm}$  corresponden a transiciones d-d de especies de Ni (Td) y Ni (Oh) respectivamente. En el caso de Mc-Nc-T se observa que el borde de absorción se desplaza hacia mayores longitudes de onda indicando un aumento en la concentración de las especies de Ni en coordinación octaédrica.

Tabla 4.6. Relación de intensidades de compuestos coordinados de Ni en cada catalizador.

Catalizador	Intensidad Ni (Oh) (u. a.)	Intensidad Ni (Td) (u. a.)	Ni (Oh)/ Ni (Td)
T-M-N	0.069	0.096	0.72
Mc-Nc-T	0.213	0.214	0.99
MNT	0.035	0.042	0.83

En los resultados de la Tabla 4.6 se puede apreciar un resultado similar a lo encontrado en la Tabla 4.5; para Mc-Nc-T la banda con máximo en  $740\text{nm}$  corresponde a un traslape de las bandas atribuidas a níquel en coordinación tetraédrica y octaédrica. El aumento en la concentración de especies de Ni (Oh) indica que hay una concentración muy baja de níquel interactuando directamente con el soporte (Ni (Td)). Esto puede indicar un mayor grado de promoción debido a que las especies tetraédricas no contribuyen en la formación de la fase activa durante el proceso de sulfuración [12].

En resumen, es evidente que la etapa en la que se incorpora TEG durante la preparación tiene influencia en la coordinación de las especies de Mo y Ni siendo más evidente este efecto en el catalizador donde se impregnó el agente orgánico en una etapa posterior a la impregnación de los metales (Mc-Nc-T). En este catalizador se observa que se favorece tanto la formación de especies en coordinación octaédrica de Mo como de Ni. Esto permitirá que el catalizador sea más fácil de sulfurar y que esté mejor promovido.

### 4.2.3 Análisis IR-Py

Los espectros IR en la región de estiramiento  $\nu_{8a}$  y  $\nu_{19b}$  de piridina adsorbida ( $1650$  a  $1400\text{cm}^{-1}$ ) en los catalizadores no sulfurados y sulfurados se muestran en las Figuras 4.3 y 4.4 respectivamente.

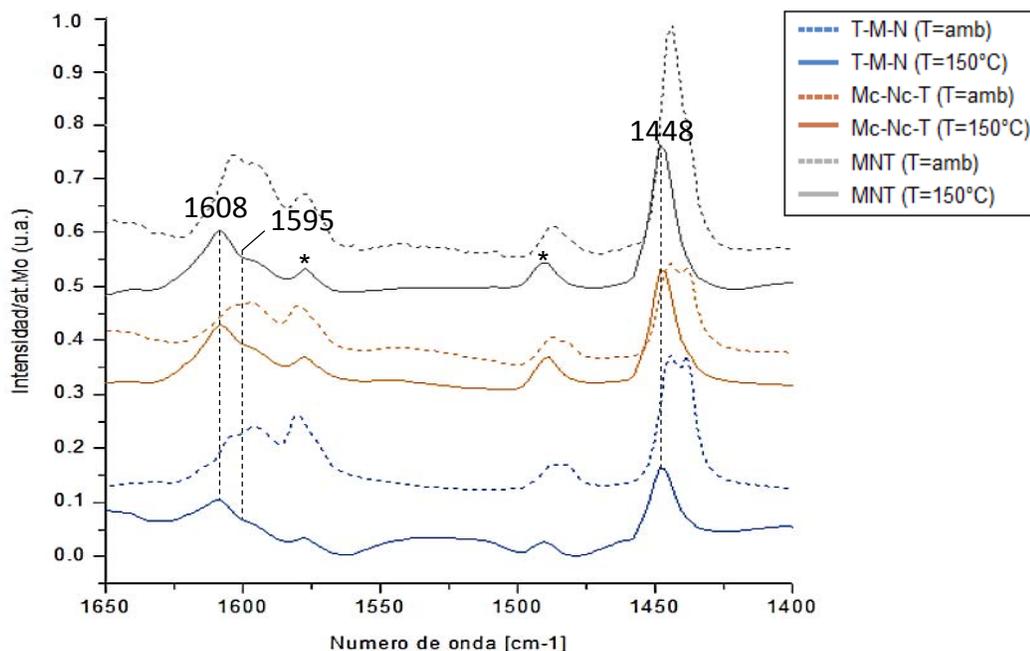
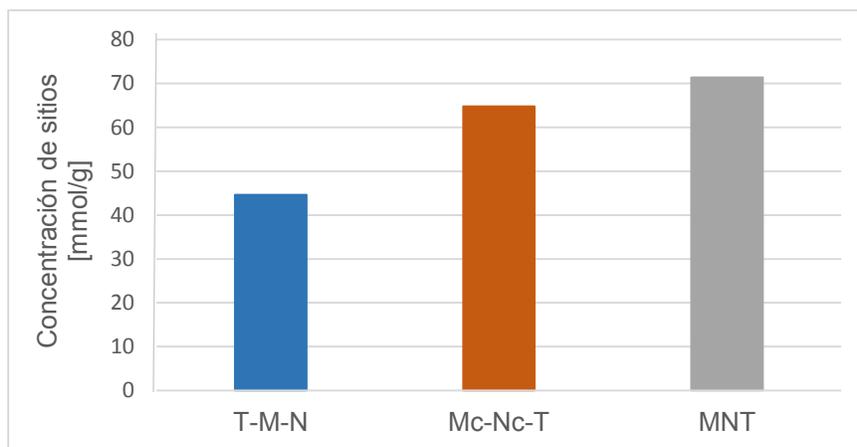


Figura 4.3. Espectros IR de piridina adsorbida en los catalizadores no sulfurados.

En la Fig. 4.3 se muestran los espectros IR de los catalizadores no sulfurados después de la adsorción de piridina. La intensidad fue tomada con respecto a la cantidad de átomos de Mo según el catalizador debido a las diferencias en el peso de las pastillas analizadas. Las curvas punteadas corresponden a los espectros tomados a temperatura ambiente y las curvas continuas a la desgasificación (termodesorción) de la piridina a  $150^\circ\text{C}$ . Se puede observar que los tres catalizadores presentan espectros muy similares, cada uno con bandas que disminuyen su intensidad y se van definiendo conforme aumenta la temperatura. Esta variación de intensidades se debe a que la piridina a temperatura ambiente se encuentra físicamente adsorbida en la muestra, y al aumentar la temperatura se desorbe permaneciendo únicamente piridina químicamente adsorbida, que es la encargada de dar información respecto a la naturaleza de la superficie de la muestra. Cada banda se asocia a un modo vibracional diferente de la piridina que depende del tipo de

interacción de ésta con el soporte o con los metales precursores. En primera instancia se observa un pico ancho en  $1608\text{ cm}^{-1}$  con un hombro en  $1595\text{ cm}^{-1}$ , estas bandas se asignan al modo vibracional  $\nu_{8a}$  (vibraciones CCN). La primera banda se asocia a la interacción de piridina con sitios ácidos de Lewis fuertes, mientras que la segunda, a piridina adsorbida mediante enlace tipo puente de hidrógeno (interacción de la piridina con grupos OH reactivos del soporte) [13]. Después aparecen dos bandas pequeñas en  $1577\text{ cm}^{-1}$  y  $1490\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a los modos vibracionales  $\nu_{8b}$  y  $\nu_{19a}$  respectivamente que no se tomarán en cuenta. Por último aparece una banda intensa con máximo alrededor de  $1448\text{ cm}^{-1}$  asignada al modo vibracional  $\nu_{19b}$ , interacción de la piridina con sitios ácidos de Lewis homóloga al modo vibracional  $\nu_{8a}$ .



Gráfica 4.1. Concentración de sitios ácidos de Lewis (mmol/g) en los catalizadores no sulfurados.

Los resultados de piridina adsorbida en los catalizadores no sulfurados (Gráfica 4.1, Apéndice D) muestran que para el catalizador T-M-N la concentración de sitios ácidos de Lewis es menor en comparación a los catalizadores MNT y Mc-Nc-T. Este resultado está relacionado con lo reportado en [1] y estudiado en [6] donde se demuestra que para una muestra de alúmina previamente impregnada con TEG, el glicol se adsorbe no sólo en los grupos OH reactivos del soporte sino también en los sitios coordinativamente insaturados de  $\text{Al}^{3+}$ , por lo que en el caso de T-M-N donde se adicionó TEG y después se impregnaron los metales, es muy probable que la banda asociada a sitios ácidos de Lewis corresponda a sitios coordinativamente insaturados de molibdeno; sin embargo, no se descarta la

posibilidad de que haya contribuciones de sitios CUS de  $Al^{3+}$  no cubiertos por el glicol en esta banda. Si lo anterior es cierto, y la banda en  $\sim 1448\text{cm}^{-1}$  corresponde a sitios CUS de Mo, entonces se explicaría la baja actividad del catalizador T-M-N con respecto a los otros dos catalizadores ya que la baja concentración de sitios  $Mo^{6+}$  disponibles para la creación de la fase activa lleva a una actividad más baja.

Respecto a los catalizadores Mc-Nc-T y MNT se observa que la concentración de sitios ácidos de Lewis es muy similar para ambos, siendo ligeramente más alta en el caso de MNT. Siguiendo con la deducción anterior, dicha banda se atribuye principalmente a sitios CUS de molibdeno (y de  $Al^{3+}$ ). Por lo tanto la concentración de sitios ácidos es directamente proporcional a la actividad de los catalizadores.

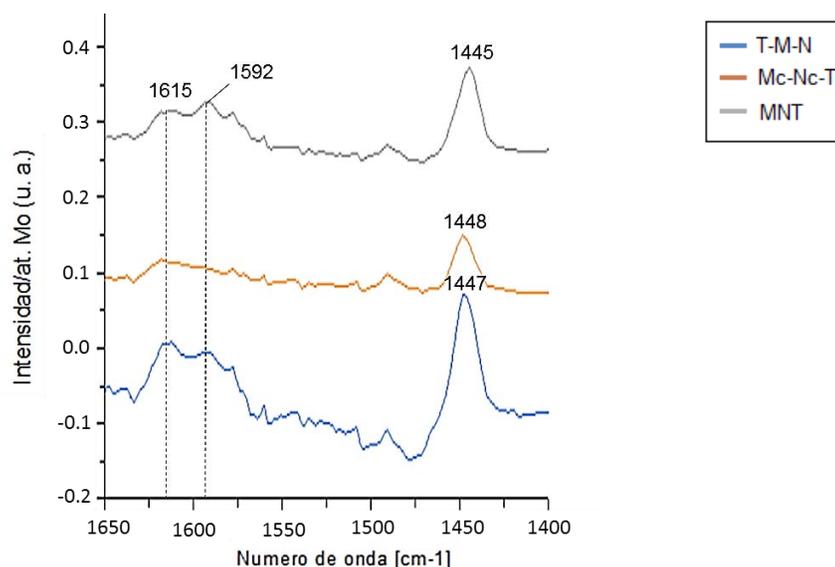
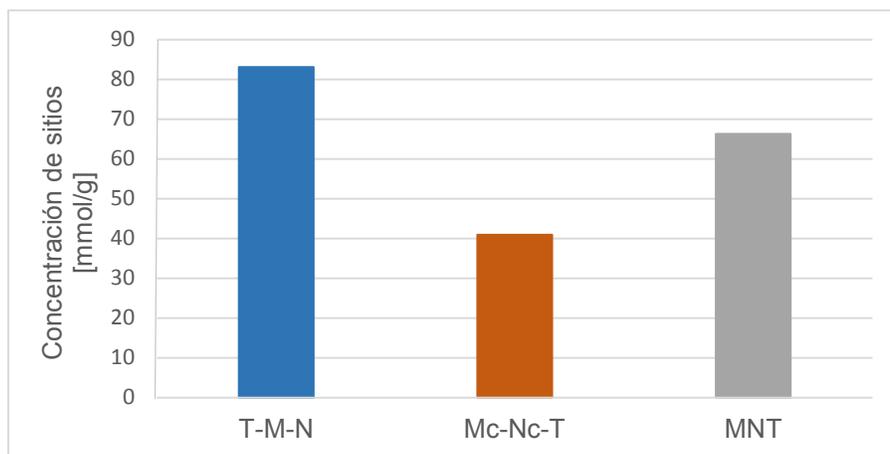


Figura 4.4. Espectros IR de piridina adsorbida en los catalizadores sulfurados después de desgasificación a  $T=150\text{ }^{\circ}\text{C}$

En la Fig. 4.4 se presentan los espectros IR de piridina adsorbida en los catalizadores activados. En este caso aparecen las mismas bandas que aparecieron para los catalizadores no sulfurados pero ligeramente desplazadas. Se puede apreciar una banda en  $1615\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a sitios ácidos de Lewis ( $\nu_{8a}$ ) y una en  $1592\text{ cm}^{-1}$  que se asigna a piridina interactuando mediante enlace tipo puente de hidrógeno con grupos OH del soporte. La banda de piridina coordinada (sitios ácidos de Lewis ( $\nu_{19b}$ )) aparece en  $1445\text{ cm}^{-1}$  para MNT y se

desplaza hacia mayor número de onda ( $3 \text{ cm}^{-1}$ ) para las otras muestras indicando sitios de mayor fuerza ácida.



Gráfica 4.2. Concentración de sitios ácidos de Lewis (mmol/g) en catalizadores sulfurados.

Con respecto a la concentración de sitios ácidos en los catalizadores sulfurados, se observa que no se sigue la misma tendencia que se encontró para los catalizadores no sulfurados. El catalizador T-M-N incrementó su concentración de sitios, mientras que para los otros dos catalizadores la concentración disminuyó (Gráfica 4.2). En un estudio teórico realizado por Aray y col. se encontró que en catalizadores sulfurados, tras el análisis IR de piridina adsorbida, la banda en  $1445\text{-}1448 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a vacantes de S (sitios CUS de  $\text{Mo}^{4+}$ ) en los cristales de la fase activa NiMoS [14]. La alta concentración de sitios en T-M-N es muy probable que se deba entonces a una alta concentración de vacantes de S, por esto en ese catalizador aumenta la ruta de desulfuración directa. Sin embargo, el aumento en la concentración de sitios ácidos del catalizador no sulfurado al sulfurado se debe posiblemente a que a altas temperaturas (proceso de sulfuración) el TEG se descompone y “descubre” parte de los sitios CUS  $\text{Al}^{3+}$  que había cubierto previamente; entonces, la alta concentración de sitios de este catalizador se debe a las contribuciones tanto de vacantes de S como de sitios CUS  $\text{Al}^{3+}$ . En cambio, la disminución de sitios en los otros dos catalizadores, principalmente en Mc-Nc-T, puede deberse a que los cristales de  $\text{MoS}_2$  son más grandes y/o largos en estos catalizadores y cubren una mayor superficie del soporte y por consiguiente impedirían el acceso a la al sitio de adsorción por lo que la contribución de sitios

CUS  $Al^{3+}$  sería baja. Si bien en estos catalizadores la concentración de vacantes de S es baja, la actividad es alta debido a que la ruta preferencial de la HDS de 4,6 DMDBT es la hidrogenación y ésta se lleva a cabo en sitios activos diferentes.

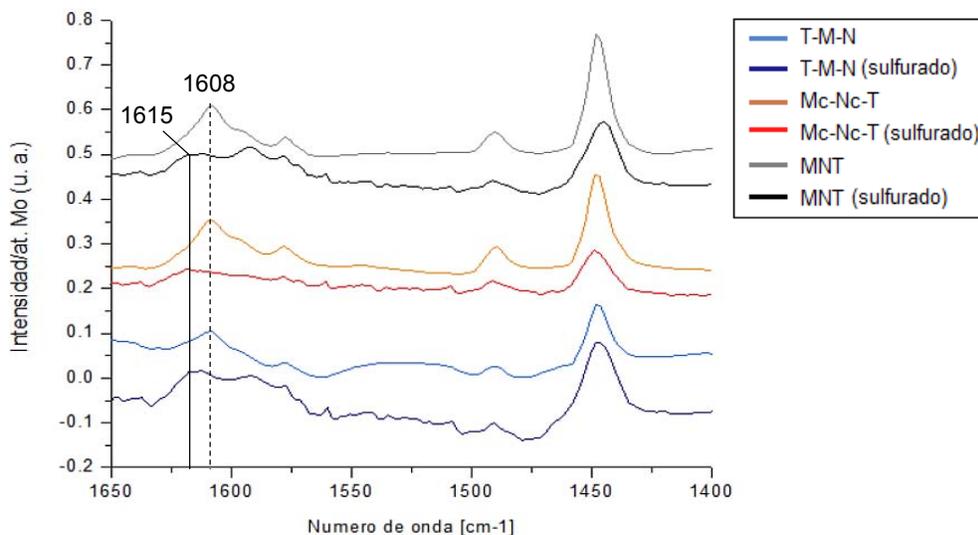


Figura 4.5. Comparación de espectros IR de piridina adsorbida en los catalizadores no sulfurados y sulfurados después de desgasificar a  $T = 150^{\circ}C$ .

Por otro lado, al comparar los espectros de los catalizadores no sulfurados y sulfurados (Figura 4.5), se puede apreciar que la banda atribuida a la vibración  $\nu_{8a}$  de piridina en sitios ácidos de Lewis se desplaza a mayores números de onda para los catalizadores sulfurados. Esto indica que en estos materiales, los sitios son de mayor fuerza ácida [13]. Sabiendo que la geometría del molibdeno en los catalizadores sulfurados es prisma trigonal [15,16] y en los catalizadores no sulfurados es octaédrica (Figura 4.6), entonces la contribución de las bandas en  $1608-1615cm^{-1}$  ( $\nu_{8a}$ ) y en  $1448cm^{-1}$  ( $\nu_{19b}$ ) se atribuyen principalmente a sitios CUS de molibdeno.

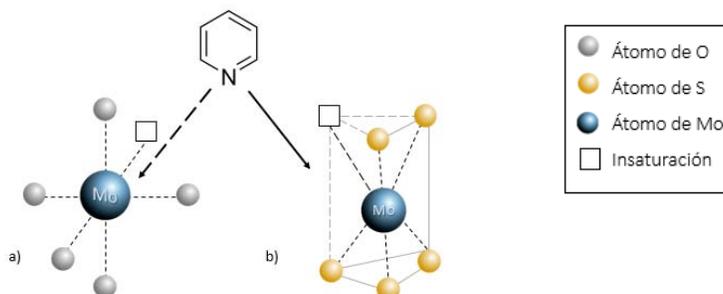


Figura 4.6. Piridina interactuando con  $MoO_3$  en coordinación octaédrica (a) y  $MoS_2$  en coordinación prisma trigonal (b).

#### 4.2.4 Análisis DRX

Una forma de identificar las fases cristalinas que componen a los catalizadores y poder explicar el efecto del trietilenglicol durante el proceso de preparación es realizando el análisis de difracción de rayos X de polvos de cada catalizador. En la siguiente figura (Figura 4.7) se muestran los difractogramas de los catalizadores no sulfurados tomando como referencia las fichas de la base de datos PDF-2 del ICDD [17] (Apéndice E).

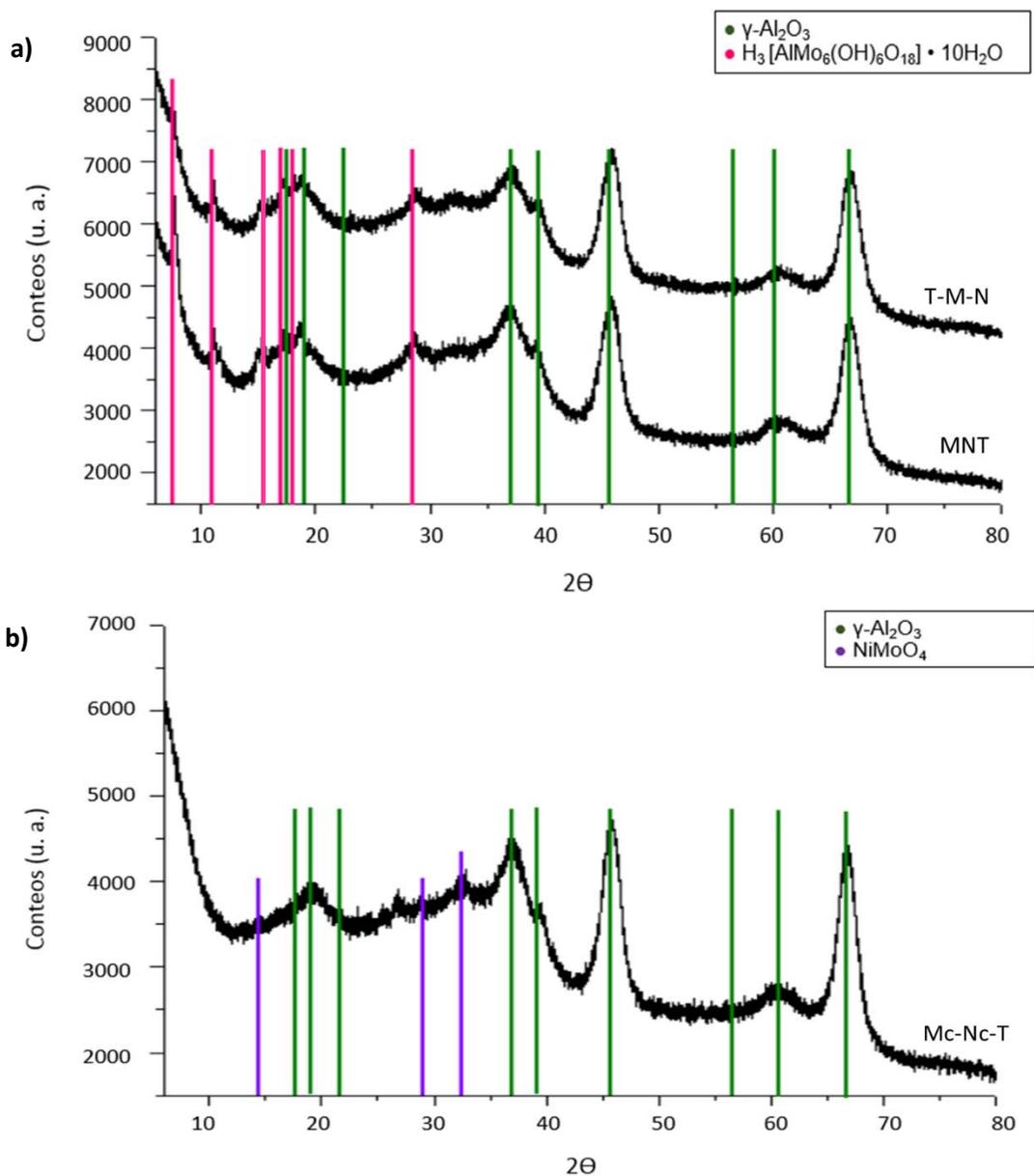


Figura 4.7. Difractogramas de los precursores de los catalizadores, a) T-M-N y MNT, b) Mc-Nc-T



En la figura 4.7 se puede observar que los tres catalizadores tienen distintas fases cristalinas excepto por los picos correspondientes al soporte de alúmina en fase gamma que están marcados con líneas verdes. En la Figura 4.7 (a) se observa que los catalizadores T-M-N y MNT contienen la misma fase cristalina de Mo, un heteropolícompuesto tipo Anderson llamado hexa hidro oxo decaoxo hexamolibdato de aluminio decahidratado, marcado con líneas rosas [18]. La aparición de dicha fase cristalina concuerda con lo encontrado en el análisis DRS, la adición de trietilenglicol conduce al cambio de coordinación de molibdeno generando especies de Mo (Oh) ya que dicha fase cristalina está compuesta por molibdeno en coordinación octaédrica. En un estudio realizado por Goncharova y col. se encontró que la formación de este heteropolícompuesto se debe a la polimerización de Mo sobre la superficie del soporte [19]. Esto indica que en los catalizadores T-M-N y MNT, el TEG inhibe la interacción soporte-molibdeno permitiendo que el metal se polimerice. No se observaron fases cristalinas de níquel ya que estas contribuciones están traslapadas con las contribuciones de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Por otro lado, en la Figura 4.7 (b) se observa que Mc-Nc-T no contiene cristales del heteropolícompuesto mencionado anteriormente. En cambio, el catalizador post-sintético contiene la fase cristalina  $\text{NiMoO}_4$ . Estudios realizados por Brito y col. indican que dicha fase es el precursor original de la fase activa  $\text{NiMoS}$  [20], esto explica la alta actividad de este catalizador, la formación de  $\text{NiMoO}_4$  lleva a la formación de mayor cantidad de la fase  $\text{NiMoS}$ . Además, la presencia de  $\text{NiMoO}_4$  hace evidente el efecto del TEG encontrado por Son Nguyen y col. y Costa y col. quienes concluyen que cuando se adiciona TEG una vez impregnados y calcinados los metales precursores, existe un fenómeno de redisolución de los metales. En este caso, la redisolución hizo posible la formación de  $\text{NiMoO}_4$ , lo que provocó un aumento en la actividad HDS.

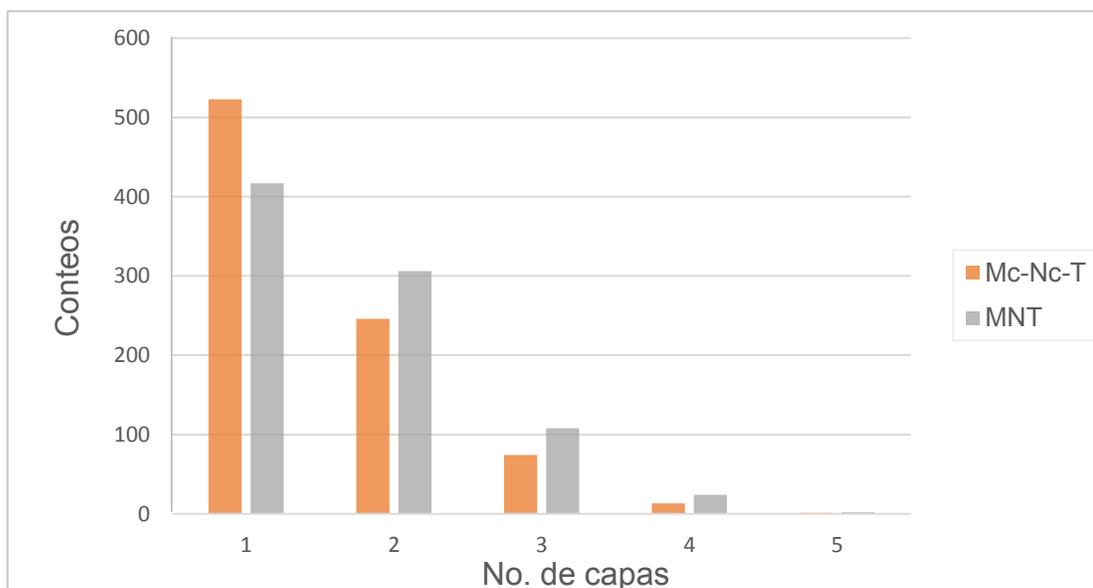
#### 4.2.5 Análisis TEM

Para el análisis de la estructura de los cristales de  $\text{MoS}_2$  en los catalizadores y observar el efecto que tiene la adición de TEG en la fase activa, se hizo la microscopía electrónica de transmisión de los catalizadores sulfurados. Este análisis se realizó únicamente para MNT y Mc-Nc-T. En la Tabla 4.7 se muestran los resultados obtenidos comparados con el catalizador de referencia y en la Gráfica 4.3 se muestra el grado de apilamiento que presenta la fase activa de dichos catalizadores.

Tabla 4.7. Longitud promedio y no. de capas promedio de los cristalitas de  $\text{MoS}_2$ .

Catalizador	Longitud [nm]	Apilamiento
NiMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ *	3.8	1.9
Mc-Nc-T	4.7	1.6
MNT	4.3	1.7

\* Catalizador de referencia [1].



Gráfica 4.3. Distribución del número de capas de cristales de  $\text{MoS}_2$  en los catalizadores T-NMA y NMT.

En la Tabla 4.7 se observa que sin importar la etapa de adición de TEG, el aditivo orgánico aumenta el tamaño de los cristalitas de  $\text{MoS}_2$  y reduce su apilamiento. En el caso de Mc-Nc-T, este resultado se puede explicar debido a la redisolución de los



metales encontrada en el análisis anterior. La formación de  $\text{NiMoO}_4$  lleva a la generación de cristales  $\text{MoS}_2$  grandes. Esto evidencia además la observación que se dedujo en el análisis IR, la formación de cristales grandes de  $\text{MoS}_2$  explican la baja concentración de vacantes de S en este catalizador. En el caso de MNT, el aumento en el tamaño de los cristales de la fase activa se debe al envenenamiento de los sitios OH más reactivos por el aditivo: al inhibir la interacción entre el soporte y la fase precursora se logra la formación de cristales  $\text{MoS}_2$  más largos ya que el molibdeno se polimeriza en lugar de “anclarse” en el soporte. Esto confirma la deducción hecha en el análisis DRX, la formación del heteropolicompuesto hallado en MNT se debe a la polimerización de Mo durante la etapa de impregnación. Por otro lado, la inhibición de la interacción entre molibdeno y el soporte de alúmina predice un aumento en el grado de apilamiento de acuerdo con lo reportado por Topsøe [21]. Sin embargo, ya que hay una abundancia de cristales en monocapa se puede deducir que la alta actividad en ambos catalizadores se debe a que estos cristales están completamente sulfurados, esto debido al incremento en la actividad encontrado en la HDS de 4,6 DMDBT.



### 4.3 Referencias

- [1] Laurrabaquio Rosas, G. (2012) Hidrodesulfuración de fracciones de petróleo: Interacción de aditivos en la preparación de catalizadores NiMo. Tesis de Maestría. Universidad Nacional Autónoma de México.
- [2] Espinoza Almeraya, M. (2011) Trietilenglicol como aditivo en catalizadores NiMoP soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: efecto del método de impregnación y de la concentración. Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México.
- [3] J. Escobar, M.C. Barrera, J.A. Toledo, M.A. Cortes-Jácome, C. Angeles-Chávez, S. Núñez, V. Santes, E. Gómez, L. Díaz, E. Romero, J.G. Pacheco, Appl. Catal. B: Environ. 88 (2009) 564–575
- [4] T.S. Nguyen, S. Loridant, L. Chantal, T. Cholley, C. Geantet, Appl. Catal. 107 (2011) 59.
- [5] V. Costa, K. Marchand, M. Digne, C. Geantet. Catal. Today. 130 (2008). 69-74.
- [6] D. Nicosia, R. Prins. Journal of Catal. 229 (2005) 424-428.
- [7] M. Daage, R. R. Chianelli. Journal of Catal. 149 (1994) 414-427.
- [8] Larrubia, M.A. and Busca, G. Materials Chemistry and Physics 72 (2001) 337 – 346.
- [9] Nikolova, D., Edreva-Kardijeva, R., Giurginca, M., Meghea, A., Vakros, J., Voyiatzis, G. A., Kordulis, Ch. Vibrational Spectroscopy 44 (2007) 343 – 350.
- [10] W. Huang, A. Duan, Z. Zhao, G. Wan, G. Jiang, T. Dou, K. Chung, J. Liu. Catal. Today 131 (2008) 314-321.
- [11] Iova, F. and Trutia, Ath. Optical Materials 13 (2000) 455 – 458.
- [12] P. Castillo-Villalón, J. Ramírez, R. Cuevas, P. Vázquez, R. Castañeda. Catal. Today (2015).
- [13] M. I. Zaki, M. A. Hasan, F. A. Al-Sagheer, L. Pasupulety. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 190 (2001) 261 – 274.



- [14] Y. Aray, J. Rodríguez, S. Coll, E. Nouel Rodríguez-Arias, D. Vega, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 23563-23570.
- [15] S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Grimbolt, J.P. Bonelle, Appl. Catal. 13 (1984).
- [16] R. Chianelli, G. Berhault, B. Torres, Catal. Today 147 (2009) 275-286.
- [17] Powder Diffraction Data – 2 (PDF–2). Entries: 016-0294 ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 033-0948 (NiMoO<sub>4</sub>), 04-013-4273 (H<sub>3</sub> [AlMo<sub>6</sub>(OH)<sub>6</sub>O<sub>18</sub>] •10H<sub>2</sub>O), 021-0596 (MoO<sub>3</sub>). International Centre of Diffraction Data (ICDD) Pennsylvania, U. S. A.
- [18] Y. Liu, J. Dou, D. Wang, X. Zhang, L. Zhou, Acta Crystallographica Section E. (2006).
- [19] O. I. Goncharova, G. K. Borekov, T. M. Yurieva, E. N. Yurchenko, N. N. Boldyreva. React. Kinet. Catal. Lettl 16 (1981) 349-353.
- [20] J. Brito, A. Barbosa, A. Albornoz, F. Severino, J. Laine, Catal. Letters. 26 (1994) 329-337.
- [21] H. Topsøe, Appl. Catal. 322 (2007) 3-8.



# Capítulo V

## CONCLUSIONES



## 5. Conclusiones

El método de preparación juega un papel muy importante en las características fisicoquímicas de un catalizador. Para lograr catalizadores de hidrodesulfuración más activos y selectivos se requiere modificar el método de preparación añadiendo aditivos orgánicos.

La adición de un agente orgánico como trietilenglicol (TEG) en catalizadores NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en diferentes etapas del proceso de preparación permite obtener catalizadores dos veces más activos y selectivos que un catalizador preparado sin la presencia de éste. Esto es debido a que el aditivo facilita la sulfurabilidad de las especies superficiales de molibdeno y aumenta su promoción.

La etapa en la que se incorpora TEG durante la preparación del catalizador tiene influencia en la coordinación de las especies de Mo y Ni siendo más evidente este efecto en el catalizador donde se impregnó el agente orgánico en una etapa posterior a la impregnación de los metales precursor y promotor (Mc-Nc-T). En este catalizador se favorece la formación de especies en coordinación octaédrica tanto de Mo como de Ni, lo que muy probablemente permite que los catalizadores sean más fáciles de sulfurar y tengan un buen nivel de promoción.

Por el contrario, cuando se adiciona TEG junto con los metales (MNT) se produce la polimerización de Mo en la superficie del soporte incrementando, durante el proceso de sulfuración, la concentración de sitios activos (CUS) lo que produce un catalizador muy activo y selectivo.



# APÉNDICES



## Apéndice A

Cálculos para la preparación de las disoluciones de impregnación para los catalizadores.

- o Volumen de impregnación para TEG:

$$\left(\frac{1 \text{ mol TEG}}{\sum \text{ mol total}}\right) \left(\frac{\sum \text{ mol total}}{1 \text{ g soporte}}\right) \left(\frac{150.17 \text{ g TEG}}{1 \text{ mol TEG}}\right) \left(\frac{1 \text{ ml TEG}}{1,125 \text{ g TEG}}\right) = 0.085 \frac{\text{ml TEG}}{\text{g soporte}}$$

$$0.085 \left(\frac{\text{ml TEG}}{\text{g Al}_2\text{O}_3}\right) \times 5.0018 \text{ (g Al}_2\text{O}_3) = 0.42 \text{ ml TEG}$$

- o Masa de HMA por gramo de soporte:

$$\left(\frac{2.8 \text{ átomos Mo}}{\text{nm}^2 \text{ catalizador}}\right) \left(\frac{207 \text{ m}^2}{\text{g Al}_2\text{O}_3}\right) \left(\frac{1 \times 10^{18} \text{ nm}^2}{\text{m}^2}\right) \left(\frac{1 \text{ mol Mo}}{6.023 \times 10^{23} \text{ átomos Mo}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol HMA}}{7 \text{ mol Mo}}\right) \left(\frac{1235.96 \text{ g HMA}}{1 \text{ mol HMA}}\right) \\ = 0.16989 \frac{\text{g HMA}}{\text{g Al}_2\text{O}_3}$$

- o Masa de HMA para preparar 10mL de una disolución 11.94% m/V:

$$10 \text{ ml solución} \left(\frac{\text{g Al}_2\text{O}_3}{1.42 \text{ ml solución}}\right) \left(\frac{0.16989 \text{ g HMA}}{\text{g Al}_2\text{O}_3}\right) = 1.1964 \text{ g HMA}$$

- o Masa de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> por gramo de soporte:

Utilizando la relación establecida en la sección 3.1 [0.3 mol Ni/∑mol NiMo], se llegó a la siguiente ecuación:

$$x \text{ mol Ni} = 0.4285 \text{ mol Mo}$$

$$0.16989 \frac{\text{g HMA}}{\text{g Al}_2\text{O}_3} \left(\frac{1 \text{ mol HMA}}{1235.86 \text{ g HMA}}\right) \left(\frac{7 \text{ mol Mo}}{1 \text{ mol HMA}}\right) = 0.000962 \frac{\text{mol Mo}}{\text{g Al}_2\text{O}_3}$$

$$\text{mol Ni} = 0.000962 \frac{\text{mol Mo}}{\text{g Al}_2\text{O}_3} \times 0.4285 \text{ mol Mo} = 0.0004122 \frac{\text{mol Ni}}{\text{g Al}_2\text{O}_3}$$

$$0.0004122 \frac{\text{mol Ni}}{\text{g Al}_2\text{O}_3} \left(\frac{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2}{1 \text{ mol Ni}}\right) \left(\frac{290.7 \text{ g Ni(NO}_3)_2}{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2}\right) = 0.1198 \frac{\text{g Ni(NO}_3)_2}{\text{g Al}_2\text{O}_3}$$

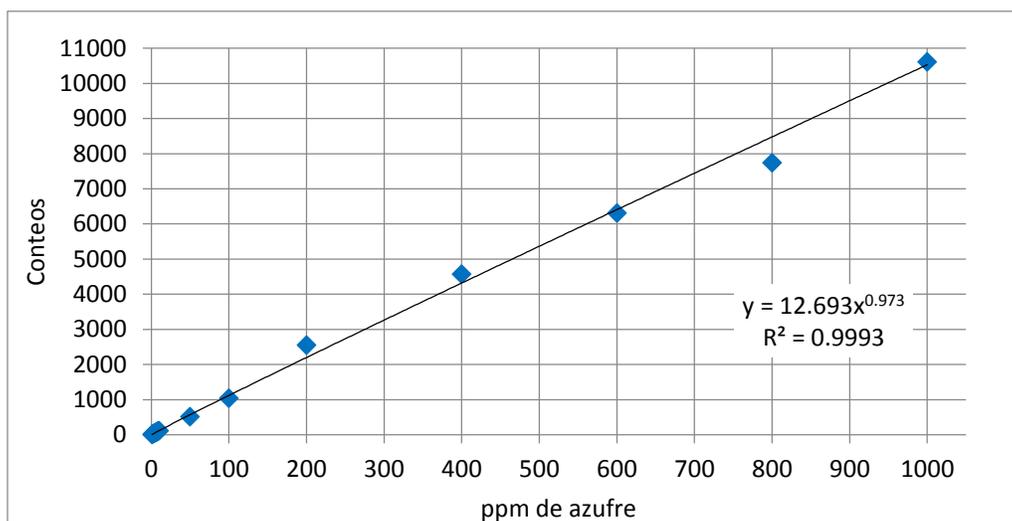
- o Masa de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> para preparar 10mL de una disolución 8.44% m/V:

$$10 \text{ ml solución} \left(\frac{\text{g Al}_2\text{O}_3}{1.42 \text{ ml solución}}\right) \left(\frac{0.1198 \text{ g Ni(NO}_3)_2}{\text{g Al}_2\text{O}_3}\right) = 0.8436 \text{ g Ni(NO}_3)_2$$

## Apéndice B

Cálculos para la obtención de las constantes de velocidad según cada catalizador.

Se empezó por realizar un ajuste de los datos experimentales obtenidos por el cromatógrafo. Para ello se utilizó la curva de calibración del cromatógrafo que se expresa en la siguiente gráfica [1]:



Gráfica B.1. Curva de calibración para 4,6 DMDBT

Usando la expresión obtenida de la curva anterior, se determinó la concentración de 4,6 DMDBT (en ppm) de cada conteo llegando a la siguiente expresión:

$$x = \left( \frac{y}{12.693} \right)^{1/0.973} \quad \dots B.1$$

Donde  $y$  representa los conteos y  $x$  la concentración.

Una vez obtenidas estas concentraciones se procedió a determinar la constante de reacción utilizando la ecuación de diseño de un reactor por lotes considerando que la reacción es de pseudo primer orden:

$$\frac{dC_{4,6 \text{ DMDBT}}}{dt} = k C_{4,6 \text{ DMDBT}} \quad \dots B.2$$



$$\int_{C_0}^C \frac{dC_{4,6 \text{ DMDBT}}}{C_{4,6 \text{ DMDBT}}} = k \int_{t_0}^t dt$$

$$\ln C_{4,6 \text{ DMDBT}} - \ln C_0 = kt$$

Utilizando la ecuación de conversión y la ecuación anterior se llega entonces a:

$$x = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}} \quad \dots B.3$$

$$\ln(1 - x) = kt \quad \dots B.4$$

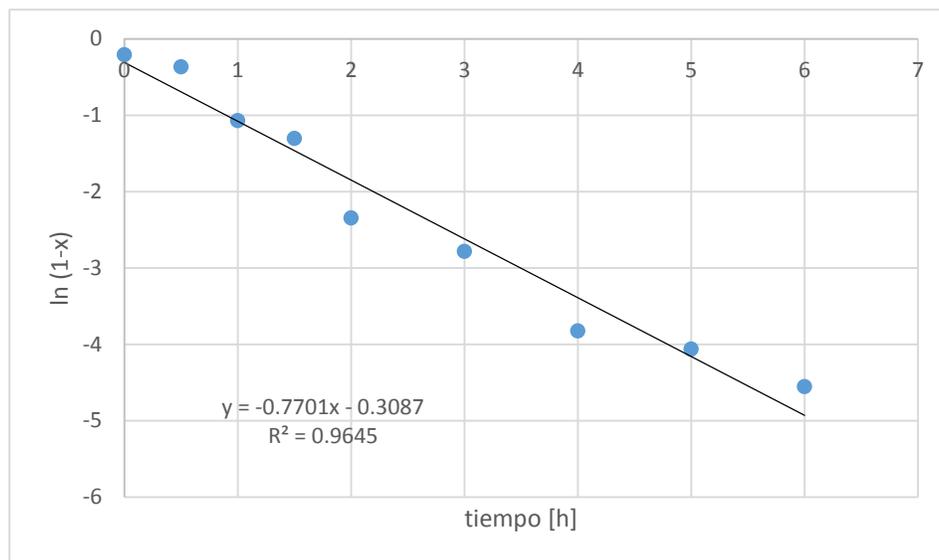
Con esta ecuación se puede trazar una recta utilizando los datos experimentales en términos de conversión y el tiempo de toma de cada muestra. La pendiente de la curva resultante es la constante de velocidad expresada en [h<sup>-1</sup>].

A continuación se muestra un ejemplo de lo mencionado anteriormente para el catalizador T-M-N.

Tabla B.1 Obtención de las conversiones de 4,6 DMDBT para el catalizador T-M-N.

muestra	t (h)	Conteo	C <sub>A</sub>	x	ln(1-x)
1	alimentación	1.09E+04	1035.406	0	0
2	0	8.93E+03	843.621	0.1852	-0.2048
3	0.5	7646.3	719.493	0.3051	-0.3640
4	1	3855	355.915	0.6562	-1.0679
5	1.5	3072	281.843	0.7278	-1.3011
6	2	1114	99.368	0.9040	-2.3437
7	3	729.5	64.311	0.9379	-2.7788
8	4	264.4	22.662	0.9781	-3.8218
9	5	209.7	17.858	0.9827	-4.0600
10	6	130.3	10.951	0.9894	-4.5491

C<sub>A</sub> se obtuvo usando la ecuación B.1, mientras que x se obtuvo utilizando la ecuación B.3.



Gráfica B.2. Ln (1-x) en función del tiempo para el catalizador T-M-N.

Así, para el catalizador T-M-N se obtiene una  $k$  de  $0.7701 \text{ [h}^{-1}\text{]}$ .

- Para obtener la constante de velocidad en  $[\text{cm}^3/\text{át. Mo s}]$  se siguió el siguiente procedimiento:

$$k \left( \frac{1}{\text{h}} \right) \left( \frac{1\text{h}}{3600 \text{ s}} \right) \left( \frac{40 \text{ ml disol.react.}}{W \text{ g catal.}} \right) \left( \frac{1\text{cm}^3}{1 \text{ ml}} \right) \left( \frac{100\text{g catal.}}{8.3\text{g Mo}} \right) \left( \frac{95.94\text{g Mo}}{1 \text{ mol Mo}} \right) \left( \frac{1 \text{ mol Mo}}{6.023 \times 10^{23} \text{át.Mo}} \right) = k \left[ \frac{\text{cm}^3}{\text{át.Mo s}} \right]$$

[1] Teófilo López, A. (2014) Hidrodesulfuración de alquildibenzotiofenos presentes en combustibles de transporte. Tesis de Licenciatura. Universidad Nacional Autónoma de México.



## Apéndice C

Cálculos para la obtención de las constantes de las rutas de Hidrogenación y Desulfuración Directa según cada catalizador.

Siguiendo la obtención de productos de cada ruta: MCHT y DMDCH para hidrogenación y DMDF para la desulfuración directa se estableció la siguiente ecuación que relaciona ambas rutas:

$$\frac{k_{HYD}}{k_{DDS}} = \frac{C_{MCHT} + C_{DMDCH}}{C_{DMDF}} = \theta \quad \dots C.1$$

Considerando que la constante de reacción global (calculada en el apéndice anterior) es la suma de las constantes  $k_{HYD}$  y  $k_{DDS}$  se obtiene la siguiente expresión:

$$k_{HYD} + k_{DDS} = k_T \quad \dots C.2$$

Despejando la  $k_{HYD}$  de la ecuación C.1 y sustituyéndola en la ecuación C.2 se obtiene:

$$k_{DDS} \theta + k_{DDS} = k_T$$
$$k_{DDS} = \frac{k_T}{(\theta + 1)} \quad \dots C.3$$

Finalmente el valor de  $k_{HYD}$  se obtiene de la ecuación C.2.

Los valores de las constantes se obtuvieron para una conversión del 30% de 4,6 DMDBT.

## Apéndice D

Cálculos para la obtención de la concentración de sitios ácidos en cada catalizador.

Para la obtención de la concentración de sitios ácidos en los catalizadores se realizaron las deconvoluciones de los espectros IR de cada catalizador. Se midió el área bajo la curva de la banda correspondiente a la vibración  $\nu_{19b}$  de la piridina en sitios ácidos de Lewis (banda en  $\sim 1448\text{cm}^{-1}$ ) y se utilizó la ecuación D.1 [2].

$$C(\text{LPy}) = 1.88 \text{ IA(B)} \frac{R^2}{W} \quad \dots\text{D.1}$$

Donde  $C(\text{LPy})$  es la concentración de sitios ácidos de Lewis (en mmol/g),  $\text{IA(B)}$  es la absorbancia integrada de la banda en  $1448\text{cm}^{-1}$ ,  $R^2$  es el radio al cuadrado de la pastilla de catalizador (en cm) y  $W$  es el peso de la pastilla (en mg).

A continuación se muestra un ejemplo de las deconvoluciones del catalizador MNT no sulfurado:

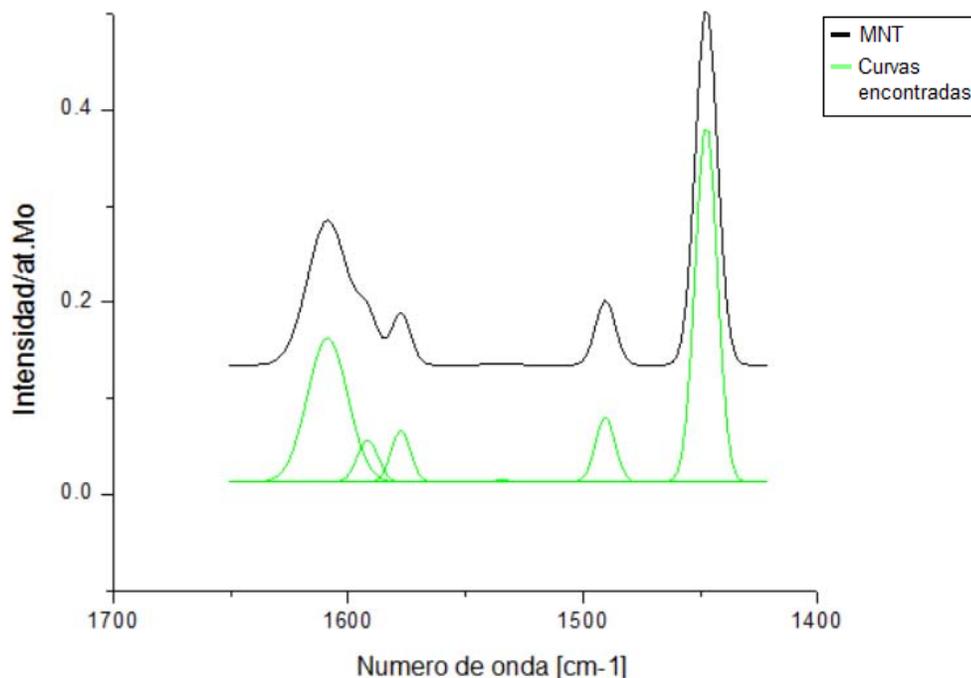
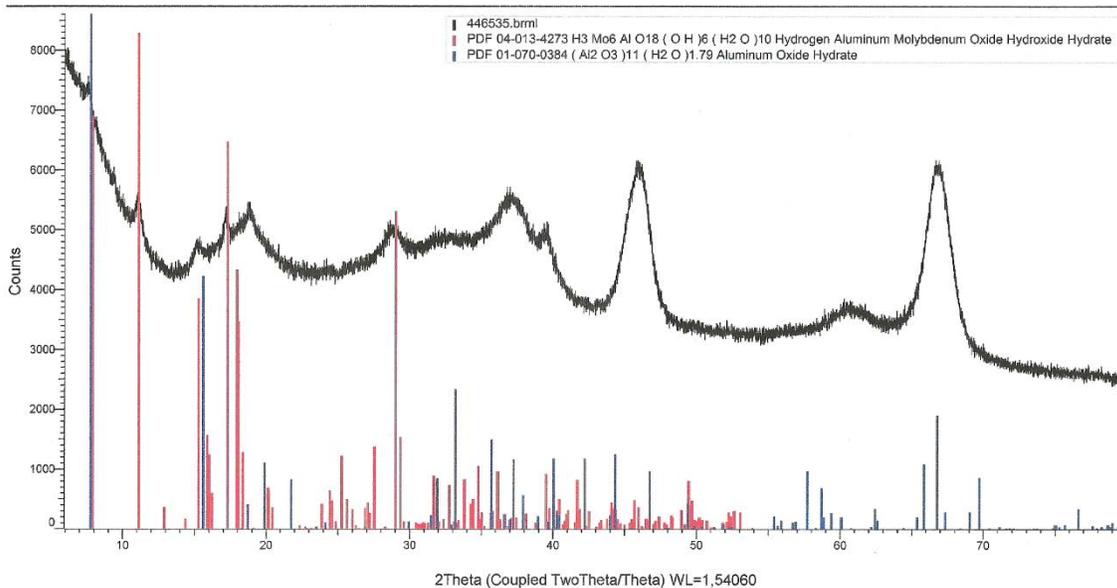


Figura D.1. Deconvoluciones del espectro IR del catalizador MNT no sulfurado.

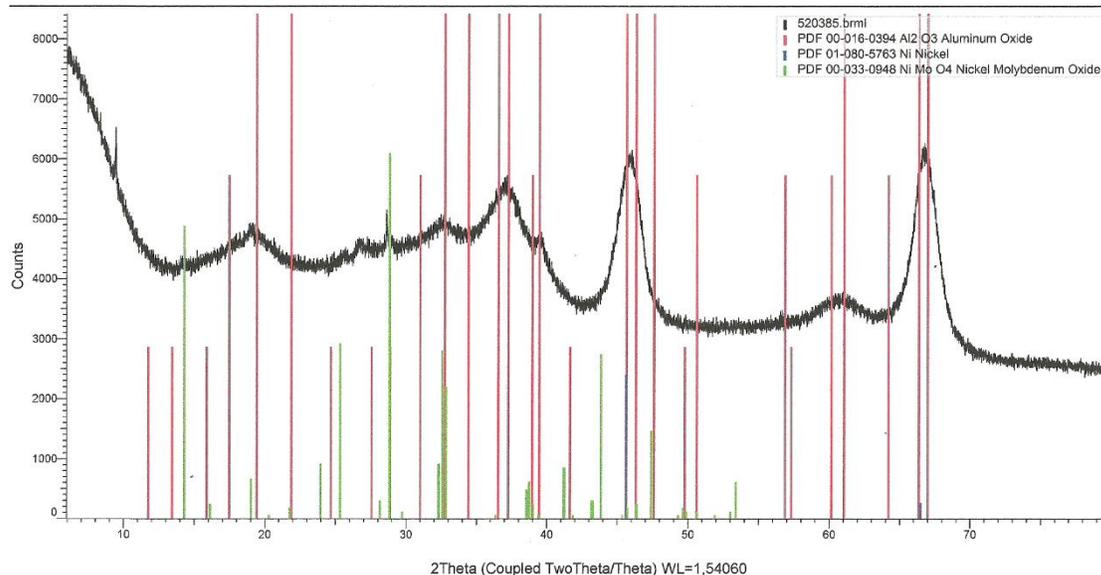
## Apéndice E

Difractogramas de los precursores de catalizadores sintetizados. La longitud de las líneas coloreadas representa la intensidad de los picos característicos de cada fase cristalina.

Facultad de Química, USAI, UNAM México  
T-M-N (Coupled TwoTheta/Theta)



Facultad de Química, USAI, UNAM México  
Mc-Nc-T (Coupled TwoTheta/Theta)



Facultad de Química, USAI, UNAM México  
MNT (Coupled TwoTheta/Theta)

