

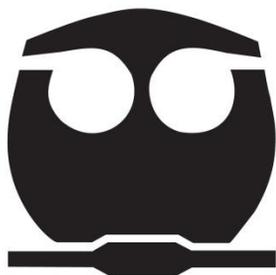


UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**"EFECTO DE LA ADICIÓN DE Ti y P EN LA
DISPERSIÓN DE LA FASE ACTIVA DE
CATALIZADORES NiMo PARA LA HDS DE
4,6-DMDBT"**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO



PRESENTA
MARCO OCTAVIO VENEGAS CHAPARRO

MÉXICO, D.F.

2015



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: PEDRO ROQUERO TEJEDA

VOCAL: AIDA GUTIÉRREZ ALEJANDRE

SECRETARIO: ALBERTO ROSAS ABURTO

1er. SUPLENTE RODOLFO ZANELLA SPECIA

2do. SUPLENTE ANTONIO GARCÍA VILA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

UNICAT, Laboratorio 225, Edificio "E", Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Aida Gutiérrez Alejandre

Firma

SUSTENTANTE:

Marco Octavio Venegas Chaparro

Firma



Tabla de contenido

Resumen	1
1. Introducción	3
2. Marco teórico	8
2.1. La reacción.....	9
2.2. El catalizador.....	11
2.3. La fase activa	13
2.4. Hipótesis y objetivos	15
3. Metodología experimental.....	18
3.1. Síntesis del soporte	18
3.2. Síntesis de los catalizadores	19
3.3. Caracterizaciones al soporte y a los catalizadores.....	21
3.4. Pruebas catalíticas	22
4. Presentación y Discusión de Resultados.....	27
4.1. Resultados de las pruebas catalíticas	27
4.1.1. Selección de tamaño de partícula y velocidad de agitación ..	27
4.1.2. Actividad Catalítica HDS de 4,6-DMDBT	28
4.2. Selectividad de los catalizadores	32
4.3. Caracterizaciones.....	35
4.3.1. Propiedades texturales del catalizador	36
4.3.2. Resultados de espectroscopía de FT-Infrarrojo.....	38
4.3.3. Resultados de espectroscopía FT-Raman	39
4.3.4. SEM-EDS	40
4.3.5. Resultados de HRTEM.....	40
5. Conclusiones.....	50
Anexo A Preparación de catalizadores	52
1. Síntesis del soporte.....	52
2. Síntesis del catalizador	53
i. Cálculo de la cantidad de sales precursoras.	53



Anexo B Obtención de constantes cinéticas de reacción (k).....	55
1. Cálculo de la conversión	55
2. Determinación gráfica de la constante cinética k de reacción	56
3. Transformación de unidades de la constante cinética k	56
Anexo C Cálculos para determinar la selectividad del catalizador	57
Anexo D HRTEM de CATALIZADORES SULFURADOS	62
Anexo E Isotermas de adsorción-desorción, y distribución de diámetro de poro	63



Índice de Figuras

FIGURA 3-1 ESQUEMA DE PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES	20
FIGURA 4-1 CONSTANTES DE RAPIDEZ DE LOS CATALIZADORES PREPARADOS.	29
FIGURA 4-2 RUTAS DE REACCIÓN PARA LA HDS DEL 4,6-DMDBT (A) CON LOS PRODUCTOS DE LAS RUTAS: DMDFL (B), MCHT (C) Y DMDCH (D) (RAYO, 2012)	32
FIGURA 4-3 VALORES DE LAS CONSTANTES CINÉTICAS PARA LAS DOS RUTAS DE ACUERDO CON EL ESQUEMA DE LA ILUSTRACIÓN 4-1.	33
FIGURA 4-4 PROPIEDADES TEXTURALES DE SOPORTES Y CATALIZADORES EN FORMA OXIDADA. ÁREA (m^2/g) Y DIÁMETRO DE PORO (Å).	36
FIGURA 4-5 VOLUMEN PROMEDIO DE PORO DE SOPORTES Y CATALIZADORES EN FORMA OXIDADA.	37
FIGURA 4-6 ESPECTROS INFRARROJO DE ALÚMINA Y SOPORTE MIXTO TITANIA(9%)-ALÚMINA.	38
FIGURA 4-7 ESPECTRO RAMAN DEL SOPORTE MIXTO TITANIA(9%)-ALÚMINA.	39
FIGURA 4-8 FRECUENCIAS DE APILAMIENTO DE CRISTALITOS DE MoS_2 EN LOS CATALIZADORES SINTETIZADOS.....	43
FIGURA B-1 CURVA PATRÓN DEL 4,6-DMDBT.....	55

Índice de tablas

TABLA 1.1 CLASIFICACIÓN DEL CRUDO DE ACUERDO CON CONTENIDO	3
TABLA 1.2 CLASIFICACIÓN DEL CRUDO DE ACUERDO A LA DENSIDAD (PEMEX, 2013)	3
TABLA 3.1 CATALIZADORES SINTETIZADOS Y SU NOMENCLATURA.	19
TABLA 4.1 CONSTANTES DE RAPIDEZ DE HDS DE 4,6-DMDBT A 320°C Y 1200 PSI EN PRUEBAS PARA DETERMINAR LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN ÓPTIMA.	27
TABLA 4.2 CONSTANTES DE RAPIDEZ DE HDS DE 4,6-DMDBT A 320°C Y 1200 PSI EN PRUEBAS PARA DETERMINAR EL TAMAÑO DE PARTÍCULA ÓPTIMA.	28
TABLA 4.3 CONSTANTES CINÉTICAS DE LA HDS DEL 4,6-DMDBT DE LAS REACCIONES EFECTUADAS CON CADA CATALIZADOR A 320 °C Y 1200 PSI.....	28
TABLA 4.4 CONSTANTES DE RAPIDEZ DE REACCIÓN DEL ESQUEMA CONSIDERADO PARA HDS DE 4,6-DMDBT A 320 °C Y 1200 PSI	33
TABLA 4.5 PROPIEDADES TEXTURALES DE SOPORTES Y CATALIZADORES EN FASE OXIDADA.....	36
TABLA 4.6 RESULTADOS DE SEM-EDS DE CATALIZADORES OXIDADOS Y LA CANTIDAD CORRESPONDIENTE DE ÁTOMOS DE MOLIBDENO POR NANOMETRO CUADRADO. ..	40



TABLA 4.7 VALORES OBTENIDOS DE LA MEDICIÓN, CONTEO Y TRATAMIENTO MATEMÁTICO DE LAS IMÁGENES OBTENIDAS POR HRTEM.	42
TABLA 4.8 FRECUENCIA EN PORCENTAJE DE NÚMERO DE CAPAS DE MoS_2 EN LOS CATALIZADORES.	42



RESUMEN

En el presente trabajo se estudió el efecto en la dispersión de la fase activa al agregar Ti y P a catalizadores NiMo. Fueron sintetizados 6 catalizadores NiMo, con y sin presencia de los elementos mencionados, con carga diferente de Mo (1.4 ó 2.8 átomos de Mo por nanómetro cuadrado) y con diferente soporte (alúmina ó titania-alúmina).

Se sintetizó el soporte mixto de titania-alúmina ($\text{TiO}_2[9\%]-\text{Al}_2\text{O}_3$) a partir de la impregnación incipiente de isopropóxido de titanio en γ -alúmina.

Con estas modificaciones se busca reducir la interacción del molibdeno con el soporte y lograr una mejor dispersión del sitio activo y, por lo tanto una mejor actividad de la hidrodesulfuración (HDS) de la molécula 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT).

Los materiales preparados se caracterizaron por espectroscopía infrarrojo, espectroscopía Raman, microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX), fisisorción de nitrógeno y espectroscopía electrónica de transmisión (HRTEM). Con el objetivo de contar con resultados de actividad sin influencia de problemas de transferencia de masa externos e internos, antes de las pruebas de actividad se determinó el tamaño de partícula de catalizador y velocidad de agitación adecuados. Se realizaron pruebas catalíticas en la HDS de 4,6-DMDBT en un reactor tipo Batch analizando los productos de reacción mediante un cromatógrafo de gases con detector de ionización de flama.

Con los resultados se confirmó que la adición del Ti y P al soporte tiene beneficios en la dispersión de la fase activa. Sin embargo este efecto no es proporcional a la actividad catalítica. La mayor actividad catalítica obtenida no fue del catalizador más disperso. También se observó que la ruta preferente de reacción fue la hidrogenación (HYD) sobre la desulfuración directa (DDS).

Los mayores efectos de Ti y P fueron observados en el catalizador con menor carga de molibdeno (1.4 átomos de molibdeno por nanómetro cuadrado). Con lo que se concluyó que en la mejora de catalizadores hay que obtener una fase bien dispersa y que tenga un alto grado de sulfuración.



Capítulo 1

Introducción



1. INTRODUCCIÓN

La demanda de energía ha crecido constantemente en los últimos años, teniendo como consecuencias la necesidad de producir una mayor cantidad de combustibles. Siendo el petróleo la fuente principal para el abastecimiento energético.

Del crudo se pueden obtener componentes con un alto valor. La variedad de productos abarcan industrias como energética, farmacéutica y alimentos.

Los hidrocarburos son obtenidos mediante el proceso de refinación del petróleo crudo. La calidad del crudo no es la misma en todo el mundo, y su clasificación se determina por el rendimiento de los productos refinados, determinado por sus características fisicoquímicas, siendo el contenido de azufre y la densidad. Respecto a la cantidad de azufre se clasifican como amargo, semi-amargo o dulce (Tabla 3.1). Conforme a su densidad se clasifica de acuerdo con grados API (Tabla 3.2).

TABLA 1.1 CLASIFICACIÓN DEL CRUDO DE ACUERDO CON CONTENIDO DE AZUFRE (PEMEX, 2013)

Clasificación	Contenido de azufre (%)
Amargo	>1.5
Semi-amargo	0.5-1.5
Dulce	<0.5

TABLA 1.2 CLASIFICACIÓN DEL CRUDO DE ACUERDO A LA DENSIDAD (PEMEX, 2013)

Crudo	Densidad (g/cm ³)	API
Extra pesado	>1	10.0
Pesado	1.0-0.92	10.00-22.3
Mediano	0.92-0.87	22.3-31.1
Ligero	0.87-0.83	31.1-39.0
Súper ligero	<0.83	39.0

En México se extraen tres tipos de crudos: Istmo, Maya y Olmeca. El crudo Istmo es ligero con una densidad de 33.6 grados API y 1.3% de azufre, el crudo Maya es pesado con una densidad de 22 grados API y



3.3% de azufre, finalmente el crudo Olmeca es súper ligero con una densidad de 39.9 grados API y 3.3% (PEMEX, 2013).

La industria de la refinación agrupa una serie de procesos que tienen como objetivo la separación y adecuación de los componentes del petróleo para la obtención de productos de mayor calidad (SENER, 2010).

El esquema general de la refinación contempla 3 grandes grupos de procesos: separación, conversión y purificación. En el grupo de separación se encuentran los procesos de destilación atmosférica y destilación al vacío. En el grupo de la conversión se encuentran el craqueo catalítico, la desintegración catalítica, la alquilación, la reformación y la isomerización. En el grupo de la purificación está el hidrotratamiento (Exxon).

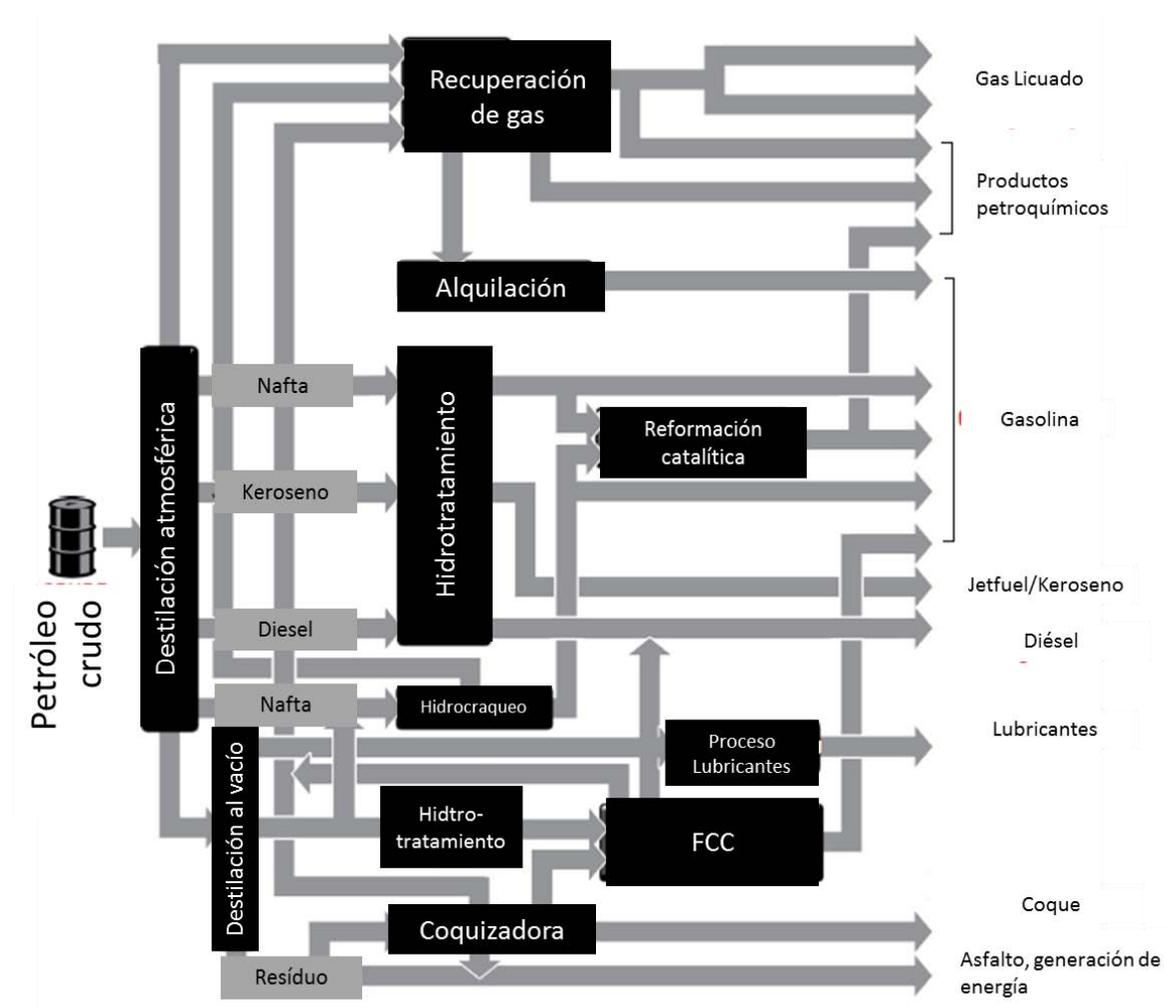


ILUSTRACIÓN 1-1 ESQUEMA GENERAL DEL PROCESO DE REFINACIÓN (EXXON).



El diésel es el hidrocarburo que se separa en la destilación atmosférica, en un intervalo de temperatura entre 270 y 343 °C. Las cadenas que componen este hidrocarburo son de entre 15 y 20 átomos de carbono. (Espinoza, 2013). Dentro de su composición existen, principalmente, moléculas nitrogenadas y azufradas, que al ser sometidas a la combustión dentro de los motores se producen óxidos que tienen una alta toxicidad.

Los productos de la combustión del diésel son CO_2 , CO , SO_x , NO_x , PM (partículas suspendidas compuestas de moléculas de carbono, VOPs y mezcla de H_2SO_4 y agua) e hidrocarburos sin haber reaccionado. El grupo de los tres últimos son conocidos por su alta toxicidad.

En particular, los óxidos de azufre son los principales responsables del hollín en los motores, lluvia ácida y en la disminución de la eficiencia en los catalizadores de oxidación que controlan las emisiones de CO , hidrocarburos que no reaccionaron en la combustión y PM. En una combustión rica en oxígeno el azufre de las moléculas orgánicas es oxidado, en mayor medida a SO_3 que tiene la gran capacidad de disolverse en vapor de agua y formar H_2SO_4 que en partículas muy pequeñas tiene la capacidad de penetrar a los pulmones. También se ha encontrado que los PM son cancerígenos (Stanislaus, 2010).

Existen métodos para el control de la emisión de los compuestos nocivos: Catalizadores de Oxidación, absorción de NO_x filtros para partículas y catalizador de reducción selectiva. Estos métodos son afectados por la presencia de SO_x , aparte de que no disminuyen las emisiones de estos compuestos (Stanislaus, 2010).

En varias naciones se ha aceptado reducir la concentración de moléculas de azufre en el diésel a un valor menor a 15 ppm. Dentro de estos países se encuentran EUA, Australia, Arabia Saudita, los pertenecientes a la Unión Europea y México. En México la norma NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 dicta que desde 2009 la cantidad de azufre en el diésel es de 15 ppm. La necesidad de mejores catalizadores surge de la extracción de crudos más pesados, con mayor cantidad de azufre y de mejorar las condiciones de reacción, específicamente la presión de H_2 y la temperatura de reacción para llegar a las especificaciones planteadas.



Referencias

- 1 Petróleos Mexicanos, Tomado de "Productos y servicios" en <http://www.pemex.com> el día 3 de marzo de 2015.
- 2 Exxon Mobile, Tomado de "Simple guide to oil refining". Tomado de <http://corporate.exxonmobil.com/en/> el día 3 de marzo de 2015.
- 3 Stanislaus, A., Marafi, A., Rana, M.S., (2010). Recent advances in the science and technology of ultra-low sulfur diesel (ULSD) production. *Catalysis Today*, 153, 1-68.



Capítulo 2

Marco Teórico



2. MARCO TEÓRICO

Los procesos de hidrotrotratamiento pretenden la remoción de átomos de azufre, nitrógeno, oxígeno y algunos metales mediante reacciones catalíticas.

Las reacciones que se incluyen son:

- Hidrodesulfuración: Remoción de átomos de azufre.
- Hidrodenitrogenación: Remoción de átomos de nitrógeno.
- Hidrodeoxigenación: Remoción de átomos de oxígeno.
- Hidrodearomatización: Eliminación de moléculas aromáticas.
- Hidrodemetalación: Remoción de metales.

El proceso de hidrotrotratamiento tiene como objetivo principal remover moléculas con nitrógeno y azufre en su estructura por un tratamiento reductivo. Este proceso es de vital importancia en la refinación, ya que la mayoría de los catalizadores utilizados en los demás procesos son poco tolerables al azufre y a los metales. Los catalizadores empleados para este proceso son, generalmente del tipo NiMo y CoMo soportados en alúmina (Prins, 2008).

En los últimos 20 años se han desarrollado tecnologías en el proceso de la hidrodesulfuración para cumplir regulaciones en cuanto a contenido de azufre en el diésel. A continuación se mencionan algunas con una breve descripción.

Proceso	Empresa desarrolladora	Descripción
Procesos en dos etapas (Two –Stage Processes)	Shell, Topsoe, UOP y IFP.	En el proceso en dos etapas se incluyen dos reactores con cama catalítica. La primera etapa tiene como objetivo la desulfuración del combustible con un catalizador tipo CoMo/Al ₂ O ₃ ó NiMo/Al ₂ O ₃ . La segunda etapa tiene como objetivo la hidrogenación de moléculas aromáticas con un catalizador de un metal noble soportado en zeolita.

**Cama con múltiples catalizadores**

I. Mochida

Tiene como objetivo la hidrodeshulfuración del diésel por el hidrotratamiento de las fracciones de alimentación pesada y ligera de manera separada. La alimentación entra al reactor y la fracción ligera se dirige hacia la parte superior del reactor, donde se desulfura con un catalizador tipo CoMo/alúmina, mientras que la fracción pesada se desulfura en la parte inferior en dos camas de catalizador NiMo/alúmina.

IsoThermal

Process Dynamics y Linde BOC Process Plants (LBPP)

En este proceso la alimentación al reactor se combina con parte de la corriente de la salida de los reactores y se enriquece de hidrógeno antes de la entrada al reactor. La reacción está controlada directamente con la velocidad de reacción intrínseca.

2.1. La reacción

Estudios han demostrado que el diésel contiene una amplia gama de compuestos azufrados que han sido divididos en dos grupos: benzotiofenos (BTs) y alquil dibenzotiofenos (alquil-DBT). La abundancia de estos compuestos depende en gran medida del origen del petróleo (Stanilaus, 2010).

Las reactividades de los componentes de azufre son diferentes. Los alquil-DBTs tienen una menor reactividad en comparación con los BTs. Dentro de los menos reactivos está la molécula 4,6-DMDBT. Esta molécula está compuesta por DBT con dos grupos metilos en las posiciones 4 y 6, como se muestra en la Ilustración 2-1.

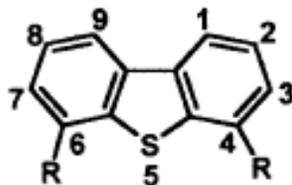


ILUSTRACIÓN 2-1 MOLÉCULA DE 4,6-DMDBT (BATAILLE, 2000).

La razón de su baja reactividad se explica que es por un impedimento estérico al átomo de azufre debido a la presencia de los grupos metilo (R) (Bataille, 2000).

El esquema de reacción del 4,6-DMDBT es muy complejo, sin embargo, las dos rutas de reacción principales de la hidrodeshulfuración (Ilustración 2-2) son:

- Desulfuración directa (DDS): el átomo de azufre se extrae directamente de la molécula y se obtiene dimetilbifenilo (DMBP).
- Hidrogenación (HYD): se hidrogena uno de los anillos aromáticos, transformándolo a tetrahidrodibenzotiofeno y luego a hexahidrodibenzotiofeno y posteriormente la desulfuración de la molécula de la que se obtiene metilciclohexil-tolueno (MCHT), después de la cual puede haber una segunda hidrogenación, produciendo dimetil-diciclohexano (DMDCH).

Además de los hidrocarburos antes mencionados también se obtiene H_2S como producto de reacción.

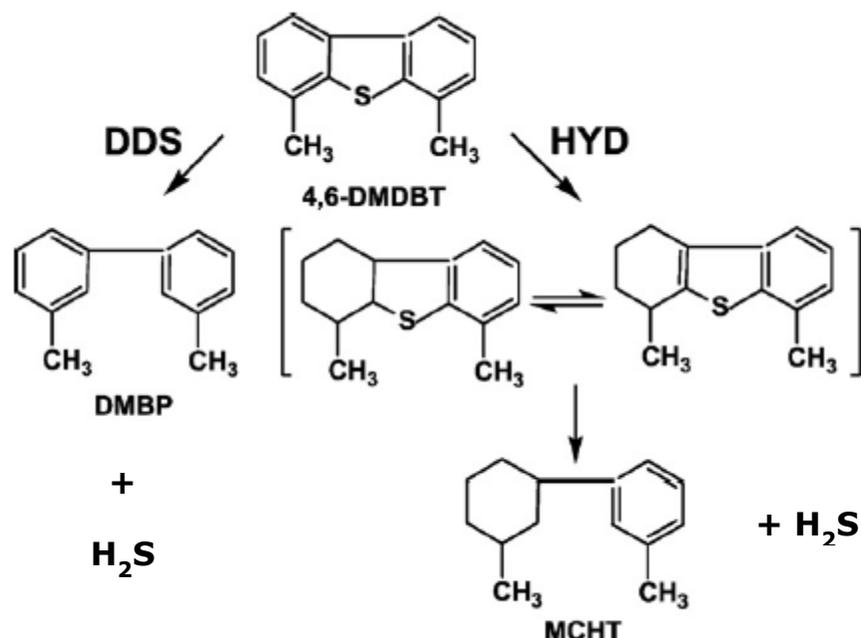


ILUSTRACIÓN 2-2 ESQUEMAS DE REACCIÓN DE LAS RUTAS DE REACCIÓN PARA LA HDS DEL 4,6-DMDBT.

Se ha reportado en la literatura que debido a lo mencionado sobre el impedimento estérico, la ruta dominante en la HDS del 4,6-DMDBT es la perteneciente a la hidrogenación (HYD) (Gao, 2011).

2.2. El catalizador

Los catalizadores utilizados para la hidrodeshulfuración son preparados industrialmente por impregnación de sales de molibdeno o tungsteno y de níquel o cobalto en γ -alúmina (Prins, 2008).

Se utiliza γ -alúmina primordialmente por su buena área superficial ($>200 \text{ m}^2/\text{g}$), por su estabilidad mecánica, la facilidad para moldearse a distintas formas y su bajo costo económico.

En la superficie de la alúmina existen sitios con iones hidroxilo que, dependiendo de la estructura, presentan carácter ácido o básico, en mayor o menor medida. Estos sitios presentan diferente reactividad al interactuar con los componentes que son agregados. En la Ilustración 2-3, se presentan las distintas formas en las que se encuentran los hidroxilos en la superficie de la alúmina.



Type of OH	Ib	Ia	IIb	IIa	IIIb	IIIa
Structure						
Charge on OH	-0.5	-0.25	0	+0.25	+0.5	+0.75

ILUSTRACIÓN 2-3 ESTRUCTURAS DE LOS HIDROXILOS ENCONTRADOS EN LA SUPERFICIE DE LA ALÚMINA (SUN, 2003).

Existen seis grupos diferentes de hidroxilos (OH) en la superficie de la alúmina (Ilustración 2-3), cada una con una carga neta diferente. El grupo más básico corresponde a los IIIa y IIIb (Sun, 2003). La manera en que estos grupos más básicos afectan es que los metales responsables de la actividad catalítica (Mo ó W) y el promotor (Ni ó Co) tienen una interacción fuerte con estos hidroxilos, lo que implica que se anclen fuertemente y puedan formarse aglomerados, migrar a la estructura de la alúmina, y también, tener una mala reducción y, por lo tanto, una mala sulfuración.

Dentro de las estrategias para mejorar los catalizadores, se ha recurrido al uso de aditivos. Dentro de estos aditivos encontramos fósforo, flúor y moléculas quelantes orgánicas como EDTA, NTA y EN.

En particular, el fósforo actúa reaccionando con los grupos OH ácidos más reactivos (Tipos II y III), dando lugar a grupos fosfato enlazados a un ion Al y al ion OH unido a uno o dos iones Al (OH tipo I). De esta manera se disminuye la cantidad de sitios en la superficie donde se encuentren estos grupos OH básicos fuertes.

Se han reportado las siguientes ventajas de agregar fósforo: Incrementa la estabilidad de las soluciones de impregnación beneficiando la dispersión de los materiales, inhibe la formación de especies inactivas (NiAl_2O_4) e incrementa la formación de Ni^{2+} octaédrico, modifica la fuerza y distribución de los grupos hidróxido en la alúmina, inhibe la formación de coque en la superficie del catalizador, cambia la morfología de los sitios catalíticos activos (tamaño y apilamiento) y disminuye la interacción del metal con el soporte (Maity, 2005).



Una de las estrategias para lograr que la interacción del metal con el soporte disminuya ha sido la búsqueda de distintos soportes. Dentro de ellos se ha propuesto el TiO_2 , y en algunos estudios se demostró que tiene una actividad mayor a los catalizadores soportados en alúmina (Maity, 2001). Sin embargo, su mala resistencia térmica y baja área superficial lo hace un mal candidato para su utilización. Por esto se ha propuesto el uso de soportes mixtos, es decir, compuestos de dos sustancias diferentes. Es el caso del soporte $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, que combina la estabilidad y área de la alúmina y las ventajas de la titanía a la reacción de hidrodesulfuración.

Una gran ventaja encontrada al combinar titanía con alúmina es que la actividad de la reacción de desulfuración aumenta debido a que la titanía es un semiconductor y hay una transferencia de electrones del soporte al molibdeno que como consecuencia debilita la interacción de este metal con el soporte contribuyendo a la formación de sitios activos y a su buena dispersión.

2.3. La fase activa

Después del proceso de impregnación, secado y calcinación, en el soporte se tienen especies oxidadas de los metales (preferentemente MoO_3 y NiO en el caso de este trabajo) en el precursor del catalizador, los cuales necesitan ser transformados a sulfuros, que es lo que conforma la fase activa del catalizador. La activación se puede realizar de distintas formas: sulfuración con una mezcla gaseosa de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$, con tiofeno, CS_2 o in situ con el combustible a desulfurar, entre otras. El rango de temperatura óptima para la sulfuración de catalizadores soportados en alúmina es de $400\text{-}500^\circ\text{C}$.

La fase activa se denomina CoMoS y NiMoS en los catalizadores para HDS. Se han propuesto varios modelos para explicar el comportamiento del níquel (cobalto) sobre su efecto promotor. El más aceptado es el propuesto por Topsøe; los bloques de fase activa (NiMoS) son partículas cristalinas compuestas por MoS_2 con átomos de níquel (o cobalto) ubicados en los bordes. La cantidad de níquel (o cobalto) presente en los bordes tiene una correlación directa con la actividad de la reacción de HDS.



Existen dos tipos de sitios catalíticos NiMoS (CoMoS):

- Tipo I: Este tipo de estructura se presenta por una mala sulfuración consecuencia de una interacción fuerte del metal (Mo) con el soporte. Este tipo presenta poca actividad.
- Tipo II: Este tipo de estructura se presenta por una buena sulfuración. La interacción del metal (Mo) con el soporte es débil y son estructuras completamente sulfuradas. Estas estructuras generalmente presentan apilamientos, es decir que son varios cristales sobrepuestos. Estas estructuras poseen mayor dispersión de Mo de borde, por lo cual una mayor cantidad de níquel puede ser acomodada y aumentar significativamente la actividad catalítica.

Es claro que se busca tener una mayor cantidad de sitios tipo II para tener una desulfuración profunda.



2.4. Hipótesis y objetivos

Hipótesis

La presencia de titanio y fósforo en el catalizador de HDS permitirá disminuir la interacción metal-soporte lo que repercutirá en la sulfurabilidad y dispersión de la fase activa MoS_2 en la superficie.

Objetivo general.

Evaluar el efecto de Ti y P en la dispersión de la fase activa, MoS_2 , en catalizadores $\text{NiMo}(x)\text{P}$ para hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT.

Objetivos particulares.

- Sintetizar un soporte mixto $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$
- Sintetizar catalizadores soportados NiMo
- Caracterizar mediante técnicas fisicoquímicas los materiales sintetizados, entendiendo soporte y catalizador
- Determinar la velocidad de agitación y el tamaño de partícula adecuado para descartar problemas de transferencia de masa externos e internos en el reactor químico tipo Batch.
- Evaluar la actividad catalítica de los catalizadores sintetizados en la reacción modelo de HDS de 4,6-DMDBT.
- Analizar los productos de reacción mediante cromatografía de gases con detector de ionización de flama



Referencias:

- 1 Espinoza, M. (2013). Caracterización de catalizadores de NiMo(W) soportados en alúmina modificados con tiosales. Tesis de Maestría. Universidad Nacional Autónoma de México.
- 2 Prins, R. (2008). Energy-Related Catalysis: Hydrotreating. In Ertl, G., Knözinger H., Schüth F., Weitkamp, J. (Eds), Handbook of heterogeneous catalysis, vol. 6 (2da ed.) (pp. 2695-2718). Weinheim: Wiley-VCH.
- 3 Bataille, F., Lemberton, J.L., Pérot, G., Vrinat, M., Lemaire, M., Schulz, E., Breyse, M., Kasztelan, S., (2000). Alkyldibenzothiophenes Hydrodesulfurization-Promoter Effect, Reactivity, and Reaction Mechanism. *Journal of Catalysis*, 191, 409-422.
- 4 Sun, M., Nicosia, D., Prins, R., (2003). The effects of fluorine, phosphate and chelating agents on hydrotreating catalysts and catalysis. *Catalysis Today*, 86, 173-189.
- 5 Rayo, P., Ramírez, J., Torres-Mancera, P., Marroquín, G., Maity, S. K., Ancheyta, J., (2012). Hydrodesulphurization and hydrocracking of Maya crude with P-modified NiMo/Al₂O₃ catalysts. *Fuel*, 100, 34-42.
- 6 Maity, S.K., Rana, M.S., Bej, S.K., Ancheyta-Juárez, J., Dhar, G.M, Prasada Rao, T.S.R., (2001). Studies on physico-chemical characterization and catalysis on high surface area titania supported molybdenum hydrotreating catalysis. *Applied Catalysis*, 205, 215-225.
- 7 Maity, S. K., Ancheyta, J., Rana, M.S., Rayo, P., (2005). Effect of phosphorous on activity of hydrotreating catalyst of Maya heavy crude. *Catalysis Today*, 109, 42-48.
- 8 Gao, Q., Ofosu, Thomas, N.K., Ma, Shu-Guo., Komvokis, V. G., Williams, C. T., Segawa, K., (2011). Catalyst development for ultra-deep hydrodesulfurization (HDS) of dibenzothiophenes. I: Effects of Ni promotion in molybdenum-based catalysts. *Catalysis Today*, 164, 538-543.



Capítulo 3

Metodología experimental



3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe el procedimiento de síntesis del soporte y de los catalizadores, así como la metodología de caracterización utilizada.

En resumen se realizaron los siguientes puntos:

- Síntesis del soporte
- Síntesis del catalizador
- Caracterización del soporte y del catalizador
- Pruebas de reactividad catalítica en reactor por lotes
- Análisis de productos de reacción por cromatografía de gases con detector de ionización de flama

3.1. Síntesis del soporte

Para la preparación del soporte se partió de una alúmina comercial marca Sasol (γ -alúmina). Antes de la impregnación se secó por dos horas en la estufa a 120°C . Se midió el volumen de impregnación, siendo éste de $1.42 \frac{\text{mL}}{\text{g}}$.

La solución de impregnación estuvo constituida de propanol e isopropóxido de titanio (Sigma-Aldrich, 99.999%), con un exceso de propanol de 1.5% (v/v). Los cálculos para determinar la cantidad de reactivos necesarios se presentan en el Anexo A.

Se impregnaron 20 g de alúmina con una solución de isopropóxido de titanio en propanol en cantidad tal que se tuviera una concentración de 4.5% peso de TiO_2 . Después de cada impregnación se colocó la muestra en un ambiente húmedo (cámara de agua) para que se llevara a cabo la hidrólisis. Después de eso se puso a secar en estufa a 120°C y por último se calcinó por 24 horas a 500°C . Este procedimiento se realizó dos veces con el objetivo de lograr una concentración final del 9% en peso de TiO_2 .

Al soporte titania-alúmina también se le midió el volumen de impregnación, siendo éste de $1.49 \frac{\text{mL}}{\text{g}}$.



3.2. Síntesis de los catalizadores

En este proyecto se realizaron 6 materiales soportados en Al_2O_3 o soporte mixto $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, presencia de aditivo y carga de molibdeno. En la Tabla 3.1 se presentan los materiales sintetizados y la nomenclatura asignada para su identificación.

TABLA 3.1 CATALIZADORES SINTETIZADOS Y SU NOMENCLATURA.

Nombre de muestra	Conformación	Carga de Mo (átomos de Mo/nm ²)	Aditivo
NiMo14P/TiAl	NiMoP/TiO ₂ -Al ₂ O ₃	1.4	P
NiMo28P/TiAl	NiMoP/TiO ₂ -Al ₂ O ₃	2.8	P
NiMo282P/TiAl	NiMoP/TiO ₂ -Al ₂ O ₃	1.4x2*	P
NiMo28P/Al	NiMoP/Al ₂ O ₃	2.8	P
NiMo28/TiAl	NiMo/TiO ₂ -Al ₂ O ₃	2.8	-
NiMo14/Al	NiMo/Al ₂ O ₃	1.4	-

*Dos impregnaciones de 1.4 átomos de Mo/nm² cada una

Los catalizadores se prepararon por el método de impregnación por volumen de poro. En general, se siguió un orden en la impregnación de los componentes en el soporte: 1) fósforo, 2) molibdeno y 3) níquel.

Las disoluciones para las impregnaciones fueron preparadas con las sales siguientes: ácido fosfórico (H_3PO_4 , Aldrich 85%), heptamolibdato de amonio tetrahidratado ($[\text{NH}_4]_6 \text{Mo}_7 \text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Aldrich 99.999%) y nitrato de níquel ($\text{Ni}[\text{NO}_3]_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, Aldrich 99.999%). Los cálculos para determinar la cantidad de reactivos se muestran en el Anexo A.

En seguida se presenta un esquema (Figura 3-1) general de preparación de los materiales:

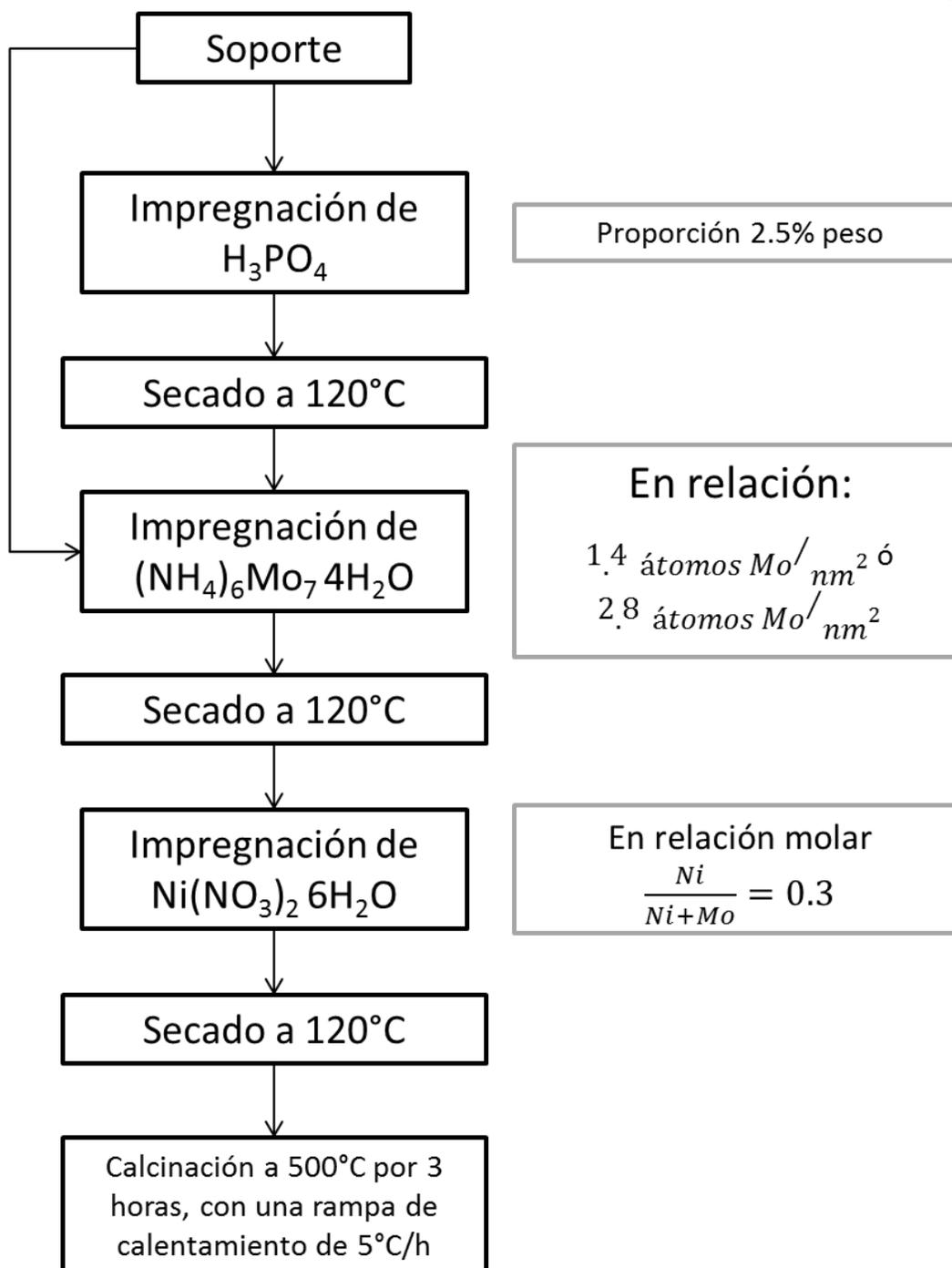


FIGURA 3-1 ESQUEMA DE PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES. TENIENDO COMO BASE DE CÁLCULO 10G DE SOPORTE.



3.3. Caracterizaciones al soporte y a los catalizadores

Técnica y equipo	Material/Fase del catalizador	Descripción de la técnica	Objetivo del estudio
Espectroscopía infrarroja Transformada por de Fourier Espectrofotómetro Nicolet, modelo 6700 a temperatura ambiente con una resolución de 4 cm^{-1} y 100 barridos por espectro.	Soporte	Interacción de radiación infrarroja sobre la superficie del material para detectar estados vibracionales de moléculas específicas.	Analizar las bandas correspondientes a grupos OHs reactivos en la superficie de la alúmina. (Gutiérrez, 2005)
Espectroscopía FT-Raman Espectrofotómetro Nicolet modelo 950 a temperatura ambiente con una resolución de 4 cm^{-1} . Láser Nd-YAG de 1064 nm.	Soporte	Interacción de radiación monocromática sobre las moléculas de la superficie del material para detectar estados vibracionales.	Analizar la presencia y fase cristalina de la titania en la superficie del soporte. (Gutiérrez, 2005)
SEM-EDS Microscopio JEOL JSM-5900-LV a bajo vacío con una resolución de 5.0 nm	Oxidada	Incidencia de un haz de electrones sobre el material. La emisión de rayos X nos permite conocer la composición elemental de la muestra.	Analizar la composición de los metales en la superficie del catalizador en su forma oxidada. (Castillo, 2015)
HRTEM Microscopio JEOL-JEM-2010 operado a 200 KeV con una resolución de 1.9 Å.	Sulfurada	Incidencia de un haz de electrones. La transmisión de electrones se emplea para formar imágenes	Identificar, cuantificar y medir cristales de MoS_2 presentes después del tratamiento de sulfuración. (Bergeret, 2008)
Fisorción de nitrógeno Micrometrics TriStar Area and Porosity Analyzer a 77 K.	Oxidada	Análisis de la fisorción de un gas en la superficie de un sólido para generar isotermas de adsorción y desorción.	Obtener las propiedades texturales del catalizador (área superficial y distribución de diámetro de poro y de volumen de poro. (Neimark, 2008)



Al respecto cabe señalar que...

- Para el estudio de IR se realizó un tratamiento a las muestras, que consistió en calentamiento en vacío (4×10^{-4} torr) a 450°C por dos horas. Antes del registro espectro, la muestra se dejó enfriar a temperatura ambiente.
- Previo al estudio de fisisorción de nitrógeno las muestras fueron desgasificadas a 270°C en vacío.

3.4. Pruebas catalíticas

En esta parte de la experimentación se realizaron reacciones para determinar las condiciones de tamaño de partícula y velocidad de agitación óptimas para minimizar problemas de transferencia de masa, y posterior a éstos, siguieron las reacciones para probar la actividad catalítica de todos los materiales. Las reacciones para la determinación de condiciones óptimas se hicieron con el catalizador NiMo14P/TiAl.

Antes de las pruebas de actividad catalítica el catalizador fue activado mediante una sulfuración; sometiendo aproximadamente 0.2 g del catalizador a un flujo de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ a una temperatura de 400°C por 4 horas, con una rampa de calentamiento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Pasado este tiempo, la muestra se dejó enfriar hasta temperatura ambiente. La mezcla de reacción contenía 1000 ppm de azufre como 4,6-DMDBT disuelto en decano. La reacción se llevó a cabo en un reactor por lotes marca Parr (Ilustración 3-1), a una temperatura de 320°C y una presión de 1200 psi. El tiempo de reacción total fue de 6 horas.



ILUSTRACIÓN 3-1 REACTOR BATCH UTILIZADO PARA LAS PRUEBAS CATALÍTICAS.

Se tomaron muestras de reacción a diferente tiempo para posteriormente analizarse en un cromatógrafo de gases HP 6890 Series con detector de ionización de flama.

Para la determinación de la constante de reacción se siguió lo siguiente: Suponiendo una reacción de pseudo primer orden,

$$r_A = -k[Ca]$$

Substituyendo en la ecuación de diseño de un reactor por lotes,

$$r_A = \frac{dCa}{dt} = -k[Ca]$$



$$\int_{Ca_0}^{Ca} \frac{dCa}{dt} = -k \int_{t=0}^t dt$$

$$\ln\left(\frac{Ca}{Ca_0}\right) = -kt$$

Teniendo en cuenta que $Ca = Ca_0(1 - x)$, entonces:

$$\ln(1 - x) = -k t$$

La ecuación obtenida asemeja a una línea recta, siendo $(-k)$ la pendiente en unidades h^{-1} , $\ln(1-x)$ la ordenada al origen y t el tiempo en horas. En el Anexo B, se muestra el tratamiento matemático para llegar a las unidades de k que se presentan en las tablas de resultados de actividad catalítica.

Referencias:

- 1 Gao, Q., Ofosu, T.N.K., Ma, Shu-Guo, Komvokis, V. G., Williams, C.T., Segawa, K., (2011). Catalyst development for ultra-deep hydrodesulfurization (HDS) of dibenzothiophenes. I: Effects of Ni promotion in molybdenum-based catalysts. *Catalysis Today* (518-543) 164.
- 2 Maity, S.K., Flores, G. A., Acheyta, J., Rana. M.S., (2008). Effect of preparation methods and content of phosphorous on hydrotreating activity. *Catalysis Today* (374-381) 130
- 3 Gutiérrez-Alejandre, A., Ramírez, J., Jiménez-del Val, I., Peñuelas-Galaz, M., Sánchez-Neri, P., Torres-Mancera, P., (2005). Activity of NiW catalysts supported on TiO₂-Al₂O₃ mixed oxides. Effect of Ti incorporation method on the HDS of 4,6-DMDBT. *Catalysis Today* (879-884) 107-108.
- 4 Bergeret, G., Gallezot, P., (2008). Particle Size and Dispersion Measurements. In Ertl, G., Knözinger H., Schüth F., Weitkamp, J. (Eds), *Handbook of heterogeneous catalysis*, vol. 1 (2da ed.) (pp. 754-761). Weinheim: Wiley-VCH.
- 5 Neimark, A. V., Sing, S.W., Thommes, M., (2008) Characterization of Solid Catalysts. In Ertl, G., Knözinger H., Schüth F., Weitkamp, J. (Eds), *Handbook of heterogeneous catalysis*, vol. 6 (2da ed.) (pp. 2695-2718). Weinheim: Wiley-VCH.
- 6 Gutiérrez-Alejandre, A., Ramírez, J., Jiménez-del Val, I., Peñuelas-Galaz, M., Sánchez-Neri, P., Torres-Mancera, P., (2005). Activity of NiW catalyst supported on TiO₂-Al₂O₃ mixed oxides effect of Ti incorporation method on the HDS of 4,6-DMDBT. *Catalysis Today* (879-884) 107-108.



- 7 Castillo-Villalón, P., Ramírez, J., Cuevas, R., Vázquez, P., Castañeda, R., (2015). Influence of the support on the activity on the catalytic performance of Mo, CoMo and NiMo catalysts supported on Al_2O_3 and TiO_2 during the HDS of thiophene, dibenzothiophene, or 4,6-dimethyldibenzothiophene. *Catalysis Today* (140-149) 259.



Capítulo 4

Presentación y Discusión de Resultados



4. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos y la discusión de ellos para el cumplimiento de los objetivos planteados.

Los resultados incluyen los pertenecientes a las pruebas catalíticas y a las caracterizaciones fisicoquímicas: fisisorción de nitrógeno, SEM-EDS, HRTEM, espectroscopía FT-IR y espectroscopía FT-Raman.

4.1. Resultados de las pruebas catalíticas

A continuación se presentan los resultados de actividad catalítica y selectividad de ruta.

En las pruebas catalíticas se hicieron dos partes: la primera para determinar el tamaño de partícula y la velocidad de agitación con las cuales se harían todas las reacciones, y la segunda para evaluar la actividad catalítica del material y dar seguimiento a los productos de reacción.

4.1.1. Selección de tamaño de partícula y velocidad de agitación

El objetivo de estas pruebas es determinar la velocidad de agitación y el tamaño de partícula en las cuales se puedan minimizar problemas de transferencia de masa externa e interna en el catalizador, con el objeto de tener la rapidez intrínseca del material. Las constantes de rapidez de estas pruebas se presentan en las Tablas 4.1 y 4.2.

Las reacciones se llevaron cabo con el catalizador NiMo14P/TiAl a 320°C y 1200 psi por 3 horas.

TABLA 4.1 CONSTANTES DE RAPIDEZ DE HDS DE 4,6-DMDBT A 320°C Y 1200 PSI EN PRUEBAS PARA DETERMINAR LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN ÓPTIMA.

RPM	Conversión	k(h ⁻¹)
800	0.95	0.988
1000	0.96	1.080
1200	0.96	1.016



TABLA 4.2 CONSTANTES DE RAPIDEZ DE HDS DE 4,6-DMDBT A 320°C Y 1200 PSI EN PRUEBAS PARA DETERMINAR EL TAMAÑO DE PARTÍCULA ÓPTIMA.

No. de Malla	Tamaño de partícula (mm)	k(h ⁻¹)
60	0.25	0.16
80	0.18	1.17
100	0.14	1.17

Los resultados de las reacciones preliminares mostraron que las condiciones adecuadas para evitar problemas de transferencia de masa externos e internos son: velocidad de agitación de 1000 rpm y tamaño de partícula de 0.18 mm.

4.1.2. Actividad Catalítica HDS de 4,6-DMDBT

A continuación se presentan las constantes de rapidez de la HDS de 4,6-DMDBT determinadas con cada catalizador preparado. Las reacciones fueron efectuadas por 6 horas a 320 °C y con velocidad de agitación de 1000 rpm.

Para esta sección se agregó el dato de un catalizador NiMo soportado en alúmina reportado en un trabajo previo (Laurrabaquio, 2012) evaluado a las mismas condiciones de reacción y carga de Mo, este catalizador se identificará con el nombre NiMo28/Al.

En la Tabla 4.3 se presentan las constantes de rapidez de la reacción evaluada con los catalizadores preparados. Los cálculos para el cambio de unidades se presentan en el Anexo B.

TABLA 4.3 CONSTANTES CINÉTICAS DE LA HDS DEL 4,6-DMDBT DE LAS REACCIONES EFECTUADAS CON CADA CATALIZADOR A 320 °C Y 1200 PSI.

Muestra	Tipo	k (h ⁻¹)	k (L/gcat-h)	k[x10 ⁻²²] (cm ³ /át.Mo-s)
NiMo14P/TiAl	NiMo(1.4)P/TiO ₂ (9%)-Al ₂ O ₃	0.87	0.19	2.00
NiMo28P/TiAl	NiMo(2.8)P/TiO ₂ (9%)-Al ₂ O ₃	1.15	0.25	1.41
NiMo282P/TiAl	NiMo(2.8)P/TiO ₂ (9%)-Al ₂ O ₃	1.18	0.24	1.38
NiMo28P/Al	NiMo(2.8)P/Al ₂ O ₃	1.04	0.23	1.32
NiMo28/TiAl	NiMo(2.8)/TiO ₂ -Al ₂ O ₃	1.02	0.20	1.14
NiMo14/Al	NiMo(1.4)/Al ₂ O ₃	0.72	0.14	1.27
NiMo28/Al*	NiMo(2.8)/Al ₂ O ₃	--	--	0.49

*Nota: Catalizador tomado de Laurrabaquio, 2012.

En la Figura 4-1 se presentan esquemáticamente los resultados de actividad catalítica de los catalizadores evaluados.

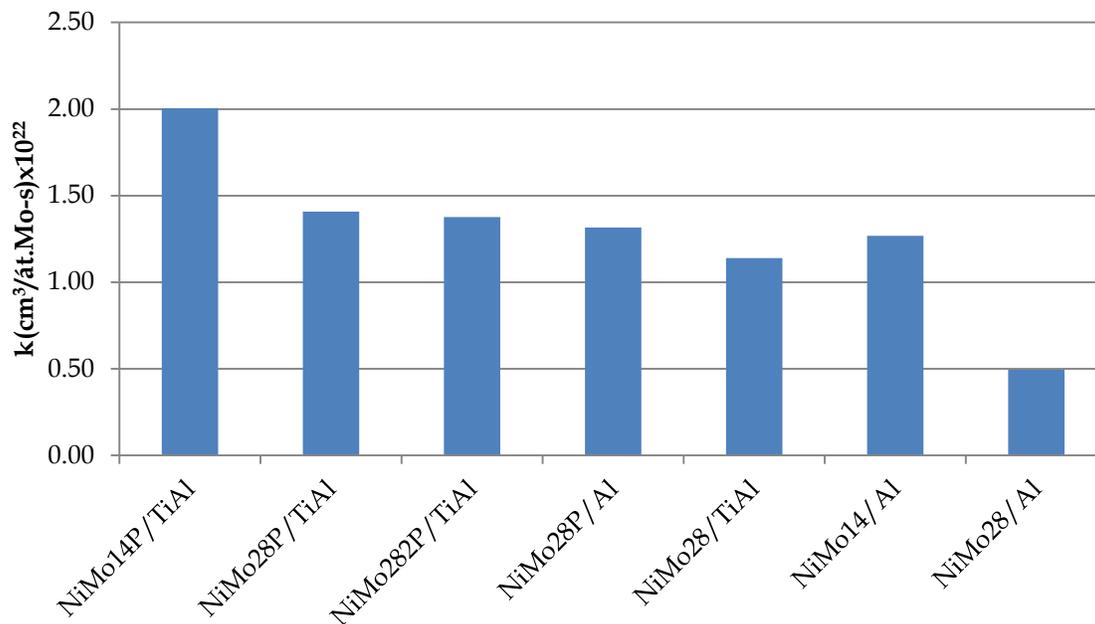


FIGURA 4-1 CONSTANTES DE RAPIDEZ DE LOS CATALIZADORES PREPARADOS.

De las pruebas catalíticas realizadas y tomando en cuenta la actividad por masa de catalizador ($L/\text{gramo cat.}$), aparentemente se tienen tres catalizadores con mayor actividad: NiMo28P/TiAl, NiMo282P/TiAl y NiMoP/Al que son iguales en cuanto a composición de molibdeno, diferenciándolos por el método de preparación (siendo el primero impregnado en una sola vez la carga de Mo y en el segundo en dos impregnaciones) y el soporte en el tercero. Sin embargo, se debe considerar que debido a que el área del soporte es diferente en cada muestra y la carga de molibdeno se fijó en base al área del soporte (átomos de Mo/nm² de soporte), la comparación de la actividad catalítica por gramo de catalizador no es conveniente, por lo que se procede a cambiar los valores de las constantes a $L/\text{át.Mo} - h$.

Los resultados anteriores se discutirán a continuación de acuerdo con los cambios efectuados en cuanto a carga de Mo, al aditivo añadido y al soporte utilizado.



Efecto de la carga de molibdeno

NiMo14P/TiAl vs NiMo28P/TiAl

Tomando en cuenta la actividad por átomo de molibdeno ahora se tiene que el catalizador más activo es NiMo14P/TiAl. De esta manera se ve que la adición de molibdeno (de 1.4 átomos de Mo a 2.8 átomos de Mo) disminuye en un 30% la actividad. Este resultado es contrario a lo esperado ya que al tener una mayor concentración de metal en el catalizador se esperaría que éste también presentara un mejor desempeño catalítico en la HDS de 4,6-DMDBT. Este comportamiento puede estar relacionado con una pérdida de dispersión del metal base por el método de impregnación utilizado.

NiMo14/Al vs NiMo28/Al

Esta disminución de la actividad, también es visible en los catalizadores soportados en alúmina; sólo que aquí la disminución es aún mayor que en el catalizador soportado en titania-alúmina siendo ésta del 61% al aumentar la carga de molibdeno.

Efecto de la titania

NiMo28P/TiAl vs NiMo28P/Al

El efecto de la titania en el soporte se puede ver en la Figura 4-1, al comparar los catalizadores NiMo28P/TiAl con NiMo28P/Al. Solamente se tiene que con 9% en peso de titania en el soporte el aumento en la actividad es del 7%. Estudios previos han mostrado que al incorporar titania a un soporte de alúmina, sin fósforo, se tiene un mejor desempeño catalítico en la reacción de HDS que el observado en este trabajo, (Ramírez, 2004).

El pequeño aumento en actividad (7%) puede atribuirse a que cuando se tiene en la formulación del catalizador la presencia de fósforo y titanio ambos elementos actúan como promotores por lo que el efecto es menor si se compara la actividad de un catalizador NiMo28P/Al vs NiMo28P/TiAl (aumento del 7%) que cuando se comparan NiMo28/Al vs NiMo28/TiAl (aumento del 57%). Estos resultados están de acuerdo con



lo reportado por (Ramírez, 1999) donde se sugiere que existe un límite en el nivel de promoción en catalizadores de HDS.

Efecto del fósforo

NiMo28/TiAl vs NiMo28P/TiAl

Al comparar los catalizadores NiMo28/TiAl y NiMo28P/TiAl, se observa que la presencia del fósforo aumenta la actividad 20% cuando se soportan en titania-alúmina.

NiMo28P/Al vs NiMo28/Al

Al comparar los catalizadores NiMo28P/Al y NiMo28/Al, la adición del fósforo en el catalizador aumenta 63% la actividad catalítica con alúmina como soporte.

Los resultados anteriores muestran que si se incorpora sólo un componente (ya sea fósforo o titanio) en el catalizador el incremento en actividad es mucho mayor (aprox. 60%) que cuando se agregan ambos elementos (20%).

En resumen:

La actividad catalítica de los catalizadores NiMo:

- Soportados tanto en alúmina como en titania-alúmina, la actividad catalítica disminuye 61% y 30% respectivamente al aumentar la carga de molibdeno.
- Aumenta 7% al cambiar de soporte; de sólo alúmina a titania-alúmina (ambos con presencia de fósforo) y aumenta 57% sin fósforo.
- Aumenta 20% al agregar P a un soporte de titania-alúmina y 63% en alúmina.
- El efecto promotor llega a un límite cuando se tienen ambos elementos, P y Ti, presentes en el catalizador.
- El aumento en la actividad es mayor al agregar sólo uno de los componentes que ambos.



4.2. Selectividad de los catalizadores

Las muestras de reacción se analizaron en el cromatógrafo de gases con detector FID para seguir los productos de reacción a través del tiempo. Es importante mencionar que la HDS de 4,6-DMDBT (4,6-dimetildibenzotiofeno) es muy compleja. Para este trabajo se estableció un esquema de reacción más simple (Figura 4-2), tomando en cuenta las rutas de hidrogenación (HYD) y de desulfuración directa (DDS). Como productos de la ruta de HYD se tomaron el MCHT (3,3'-metilciclohexiltolueno) y el DMDCH (3,3'-dimetildiciclohexilo), y de la ruta DDS se tomó en cuenta el DMDFL (3,3'-dimetildifenilo). Estos componentes son capaces de ser detectados en el cromatógrafo de gases de ionización de flama.

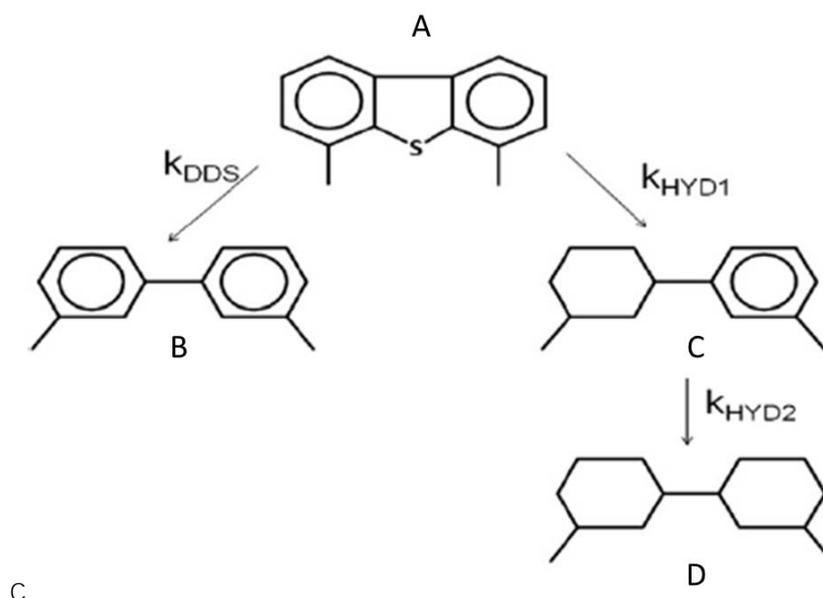


FIGURA 4-2 RUTAS DE REACCIÓN PARA LA HDS DEL 4,6-DMDBT (A) CON LOS PRODUCTOS DE LAS RUTAS: DMDFL (B), MCHT (C) Y DMDCH (D) (RAYO, 2012)

De las muestras analizadas en el cromatógrafo de gases se siguió la desaparición del (A) 4,6-DMDBT y la aparición de (B) 3,3'-DMDFL, (C) MCHT y (D) DMDCH.

Para los cálculos y el tratamiento matemático de los datos con que se determinaron las constantes cinéticas, se tomó en cuenta que los conteos obtenidos por el cromatógrafo son proporcionales al porcentaje en peso de cada uno. Los cálculos y método matemático utilizado se describen en el Anexo C.



Se obtuvieron las constantes cinéticas de las rutas de reacción propuestas mismas que se muestran en la Tabla 4.4 y la Figura 4-3.

TABLA 4.4 CONSTANTES DE RAPIDEZ DE REACCIÓN DEL ESQUEMA CONSIDERADO PARA HDS DE 4,6-DMDBT A 320 °C Y 1200 PSI

Catalizador	k_{HYD1}	k_{DDS}	k_{HYD2}	k_{HYDT}/k_{DDS}^1
NiMo14P/TiAl	1.7	0.24	0.11	7
NiMo28P/TiAl	1.2	0.08	0.12	16
NiMo282P/TiAl	1.1	0.13	0.10	9
NiMo28P/Al	1.1	0.06	0.13	20
NiMo28/TiAl	0.5	0.03	0.02	20
NiMo14/Al	1.0	0.20	0.09	5
NiMo28/Al ²	0.38	0.09	--	4

*1: $k_{HYDT} = k_{HYD1} + k_{HYD2}$

*2: Datos reportados en Laurrabaquio, 2015.

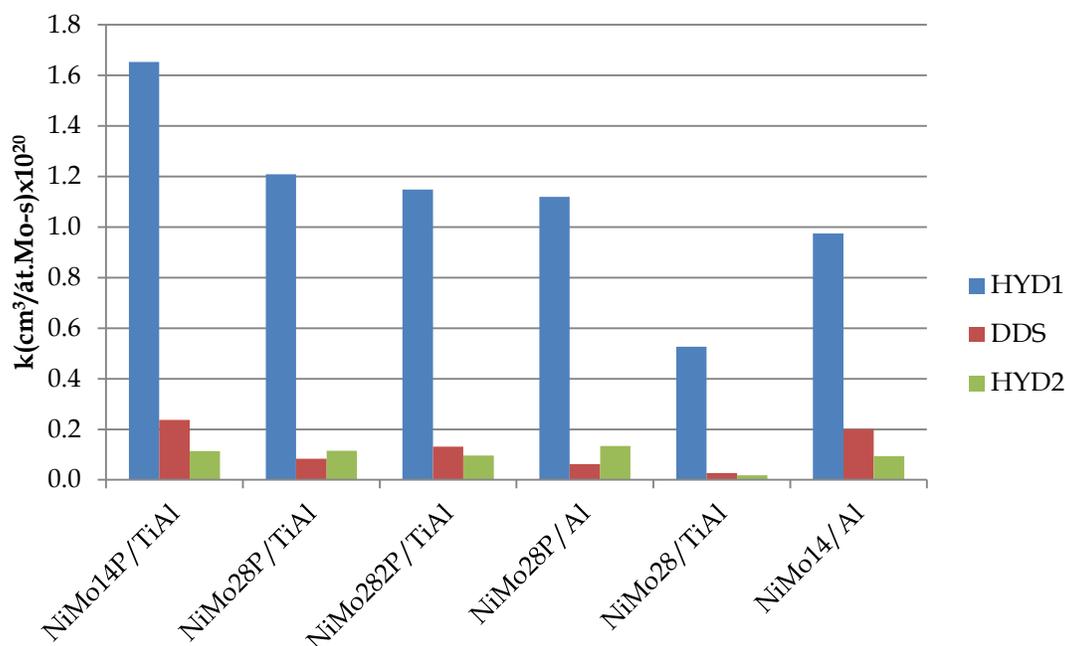


FIGURA 4-3 VALORES DE LAS CONSTANTES CINÉTICAS PARA LAS DOS RUTAS DE ACUERDO CON EL ESQUEMA DE LA ILUSTRACIÓN 4-1.

Se observa que en todos los catalizadores la ruta dominante de reacción es la de hidrogenación del 4,6-DMDBT. La relación k_{HYDT}/k_{DDS} nos muestra el grado de preferencia de la ruta de reacción, siendo ésta la de hidrogenación.



A continuación se hará el análisis de resultados de selectividad de acuerdo a las variaciones hechas en la preparación del catalizador ya sea carga de molibdeno y aditivo P y/o Ti.

Efecto de la carga de molibdeno

Al comparar los catalizadores NiMo14P/TiAl y NiMo28P/TiAl, la relación k_{HYDT}/k_{DDS} muestra que el aumento en la cantidad de molibdeno, incrementa 56% la preferencia de la ruta de hidrogenación. Al comparar los catalizadores NiMo28P/TiAl y NiMo282P/TiAl, se ve que la ruta de hidrogenación es mayor en el primero. Este resultado es interesante ya que la actividad global prácticamente es la misma (5.07 vs 4.96×10^{-19} $\text{cm}^3/\text{at Mo-h}$) pero la selectividad es diferente al cambiar el método de preparación. La diferencia radica en el aumento de los productos de la DDS en el catalizador en el que se incorporó la carga de Mo en dos etapas (NiMo282P/TiAl).

Efecto de la titania

Al comparar los catalizadores NiMo28P/TiAl y NiMo28P/Al, la presencia de la titania en el soporte causa una disminución del 20% en la selectividad hacia la ruta de hidrogenación, lo que es contrario a lo esperado (Ninh, 2011).

Para el catalizador que tiene titania en el soporte se observa que también aumentan los productos provenientes de la ruta de desulfuración directa, la constante de actividad es mayor y esto es debido a la titania ya que aumenta el número de sitios coordinativamente insaturados (CUS) responsables de la desulfuración directa.

Efecto del fósforo

Al comparar los catalizadores NiMo28P/TiAl y NiMo28/TiAl se observa que la adición de fósforo disminuye la preferencia por la hidrogenación, igual que el efecto por la adición de titania.



Efecto de titania y fósforo juntos

Al comparar los catalizadores NiMo14P/TiAl y NiMo14/Al, no se observa un gran cambio en la preferencia de ruta de reacción.

De acuerdo al esquema de reacción (Figura 4-2) después de la hidrogenación del 4,6-DMDBT, produciendo MCHT, se lleva a cabo otra hidrogenación (HYD2), de la cual se obtiene DMDCH. Esta hidrogenación en la mayoría de los catalizadores es más lenta que la DDS, excepto para los catalizadores NiMo28P/TiAl y NiMo28P/Al, en mayor medida en el segundo catalizador mencionado.

En resumen:

La selectividad de los catalizadores está dirigida preferentemente a la ruta de hidrogenación del 4,6-DMDBT, siendo los catalizadores NiMo28P/Al y NiMo28/TiAl los que mayor relación k_{HYDT}/k_{DDS} tienen.

La adición de Ti, también promueve la ruta de desulfuración directa debido al aumento de sitios CUS que se ha reportado en estudios anteriores.

La selectividad no se ve grandemente afectada por la adición de Ti o P, sino por la carga de molibdeno con la que se impregnaron los catalizadores.

La selectividad por la ruta de hidrogenación no puede mostrar una desventaja para la calidad del combustible, en lo que se refiere al índice de cetano, ya que, para este índice es benéfico tener una baja cantidad de moléculas aromáticas.

4.3. Caracterizaciones

En esta sección se presentan los resultados de las caracterizaciones realizadas a los materiales preparados; fisisorción de nitrógeno, espectroscopía FT-IR, espectroscopía FT-Raman, SEM-EDS Y HRTEM.



4.3.1. Propiedades texturales del catalizador

Esta caracterización se realiza a los catalizadores en estado oxidado. El objetivo de este estudio es determinar las propiedades texturales del catalizador antes y después del proceso de impregnación, entendiendo éstas como: área superficial, tamaño de poro y volumen de poro.

En la Tabla 4.1, Figura 4-4 y Figura 4-5 se muestran las propiedades texturales del catalizador en forma oxidada.

TABLA 4.5 PROPIEDADES TEXTURALES DE SOPORTES Y CATALIZADORES EN FASE OXIDADA.

Muestra	Área superficial (m ² /g)	Diámetro promedio de poro (Å)	Volumen promedio de poro (cm ³ /g)
γ-alúmina	207	71.50	0.55
TiO ₂ -Al ₂ O ₃	200 (3)*	67.80	0.49 (11)*
NiMo14P/TiAl	188 (9)	69.70	0.46 (16)
NiMo28P/TiAl	175 (15)	67.80	0.42 (24)
NiMo282P/TiAl	171 (18)	67.60	0.40 (27)
NiMo28P/Al	128 (38)	69.30	0.32 (42)
NiMo28/TiAl	194 (6)	66.20	0.49 (11)
NiMo14/Al	170 (18)	70.30	0.41 (25)

*Valores entre paréntesis indican la disminución en porcentaje respecto al valor de alúmina.

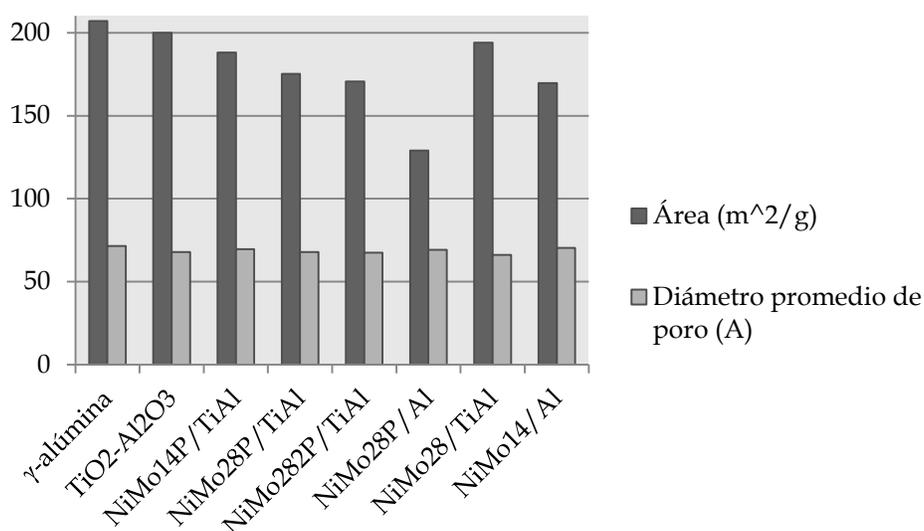


FIGURA 4-4 PROPIEDADES TEXTURALES DE SOPORTES Y CATALIZADORES EN FORMA OXIDADA. ÁREA (M²/G) Y DIÁMETRO DE PORO (Å).

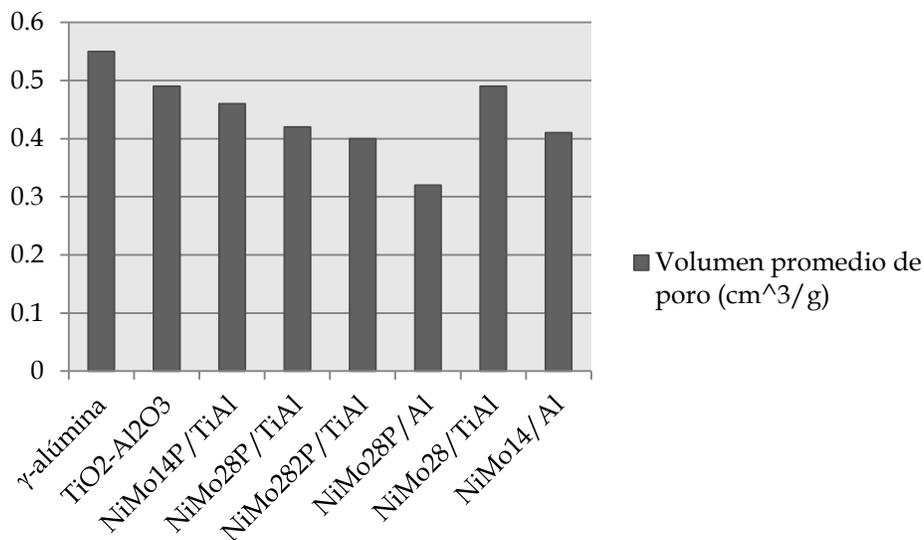


FIGURA 4-5 VOLUMEN PROMEDIO DE PORO DE SOPORTES Y CATALIZADORES EN FORMA OXIDADA.

El área del soporte después de la incorporación de titanía (soporte titanía-alúmina) tuvo una disminución de sólo 3% respecto a la alúmina.

En la mayoría de los catalizadores preparados el área no disminuyó más del 20%, excepto en el catalizador con fósforo NiMo28P/Al, que tuvo una disminución del área del 38%. Esta disminución tan grande en el catalizador concuerda con lo publicado en un trabajo reportado por Sun y col (Sun, 2003); donde se explica que al añadir ácido fosfórico a la **alúmina, ésta se "corroe", solubilizándose de este modo una pequeña** parte. Posteriormente, en la etapa de calcinación, esta parte solubilizada forma especies de AlPO₄, perdiéndose porosidad en el soporte, lo cual concuerda con la disminución del 42% del volumen de poro promedio.

A diferencia con los otros materiales, la presencia de titanía en el soporte evita la pérdida de área superficial, ya que los catalizadores con fósforo soportados en titanía-alúmina no sufren una disminución mayor al catalizador soportado en sólo alúmina. Esto indica que el recubrimiento de las partículas de titanía protege de la corrosión a la alúmina, impidiendo de este modo la pérdida del área.

El diámetro de poro promedio no tiene un gran cambio, se mantiene en un intervalo de 69-67 Å.



4.3.2. Resultados de espectroscopía de FT-Infrarrojo

Con la caracterización por espectroscopía de infrarrojo por Transformada de Fourier se estudiaron el soporte preparado de titania(9%)-alúmina y la γ -alúmina de la que se partió. El objetivo de esta caracterización es analizar las bandas correspondientes a los grupos hidroxilo libres más reactivos en la alúmina y en el soporte de titania-alúmina.

En la Figura 4-6 se presentan ambos espectros; en rojo está el espectro de la alúmina y en azul el espectro del soporte titania-alúmina sintetizado. Los espectros fueron tomados a temperatura ambiente después de un tratamiento en vacío (4×10^{-4} Torr) a 450°C por 2 horas y 50 minutos.

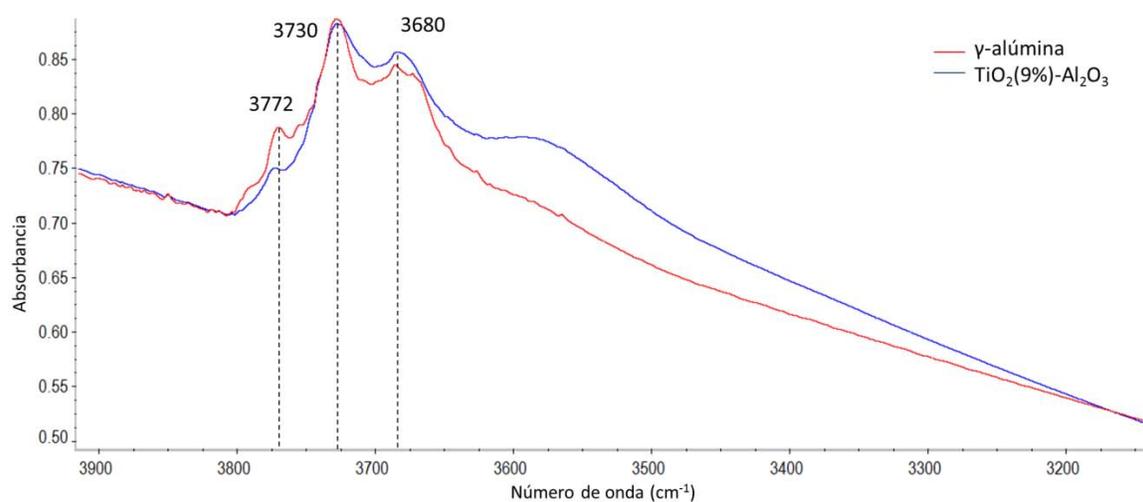


FIGURA 4-6 ESPECTROS INFRARROJO DE ALÚMINA Y SOPORTE MIXTO TITANIA(9%)-ALÚMINA.

Las bandas en 3780 y 3772 cm^{-1} (Gutiérrez, 2005) se asignan a los grupos hidroxilo libres más básicos de la alúmina (línea punteada), que se identifican como grupos OH unidos a cationes Al^{3+} en coordinación tetraédrica. Es evidente la reducción en la intensidad de la señal al añadir la titania, lo que indica la interacción de estos grupos hidroxilo más reactivos con la titania agregada (9% peso de TiO_2). La disminución de este tipo de grupos hidroxilo (3772 cm^{-1}) de acuerdo a lo reportado en la literatura facilitaría el proceso de sulfuración de las especies de molibdeno superficiales durante el proceso de activación del catalizador y por consiguiente un material más activo para la reacción de HDS (Ramírez, 2004).



Las bandas en 3680 y 3730 cm^{-1} corresponden a grupos hidroxilo puente (Al-O-Al) y a unos unidos a cationes Al^{3+} en coordinación octaédrica, respectivamente. Ambos grupos son menos reactivos que los anteriormente mencionados. En el espectro IR (Figura 4-6) se observa una disminución de grupos hidroxilo puente (Al-O-Al), que se puede atribuir a que éstos también tienen interacción con la titania impregnada.

4.3.3. Resultados de espectroscopía FT-Raman

Con el objetivo de analizar la superficie obtenida en el soporte mixto titania-alúmina sintetizado, se analizaron los picos Raman, pero del soporte de titania-alúmina únicamente. Lo anterior debido a que por esta técnica no es posible ver la contribución de la alúmina por el fenómeno de fluorescencia que presenta ésta con la longitud de onda del láser utilizado en estas muestras.

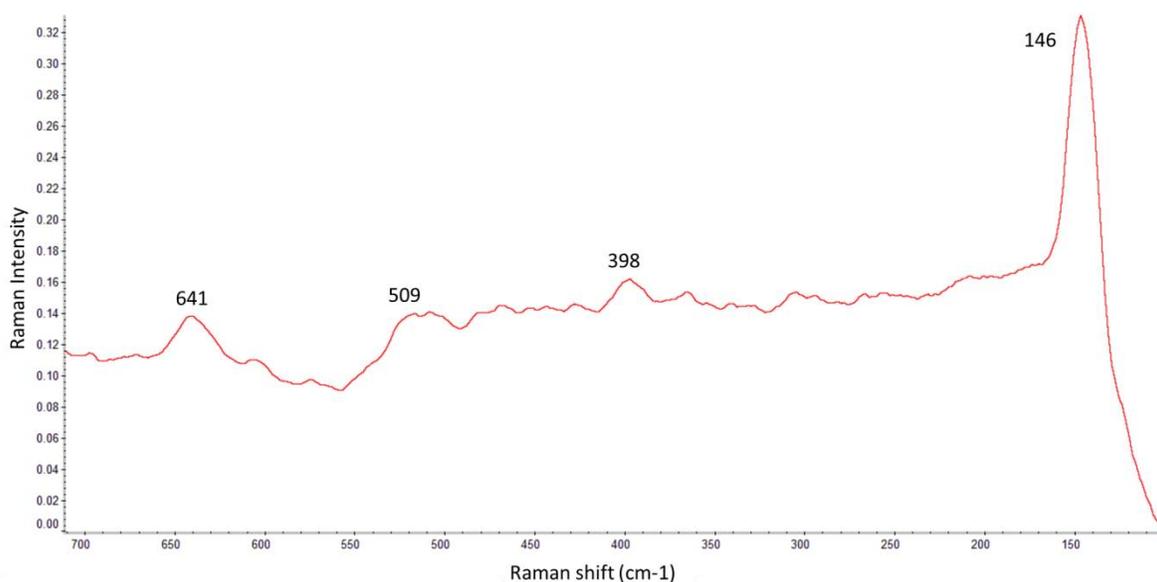


FIGURA 4-7 ESPECTRO RAMAN DEL SOPORTE MIXTO TITANIA(9%)-ALÚMINA.

En el espectro de la Figura 4-8, se muestran las señales típicas de la fase cristalina de titania en su fase anatasa, que son 144 , 390 , 520 y 640 cm^{-1} . La presencia de estos picos indica que se tienen en la superficie cristalitas de TiO_2 anatasa que de acuerdo a lo reportado en la literatura beneficia los procesos de reducción y sulfuración durante la activación de los precursores catalíticos (Gutiérrez-Alejandre, 2005).



Con esto y la caracterización previa, se comprueba que los grupos hidroxilo más reactivos de la alúmina interaccionan con la titania añadida y que la titania superficial se encuentra en fase anatasa, lo que puede resultar benéfico en la obtención de la fase activa durante el proceso de sulfuración. Esta hipótesis podrá ser corroborada más adelante en el análisis de HRTEM en catalizadores sulfurados.

4.3.4.SEM-EDS

En la Tabla 4.6 se muestran los datos obtenidos por SEM-EDS correspondientes a la carga de molibdeno por nanómetro cuadrado presente en los catalizadores preparados.

TABLA 4.6 RESULTADOS DE SEM-EDS DE CATALIZADORES OXIDADOS Y LA CANTIDAD CORRESPONDIENTE DE ÁTOMOS DE MOLIBDENO POR NANOMETRO CUADRADO.

Catalizador	% peso Mo (SEM)	átomos de Mo $\times 10^{20}$	át.Mo/nm ²
NiMo14P/TiAl	4.11	2.58	1.43
NiMo28P/TiAl	7.83	4.92	2.46
NiMo282P/TiAl	7.85	4.93	2.46
NiMo28P/Al	7.82	4.91	2.37
NiMo28/TiAl	7.63	4.79E	2.40
NiMo14/Al	4.72	2.96	1.43

De los valores presentados en la Tabla 4.6 se observa que la cantidad de Mo determinada por esta caracterización prácticamente no se vio afectada en los catalizadores con carga nominal de 1.4 átomos de molibdeno por nanómetro cuadrado. En los catalizadores con el doble de carga si se ve un discreto déficit de átomos de molibdeno.

4.3.5.Resultados de HRTEM

Con esta técnica de caracterización se obtienen imágenes de la superficie del catalizador sulfurado (activado) y de estas imágenes se determinaron apilamiento y longitud promedio de los cristalitas de MoS₂. Mediante un análisis estadístico y las aproximaciones de acuerdo con el modelo de Kaztelan (Kaztelan, 1984) se calcularon los valores correspondientes a la dispersión del molibdeno en esquinas, bordes y total (el cálculo se presenta en el Anexo C). En las Tablas 4.7 y 4.8 y la



Figura 4-9 se presentan los resultados de las mediciones y del análisis matemático realizado.

Para cada catalizador se contaron más de 260 cristalitas.

Esta caracterización se realizó a todos los catalizadores excepto a uno, NiMo282P/TiAl. Esto es porque se tiene la suposición de que presenta una estructura similar al catalizador NiMo28P/TiAl debido a que la actividad catalítica es similar al del catalizador NiMo28P/TiAl.

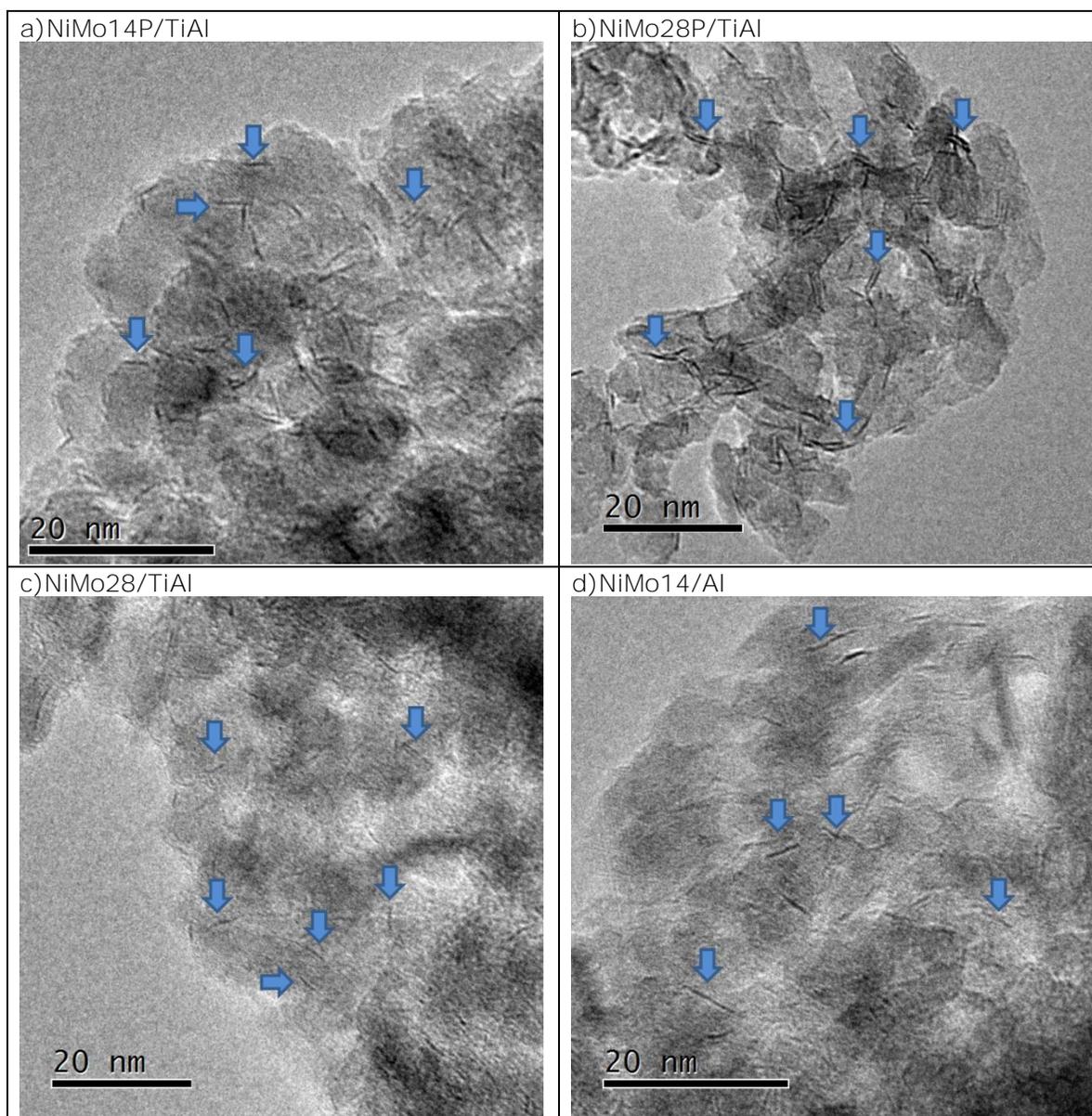


ILUSTRACIÓN 4-1 IMÁGENES DE LOS CATALIZADORES SULFURADOS OBTENIDAS POR TEM. LAS FLECHAS INDICAN LOS CRISTALITOS ENCONTRADOS QUE SE CONTABILIZARON Y MIDIERON.



En la figura 4-1 se presentan imágenes obtenidas por TEM de los catalizadores.

A continuación en la Tabla 4.7 se presentan los datos obtenidos de las micrografías por dicho análisis. En la Tabla 4.8 y Figura 4-9 se presenta la frecuencia del número de capas encontrado en los catalizadores.

TABLA 4.7 VALORES OBTENIDOS DE LA MEDICIÓN, CONTEO Y TRATAMIENTO MATEMÁTICO DE LAS IMÁGENES OBTENIDAS POR HRTEM.

Catalizador	L promedio (A)	Apilamiento promedio (n)	Dispersión Mo borde	Dispersión Mo esquina	Dispersión Mo total
NiMo14P/TiAl	34.4	1.18	0.267	0.069	0.337
NiMo28P/TiAl	37.6	1.59	0.253	0.058	0.311
NiMo28P/Al	29.1	1.38	0.294	0.097	0.390
NiMo28/TiAl	32.4	1.34	0.277	0.078	0.355
NiMo14/Al	29.3	1.34	0.292	0.095	0.387
NiMo28/Al*	38.1	1.90	0.250	0.052	0.310

TABLA 4.8 FRECUENCIA EN PORCENTAJE DE NÚMERO DE CAPAS DE MOS₂ EN LOS CATALIZADORES.

Catalizador	Número de capas			
	1	2	3	4
NiMo14P/TiAl	83%	16%	1%	0%
NiMo28P/TiAl	55%	33%	10%	2%
NiMo28P/Al	71%	22%	7%	1%
NiMo28/TiAl	69%	28%	3%	0%
NiMo14/Al	71%	25%	4%	0%

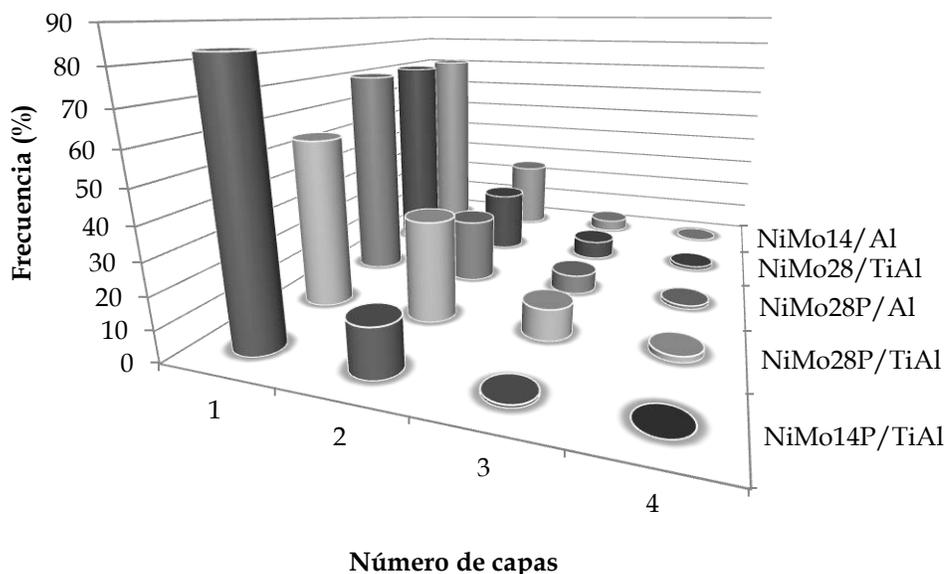


FIGURA 4-8 FRECUENCIAS DE APILAMIENTO DE CRISTALITOS DE MoS_2 EN LOS CATALIZADORES SINTETIZADOS.

En todos los catalizadores la máxima frecuencia en el apilamiento (arriba del 55%) es de una capa. El catalizador más activo (NiMo14P/TiAl) presenta prácticamente apilamiento de una capa (83%) y de dos (16%) capas de cristalitos de MoS_2 .

A continuación se realiza el análisis de dispersión de acuerdo a la modificación realizada en los catalizadores como carga de Mo, P y/o Ti.

Efecto de adición de molibdeno

NiMo14P/TiAl vs NiMo28P/TiAl

El catalizador NiMo28P/TiAl fue el que presentó una mayor longitud y un mayor apilamiento promedio de los cristalitos de MoS_2 . Este resultado está de acuerdo con lo obtenido en las propiedades texturales ya que se tiene una pérdida de área del 15% para este catalizador donde en su estado oxidado ya se infería que no tenía una buena dispersión de las especies superficiales.

En comparación con el catalizador NiMo14P/TiAl, al añadir una mayor carga de molibdeno aumentan el tamaño de los cristalitos de MoS_2 en 8.5% y el apilamiento promedio en 26%. El aumento en la longitud,



aunque pequeño puede ser resultado de la baja dispersión de los óxidos precursores. El aumento en el apilamiento es resultado de la baja interacción metal-soporte y a que hay una mayor cantidad de molibdeno que se tiene que dispersar en la superficie del soporte. De acuerdo a los resultados de la actividad catalítica, este mayor apilamiento no fue causa de una mayor actividad catalítica, pero sí de una preferencia hacia la ruta de hidrogenación del 4,6-DMDBT, lo cual es coherente con lo reportado en la literatura (Chianelli, 2009). La mayor actividad la tiene el catalizador NiMo14P/TiAl, esto puede deberse a que se tiene una mayor cantidad de sitios mejor dispersos, que en el catalizador NiMo28P/TiAl.

Los valores de la dispersión de los átomos de molibdeno (borde, esquina y total) son mayores para el catalizador NiMo14P/TiAl. Esto también nos puede dar una explicación a la actividad catalítica, ya que se tiene mayor número de sitios de molibdeno expuestos para llevar a cabo la reacción.

NiMo14/Al vs NiMo28/Al

La misma tendencia se observa al comparar los catalizadores NiMo14/Al y NiMo28/Al; aumenta el tamaño de los cristallitos de MoS₂ en un 23% y el apilamiento 42%. Este resultado es interesante, ya que al tener solamente alúmina, el apilamiento fue posible a pesar de que hay una fuerte interacción metal-soporte. Sin embargo este resultado no fue suficiente para tener un aumento en la actividad catalítica.

Los valores de dispersión de los átomos de molibdeno en el cristal sólo diferencian significativamente en la dispersión en las esquinas, teniendo el catalizador NiMo14/Al una mayor cantidad de éstos.

Efecto de la titania

NiMo28P/TiAl vs NiMo28P/Al

Comparando las muestras NiMo28P/TiAl y NiMo28P/Al, se observa que la adición de titania al soporte aumenta el tamaño de los cristallitos 23% y su apilamiento 13%, disminuyendo la cantidad de cristallitos de una sola capa (Figura 4-9). El aumento del tamaño de los cristallitos indica una



disminución en la dispersión del material que no tuvo consecuencias en la actividad catalítica.

Los valores de dispersión de átomos molibdeno en borde y el total son similares, mientras que la dispersión en esquinas es mayor para el catalizador sin titania, esto podría coincidir con los resultados de selectividad, ya que estos sitios benefician la ruta de reacción de desulfuración de las moléculas intermediarias entre el 4,6-DMDBT y el MCHT.

NiMo28/TiAl vs NiMo28/Al

Al comparar los catalizadores NiMo28/TiAl y NiMo28/Al, sin fósforo, se observa una tendencia contraria a lo observado anteriormente al agregar titania; disminuyen 15% el tamaño de los cristallitos y 29% el apilamiento. El aumento de la actividad catalítica puede ser aunado a la mejor dispersión al agregar Ti y a una mejor sulfuración del molibdeno.

Efecto de adición del fósforo

NiMo28/TiAl vs NiMo28P/TiAl

Al comparar los catalizadores NiMo28P/TiAl y NiMo28/TiAl, se observa que al añadir fósforo hay un incremento de 14% en el tamaño de los cristallitos y un aumento en el apilamiento de 15%, lo cual también se observa en la Tabla 4.8. Lo cual concuerda con lo reportado por Marty y col. (Marty, 2003); la adición de fósforo incrementa el tamaño de los cristallitos y su apilamiento. El incremento del apilamiento se puede observar, también, en la Figura 4-7 donde la distribución de cristallitos apilados es mayor en el catalizador con P, inclusive llega a tener apilamientos de 4 capas. Este cambio parece tener un ligero cambio en el desempeño catalítico.

Los valores de dispersión de molibdeno en esquina, borde y total en cristallitos fueron mayores en el catalizador sin fósforo NiMo28/TiAl, la dispersión de molibdeno en las esquinas tuvo un mayor incremento.



NiMo28P/Al vs NiMo28/Al

Al comparar los catalizadores NiMo28P/Al y NiMo28/Al se observa que la longitud y el apilamiento son menores (24% y 27%, respectivamente) en el catalizador con fósforo, contrario a lo descrito en el párrafo anterior. Esta diferencia hace notar que el catalizador NiMo28P/Al tiene una mejor dispersión al tener cristalitas de menor tamaño, con lo cual se puede explicar la mejoría en la actividad catalítica reportada.

Efecto de titania y fósforo juntos

NiMo14P/TiAl vs NiMo14/Al

Al comparar los catalizadores NiMo14P/TiAl y NiMo14/Al, se observa que al tener tanto P como Ti en el catalizador aumentan el tamaño de los cristalitas y el apilamiento. Aunque en la distribución de ambos (Figura 4-9) hay una mayor cantidad de cristalitas de una sola capa, la distribución del molibdeno en los cristalitas es similar, excepto en las esquinas. La diferencia en la actividad catalítica puede radicar en que en el catalizador NiMo14P/TiAl haya habido una sulfuración completa y el otro se tenga una sulfuración deficiente (oxisulfuros), lo que comprueba que a esta carga de molibdeno, la estrategia de reducir la interacción del metal con el soporte resulta exitosa.

NiMo28P/TiAl vs NiMo28/Al

La comparación de los catalizadores NiMo28P/TiAl y NiMo28/Al no muestran un cambio significativo mediante esta caracterización, sin embargo la diferencia es obvia en la actividad catalítica, lo que podría ser consecuencia de la interacción del molibdeno con el soporte en el segundo catalizador, esto se explica por el efecto promotor de la titania en el momento en que se lleva a cabo la reacción. (Olguin, 1997).

En resumen:

Se observa que existe un mejor desempeño catalítico al incorporar Ti y P a los catalizadores, así como un cambio en la dispersión de la fase activa.



Tomando en cuenta que el tamaño del cristal está relacionado con la dispersión, a mayor tamaño menor dispersión, las comparaciones hechas muestran que el mejor desempeño en la actividad es posible por una mejor dispersión.

De los catalizadores preparados, el catalizador más activo (NiMo14P/TiAl) no es el de mayor dispersión, pero sí es el que presenta menor apilamiento. Tampoco fue el de la mayor selectividad hacia la ruta de hidrogenación.

Usualmente se asocia la buena dispersión de los metales en el soporte con una buena actividad catalítica. Sin embargo, es evidente de los resultados obtenidos, que no sólo la dispersión de los componentes depositados es la responsable del desempeño catalítico de los materiales sintetizados. La presencia de titania y fósforo en el soporte de alúmina mejora su actividad de HDS aún sin ser los que presenten la mayor dispersión. Este comportamiento se debe al efecto promotor de titanio durante la reacción ya que al reducirse de Ti^{4+} a Ti^{3+} en un ambiente reductor como el que existe durante la HDS de las moléculas azufradas contribuye al aumento de densidad electrónica de la fase activa y por consiguiente al incremento del número de sitios coordinativamente insaturados de azufre en la fase activa, sitios que están relacionados con la actividad de hidrogenólisis C-S.

Referencias:

- 1 Gutiérrez-Alejandre, A., Ramírez, J., Jiménez-del Val, I., Peñuelas-Galaz, M., Sánchez-Neri, P., Torres-Mancera, P., (2005). Activity of NiW catalysis supported on $TiO_2-Al_2O_3$ mixed oxides effect of Ti incorporation method on the HDS of 4,6-DMDBT. *Catalysis Today* (879-884) 107-108.
- 2 Maity, S.K., Ancheyta, J., Soberanis, L., Alonso, F., (2003). Catalysts for hydroprocessing of Maya heavy crude. *Applied Catalysis* (125-134) 253
- 3 Rayo, P., Ramírez, J., Torres-Mancera, P., Marroquín, G., Maity, Samir K., Ancheyta, J., (2012). Hydrodesulfurization and hydrocracking of Maya crude with P-modified NiMo/ Al_2O_3 . *Fuel* (34-42) 100.
- 4 Laurrabaquio Rosas, Geovani Ulises. Hidrodesulfuración de fracciones de petróleo: interacción de aditivos en la preparación de catalizadores NiMo. Tesis de Maestría (2012). Universidad Nacional Autónoma de México.
- 5 Chianelli, R.R, Berhault, G., Torres, B., (2009). Unsupported transition metal



- sulfide catalysts: 100 years of science and application. *Cat. Today* (275-286) 147.
- 6 Hensen, E.J.M., Kooyman, P.J., van der Meer, Y., van der Kraam, A. M., de Beer, V. H. J., van Veen, J. A. R., van Santen, R. A., (2001). The Relation Between Morphology and Hydrotreating Activity for Supported MoS₂ Particles. *Journal of Catalysis* (224-235) 199.
 - 7 Ramírez, J., Macías, G., Cedeño, L., Gutiérrez-Alejandre, A., Cuevas, R., Castillo, P., (2004). The Role of titania in supported Mo, CoMo, NiMo, and NiW Hydrodesulfurization catalysts: analysis of past and new evidences. *Catalysis Today* (19-30) 98.
 - 8 Olguin, E., Vrinat, M., Cedeño, L., Ramírez, J., Borque, M., López-Agudo, A., (1997). The use of TiO₂-Al₂O₃ binary oxides as supports for Mo-based catalysts in hydrodesulfurization of thiophene and dibenzothiophene. *Applied Catalysis A: General* (1-13) 165.
 - 9 Borque, M. P., López-Agudo, A., Olgúin, E., Vrinat, M., Cedeño, L., Ramírez, J., (1999) .Catalytic activities of Co(Ni)Mo(TiO₂-Al₂O₃) catalysts in gasoil and thiophene HDS and pyridine HDN: effect of the TiO₂-Al₂O₃ composition. *Applied Catalysis A: General* (53-61) 180.
 - 10 Ninh, T. K. T., Massin, L., Laurenti, D., Vrinat, M., (2011).A new approach in the evaluation of the support effect for NiMo hydrodesulfurization catalysts. *Applied Catalysis A: General* (29-39) 407.
 - 11 Ramírez, J., Cedeño, L., Busca, G., (1999). The Role of Titania Support un Mo-based Hydrodesulfurization Catalysts. *Journal of Catalysis* (59-67) 184.



Capítulo 5

Conclusiones



5. CONCLUSIONES

El desempeño catalítico de los catalizadores NiMo soportados se vio afectado por la carga de molibdeno y por la incorporación de titanio y/o fósforo al soporte de alúmina.

El cambio de soporte en el catalizador soportado en alúmina (NiMo/Al₂O₃) a titanio-alúmina (NiMo/TiO₂-Al₂O₃) causa un incremento del 57% en la actividad catalítica. Sin embargo, cuando a estos catalizadores se les incorpora fósforo el incremento es de sólo 7% (NiMoP/Al₂O₃ vs NiMoP/TiO₂-Al₂O₃).

La incorporación de fósforo tiene un efecto más pronunciado en la actividad catalítica de los catalizadores NiMo soportados en alúmina que cuando se soportan en TiO₂-Al₂O₃.

El incremento en la carga de molibdeno causa pérdida de dispersión por la aglomeración de la fase soportada con el método de síntesis utilizado (impregnación incipiente), tanto en el soporte de alúmina como el del óxido mixto.

La selectividad de los catalizadores NiMo preparados está fuertemente dirigida a la ruta de hidrogenación del 4,6-dimetildibenzotiofeno, y ésta es afectada por la cantidad de molibdeno en el catalizador. La presencia de Ti promueve la ruta de desulfuración directa y este comportamiento se asocia al aumento en la concentración de sitios CUS de molibdeno relacionados con la reacción de hidrogenólisis C-S.

El catalizador NiMo soportado en un soporte mixto titanio-alúmina preparado con una carga de 1.4 átomos por nanómetro cuadrado, fue el más activo de los presentados en este trabajo aunque no presenta la mejor dispersión de la fase activa el mejor desempeño se asocia al efecto promotor de la presencia de titanio en el soporte lo que provoca que se tenga un catalizador bien sulfurado. En el caso del catalizador soportado en alúmina tiene la mejor dispersión pero la fase soportada tiene un menor grado de sulfuración.

Los resultados obtenidos en este trabajo de investigación reflejan que en la búsqueda de catalizadores más activos no sólo se debe buscar el obtener catalizadores bien dispersos si no también una fase dispersa y bien sulfurada o con un alto grado de sulfuración.



Anexos



Contenido:

Anexo A: Preparación de catalizadores

Anexo B: Determinación de constantes cinéticas de reacción (K)

Anexo C: Cálculos para determinar la selectividad del catalizador

Anexo D: HRTEM de MoS₂

Anexo E: Isotermas de adsorción y desorción, y distribución de diámetro de poro

Anexo A PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

1. Síntesis del soporte

Cálculo para determinar la cantidad de isopropóxido de titanio (IPT).

$$0.045 = \frac{gTiO_2}{gTiO_2 + gAl_2O_3}$$

$$gTiO_2 = \frac{0.045 * gAl_2O_3}{1 - 0.045}$$

Teniendo 1g de Al₂O₃:

$$gTiO_2 = 0.04712 \frac{\text{gramos de } TiO_2}{\text{gramos de } Al_2O_3}$$

Con los gramos necesarios de óxido de titanio se calcula la cantidad necesaria de isopropóxido de titanio:

$$gIPT = 0.04712 * \left(\frac{1 \text{ mol } TiO_2}{79.9 \text{ g}} \right) \left(\frac{284.26 \text{ g}}{1 \text{ mol IPT}} \right) = 0.1676 \frac{\text{gramos de IPT}}{\text{gramos de } Al_2O_3}$$

Como el IPT es un líquido calculamos el volumen correspondiente:

$$V_{IPT} = \frac{0.1676 \text{ g}}{0.97 \text{ mL}} = 0.173 \text{ mL}$$



2. Síntesis del catalizador

Tomando como ejemplo la preparación de un catalizador NiMoP con carga $1.4 \frac{\text{átomos de molibdeno}}{\text{nm}^2}$:

i. Cálculo de la cantidad de sales precursoras.

Heptamolibdato de amonio (HMA)

$$\begin{aligned} \text{Gramos de HMA} &= \left(\frac{1.4 \text{ átomos de Mo}}{1 \text{ nm}^2} \right) \left(\frac{198.89 \text{ m}^2}{1 \text{ g de soporte}} \right) \left(\frac{1 \times 10^{18} \text{ nm}^2}{1 \text{ m}^2} \right) \dots \\ &\dots \left(\frac{1 \text{ mol Mo}}{6.023 \times 10^{23} \text{ átomos}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol HMA}}{7 \text{ átomos de Mo}} \right) \left(\frac{1239.86 \text{ g HMA}}{1 \text{ mol HMA}} \right) = 0.082 \frac{\text{gHMA}}{\text{g soporte}} \\ \text{Gramos de HMA} &= 0.082 \frac{\text{gHMA}}{\text{g soporte}} \end{aligned}$$

Nitrato de níquel (Ni[NO₃]₂)

Como se mencionó en el Método experimental, la relación atómica entre Mo y Ni es la siguiente:

$$\frac{Ni}{Ni + Mo} = 0.3$$

Se calculan los átomos de molibdeno:

$$\begin{aligned} \text{Átomos de Mo} &= 0.082 \text{ gHMA} \left(\frac{1 \text{ mol HMA}}{1239.86 \text{ g}} \right) \left(\frac{6.023 \times 10^{23} \text{ moléculas}}{1 \text{ mol HMA}} \right) \left(\frac{7 \text{ átomos Mo}}{1 \text{ molécula de HMA}} \right) \\ &= 2.788 \times 10^{20} \text{ átomos de Mo} \end{aligned}$$

Los átomos de níquel quedan:

$$\text{Átomos de níquel} = \frac{0.3 * \text{át. Mo}}{0.7} = 1.195 \times 10^{20} \text{ átomos Ni}$$

$$\begin{aligned} \text{Gramos de Ni(NO}_3)_2 &= 1.195 \times 10^{20} \text{ át. Ni} \left(\frac{1 \text{ mol Ni}}{6.023 \times 10^{23} \text{ átomos}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2}{1 \text{ mol Ni}} \right) \left(\frac{290.7 \text{ g}}{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2 * 6\text{H}_2\text{O}} \right) \\ &= 0.058 \text{ gramos de Ni(NO}_3)_2 \end{aligned}$$



Ácido fosfórico

Antes se tiene que calcular las cantidades de óxidos precursores de Mo y Ni por gramo de soporte.

Cantidad de MoO_3

$$\begin{aligned} g MoO_3 &= 0.082gHMA \left(\frac{1 mol HMA}{1239.86 g} \right) \left(\frac{7 mol Mo}{1 mol HMA} \right) \left(\frac{1 mol MoO_3}{1 mol Mo} \right) \left(\frac{143.94 g}{1 mol MoO_3} \right) \\ &= 0.066gMoO_3 \end{aligned}$$

Cantidad de NiO

$$\begin{aligned} 1.195átomosNi \left(\frac{1 molécula NiO}{1 át Ni} \right) \left(\frac{1 mol NiO}{6.023 \times 10^{23} moléculas} \right) \left(\frac{74.7 g}{1 mol NiO} \right) \\ = 0.015 g NiO \end{aligned}$$

Como se mencionó en el Método experimental, la relación de fósforo es la siguiente:

$$0.025 = \frac{g P_2O_5}{Gramos catalizador}$$

Mediante álgebra se llegó a:

$$gP_2O_5 = 1.109 - 1 - 0.066 - 0.15 = 0.0274 \text{ gramos de } P_2O_5$$

Volumen de ácido fosfórico

$$\begin{aligned} &= 0.0274 g P_2O_5 \left(\frac{1 mol P_2O_5}{141.946g} \right) \left(\frac{2 mol P}{1 mol P_2O_5} \right) \left(\frac{1 mol H_3PO_4}{1 mol P} \right) \left(\frac{98 g}{1 mol H_3PO_4} \right) \dots \\ &\dots \left(\frac{85 g H_3PO_4}{100 g solución} \right) \left(\frac{1 mL}{1.685 g} \right) = 0.02 mL H_3PO_4 \end{aligned}$$



Anexo B OBTENCIÓN DE CONSTANTES CINÉTICAS DE REACCIÓN (K).

1. Cálculo de la conversión

De los resultados del análisis por cromatografía de gases, se obtuvieron reportes donde se presenta el porcentaje de área y tiempos de retención de los compuestos 4,6-DMDBT, DMDFL, MCHT Y DMDCH.

De la curva de curva de calibración determinada en el UNICAT para el 4,6-DMDBT, se determina su concentración en partes por millón.

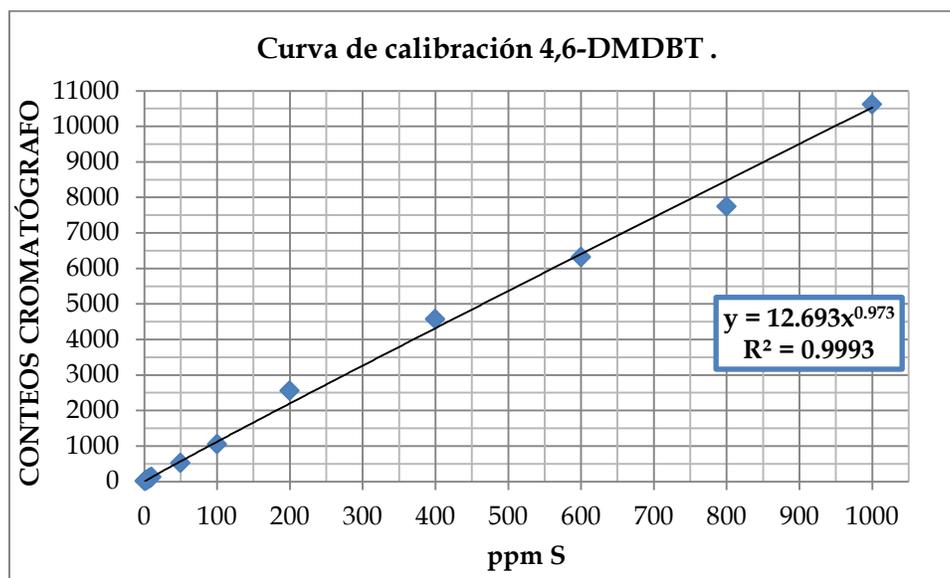


FIGURA B-1 CURVA PATRÓN DEL 4,6-DMDBT.

Donde y son los conteos del cromatógrafo, y x la concentración en ppm.

Teniendo la concentración se puede determinar la conversión obtenida a cada tiempo mediante la ecuación siguiente:

$$x = \frac{C_i - C_t}{C_i}$$

Siendo:

x =conversión

C_i = concentración inicial del 4,6-DMDBT

C_t = concentración del 4,6-DMDBT al tiempo t de reacción

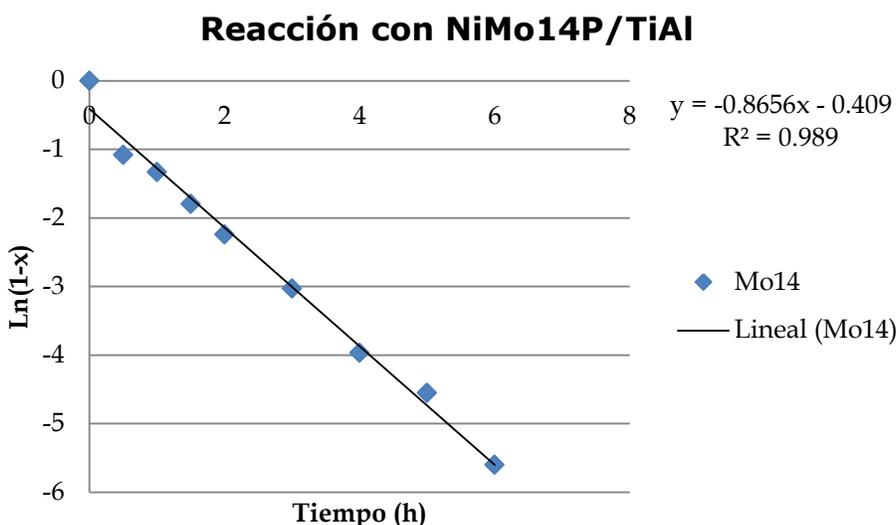


2. Determinación gráfica de la constante cinética k de reacción

A continuación se presenta la gráfica para determinar la k de la reacción con el catalizador NiMo14P/TiAl en unidades de h^{-1} .

De esta manera se pueden determinar tanto la ecuación y la constante cinética k por método gráfico.

$$\ln(1 - x) = -k t$$



GRÁFICA B-1 LN(1-X) EN FUNCIÓN DEL TIEMPO.

3. Transformación de unidades de la constante cinética k

Para transformar las unidades de k se hizo el siguiente tratamiento matemático:

$$0.1860 \text{ gramos de catalizador} \left(\frac{4.11 \text{ g Mo}^*}{100 \text{ g cat}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Mo}}{95.94 \text{ g}} \right) \left(\frac{6.023 \times 10^{23} \text{ át. Mo}}{1 \text{ mol Mo}} \right) = 4.799 \times 10^{19} \text{ átomos de Mo}$$

*Dato determinado del SEM

$$0.8656 \text{ h}^{-1} \left(\frac{40 \text{ cm}^3}{4.799 \times 10^{19} \text{ át. Mo}} \right) \left(\frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} \right) = 7.21 \times 10^{-19} \frac{\text{cm}^3}{\text{át. Mo} * \text{h}}$$



Anexo C CÁLCULOS PARA DETERMINAR LA SELECTIVIDAD DEL CATALIZADOR

Para determinar la selectividad de la reacción entre la ruta DDS y HYD, se realizó el siguiente tratamiento de datos.

De los conteos obtenidos por cromatografía de gases, se tomaron en cuenta los de los principales compuestos involucrados (Ilustración 4-1) y la suma de éstos como la concentración total, tomando en cuenta lo siguiente:

$$C_T = \sum_{i=0}^4 C_i$$

Siendo:

C_T = Conteos totales

i = Compuestos considerados (4,6-DMDBT, MCHT, DMDFL, DMDCH)

De esta manera podemos determinar las fracciones de cada compuesto a diferente tiempo.

$$F_i = \frac{C_i}{C_T}$$

Se propusieron las ecuaciones cinéticas del esquema de reacción propuesto, siendo éstas las siguientes:

$$\frac{dC_A}{dt} = -(k_1 + k_2)C_A$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_2C_A$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_1C_A - k_3C_C$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_3C_C$$

Se resolvió el sistema de ecuaciones diferenciales mediante integración, quedando las ecuaciones siguientes:

$$C_A = C_{A0}e^{-(k_1+k_2)t}$$



$$C_B = \frac{C_{A0}k_2}{k_1 + k_2} [1 - e^{-(k_1+k_2)t}]$$

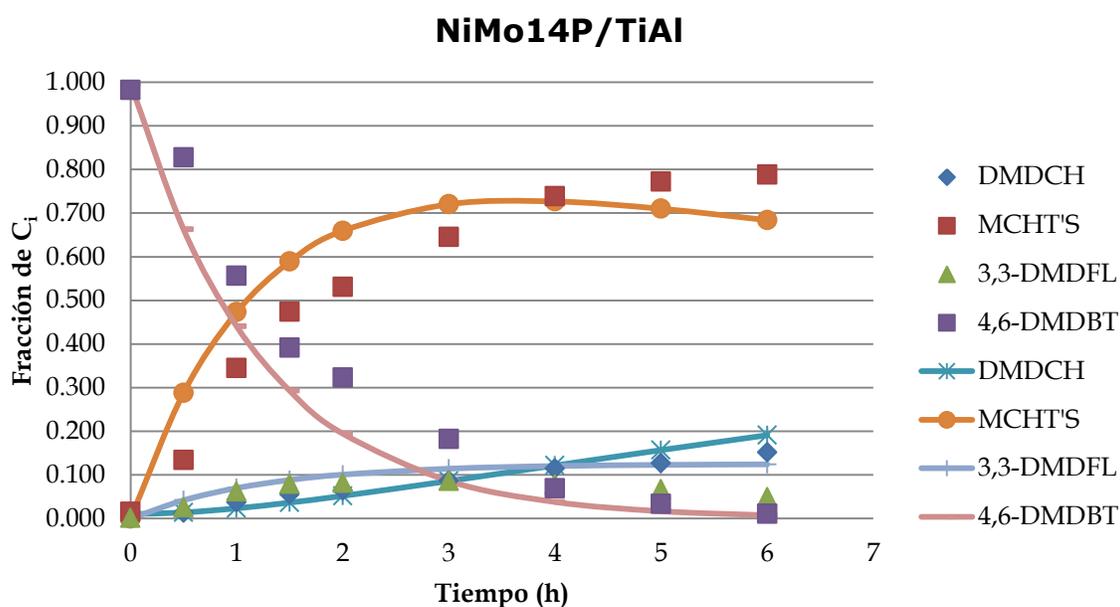
$$C_C = \frac{C_{A0}k_1}{k_1 + k_2 - k_3} [e^{-k_3t} - e^{-(k_1+k_2)t}]$$

$$C_D = \frac{C_{A0}k_1k_3}{k_1 + k_2 - k_3} \left[\frac{1 - e^{-k_3t}}{k_3} + \frac{e^{-(k_1+k_2)t} - 1}{k_1 + k_2} \right]$$

Teniendo estas ecuaciones cinéticas y los datos experimentales se hizo un ajuste al modelo mediante el método de mínimos cuadrados.

Las gráficas presentadas a continuación son los ajustes del modelo matemático propuesto y los puntos de los datos experimentales. Los puntos representan los datos experimentales obtenidos y los puntos unidos a las curvas representan los datos obtenidos por el modelo.

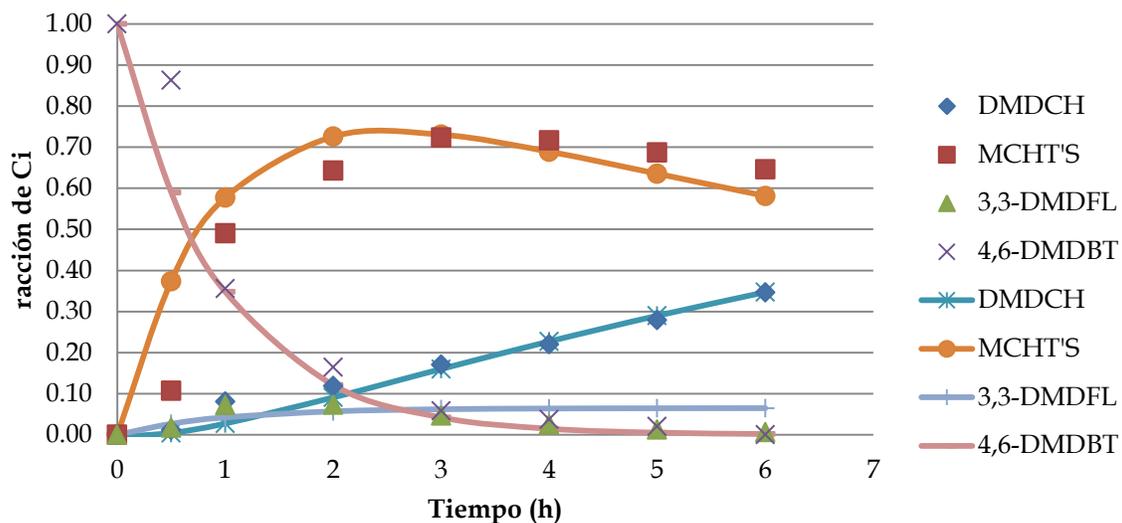
En general, se observa la desaparición del compuesto 4,6-DMDBT para la formación de MCHT's, en mayor medida, seguido de DMDCH, ambos formados por la ruta de HYD, y la formación de 3,3-DMDFL en menor medida por la ruta de DDS. Esto es tomando en cuenta el esquema de reacción presentado en la Figura 4-2.



GRÁFICA C-1 AJUSTE DEL MODELO PARA EL CATALIZADOR NIMOP14P/TIAL

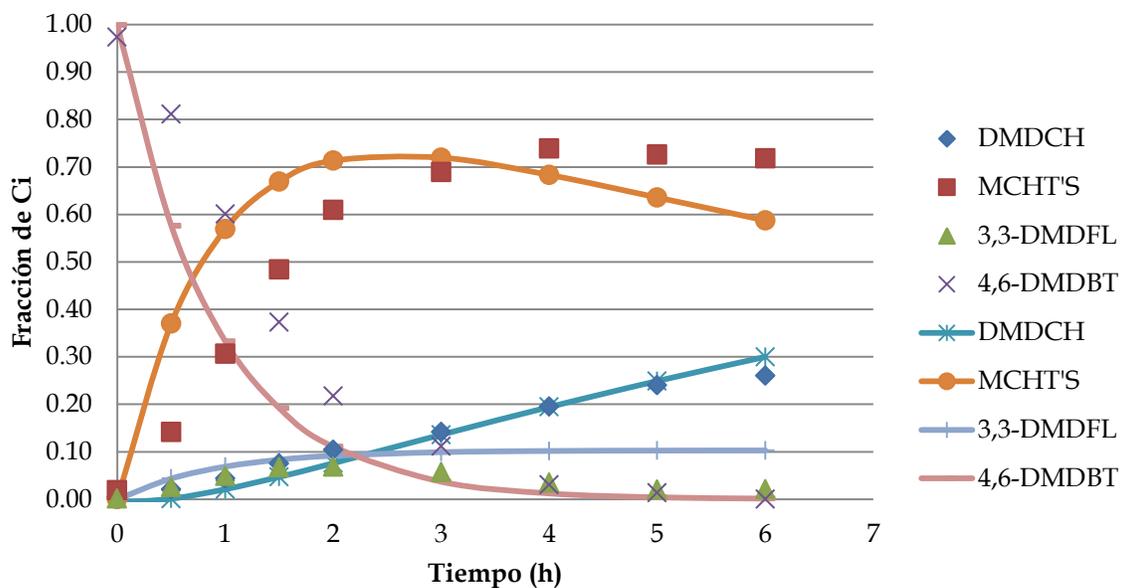


NiMo28P/TiAl



GRÁFICA C-2 AJUSTE DEL MODELO PARA EL CATALIZADOR NIMO28P/TIAL

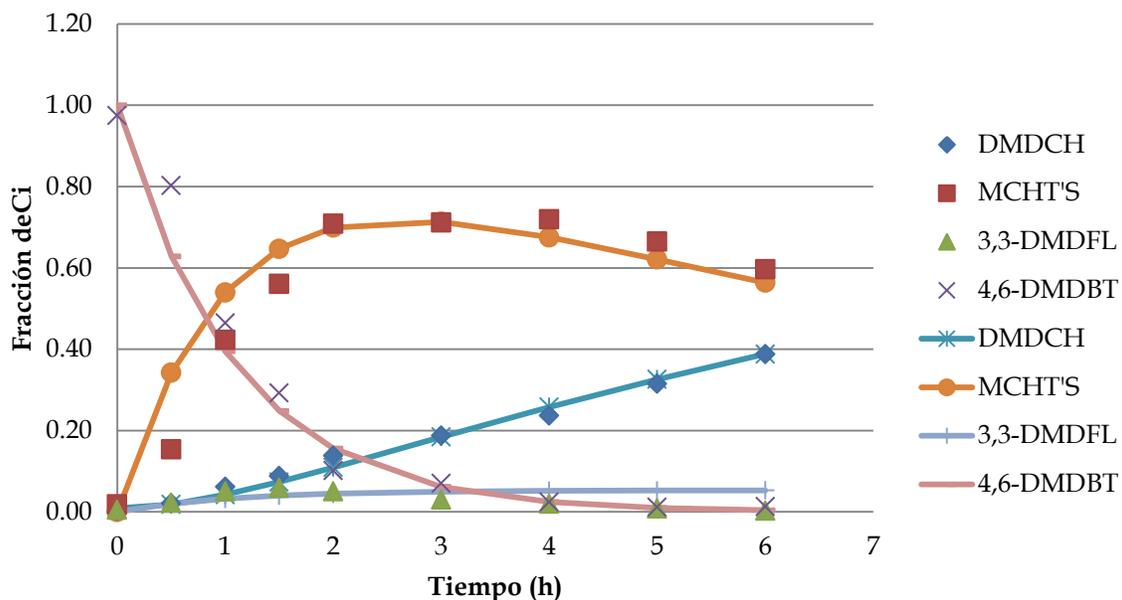
NiMo282P/TiAl



GRÁFICA C-3 AJUSTE DEL MODELO PARA EL CATALIZADOR NIMO282P/TIAL

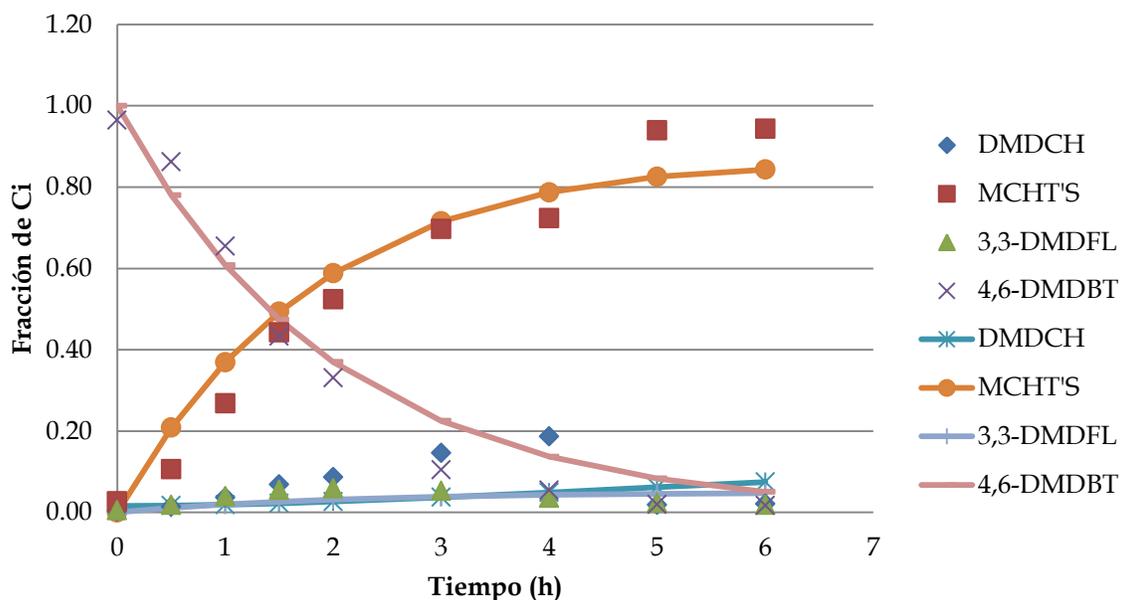


NiMo28P/Al



GRÁFICA C-4 AJUSTE DEL MODELO PARA EL CATALIZADOR NIMO28P/AL

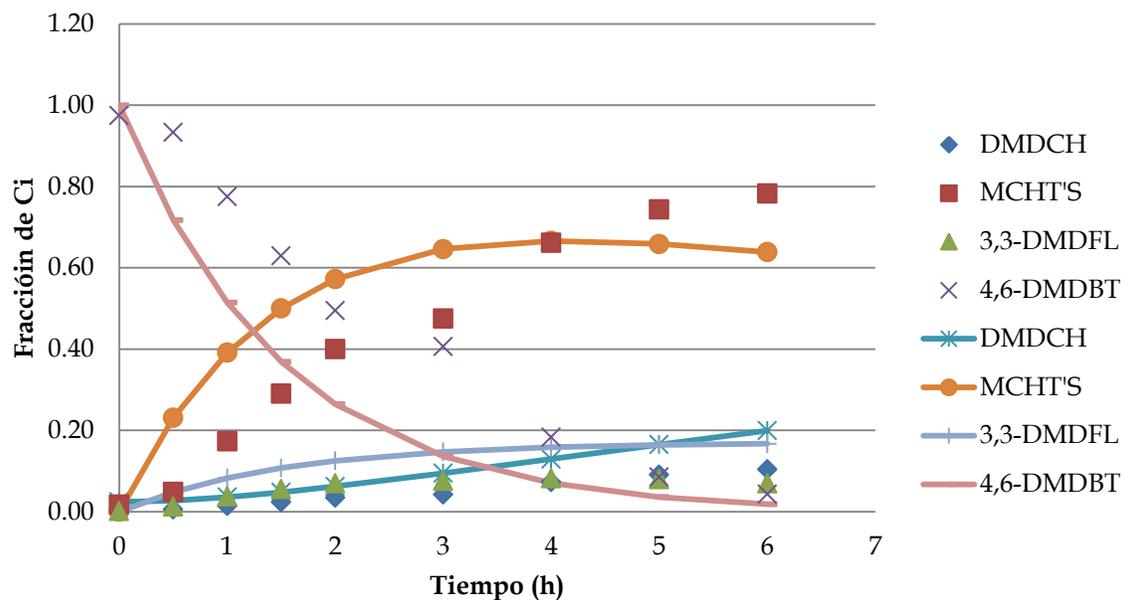
NiMo28/TiAl



GRÁFICA C-5 AJUSTE DEL MODELO PARA EL CATALIZADOR NIMO28/TIAL



NiMo14/Al



GRÁFICA C-6 AJUSTE DEL MODELO PARA EL CATALIZADOR NIMO14/AL



Anexo D HRTEM DE CATALIZADORES SULFURADOS

Para el análisis de dispersión de molibdeno en los cristales de MoS₂ se aplicó el modelo de Kaztelan.

- Determinando la longitud promedio (L) de los cristales identificados y medidos, se puede calcular la cantidad de átomos de Mo sobre un lado del cristal de MoS₂ (n_i):

$$L = 3.2 * (2n_i - 1)$$

- Cálculo de átomos de Mo en el borde, en esquinas y el total en el cristal:

$$\text{Mo de borde: } Mo_{borde} = \sum 6n_i - 12$$

$$\text{Mo de esquina: } Mo_{esquina} = \#capas * 6$$

$$\text{Mo Total: } Mo_{total} = \sum 3n_i^2 - 3n_i + 1$$

- Cálculo de la dispersión

$$\text{Dispersión total: } D_{total} = \frac{\sum 6n_i - 12}{\sum 3n_i^2 - 3n_i + 1}$$

$$\text{Dispersión de esquina: } D_{esquina} = \frac{\#capas * 6}{\sum 3n_i^2 - 3n_i + 1}$$

$$\text{Dispersión de borde: } D_{borde} = \frac{\sum 6n_i - 12}{\sum 3n_i^2 - 3n_i + 1}$$



Anexo E ISOTERMAS DE ADSORCIÓN-DESORCIÓN, Y DISTRIBUCIÓN DE DIÁMETRO DE PORO

En seguida se presentan las isotermas de adsorción y desorción del soporte titania alúmina

