



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**EFFECTO DE LA MODIFICACIÓN DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN  
DE CATALIZADORES DE Mo SOPORTADOS  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .  
ESTUDIO DE LA ADICIÓN DE ÁCIDO CÍTRICO EN CATALIZADORES  
 $\text{NiMo}/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA**

**MIGUEL ÁNGEL ABAD ROBLES**



**CIUDAD DE MÉXICO 2016**



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: Perla Yolanda Castillo Villalón**

**VOCAL:**               **Profesor: Rodolfo Ruiz Trejo**

**SECRETARIO:**       **Profesor: Aída Gutiérrez Alejandre**

**1er. SUPLENTE:**      **Profesor: José Gabriel Téllez Romero**

**2° SUPLENTE:**       **Profesor: Antonio García Vila**

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**UNIDAD DE INVESTIGACIÓN EN CATÁLISIS “UNICAT”. DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM. EDIFICIO E, LABORATORIO 225.**

**ASESOR DEL TEMA:**

---

**PERLA YOLANDA CASTILLO VILLALÓN**

**SUSTENTANTE:**

---

**MIGUEL ÁNGEL ABAD ROBLES**

## **AGRADECIMIENTOS**

Se agradece el apoyo financiero de DGAPA-UNAM (PAPPIIT-IN-113015). A la Dra. Aída Gutiérrez Alejandre y a la M.C. Aline Villarreal Medina por su ayuda en el proceso de preparación del soporte. Al Dr. Rogelio Cuevas García por su apoyo en las reacciones de HDS. A Juan Delgado Narváez por su colaboración en el experimento de FT-IR. A Iván Puente Lee (USAI-FQ-UNAM) por el análisis de SEM-EDS. A Q. Cecilia Salcedo Luna (USAI-FQ-UNAM) por el análisis de DRX.

# ÍNDICE

1. Introducción .....	5
1.1 Refinación del petróleo .....	6
1.2 Hidrotratamiento (HDT) .....	7
1.3 Hidrodesulfuración (HDS).....	7
1.3.1 Mecanismo de reacción para la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno (DBT) .....	9
1.4 Catalizadores de Hidrodesulfuración (HDS) .....	10
1.4.1 Soporte .....	11
1.4.2 Propiedades de la SiO <sub>2</sub> .....	12
1.4.2 Fase Activa.....	13
1.4.3 Promotor .....	13
1.4.4 Agentes quelantes.....	15
1.4.5 Propiedades de los catalizadores .....	15
1.5 Hipótesis.....	15
1.6 Objetivos Generales .....	15
1.7 Objetivos particulares .....	16
Capitulo 2. Desarrollo experimental .....	18
2.1 Preparación del soporte SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	18
2.1.1 Procedimiento de preparación del soporte .....	19
2.1.2 Adición de SiO <sub>2</sub> a Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	19
2.1.3 Filtrado .....	19
2.1.4 Secado .....	20
2.1.5 Calcinado .....	20
2.2 Preparación de catalizadores .....	20
2.2.1 Determinación del volumen de impregnación.....	21
2.3 Catalizadores no promovidos.....	21
2.3.1 Impregnación por mojado Incipiente.....	22
2.3.2 Maduración del catalizador.....	22
2.3.3 Secado .....	22

2.3.4 Calcinación .....	22
2.4 Catalizadores promovidos con Ni.....	23
2.4.1 Preparación de la solución de impregnación del catalizador NiMo-SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	24
2.4.2 Preparación de la solución de impregnación del catalizador NiMoAC-A-SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	24
2.4.3 Preparación de la solución de impregnación de los catalizadores NiMoAC-B-SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	25
2.4.4 Procedimiento de preparación de los catalizadores promovidos.....	25
2.5 Activación de los catalizadores. ....	26
2.6 Determinación de actividad catalítica.....	27
2.6.1 Procedimiento para llevar a cabo la reacción para catalizadores no promovidos. ....	27
2.6.2 Secuencia para la reacción con catalizadores promovidos con Ni.....	27
2.7 Caracterización de catalizadores y soporte. ....	29
2.7.1 Fisorción de nitrógeno utilizando el método de BET (Brunauer-Emmett-Teller).....	29
2.7.2 Caracterización de SEM-EDS (Microscopía Electrónica de Barrido/Energía Dispersiva de Rayos X) .....	30
2.7.3 Pruebas de Infrarrojo FTIR (Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier)....	30
2.7.4 Difracción de rayos X de polvos (DRX) .....	31
3. Resultados y Discusión .....	34
3.1 Caracterización del soporte. ....	34
3.1.1 Caracterización FT-IR (Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier). ....	34
3.1.2 Caracterización de SEM-EDS para el soporte.....	38
3.1.3 Caracterización del soporte con fisorción de nitrógeno.....	41
3.1.4 Difracción de rayos X de polvos (DRX) del soporte. ....	44
3.2 Caracterización de los catalizadores. ....	45
3.2.1 Difracción de rayos X (DRX) de polvos. ....	46
3.2.2 Caracterización de SEM-EDS para catalizadores no promovidos y promovidos.....	48
3.3 Resultados de actividad catalítica. ....	51
3.3.1 Efecto de la temperatura de calcinación.....	52
3.3.2 Catalizadores promovidos con Ni. Efecto del ácido cítrico en medio ácido y medio básico. ....	54
3.4 Índice de promoción. ....	56
Conclusiones .....	58
Bibliografía .....	59

Glosario .....	63
Apéndice A. Cálculos del volumen de impregnación y solución de impregnación para todos los catalizadores. ....	64
Apéndice B .....	72
Apéndice C. Cinética de la reacción de HDS de DBT .....	83
Apéndice D. Resultados de la reacción de HDS de DBT .....	89

---

# **CAPÍTULO I**

## **INTRODUCCIÓN**

---

---

---

---

---



# 1. Introducción

El origen de la formación del petróleo está asociado al desarrollo de rocas sedimentarias depositadas en ambientes marinos o próximos al mar, y que es el resultado de procesos de descomposición de organismos de origen vegetal y animal, que en tiempos remotos quedaron incorporados en esos depósitos.

El petróleo no se encuentra distribuido de manera uniforme en el subsuelo, deben confluír por lo menos cuatro condiciones básicas para que éste se acumule: una roca permeable, de forma tal que bajo presión el petróleo pueda moverse a través de los poros microscópicos de la roca; una roca impermeable, que evite la fuga del aceite y gas hacia la superficie; el yacimiento debe comportarse como una trampa, ya que las rocas impermeables deben encontrarse dispuestas de tal forma que no existan movimientos laterales de fuga de hidrocarburos; y debe existir material orgánico suficiente y necesario para convertirse en petróleo por el efecto de la presión y temperatura que predomine en el yacimiento.

En su estado natural tiene un cierto valor mineral y mediante diferentes procesos de transformación industrial se pueden obtener productos de alto valor: combustibles, hidrocarburos, lubricantes, ceras, solventes y derivados del petróleo.

El petróleo es en esencia una mezcla de hidrocarburos y los elementos no hidrocarbonados se encuentran generalmente presentes como componentes de moléculas complejas de un carácter predominantemente hidrocarbonado, pero que contiene pequeñas cantidades de oxígeno, azufre, nitrógeno, vanadio, níquel, y cromo. Los hidrocarburos presentes en el petróleo crudo se clasifican en tres tipos generales: parafinas, naftenos, y aromáticos. Adicionalmente, hay un cuarto tipo, las olefinas, que se forman durante el procesamiento mediante la deshidrogenación de parafinas y naftenos.

## 1.1 Refinación del petróleo

El aceite crudo se calienta en un horno y se carga a una torre de destilación atmosférica, donde se separan diferentes fracciones. El crudo tratado se envía a la torre de destilación a vacío y se separa en una corriente de gasóleo de vacío y fondos.

El petróleo es un componente muy importante para la vida humana como la conocemos ahora porque del crudo se obtiene la gasolina y el diesel que funcionan como fuente de energía para los autos y autobuses, de igual manera para barcos y aviones. Se utiliza para generar electricidad, obtener energía calorífica para fábricas, hospitales, oficinas y diversos lubricantes para maquinaria. Con la industria petroquímica se manipula para obtener los productos derivados de él para hacer plásticos, fibras sintéticas, detergentes, medicinas, conservadores de alimentos, hules y agroquímicos [1].

El petróleo ha transformado la vida de las personas y la economía de las naciones. Su descubrimiento creó riqueza, modernidad, pueblos industriales prósperos y nuevos empleos.

Los combustibles fósiles son ampliamente utilizados como la fuente principal de energía y es lo que los hace realmente importantes.

El petróleo está contaminado con azufre, nitrógeno, vanadio y níquel, de los cuales el azufre y el nitrógeno representan a los compuestos de mayor riesgo ambiental puesto que al tener una combustión y en presencia de oxígeno forman NOx y SOx, los cuales presentan un gran riesgo para la salud.

La presencia de azufre en los crudos pesados los contamina, por ende la eliminación de azufre para su mejoramiento se lleva a cabo por dos razones, para controlar la contaminación del aire y evitar el envenenamiento de catalizadores utilizados en procesos posteriores.

Por disminuir estos contaminantes de los hidrocarburos se han implementado normas ambientales que estipulan su disminución o remoción. La norma NOM-

086-ECOL-1994 especificó como objetivo que para las gasolinas el promedio de S debía ser de 30-80 ppm y en diesel de 250 ppm. Estas normas son reguladas y modificadas según sea la necesidad ambiental, el grado de contaminación y la cantidad en aumento de emisiones de estos combustibles a lo largo de los años. Por eso en la actualidad el % máximo permisible en nuestro país son 15 ppm de S en diesel, 30-80 ppm en gasolina Premium y 225 ppm en gasolina Magna. Estos valores se estipulan en la norma: NOM-086-SEMARNAT-SENER-2005 [2,3].

## **1.2 Hidrotratamiento (HDT)**

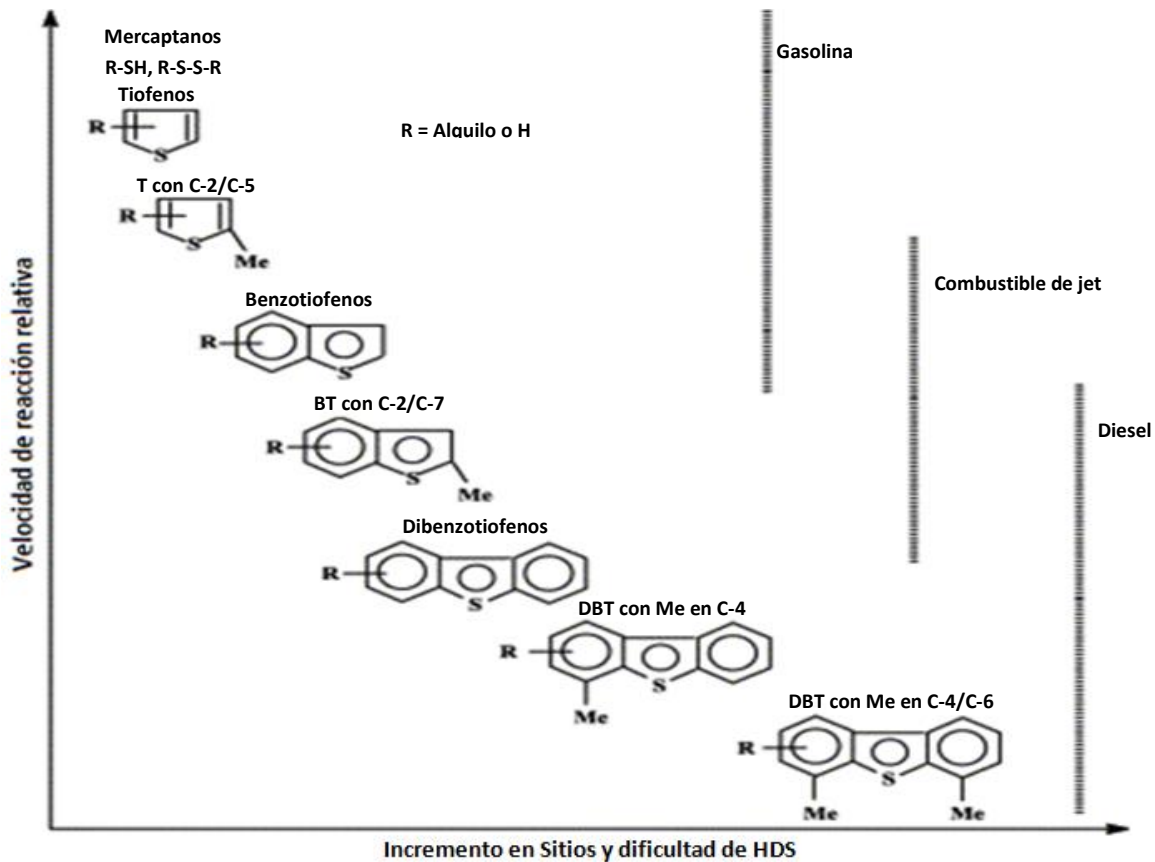
En la industria petrolera para lograr la reducción de azufre en los procesos del petróleo se emplea el hidrotratamiento, que se usa cuando el azufre forma parte de una molécula orgánica y se emplea una reacción para separarlo.

El hidrotratamiento es el nombre que se le da al tratamiento aplicado a los corrientes en presencia de hidrógeno, para remover azufre, olefinas u otros átomos o moléculas no deseadas. El proceso de HDT para remover el azufre se llama hidrodeshulfuración [4].

## **1.3 Hidrodeshulfuración (HDS)**

La hidrodeshulfuración (HDS) de las fracciones del petróleo que contienen azufre es una de las principales operaciones catalíticas en la industria del petróleo. En muchos países se requiere una disminución en los niveles de azufre, por lo que se necesita una mejora en el proceso de HDS. Por lo tanto, es necesario llegar a comprender y estudiar más a fondo los mecanismos de reacción de los compuestos que contienen azufre, el cual está presente en los aceites, como tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno (DBT) y sus derivados alquilados. Estas son las principales moléculas que contienen azufre en los líquidos de petróleo y derivados del carbón [5].

Las condiciones óptimas para llevar a cabo la hidrodeshulfuración (HDS) es a un rango de temperatura entre (320-360°C) y una presión de hidrógeno de 3.0-5.0 MPa [6].



**Figura 1. Reactividad de la hidrodesulfuración en las moléculas sulfuradas más comunes presentes en el petróleo [7].**

Como se observa en la Figura 1, la reactividad de los compuestos que contienen azufre de 1 a 3 anillos disminuye en el orden: tiofenos > benzotiofenos > dibenzotiofenos > dibenzotiofenos sustituidos con metilos. La remoción del azufre en grandes cantidades de combustible se lleva a cabo por medio de HDS pero esta se complica en moléculas como dibenzotiofeno y sus derivados alquilados, como 4,6-dimetil dibenzotiofeno [7].

En la reacción de HDS la mezcla de hidrocarburos se pone en contacto con hidrógeno. Para llevar a cabo la hidrodesulfuración (HDS) se emplean catalizadores, puesto que es el método más apropiado para producir el combustible libre de azufre. Los catalizadores usualmente utilizados son catalizadores de  $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  promovido con Ni o Co [6].

### 1.3.1 Mecanismo de reacción para la hidrodeshulfuración de dibenzotiofeno (DBT)

Una amplia investigación de los mecanismos de reacción de HDS para DBT indican que se tienen dos vías de reacción: hidrogenólisis o la eliminación directa de azufre a través de desulfuración directa (ruta DDS) e hidrogenación (ruta HYD) del anillo tiofénico de DBT para desestabilizarlo, seguido de la eliminación de azufre. Se considera que la ruta de reacción principal para HDS de DBT es la hidrogenólisis [8].

Por la vía de DDS el enlace C-S del reactante se rompe y el producto final es bifenilo (BP). Por la vía de HYD del DBT se tiene una hidrogenación de uno de los anillos aromáticos de la molécula de dibenzotiofeno y se forman los siguientes productos finales son ciclohexilbenceno (CHB) y biciclohexilo (BCH). Dependiendo de la selectividad de la reacción se producirá uno en mayor medida [8,9].

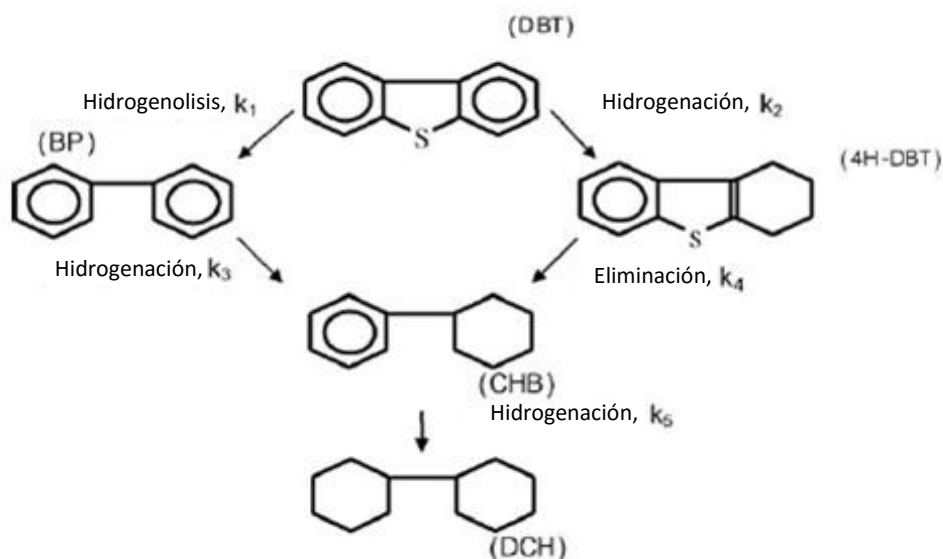


Figura 2. Esquema de reacción de hidrodeshulfuración de DBT. Se muestran las dos vías desulfuración directa e hidrogenación.

## 1.4 Catalizadores de Hidrodesulfuración (HDS)

Los catalizadores son materiales elaborados que sirven para modificar una reacción química en diferentes aspectos como velocidad de reacción y selectividad de la reacción. Como se ha mencionado anteriormente, se requiere disminuir la cantidad de contaminantes en las corrientes de petróleo, por lo que se requieren de nuevas tecnologías en el área de preparación de catalizadores para poder cumplir con las demandas de los combustibles con bajos contenidos de azufre [10]. El catalizador es un material que está compuesto por tres elementos fundamentales: soporte, fase activa y promotor.

La aplicación y perspectiva de diversas tecnologías de desulfuración se evalúa teniendo en cuenta los requerimientos de los combustibles producidos (bajos contenidos de azufre). Los avances logrados en los últimos años en las tecnologías HDS basadas en catálisis se dan en varios rubros como síntesis de mejores catalizadores, diseño avanzado de reactores, y mejoramiento de soportes para HDS, por ejemplo.

La eficiencia en las tecnologías de desulfuración se convierte en un punto clave en nuestros tiempos. Los procesos de hidrodesulfuración convencional (HDS) no pueden producir dichos combustibles con bajo nivel de azufre y cumplir con otras necesidades del combustible, como el contenido de oxígeno, presión de vapor, el contenido de benceno, el contenido general de aromáticos, alcance y contenido de olefinas en la gasolina, etc. [11].

Se han acumulado esfuerzos en los últimos años para desarrollar cada vez mejores catalizadores soportados para este proceso a alta temperatura y presión, con catalizadores basados sobre  $\text{MoS}_2$  promovidos con cobalto o níquel [12].

Sin embargo, si bien la fase activa es el sulfuro de molibdeno promovido, el soporte que se utiliza no es inerte. Por ejemplo, la alúmina puede tener interacción

con los iones del promotor (Co y Ni) y éstos pueden reaccionar con la alúmina y ocupar sitios con diferente geometría octaédrica o tetraédricos [13].

Los catalizadores de hidrodesulfuración son en su mayoría pequeños cristales de sulfuro de Mo promovidos con Co o Ni. Para tratar de entender cómo funciona la actividad de estos catalizadores se han propuestos diferentes tipos de modelos de los cuales el modelo de Co(Ni)-Mo-S que fue propuesto por Topsøe se utiliza para explicar la naturaleza de los sitios activos y como los átomos del promotor interactúan con los cristales de MoS<sub>2</sub> [14].

### **1.4.1 Soporte**

El soporte es un material con gran superficie cuyo papel es ampliar el área de contacto del agente activo y aumentar la superficie activa de un catalizador. Otra facultad importante es que mejora las propiedades térmicas y mecánicas del catalizador [6].

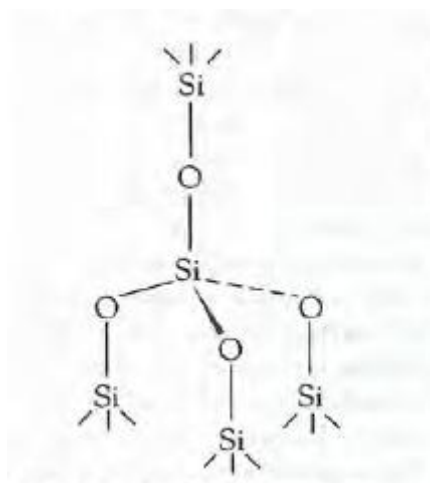
En general los estudios en este campo presentan la relación entre las diferentes propiedades físicas y químicas del soporte con la actividad de las diferentes reacciones de hidrotratamiento.

El papel del soporte en los catalizadores de hidrotratamiento es para mejorar la actividad de los componentes estabilizando partículas pequeñas y aumentando de esta forma la dispersión. En la literatura se especifica que es posible obtener un mejor rendimiento catalítico cambiando la naturaleza del soporte, es decir, que se puede influir en la actividad a través de la preparación del soporte y sus componentes (soportes mixtos).

Muchos beneficios se han logrado gracias a la implementación del uso de soportes diferentes a alúmina y mixtos como: TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MgO, carbón, CeO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, zeolitas, SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>-MgO, ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, MCM-41, SBA-15, TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etc. [14].

## 1.4.2 Propiedades de la SiO<sub>2</sub>

El dióxido de silicio o sílice como comúnmente se llama tiene las propiedades que se necesitan para formar parte del soporte como son: poca reactividad, dureza, resistencia térmica. Esto se debe a que contiene un sistema de enlaces covalentes silicio-oxígeno contenidos en una red molecular gigante. Cada átomo de silicio está unido a cuatro átomos de oxígeno, y cada átomo de oxígeno está ligado a dos átomos de silicio. Esta red le da la cualidad de tener un punto de fusión de 1600 °C y hervir a 2230 °C [15].



**Figura 3. Estructura de SiO<sub>2</sub>**

Se pueden usar soportes mixtos que aprovechan las ventajas de dos soportes diferentes en la elaboración de los catalizadores de hidrotratamiento. Por ejemplo, se puede usar un soporte mixto (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) el cual cuenta con las propiedades de la alúmina, como alta área, y se utiliza el sílice como estrategia para recubrir los OH's más reactivos en ésta (asociados a aluminios en configuración tetraédrica). De esta manera se evita la interacción fuerte entre el soporte y Mo a través de los enlaces Mo-O-Al, lo que facilita la formación de la fase activa en la sulfuración.



## 1.4.2 Fase Activa

La fase activa en los catalizadores utilizados para la reacción de desulfuración se conforma de los elementos metálicos que se impregnan en el interior de los poros del soporte como una sal precursora del metal, que posteriormente se descompone por calcinación y se sulfura para formar la fase activa en estos catalizadores. Los catalizadores de hidrodesulfuración más utilizados son de Mo soportado y la fase activa es el  $\text{MoS}_2$  [16].

## 1.4.3 Promotor

El promotor es una sustancia química de carácter metálico que modifica diferentes aspectos en el catalizador como son selectividad, actividad, propiedades mecánicas y térmicas.

Para la hidrodesulfuración los promotores más utilizados son Co o Ni. El modelo CoMoS es el modelo ampliamente utilizado para explicar las propiedades de sitios activos en los catalizadores de  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  los cuales son promovidos con níquel o cobalto [17].

Se ha propuesto que para los catalizadores no promovidos los sitios activos son sitios coordinadamente insaturados (CUS) que se encuentran en los iones de Mo con vacantes de S. Estos sitios se encuentran en las esquinas y en los bordes de los cristalitos de  $\text{MoS}_2$  [18].

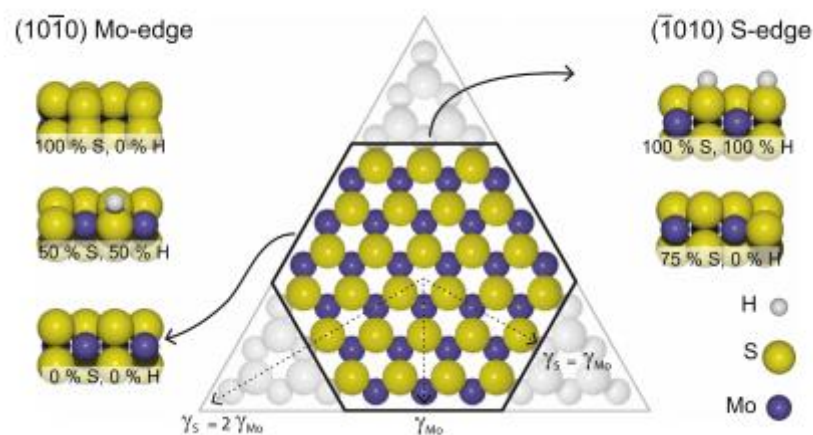
Para los catalizadores que son soportados se tienen dos tipos de fases:

- La fase tipo I. Este tipo de fase consiste en la formación de un enlace fuerte Mo-O-Soporte, el cual provoca que se dificulte la sulfuración del Mo. Se caracteriza por una fuerte interacción con el soporte y se encuentra en las estructuras cristalinas de una sola capa de  $\text{MoS}_2$ .
- La fase tipo II. Los enlaces con el soporte son débiles por lo cual se facilita la sulfuración del Mo y se encuentra en los cristales de más de una capa de  $\text{MoS}_2$ . Esta fase favorece la hidrogenación [18, 19, 20].

Se pueden utilizar muchas estrategias para obtener sitios tipo II las cuales consisten en modificar el método de preparación, como son el uso de promotores y agentes quelantes, etc.

En estos catalizadores se tiene otros tipos de sitios llamados sitios brim, los cuales se localizan adyacentes a las orillas del plano basal del cristal de MoS<sub>2</sub>. Estos tienen un carácter metálico muy fuerte; gracias a esta característica les da la cualidad de unirse a moléculas azufradas y también pueden llevar a cabo reacciones de hidrogenación en presencia de hidrógeno [21].

La relación que tiene el soporte con la baja actividad corresponde a la formación de sitios tipo I, lo cual disminuye en gran medida el carácter metálico de los sitios brim, lo que afecta su capacidad para llevar a cabo reacciones de hidrogenación. Es por estos motivos que el método de preparación de los catalizadores de HDS es fundamental para fomentar la formación de sitios tipo II y también para crear el mayor número de sitios posibles. Esto se puede lograr con la implementación de soportes mixtos tipo SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [22].



**Figura 4. Modelo de nano partículas de MoS<sub>2</sub> [20]**

#### **1.4.4 Agentes quelantes**

Los agentes quelantes son sustancias que sirven para disminuir las fuerzas de interacción que existen entre el soporte y la fase activa en los catalizadores de HDS. Los agentes quelantes son moléculas orgánicas que pueden donar dos o más pares de electrones y gracias a esto pueden formar enlaces con un catión metálico formando de esta forma un “quelato”. Los agentes quelantes más utilizados son el ácido etilendiaminotretacético (EDTA), ácido nitrilotetracético (NTA), ácido cítrico (AC) y 1,2-Ciclohexanodiamino-N,N,N,N-ácido tetracético (CyDTA). Como se ha visto en la literatura, el uso de los agentes quelantes aumenta la actividad de los catalizadores de HDS al aumentar la dispersión de la fase activa ( $\text{MoS}_2$ ) en estos catalizadores [6, 23, 24, 25].

#### **1.4.5 Propiedades de los catalizadores**

Las propiedades de los catalizadores pueden cambiar en función de los procedimientos de preparación como pueden ser la temperatura de calcinación, el uso de precursores diferentes, el cambio en el pH de la disolución de preparación, el tipo de impregnación, etc.

### **1.5 Hipótesis**

Modificando el método de preparación (temperatura de calcinación y adición de ácido cítrico) en catalizadores de  $\text{Mo-SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{NiMo-SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  se cambian las propiedades catalíticas tales como actividad y selectividad.

### **1.6 Objetivos Generales**

- Evaluar las propiedades catalíticas mediante una reacción de HDS de DBT con catalizadores promovidos y no promovidos.
- Modificar el procedimiento de preparación de catalizadores no promovidos. Se utilizarán diferentes temperaturas de calcinación.

- Usar ácido cítrico en los catalizadores NiMoS en pH ácido y básico para evaluar el cambio en las propiedades catalíticas como actividad y selectividad.

## 1.7 Objetivos particulares

- Preparar un soporte y usarlo en todos los catalizadores preparados así como caracterizarlo previamente para ver si cumple con los parámetros establecidos que son un porcentaje de ~4% de sílice.
- Llevar a cabo caracterizaciones de FT-IR, SEM-EDS y BET para corroborar que el soporte tiene las características y propiedades deseadas.
- Modificación de la temperatura de calcinación en catalizadores no promovidos de Mo-SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y determinar cómo influye esta variable en la actividad catalítica por medio de la reacción de HDS de DBT.
- Utilizar agentes quelantes (ácido cítrico) en los catalizadores, preparándolos en medio ácido y básico para determinar el impacto que tiene en las propiedades catalíticas por medio de una reacción de HDS de DBT.
- Estudiar el efecto que tiene el promotor, el agente quelante y el pH básico en la selectividad de la reacción de HDS de DBT.
- Realizar las caracterizaciones de rayos X (DRX) de polvos a catalizadores no sulfurados para identificar las fases cristalográficas y SEM-EDS a todos los catalizadores después de las pruebas de actividad para ver el nivel de sulfuración en éstos.

---

# Capítulo II Desarrollo Experimental

---

---

---

---

# Capítulo 2. Desarrollo experimental

En este capítulo se describe la elaboración experimental y el proceso de preparación de los catalizadores, soporte, y la reacción de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno (HDS de DBT), así como la metodología aplicada para la caracterización de los mismos.

## 2.1 Preparación del soporte $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

El soporte preparado para todos los catalizadores fue  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , el cual fue elaborado siguiendo el procedimiento descrito en [26]. Se utilizó alúmina comercial (SASOL) y se le agregó sílice para obtener un porcentaje de ~96% de alúmina y ~4% de sílice (cálculos para la preparación del soporte en Apéndice A). La sílice se obtuvo a partir del Tetraetilortosilicato (TEOS, ALDRICH) al 98%.

El diagrama de pasos para la preparación del soporte se muestra en la Figura 5.

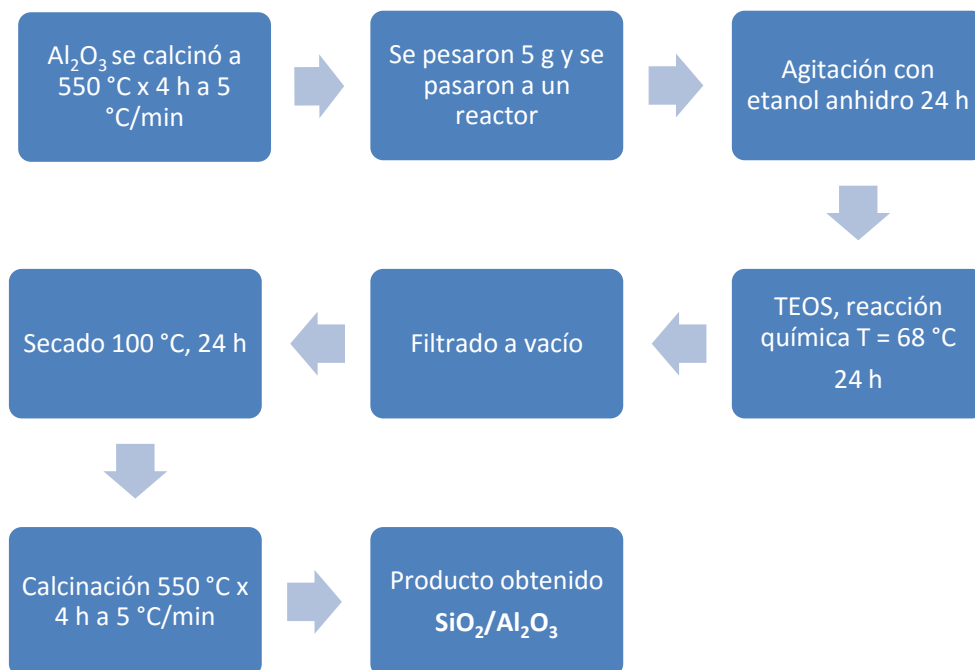


Figura 5. Diagrama de pasos para la preparación del soporte.

Con este procedimiento se obtienen ~ 5 g de soporte. Se preparan en total cuatro lotes de soporte, que se caracterizan cada uno para asegurar que todos tienen las mismas características.

### **2.1.1 Procedimiento de preparación del soporte**

Se molió en un mortero alúmina comercial en forma de esferas y los polvos (que pasaron las mallas 100 y 150) se colocaron en 2 cápsulas de porcelana, las cuales se colocaron dentro de una mufla. Se calentó a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min hasta llegar a una temperatura de 550 °C, en la cual permaneció durante 4 h. Luego se enfría a temperatura ambiente.

### **2.1.2 Adición de SiO<sub>2</sub> a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Se utilizó la alúmina previamente calcinada y seca, la cual se almacenó en un desecador. Se pesaron 5 g y se colocaron en un reactor al cual se le agregaron 50 mL de etanol anhidro (puede ser más de ser necesario), posteriormente se adicionaron 0.76 mL de TEOS. El proceso se realiza lo más rápido posible para evitar la entrada de humedad

Se coloca en un sistema de reflujo con agitación constante y calentamiento hasta llegar a una temperatura de 69 °C, que se mantiene durante 24 h. Pasando este tiempo se retira el reflujo, agitación y temperatura, se enfría y se pasa al proceso de filtrado.

### **2.1.3 Filtrado**

El proceso de filtrado consiste en pasar la alúmina con sílice a un papel filtro en un embudo con sistema de vacío. El tiempo de filtrado es aproximadamente 4 h pero se puede retirar cuando se observen en el papel filtro escamas o esté seco. Posteriormente se deposita en una caja de petri.

### **2.1.4 Secado**

El proceso de secado se lleva a cabo en una estufa (Binder) partiendo de temperatura ambiente y cada 10 min se aumenta la temperatura 10 °C hasta llegar a 100 °C. La velocidad del ventilador debe estar a 60 RPM. Se mantiene a esta temperatura una duración aproximada de 12 h (toda la noche).

### **2.1.5 Calcinado**

Un vez terminado el proceso de secado, la alúmina seca se traspasa a 2 cápsulas de porcelana para calcinarse nuevamente en una mufla Vulcan 3-550 a 550 °C durante 4 h, con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. Terminando este procedimiento la alúmina es recolectada y almacenada en frascos para su posterior caracterización y para evitar que se humedezca con el agua del ambiente.

## **2.2 Preparación de catalizadores**

El orden de preparación de catalizadores es el siguiente.

- Catalizadores no promovidos Mo-SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinados a diferentes temperaturas (300, 400 y 500 °C).
- Catalizadores promovidos con Ni soportados sobre SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (NiMo). Se preparó un catalizador convencional y dos con ácido cítrico a pH ácido y pH básico



Nombre del catalizador	Soporte	T de calcinación (°C)
Mo- SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> C300	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	300
Mo- SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> C400	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	400
Mo- SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> C500	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500
NiMo- SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500
NiMoAC-A-SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-
NiMoAC-B-SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-

**Tabla 1. Nomenclatura de todos los catalizadores y sus características de preparación.**

A continuación se detallan los pasos de la preparación:

### **2.2.1 Determinación del volumen de impregnación**

Se pesó 1 g de soporte de SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en un vaso de precipitados de 10 mL, y luego se colocó agua desionizada gota a gota con una jeringa en diferentes puntos de la muestra. El polvo aglomerado por el agua se rompe con una espátula hasta que se vuelva homogéneo todo el polvo. Se continúa adicionando agua hasta que se observe que las partículas están húmedas. Esto se hace evidente cuando se golpea suavemente el contenedor de la alúmina y se forma un espejo de agua, que desaparece al homogenizar nuevamente con la espátula. El volumen de impregnación determinado fue de 1.38 mL (cálculos de volumen de impregnación en apéndice A).

### **2.3 Catalizadores no promovidos**

El procedimiento de preparación de catalizadores no promovidos a diferentes temperaturas de calcinación es el siguiente.

### **2.3.1 Impregnación por mojado Incipiente**

Se impregnaron 2.07 mL de una disolución de heptamolibdato de amonio (HMA) (Aldrich) en una muestra de soporte ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) de 1.5 g para obtener una carga de 2.8 átomos de Mo/nm<sup>2</sup>.

### **2.3.2 Maduración del catalizador**

Terminando la impregnación se guarda el catalizador en un desecador que contiene agua en el fondo para conservarlo en un ambiente húmedo. Cada 15 min durante un periodo de 2 h se le dan pequeños y suaves golpes al recipiente con el catalizador para que éste libere la solución de impregnación del interior de sus poros. El líquido se regresa nuevamente moviendo el polvo con una espátula. Al finalizar este periodo de 2 h se deja al catalizador en el desecador con fondo de agua durante 2 h más.

### **2.3.3 Secado**

La parte de secado se lleva a cabo en dos pasos: la primera consiste en poner el catalizador en el desecador con sílica gel por 12 h después de la maduración, luego el catalizador se homogeniza con la espátula hasta quedar un polvo fino. El segundo secado consiste en traspasar el catalizador a una estufa a temperatura ambiente y cada 10 min se le aumenta 10 °C hasta una temperatura de final 120 °C con una velocidad de ventilador de 60 RPM. Para finalizar se deja en la estufa a 120 °C durante 12 h.

### **2.3.4 Calcinación**

Se traspasó el catalizador a un reactor en "U" y se inicio la calcinación a una temperatura de 500 °C durante 4 h con un flujo de aire seco de 80 mL/min, con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min (sin interrumpir el flujo). Al terminar la calcinación se enfría el reactor lentamente hasta alcanzar la temperatura ambiente. Después de la calcinación el catalizador se almacena para ser usado en reacción y para caracterización.

A continuación se presenta un diagrama de los pasos de preparación del catalizador.

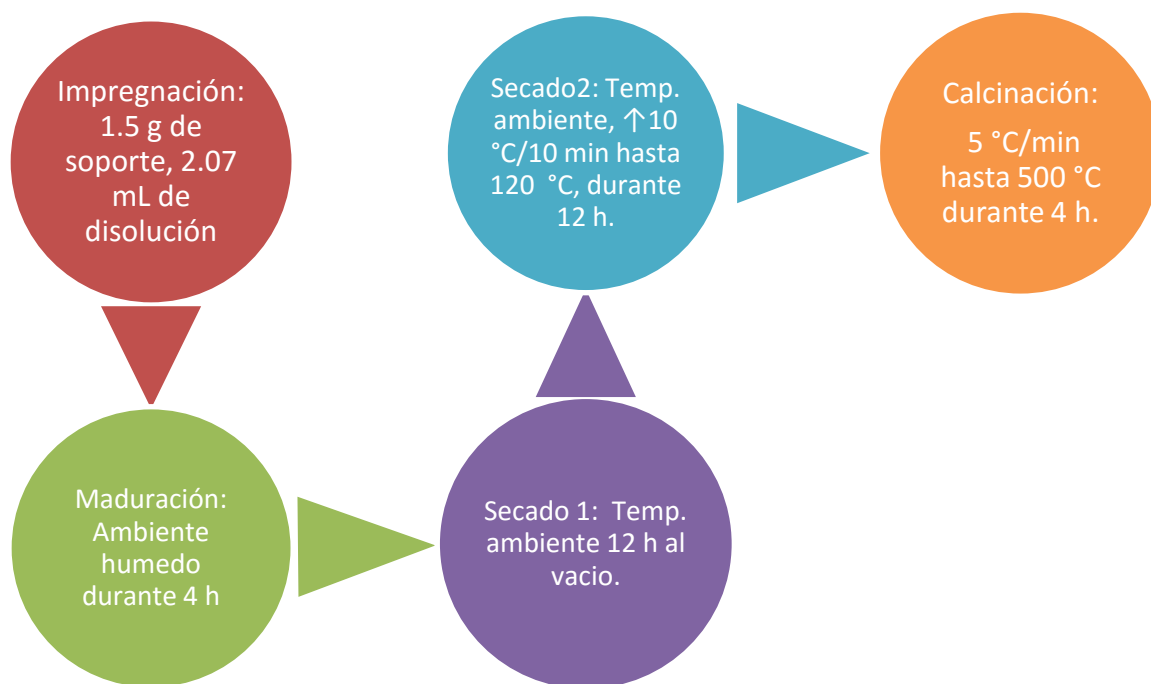


Figura 6. Diagrama de preparación de catalizadores

## 2.4 Catalizadores promovidos con Ni

Se prepararon los siguientes catalizadores promovidos: NiMo-SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMo NiMoAC-A-SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con pH ácido, y NiMoAC-B-SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con pH básico. Se utilizó el método de impregnación simultánea. La carga del Mo fue de 2.8 átomos/nm<sup>2</sup> y la relación Ni–Mo fue de 0.3.

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

En la siguiente tabla se resumen las características de los catalizadores promovidos con Ni.

Nombre	Composición		Soporte	Coloración	T de Calcinación (°C)
	%Mo	%Ni			
NiMo-SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7.57	1.98	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Verde	500
NiMoAC-A-SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.85	1.53	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Amarillo	-
NiMoAC-B-SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.85	1.53	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Verde	-

**Tabla 2. Nomenclatura y características de catalizadores promovidos con Ni**

### 2.4.1 Preparación de la solución de impregnación del catalizador NiMo-SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Se prepara una disolución de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O con 0.818 g y se afora a 5 mL. Luego se prepara una segunda disolución con HMA usando 0.5589 g y se afora con agua destilada hasta la mitad y se le agregan 2.41 mL de la primera disolución y finalmente se afora a 5 mL (cálculo de la solución de impregnación en el apéndice A).

### 2.4.2 Preparación de la solución de impregnación del catalizador NiMoAC-A-SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

- Se pesan los gramos correspondientes para cada solución (ver cálculos en el Apéndice A).
- El nitrato de níquel hexahidratado se disuelve en 2.5 mL de agua desionizada
- El ácido cítrico se disuelve en 0.5 mL de agua desionizada.
- El HMA (heptamolibdato de amonio) se disuelve en 2 mL de agua desionizada con agitación constante durante 40 min.
- Se adiciona la disolución de nitrato de níquel al ácido cítrico y por último se deposita en la disolución de HMA.
- La disolución resultante debe estar bien disuelta.

### 2.4.3 Preparación de la solución de impregnación de los catalizadores NiMoAC-B-SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

- Se pesan los gramos correspondientes (revisar apéndice A) de ácido cítrico, heptamolibdato de amonio, hidróxido de amonio y nitrato de níquel para cada solución.
- La solución de ácido cítrico se disuelve en ½ mL de agua desionizada.
- Del hidróxido de amonio se emplean ~2.5 mL para disolver el nitrato de níquel hexahidratado.
- Se hace una disolución de heptamolibdato de amonio con 2 mL de agua destilada.
- Se mezcla la disolución de hidróxido de amonio con nitrato de níquel hexahidratado con la disolución de ácido cítrico y por último con la disolución de HMA.
- La disolución resultante debe estar bien disuelta (sin precipitados) con un pH > a 8.

### 2.4.4 Procedimiento de preparación de los catalizadores promovidos

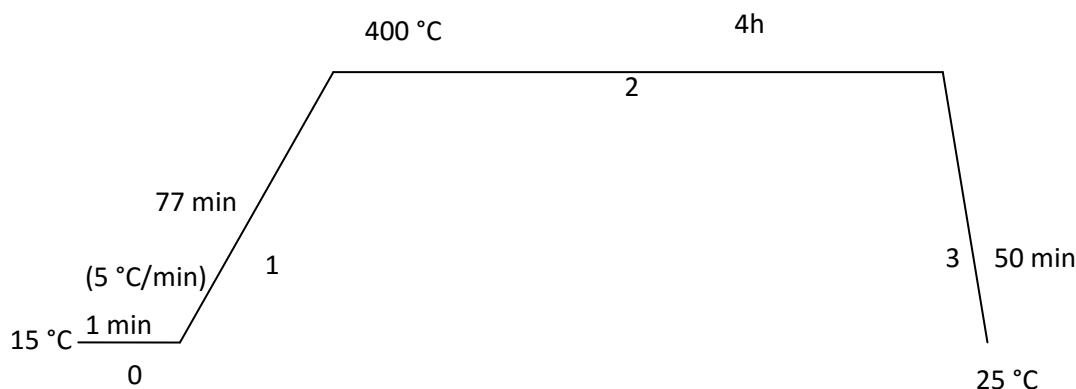
Se impregnan 1.5 g de soporte con la disolución de impregnación. Luego se continúa con el procedimiento de maduración y secado descritos previamente en la preparación de catalizadores no promovidos.

En el catalizador NiMo-SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se procede a una calcinación en las condiciones descritas anteriormente. En los catalizadores NiMoAC-A-SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiMoAC-B-SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se evita la etapa de calcinación.

Los catalizadores preparados se almacenan para su posterior uso en reacción y en caracterización.

## 2.5 Activación de los catalizadores.

Antes de llevar a cabo la reacción es necesario obtener la fase activa a través de un proceso de sulfuración, que se lleva a cabo siguiendo la rampa de temperatura que se muestra en la Figura 7.



**Figura 7. Rampa de Sulfuración**

Los pasos a seguir para la sulfuración se resumen a continuación:

- Se toma el catalizador almacenado y se procede a hacer pastillas con una prensa (marca Osyma) a una presión de 5 Ton.
- Se muelen las pastillas en un mortero y se hacen pasar por unas mallas de entre 60/40, recolectando los polvos de la malla 40 hasta acumular 0.4 g en el caso de los catalizadores no promovidos y 0.15 g en el de los catalizadores NiMo.
- Se colocaron 0.4 g de catalizador en un reactor de cuarzo en forma de “U”
- Se le suministra un flujo de 15 mL/min de H<sub>2</sub>S (15%)/H<sub>2</sub> a través del reactor en “U”.
- Se calienta el reactor por medio de un horno, sin interrumpir el flujo del gas.
- La velocidad de calentamiento del horno es de 5 °C/min, partiendo de temperatura ambiente hasta llegar a 400 °C y permaneciendo a esa temperatura durante un periodo de 4 h (Figura).

- Por último se deja enfriar lentamente hasta alcanzar la temperatura ambiente (tiempo total estimado 6 h) sin interrumpir el flujo de  $\text{H}_2\text{S}(15\%)/\text{H}_2$ .

## 2.6 Determinación de actividad catalítica

Para determinar la actividad catalítica en los catalizadores, se realizó una reacción con DBT (mezcla reaccionante) en un reactor por lotes marca Parr.

### 2.6.1 Procedimiento para llevar a cabo la reacción para catalizadores no promovidos.

1. Se adicionan 60 mL de una disolución de DBT con una concentración de 1000 ppm de S en un reactor por lotes.
2. Se adicionan 400 mg de catalizador activado (sulfurado) en una atmósfera de nitrógeno para evitar la oxidación del catalizador.
3. Se abre la válvula del reactor para purgar el nitrógeno en su interior, se la hace pasar un flujo de hidrógeno hasta alcanzar una presión de 700 psi.
4. Iniciar la agitación y calentamiento hasta alcanzar una temperatura de 320 °C y una presión de 1200 psi.
5. El tiempo de reacción dura 15 h durante el cual se tomaron muestras en los siguientes tiempos: 0, 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13 y 15 h, anotando la temperatura y presión correspondientes.
6. Las muestras obtenidas se analizan en un cromatógrafo de gases Hewlett Packard Series 6890.

### 2.6.2 Secuencia para la reacción con catalizadores promovidos con Ni.

1. Se adicionan 60 mL de una disolución de DBT con una concentración de 1000 ppm de S en un reactor por lotes.
2. Se adicionan 150 mg de catalizador activado (sulfurado) en una atmósfera de nitrógeno para evitar la oxidación del catalizador.

3. Se abre la válvula del reactor para purgar el nitrógeno en su interior, se le hace pasar un flujo de hidrógeno hasta alcanzar una presión de 700 psi.
4. Iniciar la agitación y calentamiento hasta alcanzar una temperatura de 320 °C y una presión de 1200 psi.
5. El tiempo de reacción dura 13 h durante el cual se tomaron muestras en los siguientes tiempos: 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 3, 5, 7, 9, 11, 13 h, anotando la temperatura y presión correspondientes.
6. Las muestras obtenidas se analizan en un cromatógrafo de gases Hewlett Packard Series 6890.

### Esquema del reactor Parr

- 1.- Sistema de agitación.
- 2.- Medidor de presión.
- 3.- Termopar.
- 4.- Entrada para la corriente de agua de enfriamiento.
- 5.- Válvula de desfogue.
- 6.- Válvula para la toma de muestra.
- 7.- Vaso contenedor de la mezcla reaccionante
- 8.- Canasta de calentamiento.
- 9.- Soporte
- 10.- Válvula de toma muestra con sistema de enfriamiento
- 11.- Sistema de control de temperatura y velocidad de agitación.



**Figura 8. Diagrama de reactor Parr para la determinación de la actividad catalítica**



Al finalizar la reacción se tomaron muestras de cada catalizador y se molieron mediante un mortero para homogenizar, se guardaron en un frasco con mezcla reaccionante de DBT y se mandaron a caracterización de SEM-EDS para su análisis.

## **2.7 Caracterización de catalizadores y soporte.**

Se tienen diferentes caracterizaciones para evaluar y revisar el desempeño catalítico y las composiciones de los diferentes catalizadores realizados y soporte preparado, esto puede revisarse más a fondo en el apéndice B.

### **2.7.1 Fisisorción de nitrógeno utilizando el método de BET (Brunauer-Emmett-Teller)**

Se aplicó el método de BET en los 4 lotes de soporte preparados para obtener las siguientes propiedades: tamaño de poro, área específica, distribución de poros y volumen de poros. El procedimiento del método de BET es el siguiente: se hace pasar un flujo de nitrógeno por la superficie de una muestra sólida de soporte, en el cual se absorbe y se desorbe. Posteriormente se hace pasar un flujo de helio puro, el cual servirá como un gas acarreador que se llevara al nitrógeno. La cantidad desorbida del nitrógeno se mide con una celda de conductividad dando puntos en una isoterma. Este proceso se repite con composiciones sucesivas de cantidades adsorbidas de nitrógeno hasta obtener la totalidad de la isoterma.

#### **2.7.1.1 Procedimiento de fisisorción de nitrógeno**

- Se pesan 0.15 g en un portamuestras.
- Se colocan los portamuestras a un sistema de vacío durante 1 ½ h.
- Se aumenta la temperatura 10 °C cada 10 min hasta llegar a 90 °C y se mantiene a esa temperatura durante 1 h.
- Posteriormente se aumentan 20 °C cada 10 min hasta llegar a 270 °C durante 4 h.
- Se deja enfriar. Se retira el vacío.

- Se hace pasar una corriente de nitrógeno para llenar los portamuestras.
- Retirar el portamuestras, tapándolo para pesarlo nuevamente. Se anota el peso correspondiente.
- Colocar un inserto y depositar el portamuestras en el aparato Micromeritics Tristar.
- La medición del área se hará de manera normal.

## **2.7.2 Caracterización de SEM-EDS (Microscopia Electrónica de Barrido/Energía Dispersiva de Rayos X)**

En la caracterización de SEM-EDS se obtuvieron los porcentajes de diferentes elementos en la superficie del soporte, por ejemplo Al, Si, y O. Posteriormente se grafica la tendencia de los conteos de Si y Al para calcular los respectivos promedios presentes en los 4 lotes de soporte, con el fin de calcular la relación de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  presente en la superficie del mismo (ver apéndice A para el cálculo de la relación  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

## **2.7.3 Pruebas de Infrarrojo FTIR (Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier).**

Se hicieron prueba de infrarrojo a los 4 lotes de soporte  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  preparados. Se pesa una cierta cantidad de mg, posteriormente se realizaron pastillas con la prensa hidráulica (marca Adixen) a una presión de 5 toneladas, para someterlas después a un sistema de vacío y temperatura. Este procedimiento se realizó a una temperatura de 450 °C en un rango de presión que va de  $10^{-4}$  –  $10^{-6}$  durante 3 h.

### **2.7.3.1 Procedimiento para la preparación de pastillas.**

- a) Moler hasta obtener un polvo muy fino. Lo más conveniente es que la muestra sea tomada inmediatamente después de un tratamiento de secado en la estufa y que ésta no pase mucho tiempo expuesta al aire.
- b) Pesar la cantidad necesaria según sea el espesor requerido.
- c) Colocar una de las micas sobre el dado y dispersar el polvo sobre ella tratando de cubrir la mayor cantidad de área posible.

- d) Cubrir la muestra con la otra mica y colocar el pequeño cilindro sobre ella.
- e) Llevar a la prensa y aplicar la presión.
- f) Desmontar la pastilla de la mica sobre la que está y reservar la pastilla para el experimento.

### **2.7.3.2 Tratamiento de la muestra en la celda FTIR.**

1. Colocar la pastilla en el portamuestras.
2. Insertar el portamuestras en la celda.
3. Se coloca la celda de IR en la línea de alto vacío en posición horizontal.
4. Colocar y ajustar el termopar para que el sensor de éste quede exactamente sobre la pastilla.
5. Cubrir la celda IR en donde está el portamuestras con una cinta de calentamiento procurando que la mitad de la cinta quede sobre la pastilla.
6. Conectar la unión línea de alto vacío-celda IR.
7. Para finalizar se abre la válvula para iniciar el vacío y se enciende el calentamiento.

Al finalizar este procedimiento se suspenden el calentamiento y el tratamiento con vacío. Se desconecta la celda de la línea de vacío y se traspaasa al espectrofotómetro en posición vertical desplazando con suavidad el portamuestras dentro de la celda. Se realiza el análisis de infrarrojo en las pastillas y se almacena el espectro.

### **2.7.4 Difracción de rayos X de polvos (DRX)**

Las muestras que se mandaron a difracción de rayos X fueron tratadas para esta caracterización. Las muestras se molieron hasta obtener un polvo fino y homogéneo para luego mandarse al laboratorio de difracción de rayos X donde se analizaron y se pidieron las fichas correspondientes para identificar las diferentes fases cristalinas con difractogramas obtenidos de la base de datos American Society for Testing Materials (ASTM). El análisis fue realizado con un difractómetro Philips PW 1050/25 usando radiación  $\text{CuK}\alpha_1$  con filtro de Ni ( $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$ ) con una velocidad de giro ( $V = 0.25 \text{ }^\circ/\text{min}$ ).

Los catalizadores a los cuales se les hizo este análisis fueron: Mo-SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> C300, Mo-SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> C400, Mo-SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> C500 y NiMo-SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. También se analizó el soporte.

Se recibieron unas lista de datos que se utilizaron para obtener la gráficas de intensidad Vs 2θ de cada muestra.

---

# Capítulo III

## Resultados y Discusión

---

---

---

---

---

## 3. Resultados y Discusión

En el desarrollo de este capítulo se muestran los resultados de todas las caracterizaciones realizadas al soporte y a toda la serie de catalizadores calcinados promovidos y no promovidos, así como sulfurados. También se reporta y analiza la medición de actividad catalítica.

El primer paso es el estudio de los diferentes tipos de caracterizaciones para el soporte  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , que son FT-IR, SEM-EDS y Fisisorción de nitrógeno.

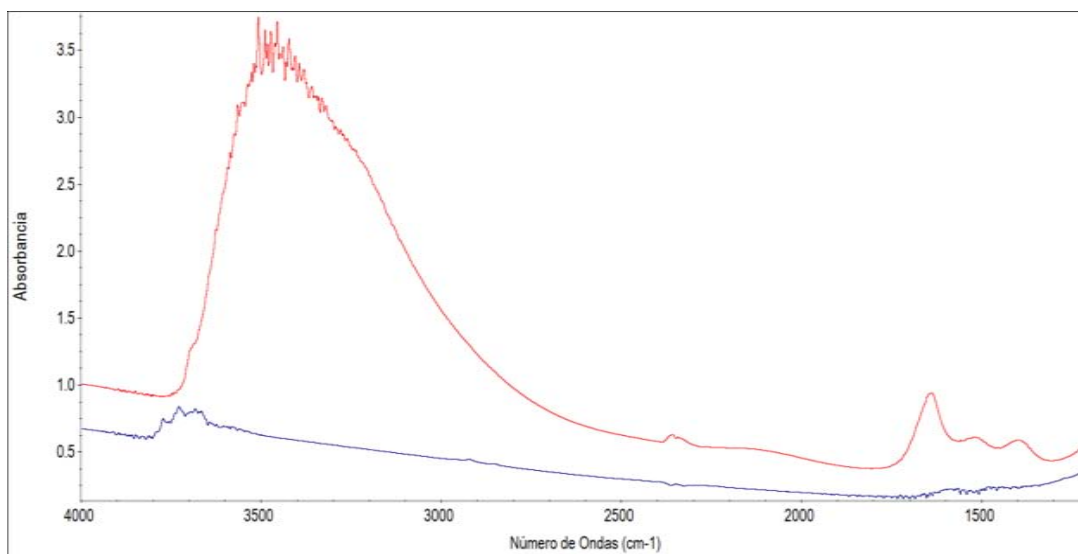
### 3.1 Caracterización del soporte.

El soporte al ser un soporte mixto se busca que contenga las cualidades de la alúmina y la sílice. Durante la etapa de activación (sulfuración) es deseable que se forme el enlace Mo-S-Al. El precursor de ese enlace es Mo-O-Al en donde el aluminio esté en configuración octaédrica, puesto que con un aluminio en configuración tetraédrica es difícil de sulfurar al molibdeno. Un método para llevar a cabo esta estrategia es recubrir los OH's más reactivos (unidos a aluminios con configuración tetraédrica) en la superficie del soporte alúmina con sílice [27].

Los experimentos de infrarrojo permiten ver la presencia de los diferentes tipos de sitios OH's en la superficie del soporte.

#### 3.1.1 Caracterización FT-IR (Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier).

En la gráfica 1 se observan dos espectros. El de color rojo corresponde al espectro de alúmina (soporte) sin tratar y el azul corresponde a alúmina con tratamiento de temperatura (450 °C) y vacío durante 2 horas.

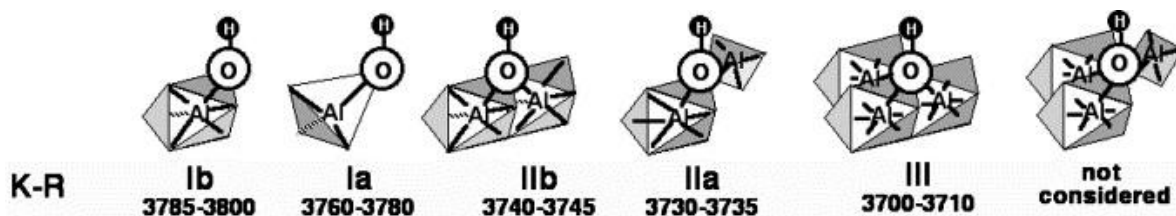


**Gráfica 1. Espectros FT-IR de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con y sin tratamiento.**

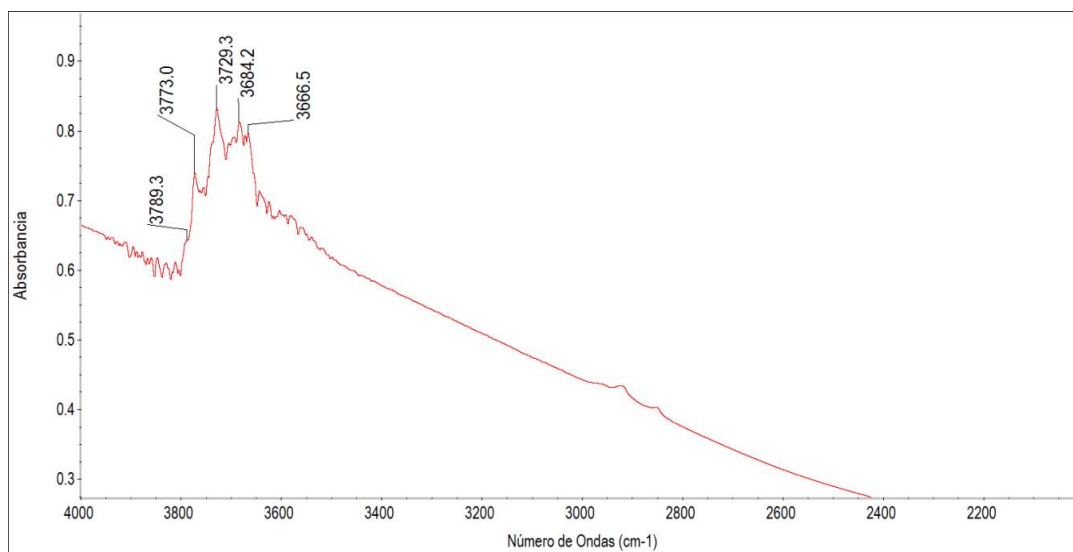
El tratamiento aplicado es para la eliminación del exceso de humedad ( $\text{H}_2\text{O}$ ) en el soporte, ya que el agua da una señal en FT-IR que interfiere con las lecturas de las bandas que sirven para identificar los OH's superficiales unidos a aluminios con configuración tetraédrica y octaédrica presentes en el soporte.

Se nota al comparar los espectros el efecto que tiene el pretratamiento ya que son completamente diferentes. En el espectro de alúmina tratada se han eliminado por completo los picos provenientes de agua (pico grande centrado en  $3450\text{ cm}^{-1}$ , picos en la región  $1640\text{-}1393\text{ cm}^{-1}$ ) y se observan solamente picos de OH en la región  $3805\text{-}3386\text{ cm}^{-1}$ . Se puede observar que el pretratamiento es efectivo para la eliminación del agua en las muestras de soporte y que es fundamental para poder realizar la caracterización de FT-IR de los OH's.

En la Gráfica 1 se representa los diferentes tipos de hidroxilos unidos a aluminio con diferentes tipos de configuraciones o arreglos (octaédrico, tetraédrico, octaédrico-octaédrico y tetraédrico-octaédrico, etc.).



**Figura 9. Modelos de Knozinger and Ratnasamy (K-R) utilizados para la identificación de las bandas en los espectros FT-IR [28].**



**Gráfica 2. Espectro FT-IR de alúmina tratada.**

En la gráfica 2 se observa que en la alúmina hay diferentes tipos de grupos OH's. Para asignarlos se recurre al modelo de Knozinger and Ratnasamy. En la Tabla 3 se encuentran especificadas estas asignaciones.

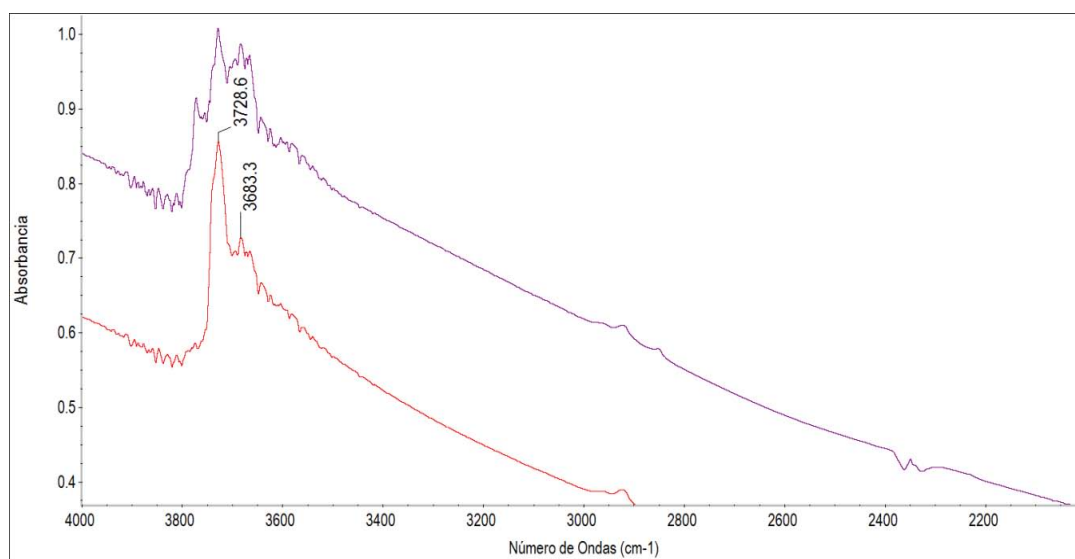
Número de onda( $\text{cm}^{-1}$ )	Tipo de OH's
<b>3789</b>	OH unido a aluminio octaédrico (Ib)
<b>3773</b>	OH unido a aluminio tetraédrico (Ia)
<b>3729</b>	OH unido a aluminios octaédrico y tetraédrico (IIa)
<b>3684</b>	-
<b>3666</b>	-

**Tabla 3. OH's presentes en la alúmina tratada.**



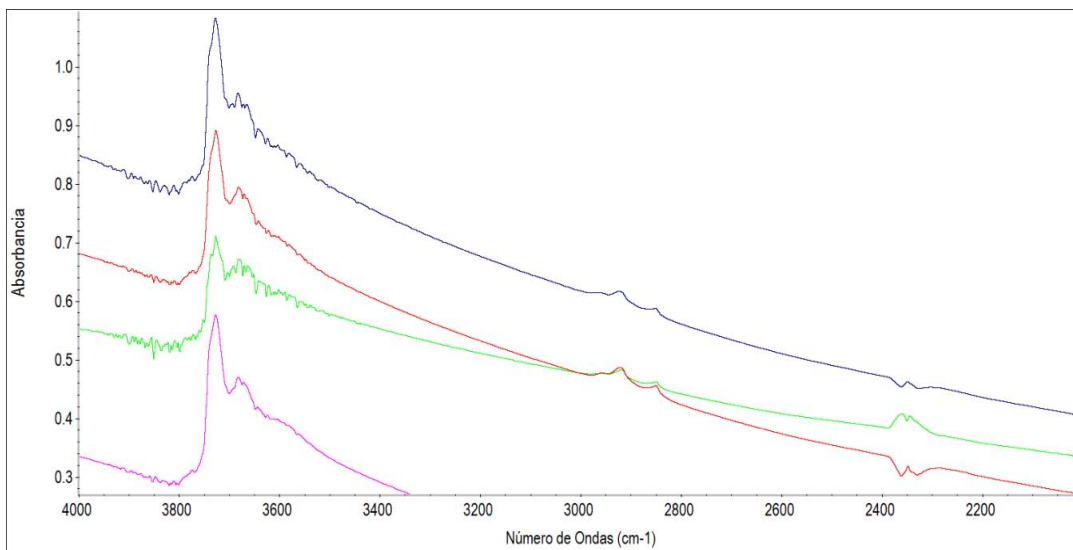
En la gráfica 3 se comparan el espectro de la alúmina y el del lote L1 de soporte. Se observa en el espectro del soporte  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  que el pico correspondiente a OH's unidos a aluminios tetraédricos ha desaparecido ( $3773 \text{ cm}^{-1}$ ), lo que indica que la alúmina está recubierta con sílice y que la sílice se ha unido a través de este tipo de OH's.

Este resultado indica que se ha tenido éxito en la preparación del soporte ya que el soporte  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  preparado no tiene estos OH's reactivos.



**Gráfica 3. Espectros de FT-IR de alúmina y el primer lote del soporte (L1) con tratamiento de vacío y temperatura ( $450 \text{ }^\circ\text{C}$ , 2h).**

En la Gráfica 4 se comparan los espectros de los cuatro lotes preparados de soporte. En ella observamos que en todos los lotes no se tiene la presencia de los OH's asociados con aluminios tetraédricos. Este resultado indica que el método de preparación es adecuado y reproducible.

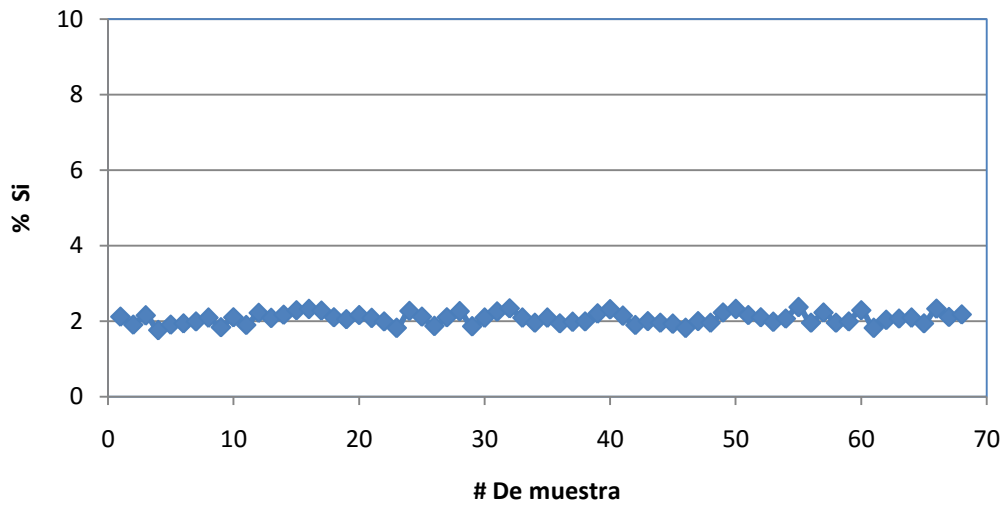


**Gráfica 4. Espectro FT-IR de todos los lotes del soporte con tratamiento de vacío y temperatura (450 °C, 2 h).**

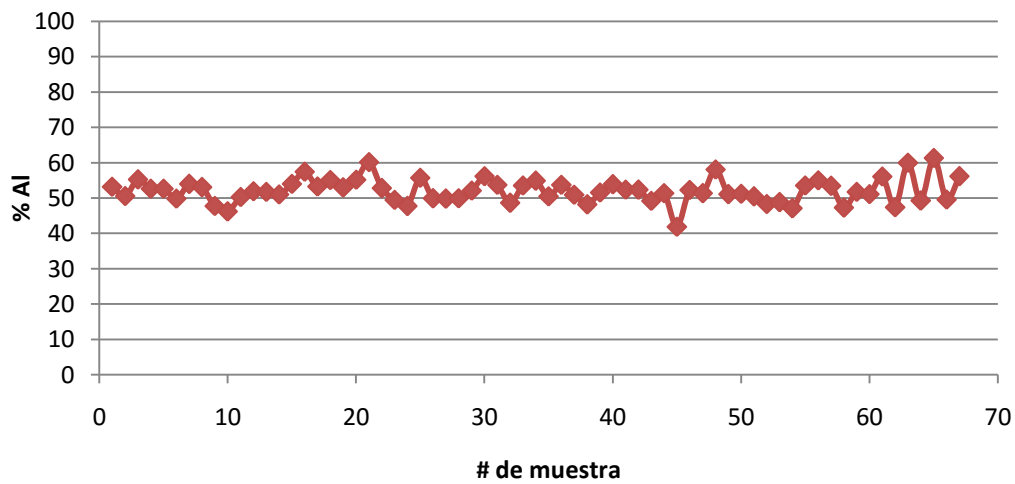
Por los resultados obtenidos podemos concluir que el pretratamiento de temperatura y vacío es el adecuado para eliminar el exceso de agua en las muestras de soporte y que la estrategia de recubrir los OH's más reactivos (configuración tetraédrica) en el soporte con sílice tuvo gran éxito y esto se puede apreciar en las graficas 3 y 4 donde el pico perteneciente a estos OH's desaparece.

### **3.1.2 Caracterización de SEM-EDS para el soporte.**

Con la intención de saber si todos los lotes de soporte preparados tienen la misma composición, las muestras (4 Lotes) se caracterizaron con análisis elemental de microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS). Con esta técnica se determina el % en la superficie de los diferentes elementos que conforman el soporte, es decir, el % de Al, O y Si. Para realizar el análisis, las muestras se compactan hasta obtener un polvo fino y se guardan en un portamuestras, con un espesor aproximado de 0.5 mm.



**Gráfica 5. % de Si en el soporte (Lote 1).**



**Gráfica 6. % de Al en el soporte (Lote 1)**

En las graficas 5 y 6 se puede observar el % de silicio y aluminio en el lote 1. Estos resultados fueron parecidos para los demás lotes, y por lo tanto se observa una homogeneidad en todos los lotes preparados, lo que indica que el procedimiento de preparación fue adecuado. Los resultados se presentan en la Tabla 4.

% de los elementos		
Lotes	Al	Si
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -L1	52.1	2.2
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -L2	50.1	2.1
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -L3	54.9	1.9
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -L4	52.8	2.1

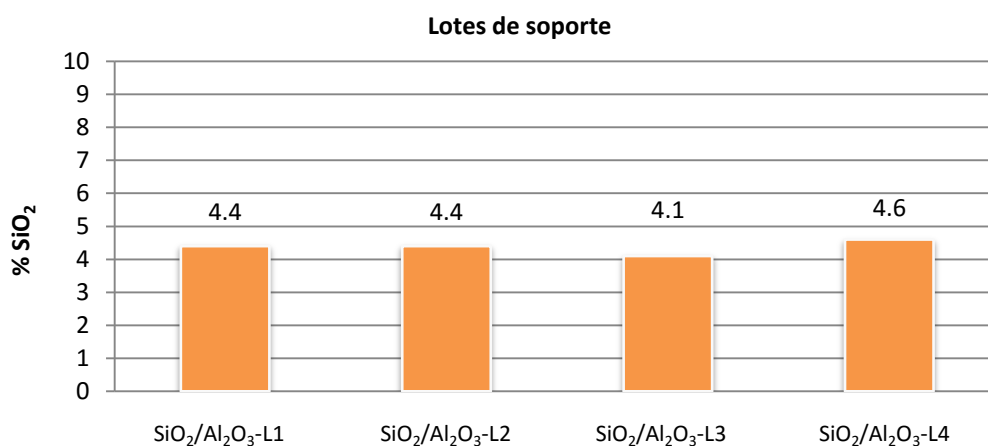
**Tabla 4. Porcentaje de los elementos en los 4 lotes realizados.**

En la tabla 5 se observan los resultados de los porcentajes de SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respectivamente, que se calculan a partir de los % de cada elemento. Además se presenta la suma de este porcentaje.

Lotes	% SiO <sub>2</sub>	% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -L1	4.4	98.3
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -L2	4.4	94.6
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -L3	4.1	97.8
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -L4	4.6	99.8

**Tabla 5 Resultados de los % de SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en los soportes.**

La suma de los porcentajes no da 100%, lo que se puede deber a que la relación estequiométrica real de los elementos en la superficie no es la teórica.



**Gráfica 7. Relaciones obtenidas de SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para todos los lotes del soporte.**

En la gráfica 7 se puede apreciar el % de SiO<sub>2</sub> de cada uno de los lotes de soporte. Los resultados presentados demuestran que se ha cumplido el objetivo de obtener un soporte que contenga ≈4 % de SiO<sub>2</sub> por lo tanto esto indica que son homogéneos entre si.

### 3.1.3 Caracterización del soporte con fisisorción de nitrógeno.

Los cuatro lotes de soporte fueron sometidos a una caracterización con fisisorción de nitrógeno usando el método de BET para saber el área superficial, volumen de poro y tipo de poro. A continuación se presentan los resultados experimentales y la información complementaria para esta caracterización se puede encontrar en el apéndice B.

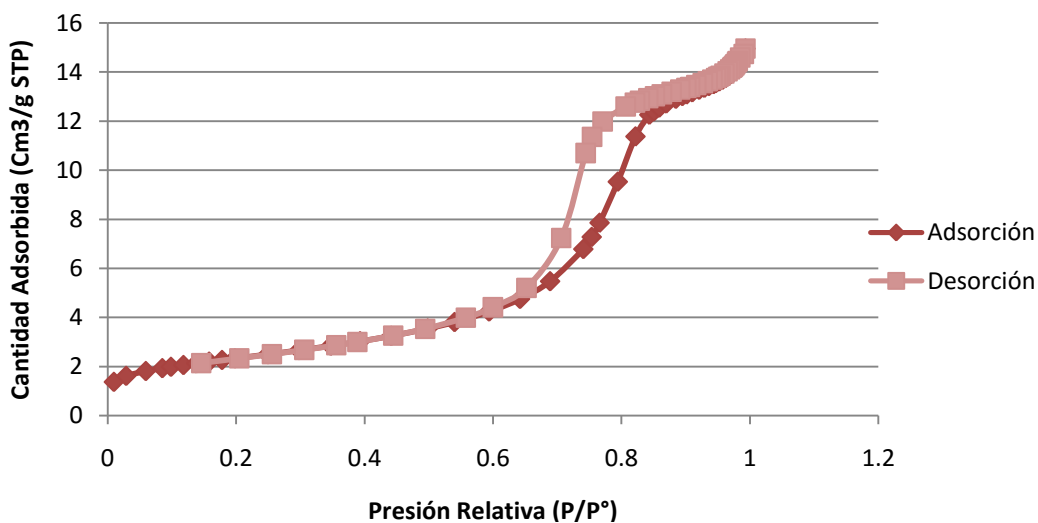
Lotes	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -L1	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -L2	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -L3	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -L4
Área (m <sup>2</sup> /g)	194	199	191	182

**Tablas 6. Áreas superficiales BET para los cuatro lotes.**

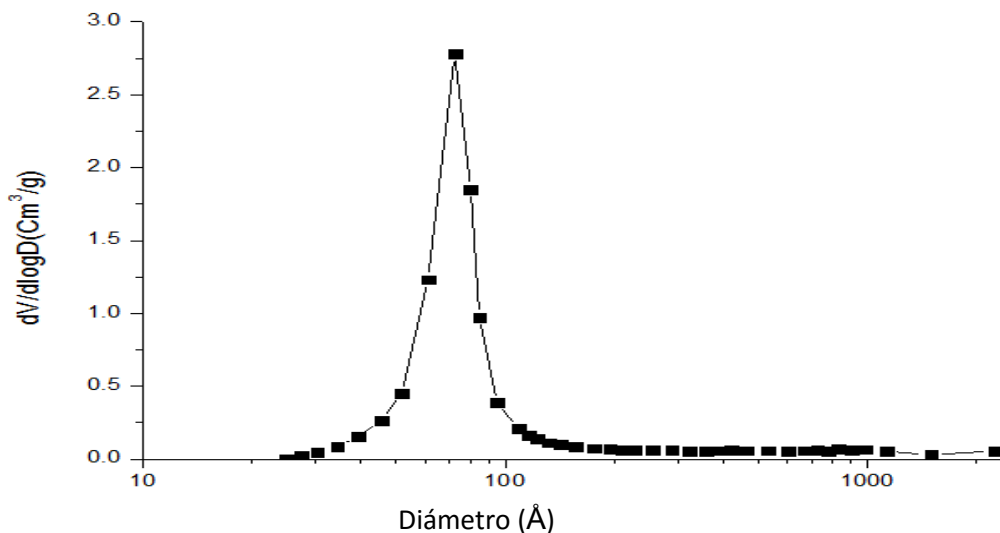
En la Tabla 6 se pueden observar los resultados de área que se obtienen para todos los lotes. Todos los resultados son muy parecidos entre sí. Estos resultados nos indican que la preparación de los lotes es la adecuada.

Dado que todas las caracterizaciones que se hicieron al soporte nos indican que son parecidos, se decidió mezclarlos y homogeneizarlos, obteniendo así un solo soporte, al que se llamará simplemente SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El área que se obtiene para este soporte es de 188 m<sup>2</sup>/g.

En la gráfica 8 se puede apreciar la isoterma de adsorción y desorción del soporte SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se observa que la isoterma de adsorción corresponde a una isoterma tipo IV característica de sólidos mesoporosos y el tipo de histéresis es H1 la cual pertenece a sólidos que están formados por canales cilíndricos y de partículas esferoidales. Los poros son de tamaño y forma uniforme [29].



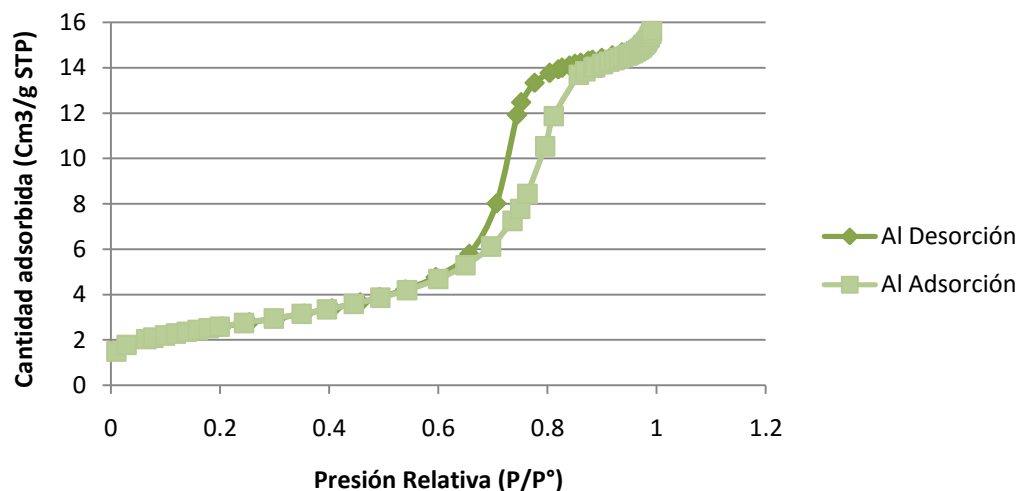
**Gráfica 8. Isotherma de adsorción y desorción del soporte  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .**



**Gráfica 9. Distribución del tamaño de poros en el soporte.**

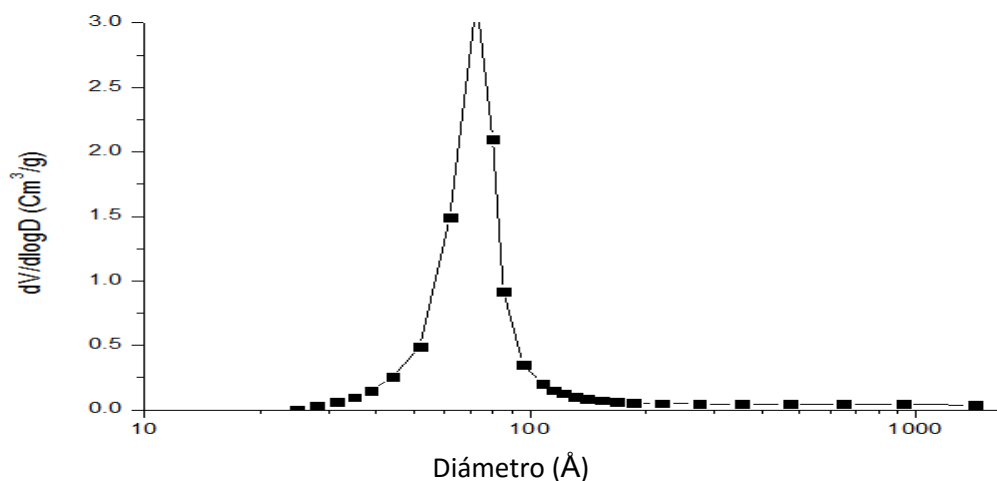
En la gráfica 9 se puede observar la distribución de tamaño de los poros en el soporte mezclado de los cuatro lotes (L1-L4). La mayoría de los poros del soporte se encuentran en un tamaño entre 4 y 10 nm, lo que corresponde a mesoporos [30].

A continuación se presentan los resultados que se obtuvieron para alúmina. En la gráfica 10 Se observan las isotermas de adsorción y desorción para la alúmina utilizada en la elaboración del soporte. La isoterma de adsorción corresponde al tipo IV característica de sólidos mesoporosos y tipo de histéresis H1.



**Gráfica 10. Isoterma de adsorción y desorción de la alúmina (Sasol)**

La gráfica 11 representa la distribución de poros en la alúmina la cual nos indica que la mayoría de los poros están entre un rango de 5-10 nm, que corresponde a mesoporos.



**Gráfica 11. Distribución de poros en la alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)**

Soporte	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poro (Cm <sup>3</sup> /g)
Alúmina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	209	0.52
SiO <sub>2</sub> (4 %) /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (96 %)	189	0.49

**Tabla 7. Propiedades textuales del soporte.**

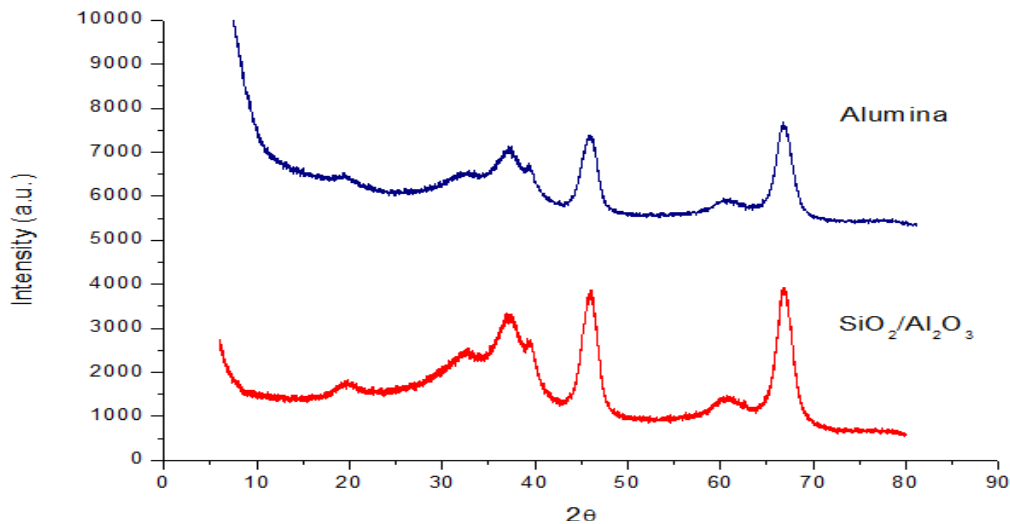
En la tabla 7 se puede observar que el área superficial del soporte es ~10% menor al de la alúmina comercial. Esto se debe a la estrategia de implementar el SiO<sub>2</sub> para recubrir los OH's más reactivos de la alúmina, lo cual da lugar a una ligera disminución en el área de los poros. Este resultado indica que durante la preparación del soporte se mantuvieron las propiedades texturales de la alúmina.

Los resultados de las diferentes caracterizaciones del soporte nos indican que se obtuvo de manera exitosa un soporte que tiene características texturales de alúmina, pero que tiene como ventaja que los OH's más reactivos están cubiertos de SiO<sub>2</sub>. Con este material se prepararán catalizadores no promovidos de Mo y promovidos con Ni.

### **3.1.4 Difracción de rayos X de polvos (DRX) del soporte.**

En la gráfica 12 se puede observar que los difractogramas de la alúmina y el soporte son muy parecidos entre si puesto que los picos se encuentran en los mismo ángulos y lo único que cambia en ellos es la intensidad. Otro punto importante a resaltar es que el soporte a diferencia de la alúmina está recubierto por SiO<sub>2</sub> (esto se sabe por medio de las anteriores caracterizaciones) pero el SiO<sub>2</sub> no se alcanza a detectar por el difractómetro de rayos X, lo cual se puede deber a que la intensidad es muy pequeña y no se alcanza a distinguir o a que no se formó un material cristalino.





**Gráfica 12. Difractogramas de la alúmina vs soporte ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ )**

Esta caracterización nos demuestra que la preparación del soporte cumple con dos objetivos:

- El primero que el  $\text{SiO}_2$  está depositado de forma homogénea en la superficie de la alúmina.
- El soporte preparado al tener un difractograma muy parecido al de la alúmina, se llega a la conclusión de que la preparación del soporte no altera las propiedades de la alúmina cumpliendo con éxito el objetivo de preparar un soporte recubierto de  $\text{SiO}_2$  y con las propiedades de la alúmina.

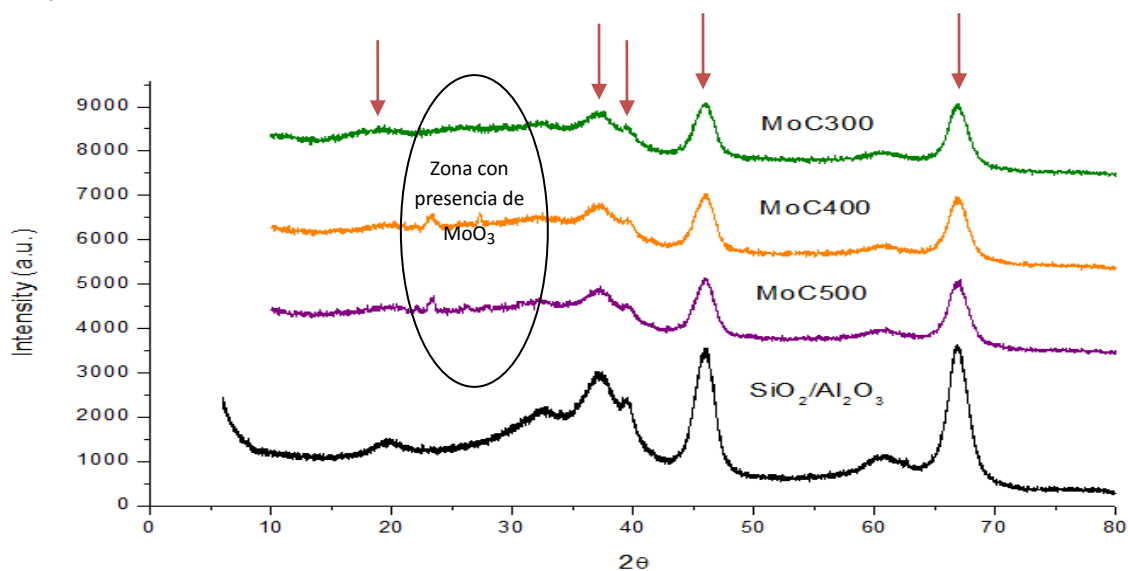
### 3.2 Caracterización de los catalizadores.

En esta sección se describen las caracterizaciones a las que fueron sometidos los catalizadores de  $\text{Mo-SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  calcinados a diferentes temperaturas no promovidos y catalizadores  $\text{NiMo-SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  promovidos. Las caracterizaciones a las que fueron sometidos son difracción de rayos X (DRX) y análisis elemental con microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS). Ésta última se realizó después de llevarse a cabo una reacción de hidrodesulfuración de DBT a 320 °C y 1200 psi.

### 3.2.1 Difracción de rayos X (DRX) de polvos.

La difracción de rayos X se empleó para la identificación de las fases cristalográficas las cuales nos permiten ver las propiedades físicas y químicas de los diferentes materiales en este caso los catalizadores no promovidos, promovidos así como el soporte empleado en la elaboración de los catalizadores.

Como se puede observar en la gráfica 13 se muestran los 3 catalizadores no promovidos calcinados a distintas temperaturas Vs el soporte. Las flechas de color rojo señalan los picos correspondientes a la alúmina. Se aprecia que los 4 son muy parecidos entre si pero en el intervalo de 20 – 32° se puede observar que la línea base del soporte baja mientras que en los catalizadores se mantiene. Esta zona corresponde a la fase depositada y las señales provienen de especies de  $\text{MoO}_3$

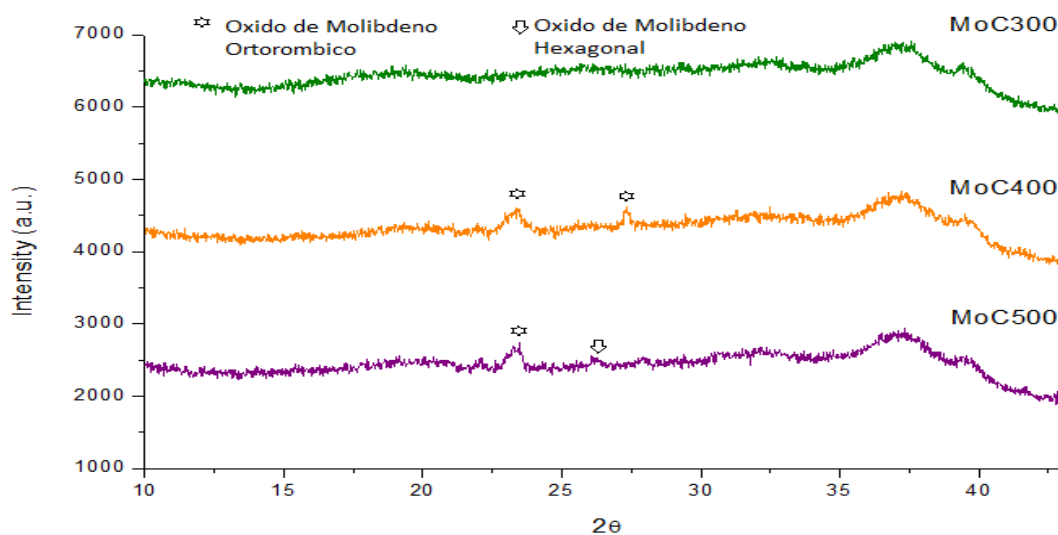


**Gráfica 13. Difractograma de los catalizadores no promovidos calcinados a distintas temperaturas Vs el Soporte  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$**

En la gráfica 14 se observan los difractogramas de los catalizadores no promovidos soportados sobre  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  calcinados a diferentes temperaturas (300, 400 y 500 °C). Se aplicó un zoom en un intervalo de ángulo entre 10-35° para visualizar las señales del trióxido de molibdeno (fase depositada) que se encuentra en cada una de las muestras.

En el catalizador calcinado a 300 °C no se aprecia la presencia de señales de  $\text{MoO}_3$  y esto se puede deber a que no es suficientemente cristalino y los picos no se desarrollan claramente (la señal no es lo suficientemente intensa). Otra de las causas por las que se puede deber esta baja intensidad en las señales es que el  $\text{MoO}_3$  está muy bien dispersado en el material [31 y 32]. En cambio en el catalizador calcinado a 400 °C se observa la presencia de  $\text{MoO}_3$  en configuración ortorrómbica a través de picos en los ángulos 23.32 y 27.33°. Para el catalizador calcinado a 500 °C se ven dos picos el primero correspondiente a  $\text{MoO}_3$  ortorrómbico y el segundo pico a  $\text{MoO}_3$  hexagonal en los ángulos 23.3 y 26.2° respectivamente. Estos resultados nos indican que la temperatura de calcinación influye en la fase depositada dando un cambio en la configuración de  $\text{MoO}_3$  pasando de una fase ortorrómbica a una hexagonal.

En resumen, la técnica nos indica que al modificar la temperatura de calcinación se cambia la estructura cristalográfica de la fase precursora de la fase activa.



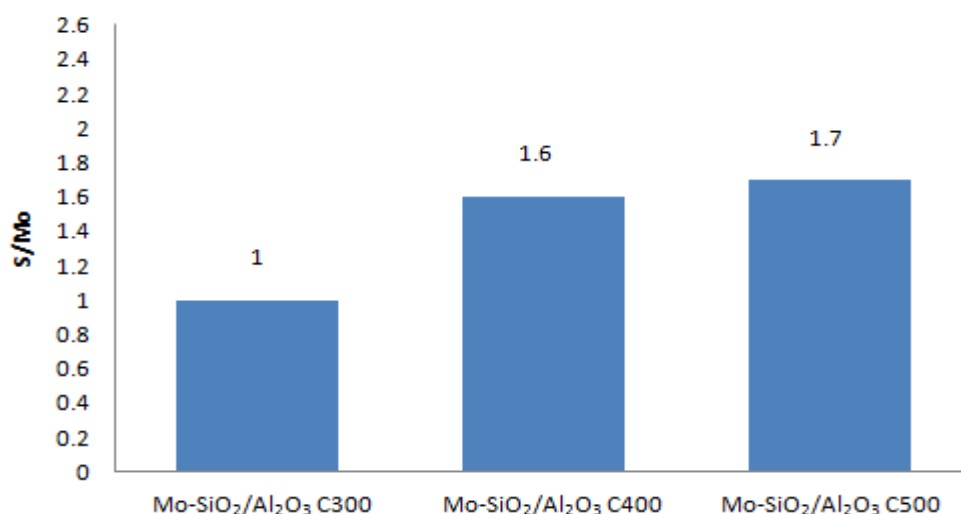
**Gráfica 14. Difractogramas de los catalizadores de  $\text{Mo-SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  calcinados a diferentes temperaturas**

### 3.2.2 Caracterización de SEM-EDS para catalizadores no promovidos y promovidos.

La caracterización de SEM-EDS se utilizó en todos los catalizadores sin promotor calcinados a distintas temperaturas (300, 400 y 500 °C) y los catalizadores promovidos. Esta caracterización se realizó después de la reacción de HDS de DBT.

El objetivo primordial de este análisis es ver el grado de sulfuración en los catalizadores (relación total S/Mo en los catalizadores). Este análisis se hace para determinar la relación de S/Mo de los catalizadores Mo-SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> C300, Mo-SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> C400 y Mo-SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> C500. Otro punto importante a resaltar es la relación de S/(Mo+Ni) en el caso de los catalizadores NiMo-SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMoAC-A-SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiMoAC-B-SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que se analizará posteriormente.

En la gráfica 15 se puede apreciar que la relación de S/Mo crece al aumentar la temperatura de calcinación esto indica que el nivel de sulfuración de los catalizadores tiene una dependencia con la temperatura de calcinación: a mayor temperatura de calcinación mayor nivel de sulfuración. Esto indica que la relación de estos dos parámetros es muy fuerte entre sí.



**Gráfica 15. Relación S/Mo para cada uno de los catalizadores no promovidos y calcinados a diferentes temperaturas.**

### 3.2.2.1 Mo-SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tc = 300 °C)

- Como se puede apreciar en la gráfica la relación S/Mo promedio para este catalizador es de 1.
- Los resultados de esta técnica indican que la distribución de S y Mo es homogénea en este catalizador.

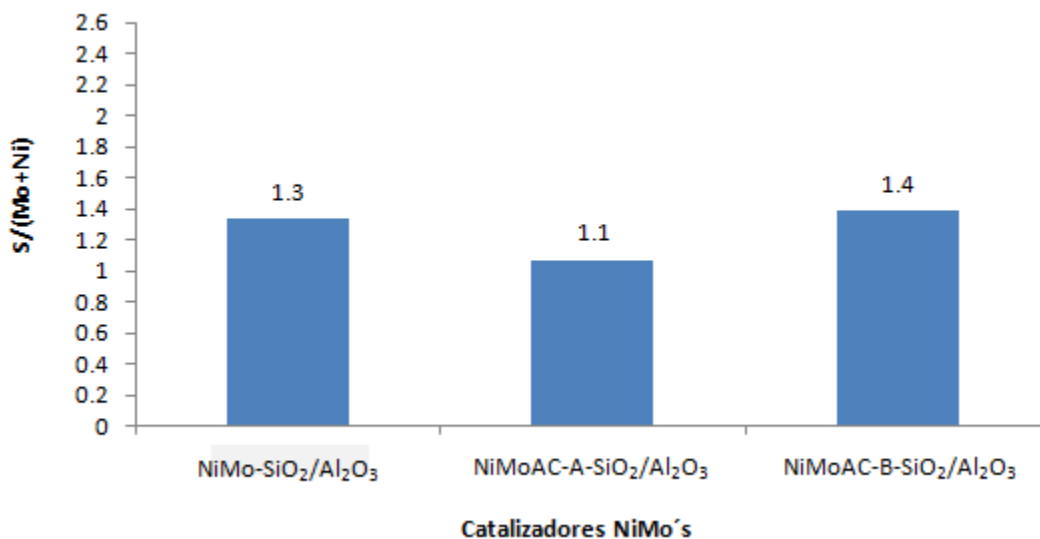
### 3.2.2.2 Mo-SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tc = 400 °C)

- La relación de S/Mo promedio para este catalizador es de 1.6
- Los mapeos promedio de los elementos S y Mo son 3.5 y 2.1 respectivamente. Esto señala que el aumento en la temperatura de calcinación durante la preparación del catalizador cambia la cantidad de S presente en el catalizador durante la reacción.

### 3.2.2.3 Mo-SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tc = 500 °C)

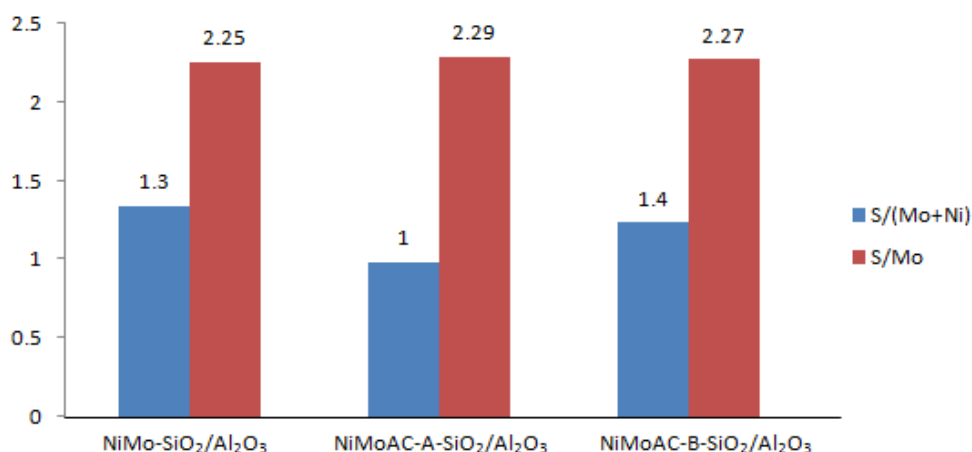
- ❖ La relación de S/Mo promedio para este catalizador es de 1.7.
- ❖ El promedio de los porcentajes es de 3.6 de S y 2.1 de Mo.
- ❖ El aumento de la temperatura de calcinación de 400 a 500 °C no es un factor que influya en el nivel de sulfuración.

En la gráfica 16 se presenta el nivel de sulfuración (S/(Mo+Ni)) de la serie de catalizadores promovidos y con ácido cítrico. Se observa que el grado de sulfuración no tiene una tendencia clara con respecto al método de preparación (calcinado, ácido o básico). Se puede decir que el catalizador NiMoAC-A-SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tiene un ligero decremento en el nivel de sulfuración global.



**Gráfica 16. Media de la relación del grado de sulfuración de los catalizadores NiMo's con Ac como agente quelante.**

En la gráfica 17 se pueden apreciar los valores de la relación de S/Mo y S/(Mo+Ni) de los catalizadores NiMo-SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMoAC-A-SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiMoAC-B-SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El comportamiento de ésta nos indica que el agregar ácido cítrico el nivel de sulfuración S/Mo se mantiene constante en toda la serie.



**Gráfica 17. Media de la relación S/Mo y S/(Mo+Ni) de los catalizadores NiMo's con Ac como agente quelante.**

En conclusión los resultados nos muestran que en los catalizadores no promovidos, su nivel de sulfuración depende en gran parte de la temperatura de calcinación puesto que al aumentar esta temperatura el grado de sulfuración crece y esto podría favorecer la actividad de estos catalizadores.

En el caso de los catalizadores promovidos el ambiente ácido y básico no influye en gran medida en el nivel de sulfuración de los catalizadores puesto que la relación  $S/(Mo+Ni)$  no tiene una tendencia clara.

### 3.3 Resultados de actividad catalítica.

La reacción de hidrodesulfuración de DBT se llevó a cabo a las condiciones de 320 °C y 1200 Psi de presión de hidrógeno durante ~13 h. En este apartado se presentan los resultados del ajuste hecho a partir de los datos experimentales y de las ecuaciones cinéticas planteadas del esquema de reacción de HDS del DBT (ver Apéndice C).

El ajuste se hizo mediante el método matemático de Generalized Reduced Gradient (GRC) y el solver de Excel. Las constantes de rapidez de la reacción fueron determinadas a partir de los valores experimentales de las concentraciones obtenidas de los reactivos y productos; posteriormente se calcularon las constantes de reacción de las vías de HYD Y DDS. A continuación se presenta el esquema de reacción empleado.

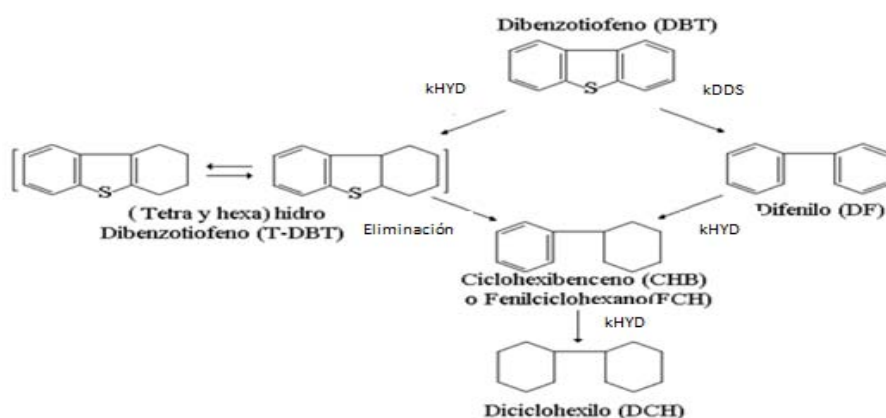


Figura 10. Esquema de reacción de HDS de DBT

### 3.3.1 Efecto de la temperatura de calcinación.

En la tabla 8 se pueden observar las constantes de reacción para los catalizadores Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> calcinados a 300, 400 y 500 °C. Las diferencias de la  $k_{\text{global}}$  con respecto al catalizador calcinado a 400 °C, el cuál presenta la constante más grande, son que el catalizador calcinado a 300 °C tiene solamente el 54.5% de la actividad ( $0.22 * 10^{-22}$  vs  $0.12 * 10^{-22}$  cm<sup>3</sup>/at<sub>Mo</sub>\*s), y que el calcinado a 500 °C tiene el 77.2% de la misma.

Catalizador	$k_{\text{global}} * 10^{22}$ (cm <sup>3</sup> /at <sub>Mo</sub> *s)
Mo- SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> C300	0.12
Mo-SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> C400	0.22
Mo-SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> C500	0.17

**Tabla 8. Constantes cinéticas globales de los catalizadores Mo-SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinados a distintas temperaturas**

En la gráfica 18 se pueden ver las constantes de la reacción para cada una de las rutas del esquema de reacción. La comparación de los valores de las diferentes  $k$ 's nos indica cuál de las dos rutas se sigue en mayor proporción en la reacción de HDS de DBT. Vemos que la temperatura de calcinación influye en dos factores fundamentales: el primero es en la actividad catalítica. Esto se puede saber con los valores de la  $k_{\text{global}}$  de reacción. Los resultados demuestran que al aumentar la temperatura de calcinación cambia la actividad catalítica y que el máximo de actividad catalítica se obtiene a una temperatura de 400 °C. Al aumentar a 500 °C, la actividad disminuye. Esto se puede deber a que la actividad depende de la dispersión de la fase activa (MoS<sub>2</sub>) y que el aumento de la temperatura de 400 °C a 500 °C ocasiona una aglomeración del precursor de la fase activa. Esto también puede deberse al cambio de fase en el precursor de la fase activa.

El otro punto importante es la selectividad de la reacción, que se puede conocer a través de los valores de  $k_{\text{HYD}}$  ( $k_1$  en la Figura 10) y  $k_{\text{DDS}}$  ( $k_2$  en la Figura 10). En la Gráfica 18 se observan estos valores para todos los catalizadores no promovidos, calcinados a diferentes temperaturas. En la Tabla 9 se reportan los valores de



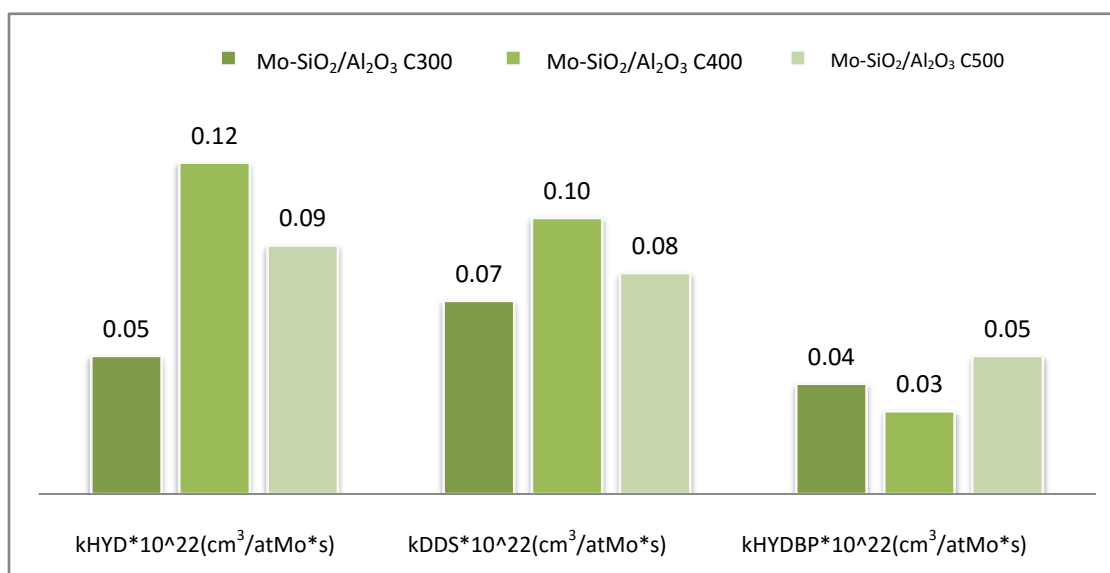
selectividad; en ella se observa que no se tiene una ruta preferente, dado que la relación  $k_{DDS}/k_{HYD} \sim 1$ .

Catalizadores	Selectividad ( $k_{DDS}/k_{HYD}$ )
Mo-SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> C300	1.4
Mo-SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> C400	0.9
Mo-SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> C500	0.9

**Tabla 9. Selectividades de los catalizadores calcinados a distintas temperaturas.**

Se puede concluir que la temperatura de calcinación no es un factor determinante que influya en la selectividad de la ruta en la reacción de HDS de DBT. Esto quiere decir que la reacción se da tanto por la ruta de HYD como en la de DDS.

En la Gráfica 18 se reporta también el valor de la  $k_{HYDBP}$ . Se observa que la capacidad de hidrogenar al bifenilo no cambia significativamente con la temperatura de calcinación.



**Gráfica 18. Constantes de reacción de los catalizadores de Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> calcinados a 300, 400 y 500 °C**

### 3.3.2 Catalizadores promovidos con Ni. Efecto del ácido cítrico en medio ácido y medio básico.

Como se ha explicado anteriormente en el capítulo de introducción (antecedentes) los catalizadores de hidrodesulfuración son promovidos comúnmente con Co o Ni. En nuestro caso particular nuestros catalizadores fueron promovidos con Ni y como dice la literatura esto produce un cambio en la actividad catalítica. En nuestros catalizadores al ser promovidos con Ni la actividad de éstos aumentó. Se observa en la tabla 10 que si comparamos el catalizador Mo-SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> C500 y el NiMo-SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (como su nombre lo indica calcinado a esta misma temperatura) el aumento en la constante de reacción es de 13 veces mayor. Resultados similares se presentaron para todos los catalizadores promovidos con Ni.

Catalizadores	$k_{\text{global}} * 10^{22} (\text{cm}^3/\text{at}_{\text{Mo}} * \text{s})$
Mo-SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> C500	0.17
NiMo-SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.31
NiMoAC-A-SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.77
NiMoAC-B-SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.54

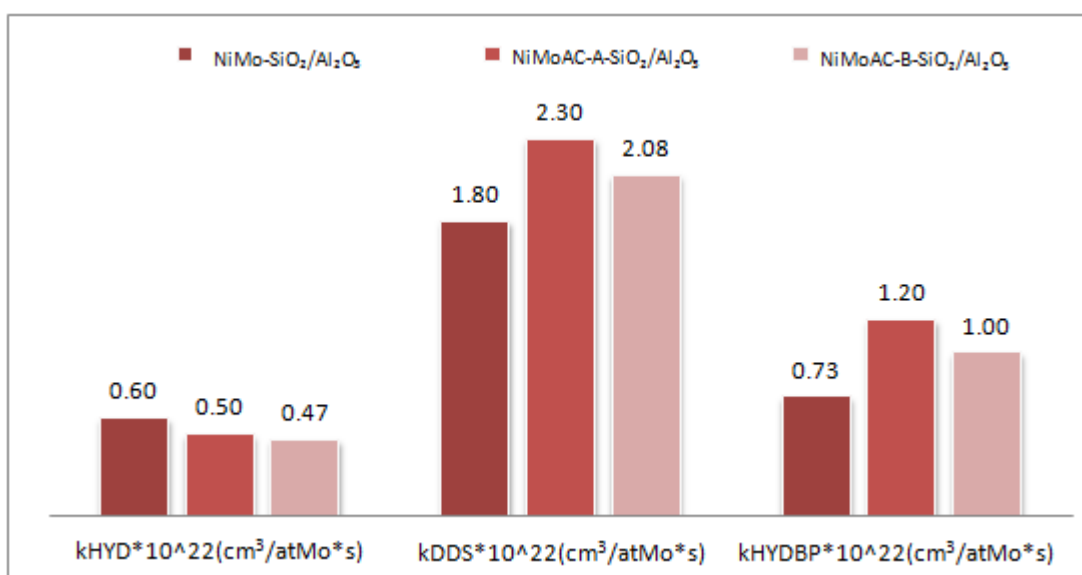
**Tabla 10. Constantes globales de reacción de todos los catalizadores.**

En la tabla se observan las constantes globales de todos los catalizadores promovidos con Ni. Lo que podemos apreciar es que al agregar ácido cítrico la constante de reacción aumentó ligeramente puesto que nuestra relación de Mo/ácido cítrico es igual a 1, la cual da un máximo de actividad catalítica en las reacciones de HDS. Este resultado no concuerda con la literatura, dado que se ha reportado que al agregar ácido cítrico se refleja en un aumento significativo en la actividad. Esta diferencia se puede deber a que la rampa de sulfuración utilizada en este trabajo es de 5 °C/min en lugar de 1 °C/min, ya que se ha reportado que la mejor actividad catalítica se tiene a una rampa de 1 °C/min [5,16].

Sin embargo, en la tabla 10 se observa que los valores de estos tres catalizadores con Ni no son muy distintos entre si por lo que el cambio del pH en el medio

durante la preparación del catalizador (básico o ácido) no es un factor muy significativo en la actividad de estos catalizadores.

En la literatura se sugiere que la mejor actividad en este tipo de catalizadores promovidos con níquel se obtiene en un medio básico puesto que el complejo Ac-promotor se forma en el medio básico, pero en nuestro caso particular se muestra que no y que la actividad no se rige por el pH del medio [5].



**Gráfica 19. Constantes de rapidez de los catalizadores promovidos con Ni con Ácido cítrico como agente quelante (NiMo´S)**

En la gráfica 19 se pueden observar las constantes de reacción para cada una de las rutas del esquema de reacción en los catalizadores promovidos con Ni, con estos valores se puede calcular la selectividad de la reacción de HDS de DBT para saber cual es la ruta preferente de la reacción.

En la tabla 11 se observan los resultados obtenidos de la selectividad los cuales reflejan que la ruta preferente de la reacción con los catalizadores promovidos con Ni es la DDS. Otro punto importante es que en los catalizadores con ácido cítrico aumenta la selectividad de la reacción.

Catalizadores	Selectividad ( $k_{\text{DDS}}/k_{\text{HYD}}$ )
NiMo-SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3
NiMoAC-A-SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.6
NiMoAC-B-SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.4

**Tabla 11. Selectividades de los catalizadores promovidos con Ni**

Al hacer una comparación entre los catalizadores no promovidos y los catalizadores promovidos nos daremos cuenta que el promotor juega un papel importante tanto en la actividad catalítica como en la selectividad de la reacción. El promotor afecta a las constantes de reacción para cada una de las rutas del esquema de reacción (HYD Y DDS), las cuales registran un aumento considerable que se puede observar en la tabla 12.

Catalizadores	$k_{\text{HYD}} * 10^{22} (\text{cm}^3/\text{atMo} * \text{s})$	$k_{\text{DDS}} * 10^{22} (\text{cm}^3/\text{atMo} * \text{s})$
Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> C500	0.09	0.08
NiMo-SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.60	1.80
NiMoAC-A-SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.50	2.30
NiMoAC-B-SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.47	2.08

**Tabla 12. Constantes de reacción de HYD y DDS para todos los catalizadores.**

### 3.4 Índice de promoción.

Para evaluar el aumento en la actividad catalítica en los catalizadores promovidos con níquel se calculó el índice de promoción con el catalizador Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> C500 como referencia.

$$\text{Índice de promoción} = \frac{k_{\text{Catalizador promovido}}}{k_{\text{Catalizador No promovido}}}$$

El índice de promoción nos ayuda a comparar el grado de promoción de los catalizadores con y sin ácido cítrico.

Catalizador	Índice de promoción
NiMo-SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13.6
NiMoAC-A-SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.3
NiMoAC-B-SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.9

**Tabla 13. Índice de promoción de los catalizadores promovidos con Ni agregando ácido cítrico.**

Como se puede observar en la Tabla 13 la adición de Ni aumenta significativamente la actividad del MoS<sub>2</sub>: el catalizador promovido es 13.6 veces más activo que el no promovido. La adición de AC aumenta ligeramente la actividad del catalizador (16.3 veces más activo), pero adicionar ácido cítrico en medio básico resulta en un ligero detrimento de la actividad.

En resumen, en los catalizadores no promovidos la temperatura de calcinación influye en la actividad: al aumentar la temperatura de 300 a 400 °C aumenta la actividad catalítica, y en esa temperatura se presenta un máximo de actividad. Sin embargo, no es un factor que influya en la selectividad de manera significativa: con estos resultados no se llega a apreciar que ruta es preferente en la reacción por lo tanto ésta se da tanto por DDS como por HYD.

En el caso de los catalizadores promovidos con Ni (con presencia de un agente quelante (ácido cítrico) o sin él) se aprecia un aumento significativo en la actividad comparando ésta con la actividad de los catalizadores no promovidos. Sin embargo, el aumento en la actividad de la serie de los catalizadores promovidos no es muy significativo entre ellos. Por lo cual el cambio en el pH del medio no es un factor muy determinante que afecte a la actividad. La selectividad indica que la ruta preferente de la reacción con los catalizadores promovidos es la DDS.

# Conclusiones

Los resultados de las caracterizaciones demostraron que se tiene un soporte con 4% Si y 96% Al en promedio, con las propiedades deseadas y recubierto con sílice para que no se tenga una fuerte interacción del soporte con la fase activa y que esto no afecte la actividad catalítica.

En los catalizadores no promovidos y calcinados a distintas temperaturas el nivel de sulfuración aumenta de 300-400 °C y se mantiene constante hasta una temperatura de 500 °C.

En el caso de los catalizadores promovidos al agregar ácido cítrico no se observa una tendencia clara con respecto al nivel de sulfuración.

En los resultados de actividad se observó que para catalizadores Mo-SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinados a 300, 400 y 500 °C el más activo de todos fue el calcinado a 400 °C y a una temperatura de 500 °C se estabiliza la actividad.

La temperatura de calcinación no influye de manera significativa a la selectividad en los catalizadores no promovidos puesto que no se tiene una ruta preferente en la reacción dado que la relación para todos es  $k_{\text{DDS}}/k_{\text{HYD}} \sim 1$ .

Para los catalizadores promovidos con Ni y sulfurados a una rampa de 5 °C/min se tiene una actividad catalítica mayor que el catalizador no promovido. La adición de ácido cítrico aumenta la actividad catalítica, sin embargo el pH del medio no tiene un efecto muy significativo.

En los catalizadores promovidos con Ni, calculando la selectividad, se observó que la ruta que se da en mayor proporción es la ruta de DDS. El agregar ácido cítrico aumenta la selectividad de la reacción hacia esta ruta.

# Bibliografía

- [1] <http://www.imp.mx/petroleo/>
- [2] NOM-086-ECOL-1994.
- [3] NOM-086-SEMARNAT-SENER-2005
- [4] Startev . A. N The Mechanism of HDS catalysis catalysis Review-Science and engineering. Vol 37 (1995) pag 353.
- [5] Miguel Ángel Calderón-Magdaleno, Juan Arturo Mendoza-Nieto, Tatiana E. Klimova Catalysis today volúmenes 220-222 pag 78-88.
- [6] Romualdo Escobar David. Modificación del método de preparación de catalizadores Co(Ni)Mo(EDTA)/SiO<sub>2</sub> para HDS. Tesis de licenciatura (ingeniería química) Facultad de química-UNAM. México, D.F, 2010.
- [7] Chunshan Song., “An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasolina, diesel fuel and jet fuel”, Catalysis Today, Vol 86 (2003) Pag 211-263.
- [8] Huamin Wang, Roel Prins., “Hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4,6-dimethyldibenzothiophene, and their hydrogenated intermediates over Ni-MoS<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”, Journal of catalysis, vol 264 (2009) Pag 31-43.
- [9] Aline Villarreal, Jorge Ramírez, Luis Cedeño Caero, Perla Castillo Villalón, Aída Gutiérrez-Alejandre., “Importance of the sulfidation step in the preparation of highly active NiMo/SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrodesulfurization catalysts” Vol 250 (2015) Pag 60-65.
- [10] Oliver Y. Gutiérrez a, Diego Valencia a , Gustavo A. Fuentes b , Tatiana Klimova a. Journal of Catalysis Vol 249(2007) Pag 140-153.
- [11] Antony Stanislaus, Abdulazeem Marafi, Mohan S. Rana. Catalysis Today vol 152 (2010) pag 1-68.

[12] Gamal M. S. El Shafei, Nabawaya A. Moussa, Christine A. Philip. Journal of Colloid and Interface Science Vol 228 (2000) Pag 105–113.

[13] A. Guevara-Lara, Robert Bacaud, M. Vrinat. Applied Catalysis A: General Vol 328(2007) Pag 99-108.

[14] Aline Villarreal Medina. Efecto de la adición de agentes quelantes o aditivos orgánicos durante la preparación de catalizadores NiMo soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  para la hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT. Tesis de licenciatura (Ingeniería química) Facultad de Química-UNAM. México, D.F, 2011.

[15] Ramirez J., Sanchez F., “support effects in the hydrotreatment of model molecules” Catalysis Today Vol 130 pag 267-27

[16] Rayner-Canham G., Química inorgánica descriptiva 2da ed. Ed. Pearson Education, año 2000.

[17] Karina Ivonne Galindo Vázquez. Optimización del proceso de preparación convencional de catalizadores Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  para HDS, Efecto de la adición de ácido cítrico en catalizadores promovidos con Ni. Tesis de licenciatura (Ingeniería química). Facultad de química-UNAM, México, D.F, 2015.

[18] Jeppe V. Lauritsen, Jakob Kibsgaard, Georg H. Olesen, Poul G. Moses, Berit Hinnemann, Jens K. Nørskov, Bjerne S. Clausen, Henrik Topsøe, Erik Lægsgaard, Flemming Besenbacher., Journal of catalysis Vol 249 (2007) Pag 220-233.

[19] Aline Villarreal Medina. Efecto de la adición de ácido cítrico en la actividad catalítica para hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT de catalizadores NiMo/ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Tesis de Maestría. Facultad de química-UNAM. México, D.F, 2013.

[20] Okamoto, Y., Ochai, K., Kawano, M., Kobayashi, K., Kubota, T., Applied Catalysis. A: Genareal vol 226 (2002) Pag 115.



[21] A.S Walton, J.V. Lauritsen, H. Topsøe, F. Besenbacher., Journal of catalysis Vol 308(2013) Pag 306-318.

[22] Henrik Topsøe., Applied Catalysis A: General Vol 322(2007) Pag 3-8.

[23] Henrik Topsøe , Berit Hinnemann , Jens K. Nørskov , Jeppe V. Lauritsen , Flemming Besenbacher , Poul L. Hansen , Glen Hytoft , Rasmus G. Egeberg , Kim G. Knudsen., Catalysis Today 107-108 (2005) Pag 12-22.

[24] Mohan S. Rana , Jorge Ramírez , Aída Gutiérrez-Alejandre , Jorge Ancheyta , Luis Cedeño , S.K. Maity., Journal of catalysis, Vol 296 (2007) Pag 100-108.

[25] Mingyong Sun, Daniele Nicosia, Roel Prins., Catalysis Today, Vol 86(2003) Pag 173-189.

[26] Angélica Vianney Chicas Reyes. Desarrollo de catalizadores de hidrotratamiento NiMoP soportados en alúmina recubierta con sílice. Tesis de licenciatura (Ingeniería Química), Facultad de Química - UNAM. México, D.F., 2007

[27] Takehiro Shimizu , Kazutaka Hiroshima, Takehide Honma, Takeo Mochizuki, Muneyoshi Yamada., Catalysis Today, Vol 45(1998)Pag 271-276.

[28] Lambert, J. F., Che, M., Journal of molecular catalysis. Vol 162 (2000) Pag 5-

[29] G. Leofanti, M., Padovan, G., Tozzola, B., Venturelli., Catalysis Today, Vol 41 (1998) Pag 207-219.

[30] Stephen Brunauer, P.H., Emmett and Edward Teller., Adsorption of gases in multimolecular layers (1938) Pag 309-319.

[31] Y. S. Al-Zeghayer, B.Y. Jibril Applied Catalysis A, General. Vol 292 (2005) Pag 287-294.

[32] Tao He, Jiannian Yao. Journal of Photobiochemistry and Photobiology Photochemistry (2003) Pag 125-143.

[33] Doctora perla Castillo villalon Clases y material didactico proporsionado por su persona durante la clases de catalisis I en Facultad de Química UNAM.

[34] María Victoria Curia. Estudio fisicoquímico y catalítico del sistema Mn-O-V. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Exactas, Departamento de Química, Universidad Nacional de la Plata.

# Glosario

**CO<sub>x</sub>**: Oxidos de carbon

**SO<sub>x</sub>**: Oxidos de azufre

**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**: Alúmina

**SiO<sub>2</sub>**: Sílice

**HDS**: Hidrodesulfuración

**HDT**: Hidrotratamiento

**DBT**: Dibenzotiofeno

**CHB**: Ciclohexilbenceno

**BCH**: Biciclohexilo

**BP**: Bifenilo

**S**: Azufre

**THDBT**: Tetrahidrodibenzotiofeno

**TEOS**: Tetraetilortosilicato

**HMA**: Heptamolibdato de amonio

**NiMoAC-A-SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**: Catalizador NiMo de carácter ácido

**NiMoAC-B-SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**: Catalizador NiMo de carácter básico

**Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O**: Nitrato de níquel hexahidratado

**SEM-EDS**: Microscopia Electrónica de Barrido/Energía Dispersiva de Rayos X

**BET**: Brunauer-Emmett-Teller

**FTIR**: Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier.

**DRX**: Difracción de rayos X

**ASTM** : American Society for Testing Materials

# Apéndice A. Cálculos del volumen de impregnación y solución de impregnación para todos los catalizadores.

## Determinación del volumen de impregnación

Se pesa 1 g de la muestra del soporte de  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  en un vaso de precipitado de 10 ml, posteriormente se coloca con una jeringa gota a gota agua desionizada en diferentes puntos de la muestra y se homogeniza hasta que se observe que las partículas se vean húmedas, esto se observa cuando la  $\text{Al}_2\text{O}_3$  al darle pequeños golpes se vuelve líquida parcialmente,

Tabla A-1 Datos

Área ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	soporte (g)	PM Mo (g/mol)	PM HMA (g/mol)	Carga catalizador (átomos Mo/ $\text{nm}^2$ )
188	1.5	95.94	1235.86	2.8

## Cálculos:

$$\begin{aligned}
 n\text{Mo} &= (1.5\text{g Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2) \left( \frac{188\text{m}^2}{1\text{g}} \right) \left( \frac{1 \times 10^9}{1\text{m}} \right)^2 \left( \frac{2.8\text{átomos Mo}}{1\text{nm}^2} \right) \left( \frac{1\text{ mol Mo}}{6.02 \times 10^{23}\text{átomos}} \right) \\
 &= 1.31 \times 10^{-3}\text{ mol de Mo}
 \end{aligned}$$

$$(1.31 \times 10^{-3}\text{ mol Mo}) \left( \frac{1\text{ mol HMA}}{7\text{ mol Mo}} \right) = 1.87 \times 10^{-4}\text{ mol HMA}$$

$$1.87 \times 10^{-4}\text{ mol HMA} \left( \frac{1235.86\text{ g HMA}}{1\text{ mol HMA}} \right) = 0.23\text{ g HMA}$$

$$\text{Volumen de impregnación} = 1.38\text{ mL/g Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$$

$$\left(\frac{1.38\text{mL}}{1\text{ g } Al_2O_3 - SiO_2}\right) (1.5\text{ g } Al_2O_3 - SiO_2) = 2.07\text{ ml Volumen de impregnación para 1,5 g de soporte}$$

$$(5\text{ml}) \left(\frac{0.23\text{ g HMA}}{2.07\text{ ml disolución}}\right) = 0.55\text{ g HMA para 5 ml de disolución}$$

### Calculo de la disolución de impregnación del catalizador NiMo

Para la preparación de la disolución de impregnación del catalizador NiMo calcinado a 500 °C se prepara una disolución concentrada de  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  con 0.8173 g y se afora a 5 ml posteriormente se prepara una segunda disolución de HMA con 0.5589 g y se afora con agua desionizada hasta la mitad y se le agregan 2.41 ml de la primera disolución y por último se afora a 5 ml.

#### Datos:

Cantidad de soporte: 1.5 g

Volumen de impregnación del soporte: 1.38 mL/g  $Al_2O_3-SiO_2$

$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  ; PM: 290.81g

Cálculo para la primera disolución:

$$\left(\frac{1.38\text{mL}}{1\text{ g } Al_2O_3 - SiO_2}\right) (1.5\text{ g de } Al_2O_3 - SiO_2) = 2.07\text{ mL}$$

$$(5\text{mL}) \left(\frac{0.23\text{ g HMA}}{2.07\text{ mL de disolución}}\right) = 0.55\text{ g de HMA para 5 mL de disolución}$$

#### Relación Ni/Mo:

$$Ni = 0.3Ni + 0.3Mo$$

$$Ni - 0.3Ni = 0.3Mo$$

$$Ni(1 - 0.3) = 0.3Mo$$

$$Ni = \frac{0.3}{0.7} Mo$$

$$Ni = \left(\frac{0.3}{0.7}\right)(1.31 \times 10^{-3} \text{ mol})$$

$$= 5.61 \times 10^{-4} \text{ mol Ni requeridos en la disolución de impregnación}$$

### Cálculo para la segunda disolución:

$$(5.61 \times 10^{-4} \text{ mol Ni}) \left(\frac{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ni}}\right) = 5.61 \times 10^{-4} \text{ mol Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$(5.61 \times 10^{-4} \text{ mol Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \left(\frac{290.81 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}\right) = 0.16 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O con}$$

2.8 átomos Mo/nm<sup>2</sup>

### Cálculo de la disolución concentrada:

$$\left(\frac{0.16 \text{ Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mL}}\right) (5 \text{ mL de disolución})$$

$$= 0.817305 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O disolución concentrada cantidad en gramos}$$

### Molaridad 1

$$(0.81 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \left(\frac{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{290.81 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}\right)$$

$$= 2.81 \times 10^{-3} \text{ mol Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$M1: \left(\frac{2.8104 \times 10^{-3} \text{ Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{0.005 \text{ L}}\right) = 0.56 \text{ Mol/L}$$

### Cálculo de la disolución requerida

$$\left(\frac{0.16 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{2.07 \text{ mL}}\right) (5 \text{ mL}) = 0.39 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$(0.39 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \left(\frac{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{290.81 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}\right)$$

$$= 1.35 \times 10^{-3} \text{ mol Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

## Molaridad 2

$$M_2 = \left( \frac{1.35 \times 10^{-2} \text{ mol}}{0.005 \text{ L}} \right) = 0.27 \text{ mol/L}$$

## Volumen 1

$$M_1V_1 = M_2V_2$$

$$M_1V_1 = (0.27)(0.005 \text{ L})$$

$$V_1 = \left( \frac{1.35 \times 10^{-3}}{0.56} \right) = 2.41 \times 10^{-3} \text{ L} \left( \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \right) = 2.41 \text{ mL}$$

## Cálculo del porcentaje de Mo Y Ni

Gramos totales de catalizador.

$$1.5 \text{ g de } Al_2O_3 + 0.03 \text{ g Ni} + 0.12 \text{ g Mo} = 1.66 \text{ g de catalizador}$$

Gramos de Ni y Mo en el catalizador

$$5.61 \times 10^{-4} \text{ Mol Ni} \left( \frac{58.70 \text{ g Ni}}{1 \text{ mol Ni}} \right) = 0.03 \text{ g Ni}$$

$$1.31 \times 10^{-3} \text{ Mol Mo} \left( \frac{95.94 \text{ g Mo}}{1 \text{ mol Mo}} \right) = 0.12 \text{ g Mo}$$

$$\left( \frac{100}{1.65 \text{ g catalizador}} \right) (0.12 \text{ g Mo}) = 7.57\% \text{ de Mo}$$

$$\left( \frac{100}{1.65 \text{ g catalizador}} \right) (0.03 \text{ g Ni}) = 1.98\% \text{ de Ni}$$

## Cálculo de la solución de impregnación del catalizador NiMo Ac. A

Datos:

Ácido cítrico anhídrido Fluka Chemika lote 27488

PM Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>\*6H<sub>2</sub>O: 290.81 g /mol

PM HMMA: 1235.86 g/mol

PM Ácido Cítrico: 192. 43 g/mol

### Relación Ni/Mo y Mo/Ácido cítrico

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

$$Ni = 0.3Ni + 0.3Mo$$

$$Ni - 0.3Ni = 0.3Mo$$

$$Ni(1 - 0.3) = 0.3Mo$$

$$Ni = \frac{0.3}{0.7} Mo$$

$$Ni = \left(\frac{0.3}{0.7}\right) (1.311 \times 10^{-3} \text{ mol})$$

= 5.61 × 10<sup>-4</sup> mol Ni requeridos en la disolución de impregnación

### La relación de Mo/ácido cítrico es 1 mol de Mo = 1 mol de ácido cítrico

$$1.31 \times 10^{-3} \text{ mol Mo} = 1.31 \times 10^{-3} \text{ mol Ac}$$

$$1.31 \times 10^{-3} \text{ mol Ac} \left(\frac{192.43 \text{ g Ac}}{1 \text{ mol Ac}}\right) = 0.25 \text{ g Ac}$$

### Cálculo de gramos de ácido cítrico, HMA y Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>\*6H<sub>2</sub>O

$$\left(\frac{0.25 \text{ g Ac}}{2.07 \text{ mL}}\right) (5 \text{ mL}) = 0.60 \text{ g Ac}$$

$$\left(\frac{0.23 \text{ g HMA}}{2.07 \text{ mL}}\right) (5 \text{ mL}) = 0.55 \text{ g HMA}$$



$$\left(\frac{0.16 \text{ g N} * 6H_2O}{2.07 \text{ mL}}\right) (5\text{mL}) = 0.39 \text{ g Ni(NO}_3)_2 * 6H_2O$$

### Cálculo del porcentaje de Mo, Ni y ácido cítrico

**Gramos totales del catalizador:**

$$1.5 \text{ g Al}_2\text{O}_3 + 0.25 \text{ g Ac} + 0.23 \text{ g HMA} + 0.16 \text{ Ni(NO}_3)_2 * 6H_2O \\ = 2.14 \text{ g de catalizador}$$

$$0.23 \text{ g HMA} \left(\frac{1 \text{ mol HMA}}{1235.86 \text{ g HMA}}\right) \left(\frac{7 \text{ mol Mo}}{1 \text{ mol HMA}}\right) \left(\frac{95.94 \text{ g Mo}}{1 \text{ mol Mo}}\right) = 0.12 \text{ g Mo}$$

$$0.16 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \\ * 6H_2O \left(\frac{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2 * 6H_2O}{290.81 \text{ g Ni(NO}_3)_2 * 6H_2O}\right) \left(\frac{1 \text{ mol Ni}}{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2 * 6H_2O}\right) \left(\frac{58.70 \text{ g Ni}}{1 \text{ mol Ni}}\right) \\ = 0.03 \text{ g Ni}$$

$$\left(\frac{100}{2.14 \text{ g catalizador}}\right) (0.12 \text{ g Mo}) = 5.85\% \text{ Mo}$$

$$\left(\frac{100}{2.14 \text{ g catalizador}}\right) (0.03 \text{ g Ni}) = 1.53\% \text{ Ni}$$

$$\left(\frac{100}{2.14 \text{ g catalizador}}\right) (0.25 \text{ g Ac}) = 0.25\% \text{ Ac}$$

### Cálculo de la solución de impregnación del catalizador NiMoAC-B-SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**Datos:**

**PM Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>\*6H<sub>2</sub>O**

**PM HMA: 1235.86 g/mol**

**PM Ac: 192.43 g/mol**

## Relación Ni/Mo y Mo/Ácido cítrico

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

$$Ni = 0.3Ni + 0.3Mo$$

$$Ni - 0.3Ni = 0.3Mo$$

$$Ni(1 - 0.3) = 0.3Mo$$

$$Ni = \frac{0.3}{0.7} Mo$$

$$Ni = \left(\frac{0.3}{0.7}\right) (1.31 \times 10^{-3} \text{ mol})$$

$$= 5.61 \times 10^{-4} \text{ mol Ni requeridos en la disolución de impregnación}$$

## La relación de Mo/ácido cítrico es 1 mol de Mo = 1 mol de ácido cítrico

$$1.31 \times 10^{-3} \text{ mol Mo} = 1.31 \times 10^{-3} \text{ mol Ac}$$

$$1.31 \times 10^{-3} \text{ mol Ac} \left(\frac{192.43 \text{ g Ac}}{1 \text{ mol Ac}}\right) = 0.25 \text{ g Ac}$$

## Cálculo de gramos de ácido cítrico, HMA y Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>\*6H<sub>2</sub>O

$$\left(\frac{0.25 \text{ g Ac}}{2.07 \text{ mL}}\right) (5 \text{ mL}) = 0.60 \text{ g Ac}$$

$$\left(\frac{0.23 \text{ g HMA}}{2.07 \text{ mL}}\right) (5 \text{ mL}) = 0.55 \text{ g HMA}$$

$$\left(\frac{0.16 \text{ g N} * 6H_2O}{2.07 \text{ mL}}\right) (5 \text{ mL}) = 0.39 \text{ g Ni(NO}_3)_2 * 6H_2O$$

### Cálculo del porcentaje de Mo, Ni y ácido cítrico

Gramos totales del catalizador:

$$1.5 \text{ g } Al_2O_3 + 0.25 \text{ g } Ac + 0.23 \text{ g } HMA + 0.16 \text{ Ni}(NO_3)_2 * 6H_2O \\ = 2.14 \text{ g de catalizador}$$

$$0.23 \text{ g } HMA \left( \frac{1 \text{ mol } HMA}{1235.86 \text{ g } HMA} \right) \left( \frac{7 \text{ mol } Mo}{1 \text{ mol } HMA} \right) \left( \frac{95.94 \text{ g } Mo}{1 \text{ mol } Mo} \right) = 0.12 \text{ g } Mo$$

$$0.16 \text{ g } Ni(NO_3)_2$$

$$* 6H_2O \left( \frac{1 \text{ mol } Ni(NO_3)_2 * 6H_2O}{290.81 \text{ g } Ni(NO_3)_2 * 6H_2O} \right) \left( \frac{1 \text{ mol } Ni}{1 \text{ mol } Ni(NO_3)_2 * 6H_2O} \right) \left( \frac{58.7 \text{ g } Ni}{1 \text{ mol } Ni} \right) \\ = 0.03 \text{ g } Ni$$

$$\left( \frac{100}{2.14 \text{ g catalizador}} \right) (0.12 \text{ g } Mo) = 5.85\% Mo$$

$$\left( \frac{100}{2.14 \text{ g catalizador}} \right) (0.03 \text{ g } Ni) = 1.53\% Ni$$

$$\left( \frac{100}{2.14 \text{ g catalizador}} \right) (0.25 \text{ g } Ac) = 0.25\% Ac$$

# Apéndice B

## Fundamentos de los métodos de caracterización utilizados

### Análisis elemental con microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS)

Una de las pruebas para la caracterización del soporte fue el análisis elemental con microscopía electrónica de barrido.

La microscopía electrónica de barrido consiste en irradiar un haz de electrones sobre la superficie de una muestra. La interacción entre el haz de electrones y la muestra da diferentes tipos de información, entre ellas la composición elemental del material.

El proceso por el que se obtiene este tipo de información es el siguiente:

- 1.- Muestra irradiada con un haz de electrones.
- 2.- Se expulsan electrones de las capas internas y se generan vacantes.
- 3.- Electrones de las capas externas se mueven hacia las vacantes.
- 4.- La energía en exceso se emite como ondas electromagnéticas de rayos X.

Dado que la energía de las capas está determinada por el tipo de elemento, la detección de los rayos X generados por la transferencia electrónica informa del tipo de elemento presente en la muestra.

### Caracterización con espectroscopia infrarroja.

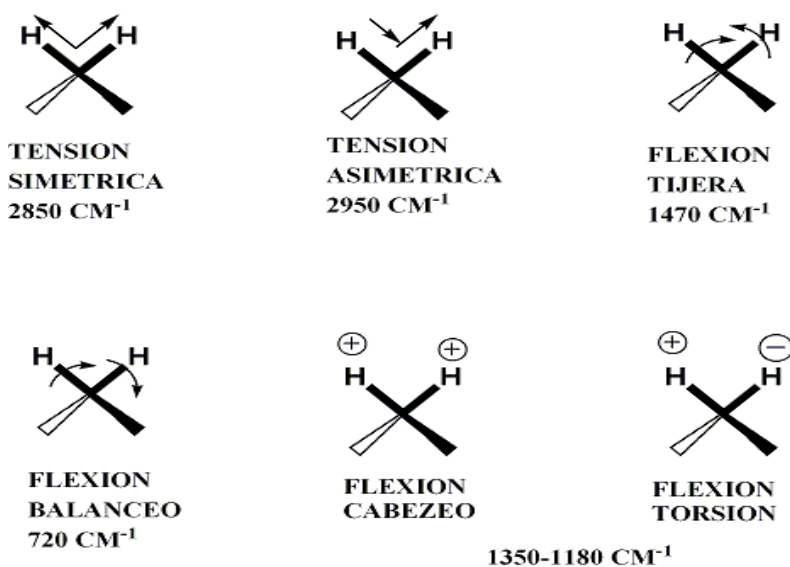
Todas las moléculas vibran y cada una de estas vibraciones tiene asociada un conjunto de estados cuánticos. La radiación infrarroja induce un salto del estado basal vibracional (de más baja energía) hacia el primer estado cuántico excitado.

El espectro infrarrojo se expresa en unidades de número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ). La región de infrarrojo se divide en 3, como se observa en la Tabla 1.

Región	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )
Cercano	12800 – 4000
Medio	4000 - 200
Lejano	200 - 10

**Tabla B-1. Región del espectro Infrarrojo.**

Los enlaces en las moléculas no son rígidos, tiene movimiento, que se puede describir como un resorte que se puede comprimir y doblar. Existen 6 diferentes tipos posibles de movimientos en los enlaces de las moléculas: stretching, bending, scissoring, rocking, wagging, twisting (ver Figura 1).



**Figura B-1. Las diferentes tipos de movimientos que tienen los enlaces de las moléculas**

Las diferentes vibraciones que tienen las moléculas pueden dar una señal en el infrarrojo o no. Para que una vibración sea activa en infrarrojo se deben cumplir dos requerimientos:

- Que la energía de la radiación incidente corresponda a la energía entre dos niveles,  $E_{\text{fotón}} = h\nu = E_f - E_i$
- Que la absorción de lugar a un cambio en el momento dipolo durante la vibración.

Para que una molécula sea visible en el infrarrojo no es necesario que tenga un momento dipolar permanente. Algunos estiramientos pueden ser activos en infrarrojo:

- Estiramiento simétrico: Inactivo.
- Estiramiento asimétrico: Este estiramiento presenta un momento dipolar momentáneo, lo cual genera un momento dipolar que está en constante cambio por lo cual es visible en infrarrojo.

#### **Parámetros importantes en los espectros de IR:**

- La frecuencia a la que ocurre cada vibración está determinada por la fortaleza de los enlaces involucrados y por la masa de los átomos que componen la molécula.
- La intensidad de las bandas depende de varios factores, entre ellos de la magnitud del cambio en el dipolo de la molécula. Por ejemplo, el estiramiento del enlace del CO da lugar a bandas intensas [33].

#### **Caracterización textural con fisisorción de nitrógeno (Metodo de BET).**

Los catalizadores heterogeneos contienen distintos tipos de poros cuyo tamaño y volumen depende del material. Una forma efectiva de saber que tipo de porosidad se tiene en los catalizadores elaborados en este trabajo, es mediante la adsorción de gases que sirve para determinar el área específica, el tamaño de poro y

volumen de poro. Para ésto se utiliza el método de BET (Brunauer-Emmett-Teller) publicado por primera vez en 1938.

El área específica es la medida de la superficie por unidad de masa del sólido tratado, y ésta se calcula sumando el área específica interna de los poros y el área específica externa.

El método de BET nos indica también el tipo de poros presentes en nuestro material:

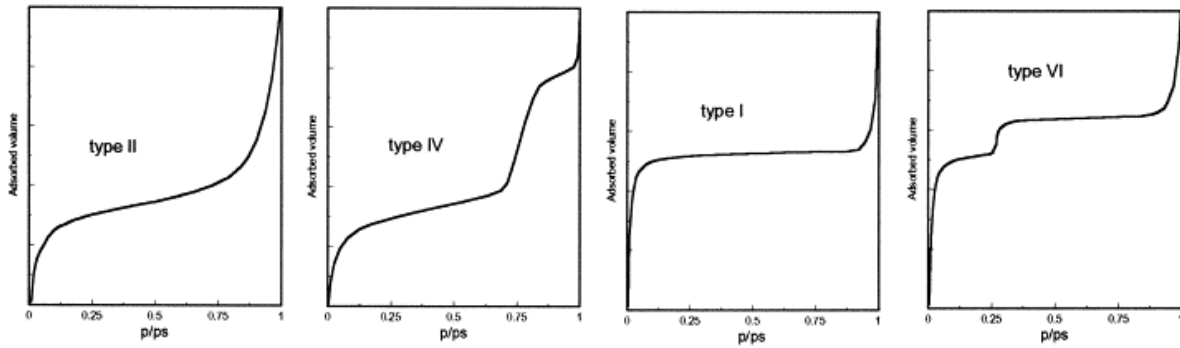
- Microporos  $< 2$  nm
- Ultramicropos  $< 0.7$  nm
- Mesoporos  $2$  nm  $<$  Tamaño  $< 50$  nm
- Macroporos Tamaño  $> 50$  nm

En la gráfica de BET se pueden observar los valores de la monocapa ( $n_m$ ) y determinar el valor del área específica para la monocapa.

Uno de los puntos más relevante del método de BET es la creación de la isoterma de adsorción porque ésta nos revela las dimensiones de los poros presentes en los catalizadores. Hay diferentes tipos de isotermas de adsorción:

- Tipo I: Isotherma de adsorción que corresponde a sólidos microporosos
- Tipo II: Isotherma de adsorción que corresponde a sólidos macroporosos
- Tipo IV: Isotherma de adsorción que corresponde a sólidos mesoporosos
- Tipo VI: Isotherma de adsorción que corresponde a sólidos ultramicroporosos uniformes

En la Figura 2 se presentan las formas de los diferentes tipos de isoterma.



**Figura B-2. Diferentes tipos de isothermas de adsorción.**

Cada una de las isothermas corresponde a un comportamiento de adsorción bien definido:

#### Tipo I

El adsorbato cubre al adsorbente, el cual tiene una superficie uniforme, hasta que se forma una monocapa y entonces el proceso se detiene.

Pertenece a sólidos microporosos. La adsorción se lleva a cabo a presiones relativas muy bajas debido a la fuerte interacción entre las paredes de los poros y adsorbato. Para finalizar el llenado de los poros se requiere más presión, lo cual se favorece por la interacción entre las moléculas adsorbidas. En este caso el llenado de los poros se lleva a cabo sin una condensación capilar, en una región de presión relativamente baja ( $<0.3$ ). De esta manera el proceso es indistinguible del proceso de formación de la monocapa. Una vez que los microporos se llenan, la adsorción continúa en la superficie externa, siguiendo el comportamiento descrito para los sólidos mesoporosos o macro. Ejemplos típicos de sólidos microporosos son carbones activos, zeolitas y sólidos cristalinos tipo zeolita.

#### Tipo II

El adsorbato cubre al adsorbente hasta que se forma una monocapa y el proceso continúa con adsorción en multicapas. Es un perfil frecuente en procesos de adsorción física en los cuales las interacciones son poco específicas. Para que se produzca este tipo de comportamiento es necesario que la afinidad del adsorbato por el adsorbente sea algo mayor que la afinidad del adsorbato por sí mismo.



Corresponde a sólidos macroporosos. En este tipo de isothermas el proceso que predomina se da a baja presión relativa y conlleva a la formación de una monocapa de moléculas adsorbidas, mientras que a alta presión relativa la adsorción de múltiples capas tiene lugar: el espesor del adsorbato aumenta progresivamente hasta que se ha alcanzado la presión de condensación. La presión a la que se da la formación de la primera monocapa es menor si la interacción entre adsorbato y adsorbente es más fuerte.

#### Tipo VI

El adsorbato tiene la misma afinidad por el adsorbente y por sí mismo, o es ligeramente más afín a sí mismo que al adsorbente, por lo cual una vez que se ha adsorbido una molécula, ésta actúa también como sitio libre para que otra molécula se adsorba.

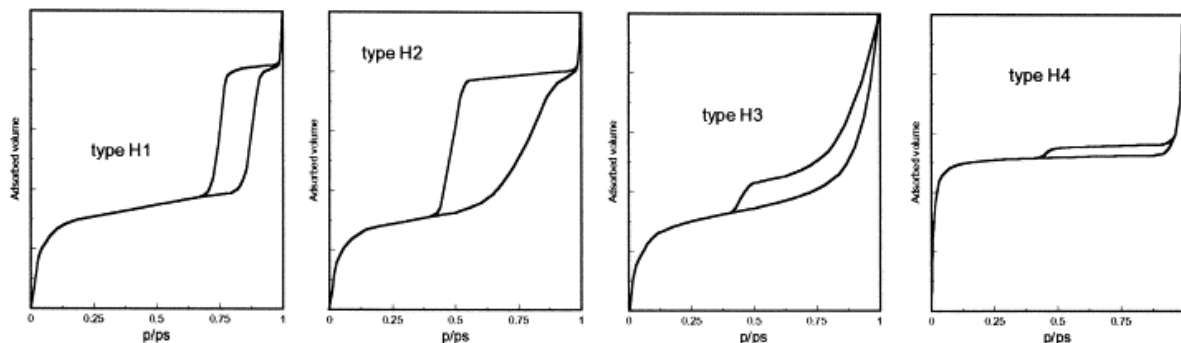
Corresponde a sólidos ultramicroporosos uniformes. La presión a la que la adsorción se lleva a cabo depende de la interacción de la superficie y el adsorbato, por lo que, si el sólido es energéticamente uniforme, todo el proceso pasa a una presión bien definida.

#### Tipo IV

En este caso el comportamiento inicial consiste en formar una monocapa, para luego mostrar comportamiento de formación de multicapas hasta alcanzar un espesor de multicapa máximo a una presión máxima  $P_0$ .

Los sólidos mesoporosos. A presiones relativas bajas el proceso no se diferencia de lo que ocurre en los sólidos macroporosos. A presiones relativas altas la adsorción en sólidos mesoporos conduce a la formación de varias capas hasta que, la condensación se lleva a cabo, dando un fuerte aumento del volumen de adsorción. La mayoría de los óxidos utilizados como portadores y la mayoría de los catalizadores pertenecen a esta clase de sólidos.

En la Figura 3 se pueden observar los diferentes tipos de histéresis que se pueden obtener por medio del método de BET.



**Figura B-3. Cuatro formas de histéresis de las isothermas de adsorción que se presentan generalmente en la adsorción de nitrógeno.**

#### **Histéresis tipo 1 (H1) y tipo 2 (H2):**

Las histeresis tipos H1 y H2 corresponden a sólidos que están formados por canales cilíndricos y de partículas esferoidales. En ambos casos, los poros pueden tener un tamaño y forma uniformes (H1) o un tamaño y forma no uniformes (H2).

#### **Histéresis tipo 3 (H3) y tipo 4 (H4):**

Las histeresis tipos H3 y H4 se encuentran generalmente en los sólidos que consisten en agregados o aglomerados de partículas que forman poros en forma de ranura (placas o partículas afiladas como cubos), uniformes (tipo H4) o no uniformes (tipo H3) tamaño y / o forma.

#### **El fundamento de la teoría de BET es el siguiente:**

- El calor de adsorción es constante en la primera monocapa, por lo tanto la superficie es uniforme en lo que concierne a la adsorción.
- Las moléculas que se adsorben en las primeras monocapas actúan como sitios de adsorción de las moléculas en las siguientes capas.
- La adsorción en las multicapas ocurre a bajas presiones.
- Las moléculas que se adsorben no interactúan entre sí.
- Se crea un equilibrio de adsorción-desorción de las moléculas rechazadas y permitidas en la superficie del sólido.

- La desorción es un proceso activado.
- La energía de activación para las moléculas adsorbidas en la primera capa es diferente a la energía de activación en las demás capas.

La ecuación de BET tiene la siguiente forma:

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

En donde:

$n_m$ : Capacidad de la monocapa

$C$ : Constante relacionada con el calor de adsorción y condensación

$p/p^\circ$ : Presión relativa.

Cuando se grafica:

$$\frac{\frac{p}{p^\circ}}{n_m \left(1 - \frac{p}{p^\circ}\right)} \text{ vs } \frac{p}{p^\circ}$$

Se obtiene la pendiente S:

$$S = \frac{C - 1}{n_m C}$$

Y la intercepción I:

$$I = \frac{1}{n_m C}$$

Al resolver estas dos ecuaciones se obtiene la capacidad de la monocapa  $n_m$  y  $C$ , la cual varía con cada temperatura y sistema gas-sólido.

Resolviendo para el volumen de gas correspondiente a la capa monomolecular

$$n_m = \frac{1}{I + S}$$

Se obtiene el área específica

$$BET = n_m L \delta$$

En donde

L: Constante de Avogadro

$\delta$ : Área promedio ocupada por cada molécula en la monocapa, el valor aceptado es de  $0.612 \text{ nm}^2$  [26, 27, 28, 29]

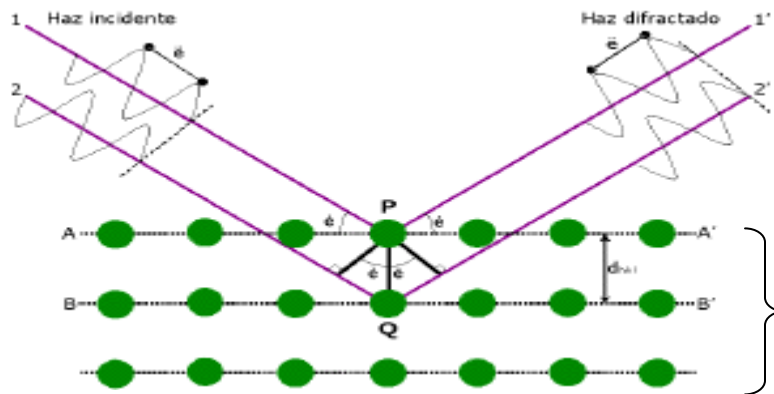
### **Difracción de rayos X de polvos (DRX)**

Los rayos X son radiación electromagnética de longitud de onda corta producido por el frenado de electrones de alta energía o por transiciones de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos.

Esta técnica consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre el sólido, dando una interacción entre el vector electrónico de radiación X y los electrones de la materia, lo cual provoca una dispersión. Esto conlleva a una difracción que se muestra con un patrón de intensidades que se interpreta según la ubicación de los átomos en el cristal, por medio de la ley de Bragg.

El haz de rayos X incide sobre la superficie de la muestra sólida formando un ángulo  $\theta$ . Una porción de haz es dispersada por la interacción de la radiación con los átomos. La porción que no se dispersa penetra en la segunda capa de átomos del material donde nuevamente una fracción es dispersada. Este proceso se va repitiendo sucesivamente hasta llegar a una profundidad de 1000 nm, como se observa en la Figura 3.

Las muestras cristalinas tienen diferentes tipos de planos que pasan por sus átomos. Cada plano tiene una distancia interplanar específica dando como resultado distintos ángulos de difracción de los rayos X.



**Figura B-3. Esquema de difracción de rayos en una red cristalina. Este bombardeo de electrones se da a una longitud de onda que esta entre 0.1 y 100 Å.**

Por medio de esta técnica de difracción de rayos X se identifican las fases cristalográficas del material. Esto se logra mediante la comparación del difractograma del compuesto con las tarjetas de American Society for Testing Materials (ASTM) que se encuentran en la base de datos del equipo de difracción de rayos X.

La relación entre la longitud de onda de los rayos X ( $\lambda$ ), la distancia interplanar ( $d$ ), el ángulo ( $\theta$ ) y un número entero ( $n$ ), fue establecido geoméricamente por Bragg:

$$2d \sin \theta = n \lambda$$

Las condiciones para que se lleve a cabo la difracción de rayos X son: que el espacio entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación y que los centros de difracción estén distribuidos en el espacio de manera regular [34].

# Apéndice C. Cinética de la reacción de HDS de DBT

Cinética de la reacción de HDS de DBT y cálculo de las constantes de reacción.

En este apartado se desarrolló el modelo cinético de la reacción de DBT con el esquema de reacción en la página 55.

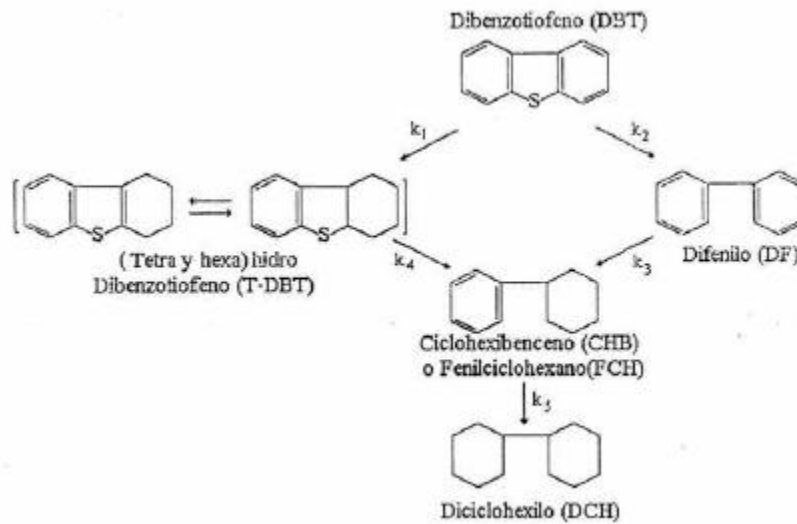


Figura C-1. Esquema de reacción de HDS de DBT

La reacción química se realizó en un reactor por lotes y del modelo cinético se obtuvieron las siguientes ecuaciones para cada una de las especies presentes en la reacción:

$$-\frac{dC_{DBT}}{dt} = k_1 C_{DBT} + k_2 C_{DBT} \quad (1)$$

$$\frac{dC_{DF}}{dt} = k_2 C_{DBT} - k_3 C_{DF} \quad (2)$$

$$\frac{dC_{CHB}}{dt} = k_5 C_{-CHB} + k_3 C_{DF} - k_4 C_{CHB} = k_1 C_{DBT} + k_3 C_{DF} - k_4 C_{CHB} \quad (3)$$

Sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden con coeficientes cinéticos.

$$\frac{dC_{DCH}}{dt} = k_4 C_{CHB} \quad (4)$$

Resolución de las ecuaciones que definen la cinética de la reacción

- Solución para DBT:

$$-r_{DBT} = k_1 \cdot C_{DBT^\circ} + k_2 \cdot C_{DBT^\circ}$$

$$-r_{DBT} = C_{DBT^\circ}(k_1 + k_2)$$

$$r_{DBT} = -C_{DBT^\circ}(k_1 + k_2)$$

$$\frac{dC_{DBT}}{dt} = -C_{DBT^\circ}(k_1 + k_2)$$

Separando variables

$$\int dC_{DBT} = - \int C_{DBT^\circ}(k_1 + k_2) dt$$

$$C_{DBT} = C_{DBT^\circ} \cdot e^{-(k_1+k_2)t}$$

$$\text{Si } k_{Total} = (k_1 + k_2)$$

$$\text{Por lo tanto } C_{DBT} = C_{DBT^\circ} \cdot e^{-kt} \quad (5)$$

- Solución de  $C_{DP}$

La ecuación (5) se introduce en la ecuación (2) obteniendo:

$$\frac{dC_{DF}}{dt} = K_2 \cdot e^{-kt} C_{DBT^\circ} - k_3 C_{DF} \quad (6)$$



Que es EDO de primer orden lineal y esta ecuación se resuelve por el metodo de factor integrante, reordenando la ecuación (6) se obtiene:

$$\frac{dC_{DF}}{dt} + k_3 \cdot C_{DF} = k_2 \cdot e^{-kt} \quad (6)$$

Es una ecuación diferencial lineal que tiene la forma:

$$\frac{dy}{dx} + py = f(x)$$

La solución general es  $y = e^{-\int p dx} [\int f(x) \cdot e^{\int p dx} dx + C]$  (7)

Donde:

$$y = C_{DF}$$

$$p = K_3$$

$$f(x) = k_2 \cdot e^{-kt}$$

$$x = t$$

$$C_{DF} = e^{-k_3 t} \left[ K_2 \cdot C_{DBT} \cdot \frac{e^{(k_3 - k) t}}{k_3 - k} + C \right] \quad (8)$$

Como se puede observar en la ecuación (8) se tiene una constante de integración, para determinar el valor de esta constante, se utilizan condiciones experimentales  $t = 0$ ,  $C_{DF} = C_{DF}^0 = 0$  utilizando esto en (8) se obtiene:

$$0 = e^0 \left[ k_2 C_{DBT} \cdot \frac{e^0}{k_3 - k} + C \right]$$

$$0 = \left[ \frac{k_2 \cdot C_{DBT}}{k_3 - k} + C \right]$$

$$C = -\frac{k_2 C_{DBT}}{k_3 - k} \quad (9)$$

Sustituyendo la ecuación (9) en la ecuación (8) se obtiene:

$$C_{DF} = e^{-k_3 t} \left[ \frac{k_2 C_{DBT^\circ} e^{(k_3 - k')t}}{k_3 - k'} - \frac{k_2 C_{DBT^\circ}}{k_3 - k'} \right] \quad (10)$$

Haciendo el algebra correspondiente en la ecuación (10) se llega a simplificar en:

$$C_{DF} = \left[ \frac{k_2 C_{DBT^\circ} (e^{-k' t} - e^{-k_3 t})}{k_3 - k'} \right] \quad (11)$$

Finalmente se obtiene la ecuación final para el  $C_{DF}$

$$\frac{C_{DF}}{C_{DBT^\circ}} = \frac{k_2 (e^{-k' t} - e^{-k_3 t})}{k_3 - k'} \quad (12)$$

- Solución para  $C_{CHB}$

Se parte de la ecuación (3)

$$\frac{dC_{CHB}}{dt} = k_1 C_{DBT} + k_3 C_{DF} - k_4 C_{CHB} \quad (3)$$

Se tomo las ecuaciones (5) y (11) y se sustituyen en la ecuación (3) para que quede de la siguiente forma:

$$\frac{dC_{CHB}}{dt} + k_4 C_{CHB} = k_1 e^{-k' t} C_{DBT^\circ} + k_3 \frac{k_2 C_{DBT^\circ} (e^{-k' t} - e^{-k_3 t})}{k_3 - k'} \quad (13)$$

La ecuación que se obtiene nuevamente tiene la forma  $\frac{dy}{dx} + py = f(x)$  y se resuelve por el método de factor integrante y la solución general es la ecuación (7) siguiendo el procedimiento anterior resulta en:

$$\text{Solución general } y = e^{-\int p dx} \left[ \int f(x) \cdot e^{\int p dx} dx + C \right] \quad (7)$$

Donde

$$y = C_{CHB}$$

$$p = k_4$$

$$f(x) = k_1 e^{-k_1 t} C_{DBT^\circ} + k_3 \frac{k_2 C_{DBT^\circ} (e^{-k_1 t} - e^{-k_3 t})}{k_3 - k_1}$$

$$x = t$$

Aplicando las condiciones de  $t = 0$ ,  $C_{CHB} = C_{CHB^\circ} = 0$  se tienen que:

$$C = -\frac{k_1}{k_4 - k_1} C_{DBT^\circ} - k_3 \frac{k_2 C_{DBT^\circ}}{(k_1 - k_3)(k_4 - k_3)} + k_3 \frac{k_2 C_{DBT^\circ}}{(k_3 - k_1)(k_4 - k_3)} \quad (14)$$

Aplicando el factor integrante y utilizando la solución general se llega al resultado para el  $C_{CHB}$  es:

$$\begin{aligned} CHB = & \frac{k_2 k_3 C_{DBT^\circ} (e^{-k_4 t} - e^{k_3 t})}{(k_3 - k_1)(k_4 - k_3)} + \frac{k_2 k_3 C_{DBT^\circ} (e^{-k_1 t} - e^{-k_4 t})}{(k_3 - k_1)(k_4 - k_1)} \\ & + \frac{k_1 k_3 C_{DBT^\circ} (e^{-k_1 t} - e^{-k_4 t})}{k_4 - k_1} \quad (15) \end{aligned}$$

Aplicando la ecuación (5) y la siguiente ecuación

$$\frac{dC_{T-DBT}}{dt} = k_1 C_{DBT} - k_5 C_{T-DBT} = 0$$

Finalmente se obtiene:

$$\frac{C_{CHB}}{C_{DBT^\circ}} = \frac{k_2 k_3 (e^{-(k_1+k_2)t} - e^{-k_4 t})}{(k_3 - (k_1+k_2))(k_4 - (k_1+k_2))} + \frac{k_1 (e^{-(k_1+k_2)t} - e^{-k_4 t})}{(k_4 - (k_1+k_2))} + \frac{k_2 k_3 (e^{-k_4 t} - e^{k_3 t})}{(k_3 - (k_1+k_2))(k_4 - k_3)} \quad (16)$$

- Solución para  $C_{DCH}$

Resolviendo la ecuación diferencial:

$$\frac{dC_{DCH}}{dt} = k_4 C_{CHB} \quad (4)$$

Revisando el esquema de reacción nos damos cuenta que se tiene una estequiometria de 1 a 1 por lo tanto:

$$\frac{C_{DBT}}{C_{DBT}^0} + \frac{C_{DF}}{C_{DBT}^0} + \frac{C_{CHB}}{C_{DBT}^0} + \frac{C_{DCH}}{C_{DBT}^0} = 1 \text{ En donde:}$$

$$\frac{C_{DCH}}{C_{DBT}^0} = 1 - \frac{C_{DBT}}{C_{DBT}^0} - \frac{C_{DF}}{C_{DBT}^0} - \frac{C_{CHB}}{C_{DBT}^0}$$

## Apéndice D. Resultados de la reacción de HDS de DBT

Se llevó a cabo una reacción de HDS de DBT con estos catalizadores no promovidos y promovidos y las muestras se analizaron en un cromatógrafo de gases donde se obtuvieron los conteos de los reactivos y productos de la reacción a lo largo del tiempo de reacción.

Los resultados de una de las reacciones se pueden observar en la siguiente tabla:

**Tabla D-1 Resultados de los conteos**

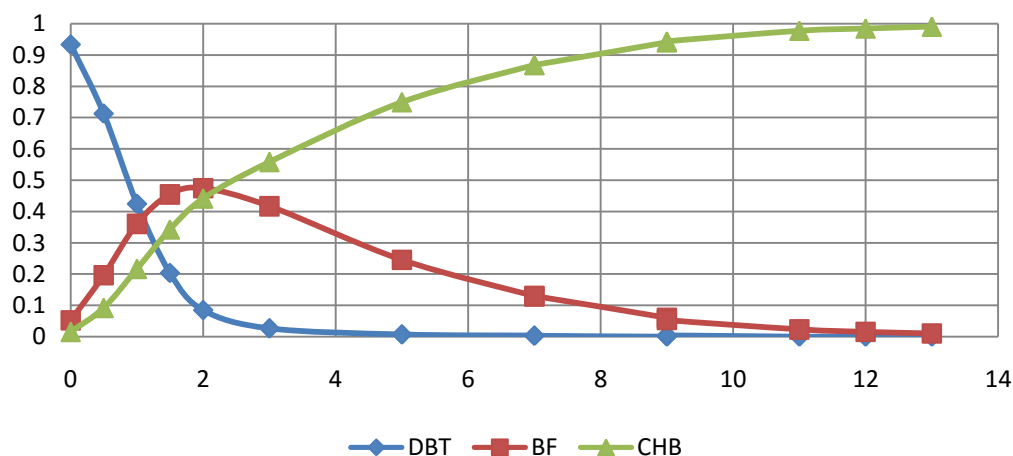
Tiempo de reacción	tiempo (seg)	conteo total	THDBT	CHB	BF	DBT	Conversión	ln (1-X)
(h)	(s)	conteo	conteo	conteo	conteo	conteo	X	
0	0	1722350	44	133	470	8470	0	
0.5	1800	1709190	132	856	1834	6673	0.212	-0.24
1	3600	1699450	119	2022	3373	3970	0.531	-0.76
1.5	5400	1708400	62	3221	4273	1912	0.774	-1.49
2	7200	1705300	24	4103	4413	786	0.907	-2.38
3	10800	1681890	0	5068	3786	236	0.972	-3.58
5	18000	1699820	0	6537	2138	55	0.994	-5.04
7	25200	1781140	27	7476	1113	26	0.997	-5.79
7	25200	1727790	0	7334	1090	26	0.997	-5.79
9	32400	1723680	0	7345	468	0	1.000	-
9	32400	1706610	0	6949	389	25	0.997	-
11	39600	1700290	0	7119	167	0	1.000	-
12	43200	1686400	0	6886	108	0	1.000	-
13	46800	1671450	0	6563	66	0	1.000	-

Con los resultados se calcularon la conversión de la reacción, y el logaritmo natural de (1-X). También con estos datos se calcula el rendimiento de los productos de la reacción. El rendimiento es el coeficiente de los conteos obtenidos para una molécula en específico entre los conteos totales de las moléculas de la reacción.

R - DBT	R - BF	R - CHB	Suma
0.93	0.05	0.01	1
0.71	0.20	0.09	1
0.42	0.36	0.22	1
0.20	0.45	0.34	1
0.08	0.47	0.44	1
0.03	0.42	0.56	1
0.01	0.24	0.75	1
0.00	0.13	0.87	1
0.00	0.13	0.87	1
0.00	0.06	0.94	1
0.00	0.05	0.94	1
0.00	0.02	0.98	1
0.00	0.02	0.98	1
0.00	0.01	0.99	1

**Tabla D-2. Rendimiento de todas las especies presentes en la reacción**

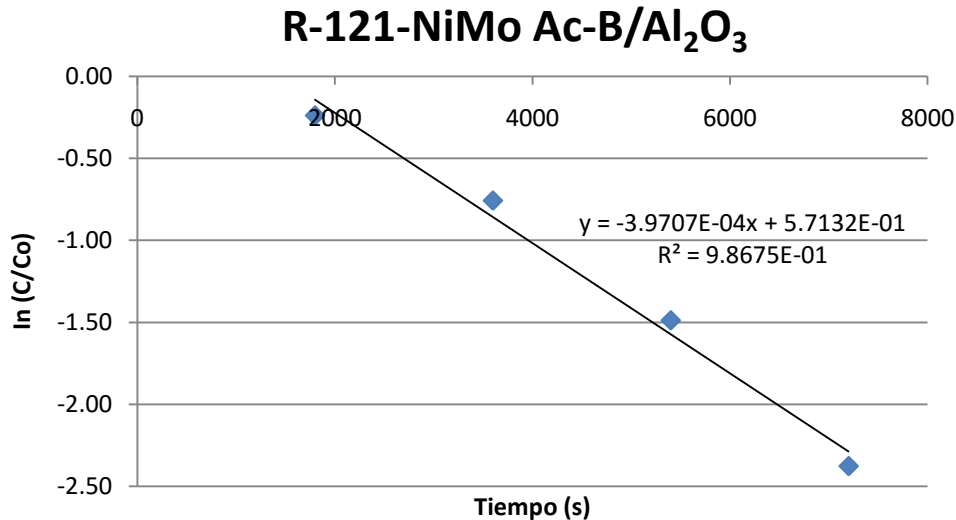
### Rendimiento R-116



**Gráfica D-1. Rendimiento de la reacción 116 del catalizador NiMo calcinado a 500 °C.**

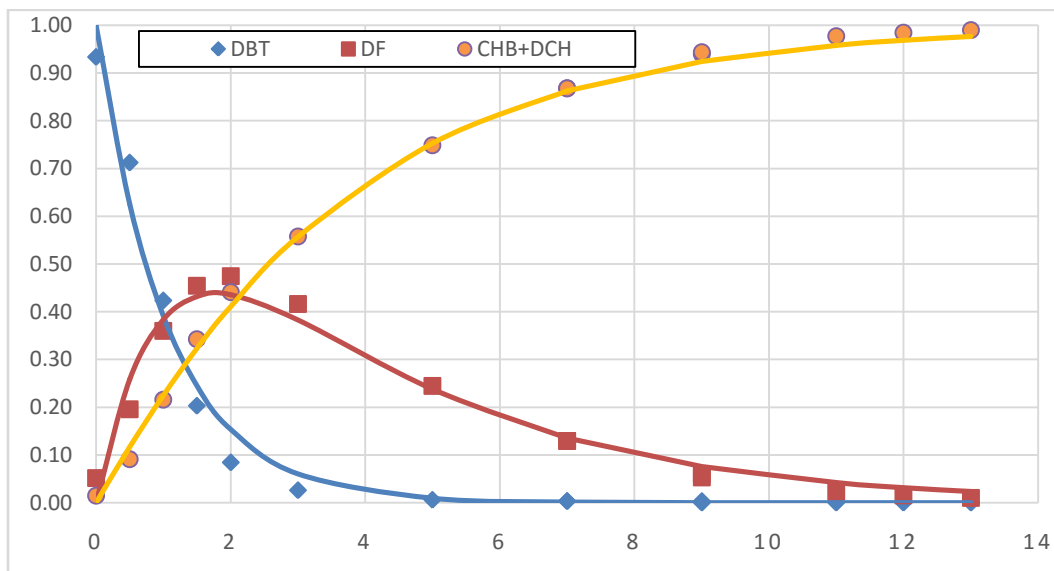
En la gráfica 1 se observa el rendimiento de los reactivos DBT, BF y CHB junto con su comportamiento y avance en la reacción con respecto al tiempo. Con los datos del cromatógrafo se calculan las constantes de reacción por medio de una gráfica del logaritmo natural de (1-X) y utilizando el método de los mínimos

cuadrados se calcula la pendiente de la recta, la cual es la constante de reacción pseudo-homogénea.



**Gráfica D-2. Cálculo de la contante global de reacción.**

Este método utilizado es para calcular los valores de las contantes de reacción usando los primeros puntos de la reacción. Utilizando el cálculo del rendimiento de reacción se hace un ajuste a los datos experimentales. Dicho ajuste se hace con el método matemático Generalized Reduced Gradient (GRC) que utiliza el solver de Excel. Los resultados se muestran en la siguiente tabla y gráfica



**Gráfica D-3 Rendimiento del ajuste de la reacción 116 catalizador NiMo Ac-B/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

<b>Ajustes</b>							
DBT calc	DF c	CHB c	DCH c	CHB+DCH	D(DBT)	d(DF)	d(CHB+DCH)
1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0031	0.0017	0.0002
1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0030	0.0017	0.0002
0.6297	0.2735	-0.0489	0.1458	0.0969	0.0092	0.0071	0.0001
0.3965	0.3970	-0.0591	0.2656	0.2065	0.0003	0.0001	0.0007
0.2496	0.4348	-0.0486	0.3641	0.3155	0.0005	0.0003	0.0001
0.1572	0.4257	-0.0280	0.4451	0.4171	0.0026	0.0020	0.0000
0.0623	0.3502	0.0211	0.5664	0.5875	0.0008	0.0025	0.0004
0.0098	0.1865	0.1000	0.7038	0.8037	0.0000	0.0000	0.0000
0.0015	0.0893	0.1426	0.7665	0.9091	0.0000	0.0011	0.0009
0.0015	0.0893	0.1426	0.7665	0.9091	0.0000	0.0011	0.0009
0.0002	0.0415	0.1631	0.7952	0.9583	0.0000	0.0006	0.0006
0.0000	0.0190	0.1726	0.8083	0.9809	0.0000	0.0002	0.0002
0.0000	0.0087	0.1770	0.8143	0.9913	0.0000	0.0000	0.0000

**Tabla D-3. Ajustes de datos experimentales con el método Generalized Reduced Gradient (GRC) que utiliza el solver de Excel.**

Observando detalladamente los rendimientos de todos los catalizadores se concluyó que todos los ajustes calculados tiene un mínimo de error haciendo que estos resultados sean muy fiables.