



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

"NUEVOS SOPORTES HÍBRIDOS ALÚMINA-TITANIA
NANOESTRUCTURADA PARA HDS"

TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA
VÍCTOR JESÚS DE ITA LOZADA

CIUDAD DE MÉXICO

2016





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Prof. Jesús Gracia Fadrique

VOCAL: Prof. Rodolfo Ruiz Trejo

SECRETARIO: Prof. Tatiana E. Klimova Berestneva

1° SUPLENTE: Prof. Néstor Noé López Castillo

2° SUPLENTE: Prof. Ma. Guadalupe Lemus Barajas

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio 222, Edificio de Ingeniería Química, Conjunto E, Facultad de Química, UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva

SUPERVISOR TÉCNICO:

M. en I. Julio César Morales Ortuño

SUSTENTANTE:

Víctor Jesús de Ita Lozada

AGRADECIMIENTOS

DEDICATORIAS

LISTADO DE ABREVIATURAS

α	Grado de reducción
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Soporte de gamma-alúmina
Å	Ångstrom (unidad de longitud, $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$)
API	Siglas en inglés de Instituto Americano del Petróleo (American Petroleum Institute)
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BF	Bifenilo
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
CHB	Ciclohexilbenceno
$D_{p_{ads}}$	Diámetro de poro de adsorción (Å)
$D_{p_{des}}$	Diámetro de poro de desorción (Å)
DBT	Dibenzotiofeno
DCH	Diciclohexilo
DMDCH	Dimetildiciclohexilo
DMBF	Dimetilbifenilo
4,6-DMDBT	4,6-Dimetildibenzotiofeno
4-MDBT	4-Metildibenzotiofeno
DRS	Siglas en inglés de Espectroscopía de Reflectancia Difusa (Energy Reflectance Spectroscopy)
DRX	Difracción de rayos X
DSD	Ruta de desulfuración directa en la reacción de HDS
EDX	Siglas en inglés de Espectroscopía de Energía Dispersiva (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy)
E_g	Energía de borde de absorción
EPA	Siglas en inglés de Agencia para la Protección del Medio Ambiente (Environmental Protection Agency)
FCC	Siglas en inglés del proceso de craqueo catalítico fluidizado (Fluid Catalytic Cracking)
HDA	Hidrodesaromatización
HDS	Hidrodeshidrosulfuración
HDM	Hidrodeshidrometalización
HDN	Hidrodeshidronitrogenación
HDT	Hidrotratamiento
HHDMDBT	Hexahidrodimetildibenzotiofeno
HID	Ruta de hidrogenación en la reacción de HDS
HRTEM	Siglas en inglés de Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (High Resolution Transmission Electron Microscopy)

IUPAC	Siglas en inglés de Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (International Union of Pure and Applied Chemistry)
JCPDS	Siglas en inglés de Junta del Comité de Estándares para la Difracción de Polvos (Joint Commitee for Powder Diffraction Standars)
ICDD	Siglas en inglés de Centro Internacional de Datos de Difracción (International Centre Diffraction Data)
k	Constante de rapidez de reacción de pseudo primer orden (L/g s)
MCHT	Metilciclohexiltolueno
NO _x	Óxidos de nitrógeno
NT	Material nanoestructurado de titania
PEMEX	Siglas de Petróleos Mexicanos
ppm	Partes por millon
S _{BET}	Área superficial específica calculada por el método BET (m ² /g)
SBA-15	Siglas en inglés del material Santa Bárbara Amorfo No. 15
SEM	Siglas en inglés de Microscopía Electrónica de Barrido (Scaning Electron Microscopy)
SEMARNAT	Siglas de Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales
SENER	Secretaría de Energía
SKM	Siglas de Schuster, Kubelka, Munk
SMT	Sulfuros de Metales de Transición
SNR	Siglas de Sistema Nacional de Refinación
THDBT	Tetrahidrodibenzotiofeno
THDMDBT	Tetrahidrodimetildibenzotiofeno
TPR	Siglas en inglés de Reducción a Temperatura Programada (Temperature Programmed Redution)
V _p	Volumen de poros (cm ³ /g)

ÍNDICE.

RESUMEN	1
1. INTRODUCCIÓN.....	3
2. MARCO TEÓRICO	6
2.1 El petróleo	6
2.2 Refinación del petróleo.....	7
2.3 Hidrodesulfuración (HDS).....	8
2.3.1 Mecanismos de reacción de HDS.....	12
2.4 Catalizadores de HDS.....	13
2.4.1 Fase activa y promotor en HDS	14
2.4.2 Soportes	18
3. OBJETIVOS	22
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL	23
4.1 Síntesis de soportes	23
4.1.1 Síntesis del material nanoestructurado de titania.....	23
4.1.2 Síntesis de los soportes híbridos	23
4.1.3 Síntesis de los soportes de referencia	24
4.2 Síntesis de los catalizadores NiMo	25
4.3 Métodos de caracterización.....	26
4.3.1 Fisorción de N ₂	26
4.3.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM-EDX)	33
4.3.3 Difracción de Rayos X de polvos (DRX)	33
4.3.4 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis (DRS).....	35
4.3.5 Reducción a temperatura programada (TPR).....	37
4.3.6 Microscopia electrónica de alta resolución (HRTEM).....	38
4.3.7 Evaluación de la actividad catalítica.....	39
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	42
5.1. Soportes	42
5.1.1 Fisorción de N ₂	42
5.1.2 Difracción de Rayos X de polvos (DRX)	45
5.1.3 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis (DRS).....	46
5.2. Catalizadores.....	48

5.2.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX).....	48
5.2.2 Fisorción de nitrógeno.....	48
5.2.3 Difracción de rayos X de polvos (DRX).....	50
4.2.4 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis (DRS).....	52
5.2.5 Reducción a temperatura programada (TPR).....	54
5.2.6 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).....	56
5.2.7 Evaluación de la actividad catalítica.....	60
5.2.8 Relación de productos.....	62
5.2.9 Coeficientes de rapidez de reacción.....	64
6. CONCLUSIONES.....	67
7. ANEXOS.....	69
8. BIBLIOGRAFÍA.....	82

RESUMEN

Muchos de los problemas ambientales que existen actualmente son causados por el uso excesivo de combustibles fósiles como el diésel y la gasolina. La creciente demanda energética en el mundo ha provocado que las reservas de petróleo se vean mermadas, por esta razón, los crudos extraídos son cada vez más ricos en azufre, nitrógeno y en metales pesados. Aunado a esto, la combustión que ocurre en los motores emite una serie de contaminantes a la atmósfera (óxidos de nitrógeno, óxidos de azufre, óxidos de carbono y partículas suspendidas totales), los cuales son los principales causantes de fenómenos ambientales como el efecto invernadero y la lluvia ácida. Debido a esto, la sociedad ha implementado normas que buscan proteger a la salud y al medioambiente con el objetivo de reducir el contenido de sustancias indeseables en los combustibles. En México, el contenido máximo permitido de azufre en el diésel es de 15 ppm. En consecuencia, es de suma importancia generar alternativas para producir combustibles fósiles limpios que cumplan con la demanda energética actual y sean amigables con el ambiente.

Con el objetivo de cumplir con las especificaciones, es necesario renovar el proceso de hidrodesulfuración (HDS). Entre las opciones existentes, y una de las más factibles económicamente, se encuentra el desarrollo de catalizadores con alta selectividad y actividad catalítica. El catalizador convencional de NiMo soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, presenta una buena actividad en la eliminación de azufre de compuestos azufrados no refractarios. Sin embargo, su actividad es muy baja en la remoción de moléculas refractarias con impedimento estérico debido a su poca capacidad hidrogenante. En trabajos anteriores se ha encontrado que la funcionalidad hidrogenante del catalizador depende de la naturaleza del soporte utilizado. Recientes estudios indican que los catalizadores soportados en titania son muy activos en la remoción de compuestos refractarios que prefieren la ruta de hidrogenación durante la reacción de HDS.

En el presente proyecto, se estudió el efecto de la incorporación de dos tipos distintos de materiales, los cuales se utilizaron como soportes en catalizadores de NiMo para la reacción de hidrodesulfuración.

Para lograr este objetivo, se sintetizaron una serie de soportes híbridos de alúmina con un material nanoestructurado de titania. Los catalizadores de NiMo soportados en los materiales híbridos se compararon con dos catalizadores de referencia, uno soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y el otro en el material nanoestructurado de titania. Los soportes y los catalizadores de NiMo fueron caracterizados por las técnicas de fisisorción de nitrógeno, SEM-EDX, DRX, DRS UV-vis y TPR. Los catalizadores en estado sulfurado fueron caracterizados por HRTEM. La actividad catalítica de los catalizadores, fue evaluada en la reacción catalítica de hidrodesulfuración simultánea de dibenzotiofeno (DBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT).

De acuerdo con los resultados obtenidos, la incorporación del material nanoestructurado de titania al soporte convencional de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ayudó a mejorar la interacción fase activa-soporte obteniendo una mejor dispersión. Aunado a esto, los catalizadores soportados en los materiales híbridos presentaron una notable mejora en la actividad catalítica en comparación con los catalizadores de referencia. En particular, el catalizador híbrido NiMo/ANT40 presentó la mayor conversión de DBT (97%) y 4,6-DMDBT (71%) al finalizar las 8 horas de reacción.

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos 20 años, debido a la creciente demanda energética de la población, se ha registrado un aumento considerable en la producción de combustibles provenientes del petróleo. En consecuencia, las reservas de crudo ligero han ido disminuyendo y el petróleo que se procesa en la actualidad en su gran mayoría es pesado. Los crudos pesados, extra pesados y los bitúmenes, contienen heteroátomos difíciles de remover como S, N, O y algunos metales pesados como vanadio y níquel [1].

El uso excesivo de combustibles derivados del petróleo en el sector industrial, y la combustión incompleta en los motores de gasolina y diésel, produce la emisión de elevadas cantidades de contaminantes a la atmósfera como SO_x , NO_x , CO, CO_2 y PST (partículas suspendidas totales). Uno de los problemas ambientales más graves, tiene lugar cuando el vapor de agua que se encuentra en la atmósfera reacciona con el trióxido de azufre (SO_3) y el dióxido de nitrógeno (NO_2) para generar ácido sulfúrico (H_2SO_4) y ácido nítrico (HNO_3) respectivamente, los cuales son los principales compuestos en la lluvia ácida. Entre los mayores inconvenientes de este fenómeno, se encuentran la reducción del pH en ecosistemas acuáticos y terrestres, además de que promueve la movilización de metales tóxicos como el aluminio, lo que ocasiona severos daños a bosques, edificios, suelos, peces y demás seres vivos [2]. Por esta razón, en la mayor parte del mundo se han intensificado los esfuerzos por abatir los niveles de contaminación ambiental que son producidos por el sector industrial y automotriz. Como medida, se han implementado regulaciones ambientales que tienen como fin reducir la concentración de heteroátomos presentes en los distintos combustibles de origen fósil.

En junio del 2006, uno de los principales organismos encargados de las regulaciones ambientales en Estados Unidos, la Agencia para la Protección del Ambiente (EPA por sus siglas en inglés), exigió que la cantidad máxima permitida de azufre en la gasolina fuera de 30 ppm, mientras que para el diesel solo 15 ppm [3].

Por su parte, en México la Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), impulsó la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 la cual señala los contenidos máximos permisibles de azufre en los combustibles comercializados dentro del país [4]. En la tabla 1.1, se enlistan los contenidos máximos permisibles de azufre para los distintos combustibles mexicanos [4].

Tabla 1.1. Contenido de azufre máximo permisible para los combustibles comercializados en México [4].

Combustible	Contenido máximo de azufre (ppm)
Pemex Diesel	15
Diesel (para motores del servicio agrícola o marino)	5000
Pemex Magna	30 a 80
Pemex Premium	30 a 80

El azufre es uno de los heteroátomos presentes en el petróleo, este se encuentra en diferentes proporciones según el tipo de crudo, yacimiento y profundidad del cual ha sido extraído. Los crudos mexicanos contienen entre el 1% y 3.4% en peso de azufre, dependiendo del tipo de crudo (ligero-pesado). En la actualidad el crudo pesado (Maya) es el que se extrae en mayor proporción y a su vez es el que contiene mayor cantidad de azufre [5,6].

El proceso de HDS proporciona una solución al problema y cumple las expectativas para remover el azufre. En este proceso, se hace reaccionar la fracción de petróleo con hidrógeno a alta presión y temperatura en presencia de un catalizador sulfurado de NiMo o CoMo soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [7]. Sin embargo, el catalizador convencional utilizado en este proceso, presenta la gran desventaja de ser poco activo en la remoción de moléculas refractarias para poder cumplir con las normas ambientales. En la HDS profunda se busca eliminar estos compuestos refractarios. Para resolver la problemática de la conversión de los compuestos refractarios, se han realizado diversas estrategias las cuales son: modificar el diseño del proceso y del reactor, modificar las condiciones de operación, desarrollar nuevas tecnologías y desarrollar nuevas formulaciones en el diseño de catalizadores más activos.

Con respecto a esta última estrategia, existen tres opciones para la mejora del catalizador: cambiar la fase activa, integración de nuevos promotores y aditivos que mejoren la actividad de estos y la modificación del soporte utilizado [7]. El desarrollo de catalizadores más activos, con mejores características fisicoquímicas parece ser la opción más viable, ya que no requiere costosas modificaciones del proceso ya existente.

Actualmente, existen tecnologías alternativas al proceso de hidrodesulfuración convencional, entre las que se encuentran: adsorción, desulfuración oxidativa, desulfuración por líquidos iónicos y biodesulfuración [8].

2. MARCO TEÓRICO

2.1 El petróleo

El denominado "oro negro", es la fuente de energía más utilizada en nuestro planeta. En México, cerca del 88% de la energía que se consume proviene del petróleo. Este recurso es la principal fuente de insumos para generar energía eléctrica y es la materia prima para la producción de combustibles destinados al sector industrial y de transporte [6]. La palabra petróleo proviene del latín "petra" (piedra) y "óleum" (aceite). El petróleo es un líquido de consistencia aceitosa más ligero que el agua, de color oscuro y olor desagradable que se encuentra en depósitos subterráneos de la corteza terrestre denominados yacimientos. Este es una mezcla compleja de hidrocarburos, fruto de la transformación química de materia orgánica como zooplancton, restos fósiles y algas marinas, que debido a la enorme presión y temperatura dentro de los yacimientos formó al petróleo como lo conocemos hoy en día [9].

En la industria petrolera, la palabra "crudo" se refiere al petróleo en su forma natural sin procesar, es decir, tal como proviene de la tierra [9]. Generalmente, la composición química típica es de 83 a 87% de carbono, de 10 a 14% de hidrógeno, de 0.1 a 2% de nitrógeno, de 0.05 a 1.5% de oxígeno, de 0.05 a 6% de azufre y menos de 1000 ppm de metales pesados como Ni y V [9]. Sin embargo, la proporción de los diferentes hidrocarburos que integran el petróleo crudo varía según el yacimiento y la profundidad de la que ha sido extraído.

El American Petroleum Institute (API), clasificó al petróleo de acuerdo a su calidad, la cual está definida por la densidad en °API. En la tabla 2.1 se muestra la clasificación del petróleo en función de esta propiedad.

Tabla 2.1. Clasificación del petróleo en función de su densidad en °API [5].

Clasificación	Densidad (°API)	Densidad (g/cm ³)
Super ligero	39 y mayor	0.83 y menor
Ligero	39 - 31.1	0.83 - 0.87
Mediano	31.1 - 22.3	0.87 - 0.92
Pesado	22.3 - 10	0.92 - 1.0
Extra pesado	10 y menor	1.0 y mayor

Los grados API dan una idea de las características para la destilación del petróleo, que determina la cantidad de productos útiles como gasolina, turbosina, diésel, etc., que pueden obtenerse a través del crudo en cuestión. Si el número de grados API es pequeño, los productos que se pueden obtener a partir de un volumen definido son menores en comparación con un crudo de mayor densidad. En México, existen tres tipos de crudo. En la tabla 2.2, se muestran algunas de sus propiedades más importantes.

Tabla 2.2. Características de los tipos de crudo existentes en México [9].

Propiedad	Olmeca	Itsmo	Maya
Densidad (°API)	38.0	33.1	22.1
Níquel (ppm)	0.77	9.70	56.70
Vanadio (ppm)	4.96	44.00	271.40
Nitrógeno (ppm)	700	1500	3000
Azufre(ppm)	9800	14300	36000

De acuerdo con la tabla 2.2, el crudo de mayor calidad es el Olmeca. Sin embargo, en nuestro país, el crudo Maya es el que se encuentra en mayor proporción, siendo este el de más baja calidad y con la mayor cantidad de especies químicas indeseables.

2.2 Refinación del petróleo

Las refinerías tienen como principal objetivo el producir una serie de productos de alto valor agregado que incluyen gasolina, diésel, kerosina, gasóleos ligeros, gasóleos pesados, lubricantes, gas natural, parafinas y asfaltos a partir del petróleo. La refinación del crudo comienza con la destilación primaria, en este proceso se aprovechan las diferentes temperaturas de ebullición de los cortes de petróleo para así ser separados. Las diferentes fracciones se dirigen a procesos adicionales que se encargan de dar origen a los productos petrolíferos que se comercializan en el mercado. En la figura 2.1, se muestra el esquema general de refinación.

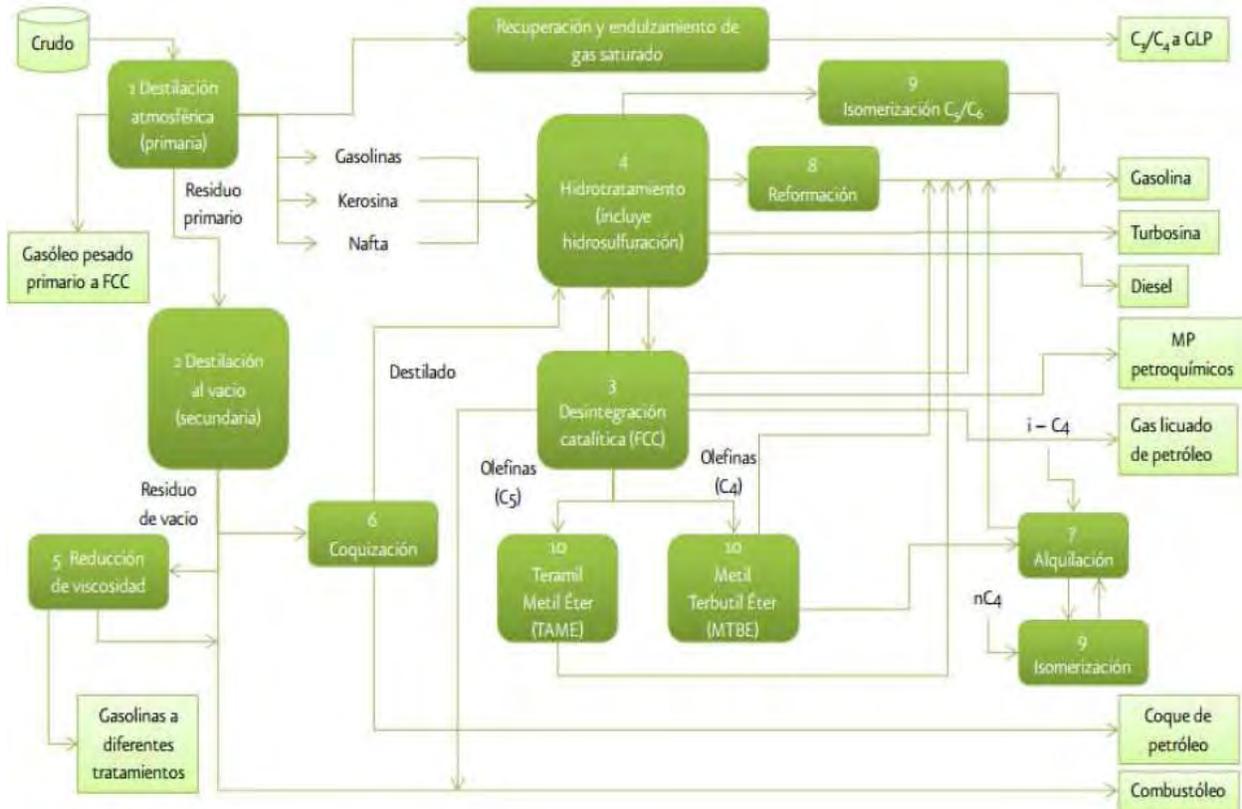


Figura 2.1. Esquema general de refinación del petróleo[10].

2.3 Hidrodesulfuración (HDS)

El proceso de hidrotratamiento (HDT), es el nombre genérico que se da a un conjunto de reacciones catalíticas con hidrógeno al cual se someten diferentes fracciones del petróleo. Este proceso tiene como finalidad, saturar hidrocarburos para eliminar heteroátomos indeseados. Entre las reacciones que ocurren durante el hidrotratamiento, están la de HDN, HDM, HDO y HDS, las cuales se describen brevemente a continuación.

Hidrodesnitrogenación (HDN): Eliminación de compuestos heterocíclicos con nitrógeno y compuestos orgánicos nitrogenados como aminas, amidas y nitrilos [11].

Hidrodesmetalación (HDM): Proceso por el cual se eliminan metales pesados diversos como Cu, Ni, Fe, V, Co y Cr, además de metales alcalinos y alcalinotérreos como Ca, Mg, Na, y K [11].

Hidrodesoxigenación (HDO): Proceso encargado de eliminar compuestos orgánicos que contienen oxígeno, tal es el caso de fenoles, cetonas, aldehídos, alcoholes, peróxidos y compuestos heterocíclicos [11].

Hidrodesulfuración (HDS): Proceso destinado a eliminar el azufre que se encuentra en las fracciones del petróleo, como mercaptanos, tiofenos y diversos benzo- y dibenzo-tiofenos, etc. [11].

El hidrotratamiento, es un proceso donde se eliminan heteroátomos que son perjudiciales en algunos de los procesos dentro de la refinería; como es el caso del proceso FCC y la reformación catalítica, cuyos catalizadores son sumamente sensibles al azufre. Aunado a esto, el hidrotratamiento es el encargado de eliminar compuestos con azufre y nitrógeno, los cuales durante la reacción de combustión son los causantes de emitir grandes cantidades de SO_x y NO_x a la atmósfera, lo que conlleva a problemas asociados a la contaminación ambiental. Las fracciones que tienen un mayor punto de ebullición como el diésel y los residuos no volátiles como los asfáltenos y el coque, son las fracciones del petróleo que presentan mayor cantidad de moléculas con heteroátomos difíciles de remover.

Las reacciones de HDS industrial del diésel ocurren entre 300 y 450°C de temperatura, y de 10 a 250 atm de presión de hidrógeno en presencia de un catalizador heterogéneo de NiMo o CoMo soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Dicha reacción es una reacción reversible y sumamente exotérmica, que de acuerdo con la termodinámica es factible [12]. La reacción de HDS da lugar a la formación de sulfuro de hidrógeno y al compuesto orgánico desulfurado. En la figura 2.2 se muestra el esquema general de reacción.



Figura 2.2. Esquema general de reacción de HDS [13].

Durante el proceso (figura 2.3), la fracción de petróleo alimentado se mezcla con una corriente de hidrógeno y es precalentada en un horno. Posteriormente, la corriente de hidrocarburos entra a un reactor catalítico de lecho empacado para reaccionar con una corriente de hidrógeno recirculado y fresco. La corriente de productos (H_2S e hidrocarburos refinados) proveniente del reactor es enviada posteriormente a un intercambiador de calor para calentar la corriente de alimentación. Después, los productos son separados en un tanque separador (flash) de alta presión. Finalmente, el H_2S es introducido en una columna de absorción con una solución de aminas con el objetivo de recuperar el hidrogeno, el cual será recirculado en el proceso. Por otra parte, el producto desulfurado de bajo contenido de azufre es recuperado al ingresar la corriente liquida proveniente del flash a una columna de desorción [14].

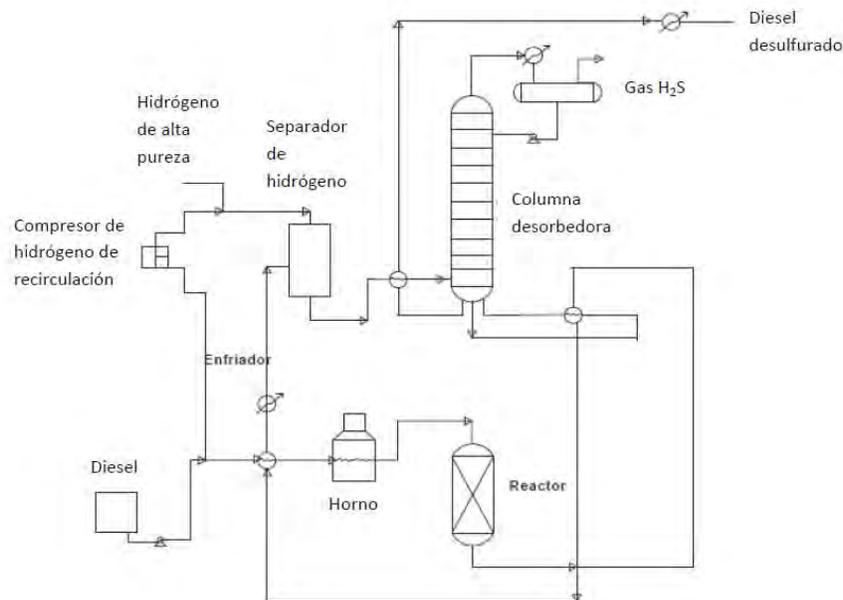


Figura 2.3. Proceso de hidrodesulfuración de diesel [14].

La reactividad de los compuestos de azufre está relacionada directamente con el número de ramificaciones y el número de anillos aromáticos presentes en la molécula a tratar. Por ejemplo, los dos sustituyentes metilos ubicados en las posiciones 4 y 6 de la molécula 4,6-DMDBT, hace más difícil la remoción del átomo de azufre debido al impedimento estérico que presentan.

En la figura 2.4, se muestra la reactividad de diferentes compuestos azufrados ordenados de acuerdo a su punto de ebullición y dificultad para remover el átomo de azufre de su estructura. Aquí se puede observar que, los disulfuros y tiofenos son los compuestos más fáciles de desulfurar. Por otro lado, las moléculas como DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT son las de menor reactividad. La facilidad de remover el azufre durante la reacción de HDS disminuye de acuerdo a la complejidad de la molécula [15].

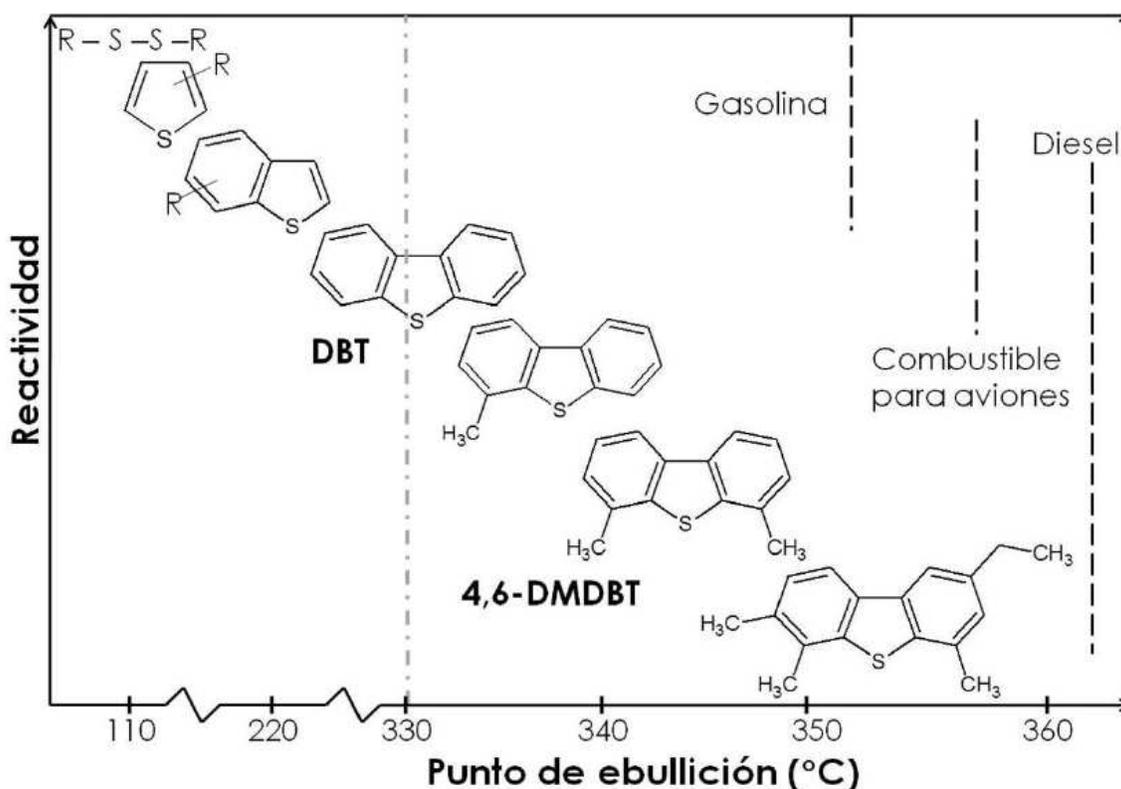


Figura 2.4. Reactividad de compuestos azufrados [8].

En estudios recientes, se ha observado que en las condiciones de HDS profunda (valores por encima del 95% de conversión), la mayoría de las moléculas benzo- y debenzo-tiofenicos como DBT y 4-MDBT, han sido removidas y el remanente que predomina es el 4,6-DMDBT. En este sentido, Gates y Topsøe [15] encontraron que el DBT y el 4,6-DMDBT son las moléculas más apropiadas para realizar estudios a nivel laboratorio de nuevos catalizadores y determinar los mecanismos de reacción.

2.3.1 Mecanismos de reacción de HDS

La reacción de HDS de compuestos dibenzotiofénicos, ocurre por medio de dos rutas principales de reacción; hidrogenación (HID) y desulfuración directa (DSD) [16]. En la ruta DSD, se obtiene el producto desulfurado en una sola etapa por medio de la ruptura de enlaces del tipo C-S conservando la aromaticidad de los anillos bencílicos [15]. En el proceso HID, se lleva a cabo la hidrogenación de uno de los anillos aromáticos para posteriormente eliminar el átomo de azufre de la molécula pre-hidrogenada [15]. En la figura 2.5, se muestra el esquema general de reacción de HDS para DBT y 4,6-DMDBT.

En la literatura se reporta que los compuestos azufrados no refractarios como el DBT, pueden reaccionar tanto por la ruta HID como por la ruta DSD [15, 17]. Sin embargo, en compuestos azufrados sustituidos en posiciones 4 y 6 (4,6-DMDBT), el impedimento estérico dificulta que estos compuestos puedan ser desulfurados por la ruta DSD. Por tal motivo, es de suma importancia que los catalizadores de nueva generación tengan buenas propiedades hidrogenantes, para promover la ruta HID. En estudios recientes se ha observado que la habilidad hidrogenante del catalizador depende fuertemente de la fase activa (Mo/W) [18], del promotor (Co/Ni) [19] y a su vez, depende en gran medida del soporte catalítico utilizado (naturaleza química, propiedades texturales, presencia de sitios ácidos y/o básicos y la capacidad que tenga este material para dispersar la fase activa) [18, 19].

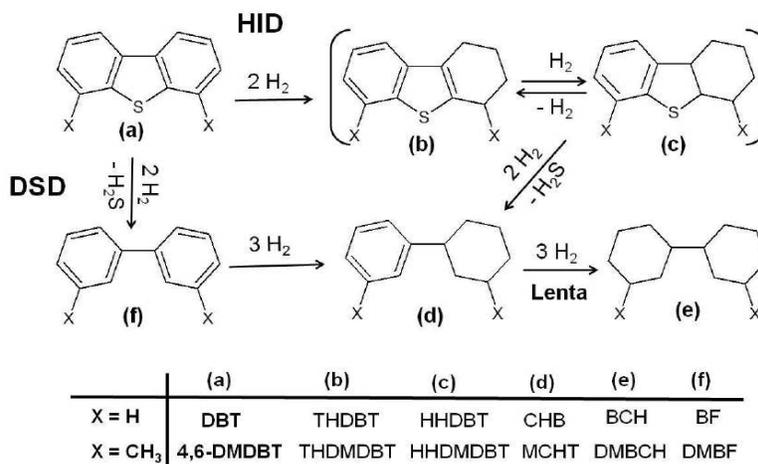


Figura 2.5. Rutas de hidrodeshulfuración de DBT y 4,6-DMDBT [20].

2.4 Catalizadores de HDS

Un catalizador es una sustancia que modifica la rapidez con la que se lleva a cabo una reacción química al proveer un camino alternativo con una energía de activación menor. El catalizador participa de manera activa durante la reacción, sin embargo, no forma parte de los reactivos ni de los productos, por lo que si no ocurre algún tipo de envenenamiento, éste puede ser recuperado sin cambio alguno al finalizar la reacción [21]. No obstante, debido a las condiciones de operación en la mayoría de los procesos de refinación del crudo, el catalizador puede ser envenenado, lo que provoca una disminución notable en su actividad catalítica. Un catalizador heterogéneo es aquel que se encuentra en una fase diferente a la de los reactivos y posee una superficie alta de contacto en donde se lleva a cabo la reacción química, estos pueden ser catalizadores másicos o soportados [21].

Los catalizadores soportados están compuestos por: fase activa, soporte y puede o no contener un promotor con el objetivo de mejorar la actividad catalítica y/o las propiedades texturales del catalizador.

La fase activa es propiamente la sustancia catalítica y la causante de la aceleración en la reacción química; generalmente está formada por metales de transición, óxidos, carburos o sulfuros de estos metales.

El soporte, es el material donde se encuentra dispersa la fase activa y el promotor. Un buen soporte posee una gran área superficial específica, además de contar con propiedades ácido-base que modifican la actividad, proporcionando así una gran estabilidad a condiciones severas de operación. Los soportes utilizados en HDS son alúmina, sílica-gel, carbón activado, titania, zeolitas, nanotubos de carbono, nanotubos de titania, silicatos, etc [20].

Finalmente, el promotor es una sustancia química que se agrega con el objeto de mejorar las propiedades catalíticas; estas sustancias por si solas presentan poca o nula actividad, pero junto con la fase activa, las propiedades fisicoquímicas del catalizador aumentan significativamente, incluyendo la actividad catalítica, selectividad o resistencia a la desactivación [21].

2.4.1 Fase activa y promotor en HDS

En HDS, la fase activa está compuesta por sulfuros de metales de transición [22]. Los catalizadores que contienen sulfuro de molibdeno como fase activa son los más usados a nivel industrial, debido a la fácil accesibilidad y su bajo costo. También se ha reportado una alta actividad catalítica en otros metales, como Rh, Ru, Ir, Os, W, Pd, Pt [23]. En la figura 2.6, se observan las tendencias en la actividad de distintos metales de transición para la conversión del DBT durante la reacción de HDS. Los puntos máximos de conversión se presentan en las familias 8 y 9 de la tabla periódica y principalmente los periodos 5 y 6 [24].

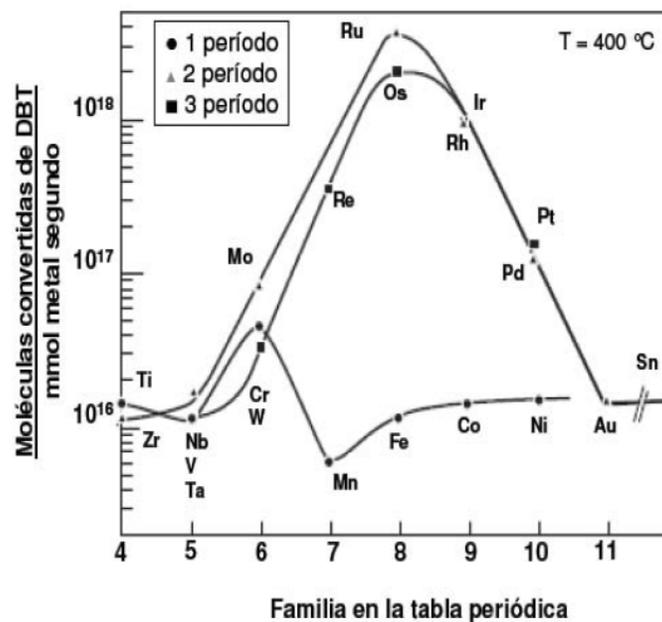


Figura 2.6. Curva de volcán para la conversión de DBT por sulfuros de metales de transición [24].

El sulfuro de rutenio (RuS_2), es el sulfuro más activo para la reacción de HDS del DBT [24]. Sin embargo, este metal es sumamente costoso y es un contaminante potencial del medio ambiente. Los sulfuros de los metales que le siguen en conversión también son caros, lo que implicaría cuestionar su eficiencia en el proceso de HDS. En consecuencia, se han buscado combinaciones de

metales que tengan un alto rendimiento en la conversión de DBT como los mostrados en los catalizadores con sulfuros de rutenio u osmio.

Estudios demuestran que al usar MoS_2 y/o WS_2 como fase activa y/o promotores como NiS y CoS, se ha logrado remover el DBT con mucha eficiencia a menor costo y sin riesgos de toxicidad [18, 19, 24].

La morfología de los cristales de los sulfuros de Mo o W es importante en la actividad catalítica y selectividad del catalizador. En la figura 2.7, se muestra el esquema de un cristal de MoS_2 . Como se puede observar, los cristales están formados por hexágonos apilados que están formados por una capa de átomos de Mo ubicada entre dos capas de átomos de azufre. Para cada capa de sulfuro de molibdeno, un átomo de Mo (IV) está coordinado en forma de prisma trigonal con seis átomos de azufre (S^{2-}) [25, 26].

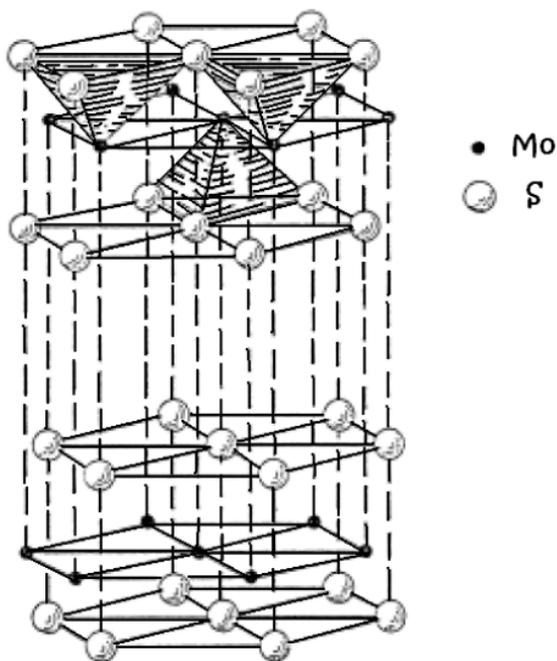


Figura 2.7. Morfología de los cristales de MoS_2 [25, 26].

El modelo "rim-edge" (figura 2.8) postula que existen distintos tipos de sitios activos en el cristal de MoS_2 . Los sitios en la base se consideran inertes, entonces la DSD se puede llevar a cabo en los bordes superior e inferior (sitios rim) y en los planos laterales (sitios edge), mientras que la ruta HID solo puede efectuarse en los sitios rim [27]. De esta manera, la relación apilamiento/longitud de los cristales

de MoS_2 juega un papel fundamental en la actividad del catalizador. El modelo "rim-edge" propone que: fases activas con muchas pilas de sulfuros de molibdeno desulfuran por ambas vías HID y DSD, mientras que fases activas de sulfuro de molibdeno muy dispersas (1 pila) solo desulfuran por la ruta de HID.

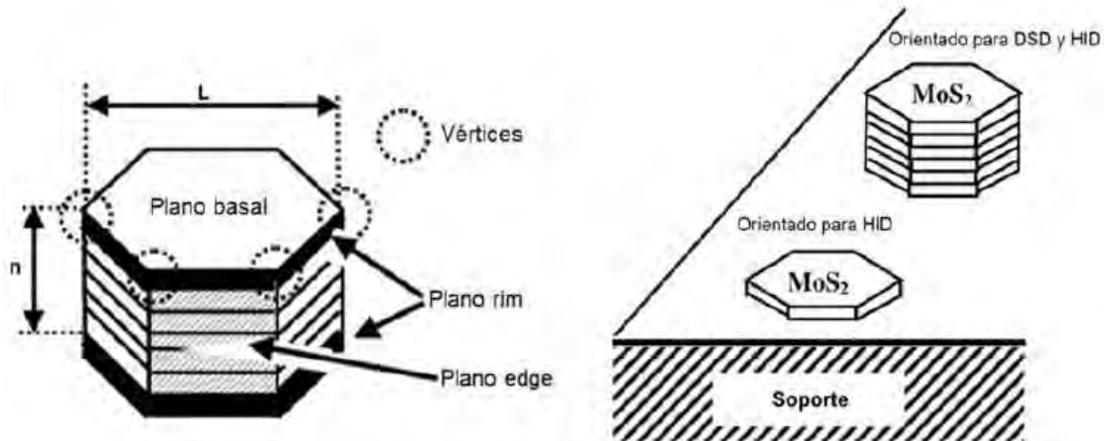


Figura 2.8. Modelo "rim-edge" [27].

Shimada [28], obtuvo evidencia de la relación existente entre la morfología y la orientación de los cristales de MoS_2 en la superficie del soporte convencional de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con la actividad en la reacción de HDS. En la figura 2.9, se muestra un esquema que ejemplifica los sitios activos e inertes, dependiendo de la morfología de la fase activa.

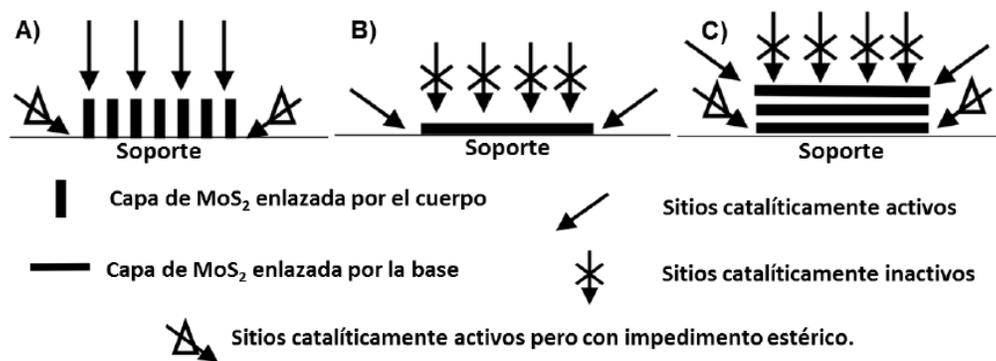


Figura 2.9. Morfología y orientación de los cristales de MoS_2 soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. A) Cristales de MoS_2 enlazados por el cuerpo, B) Cristales de MoS_2 en monocapa enlazados por la base al soporte, C) Cristales de varias capas enlazados por la base [28].

Debido a la importancia de la longitud y el apilamiento de los cristales de MoS_2 durante la reacción de HDS, se deben de considerar las interacciones electrónicas entre el soporte y el cristal de la fase activa, así como el impedimento estérico que pueden causar algunos sitios activos que podrían dificultar su interacción con las moléculas reactantes [27].

En este sistema catalítico, se ha investigado la función del promotor desde hace más de 40 años. En 1969, apareció el primer modelo que pretendía explicar la estructura del componente activo. Lipsch y Gates [29] propusieron el llamado "modelo de la monocapa", el cual dicta que las especies de Mo en estado oxidado forman una monocapa en la superficie del soporte, y a su vez, está recubierta por una capa de O^{2-} . Durante la activación del catalizador, los aniones O^{2-} son remplazados por iones S^{2-} . Simultáneamente, el Al^{3+} es reemplazado por Co o Ni que se encontrará en coordinación tetraédrica en la superficie del soporte y ayudará a que aumente la estabilidad de la monocapa de especies de Mo [29].

Actualmente, el modelo más aceptado es el llamado "modelo CoMoS", en el cual fue propuesto por Ratnasamy y col. [30]; pero fueron Topsøe y col. [31] los primeros en encontrar evidencia experimental de la presencia de esta fase. En ella, los átomos del promotor (Co/Ni) se encuentran en los bordes de los cristales de MoS_2 . El modelo se refiere a la entidad Co-Mo-S como una familia de estructuras con diferentes tipos de estequiometría, donde los átomos de Co (Ni) presentan distintas propiedades debido a efectos geométricos, interacciones Co-Co o cambios en la coordinación de S (figura 2.10).

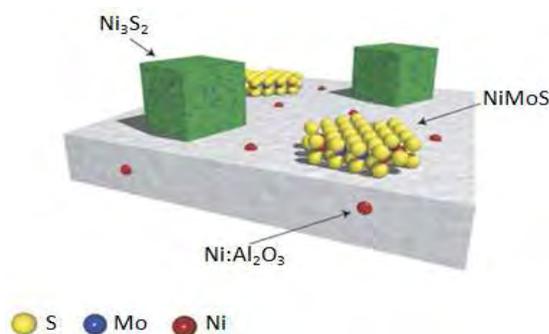


Figura 2.10. Representación gráfica de las fases presentes en los catalizadores de Ni(Co)-Mo-S soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [7].

De igual forma, este modelo plantea la existencia de dos tipos de sitios (tipo I y tipo II); en ellos se relaciona la actividad intrínseca del catalizador con algunas características del soporte. Los sitios tipo I, se encuentran en cristales MoS_2 de una sola capa y presentan una fuerte interacción con el soporte por puentes de oxígeno. Este tipo de interacción hace que el enlace Mo-S se polarice y sea más fuerte, por lo que la tendencia a formar las vacancias necesarias para llevar a cabo la reacción se vean disminuidas. Por otro lado, los sitios tipo II (sitios más activos), se obtienen cuando hay una interacción más débil con el soporte y hay formación de varias capas [32].

2.4.2 Soportes

En muchos casos, la actividad del catalizador depende fuertemente del soporte utilizado y de las propiedades que éste posee. Para tomar una mejor decisión acerca de que soporte utilizar es necesario considerar algunas características importantes como: naturaleza química, área superficial, tamaños de poros, tipos y fuerzas de interacción (fase activa-soporte y promotor soporte).

En la industria petrolera, la alúmina es uno de los soportes más utilizados debido a las propiedades mecánicas que este ofrece, su fácil regeneración y a su bajo costo. Sin embargo, debido a que este material presenta interacciones indeseadas con la fase activa (formación de compuestos como aluminato de molibdeno ($\text{Mo}(\text{Al}_2\text{O}_4)_3$) y/o aluminato de cobalto (CoAl_2O_4)), y a que es un soporte muy poco activo en la remoción de compuestos azufrados con impedimento estérico durante la reacción de HDS, se han buscado soportes alternativos que puedan ofrecer las ventajas de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y que ayuden a cumplir con las legislaciones ambientales actuales.

Algunos trabajos de investigación señalan que cambiar o modificar al soporte convencional de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ puede mejorar el desempeño del catalizador en la reacción de HDS. Entre los materiales empleados para mejorar el desempeño catalítico se encuentran: zirconia tetragonal, carbón activado, zeolitas, titanía, sílice mesoestructurada (MCM-41, SBA-15, SBA-16, etc) [33]. Los materiales mesoporosos ordenados son una buena alternativa para sustituir al soporte de γ -

Al_2O_3 , ya que poseen una alta área superficial, además de contar con una estructura de poros uniforme. Entre estos materiales destaca, el soporte denominado SBA-15, porque ofrece ciertas ventajas como son [33]:

- Espesor de pared entre 31-64 Å.
- Tamaño de poro uniforme y grande de hasta 300 Å
- Síntesis a bajas temperaturas (35-80 °C)

Otro soporte relevante es la titania (TiO_2), un material que posee propiedades físicas, químicas y electrónicas que ha llamado la atención de diversos campos de investigación. Actualmente, la titania es un material ampliamente usado en fotocatalisis, celdas para la producción de hidrógeno y energía eléctrica, así como en catálisis [34]. En trabajos recientes se han estudiado catalizadores que tienen MoS_2 como fase activa y son soportados en TiO_2 , encontrando mayor actividad catalítica (expresada por mol de Mo) en la remoción de tiofeno que cuando se usa $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como soporte [35].

Sin embargo, el área superficial específica del dióxido de titanio (TiO_2) en fase anatasa es muy pequeña ($50 \text{ m}^2/\text{g}$), lo que impide dispersar grandes cantidades de sulfuro de molibdeno. A pesar de que el uso de TiO_2 como soporte en la reacción de HDS mejora la actividad, el uso de este material se ve limitado por sus características texturales. Por tal motivo, se han propuesto diferentes soluciones a este aspecto que buscan mejorar las propiedades texturales del TiO_2 a través de procesos químicos.

Tomoko Kasuga [36], propuso un método sencillo para la síntesis de nanotubos de titania partiendo de dióxido de titanio en fase anatasa, con el fin de mejorar las características texturales de este material. Este método consiste en tratar el dióxido de titanio con hidróxido de sodio concentrado a temperaturas entre 90-170 °C para finalmente aplicarle un lavado con agua.

El TiO_2 puede usarse entonces, en sus fases cristalinas o bien, pueden someterse a un tratamiento alcalino y formar estructuras tubulares. El mecanismo de formación de los nanotubos de titania propuesto por W. Wang [37] señala los siguientes pasos (figura 2.11):

- Se hace reaccionar TiO_2 en fase anatasa con NaOH 10 M.
- Se perturba la estructura primaria de los cristales de TiO_2 y se disuelven en el medio de reacción.
- Las especies de TiO_2 que se localizan en el medio de la reacción se acoplan y forman puentes hidroxilo con los iones Ti^{4+} dando como resultado una estructura en zig-zag.
- Posteriormente ocurre la formación de estructuras en forma de hojas.
- La alta temperatura provoca que el número de enlaces insaturados en las placas aumente siendo muy inestables. Para saturar los enlaces y disminuir la energía total de la placa, las hojas se enrollan y forman los nanotubos de TiO_2 .

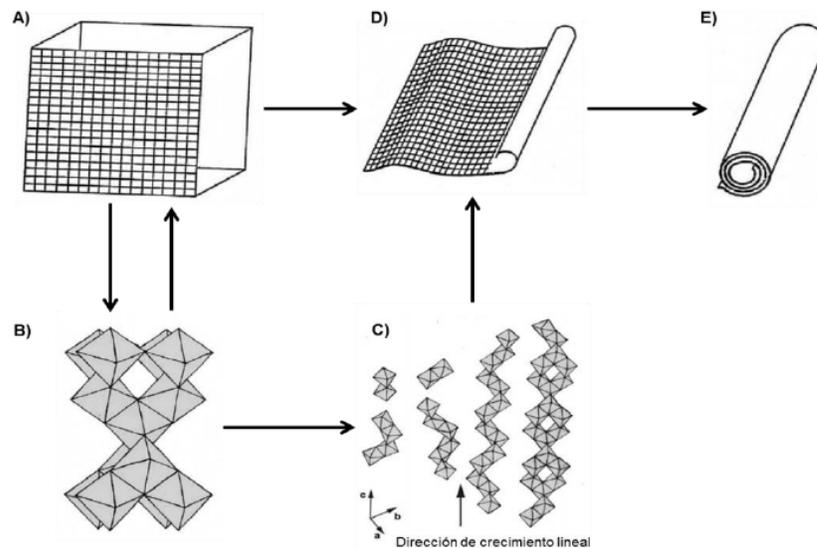


Figura 2.11. Representación del proceso de formación de los nanotubos de titanio [37].

Con este método de síntesis, se obtienen estructuras tubulares de titanato que presentan una relación longitud/diámetro elevada, ya que su diámetro se encuentra en el orden de nanómetros y su longitud varía desde micras hasta milímetros. Lo más importante, es que con el tratamiento hidrotérmico de las partículas de TiO_2 con NaOH , se obtienen nanotubos de titanio de alta calidad con un diámetro uniforme y una alta área superficial específica.

La síntesis de los nanotubos de titanio es sencilla, de bajo costo y presenta una importante ventaja sobre los materiales mesoestructurados (MCM-41, SBA15, SBA16, etc.) ya que no requiere del uso de una plantilla base de tensoactivo.

Sin embargo, este material es fácilmente afectado por condiciones como: el tiempo de reacción, concentración del ácido empleado en los lavados y la temperatura de calcinación [38]. Yu y col. [39] demostraron que la temperatura de calcinación de los NT afecta las características texturales del material, que tienden a disminuir con el aumento de la temperatura de calcinación.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo general

Evaluar la actividad y selectividad de catalizadores de NiMo soportados en materiales híbridos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y titania nanoestructurada en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) profunda.

3.2 Objetivos particulares

- Sintetizar los materiales híbridos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y titania nanoestructurada con una composición de 20, 40 y 60% en peso de ésta última, así como los soportes de referencia (material nanoestructurado de titania y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).
- Sintetizar los catalizadores de NiMo soportados en los materiales híbridos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y titania nanoestructurada por el método de co-impregnación húmeda incipiente. Con una composición en peso nominal de 12% de MoO_3 y 3% de NiO.
- Caracterizar los soportes y catalizadores mediante las técnicas de fisisorción de N_2 , microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X de polvos (XRD), espectroscopia de reflectancia difusa (DRS UV-Vis), reducción a temperatura programada (TPR) y microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM).
- Evaluar la actividad catalítica de los catalizadores sintetizados en la reacción de hidrodesulfuración simultánea de DBT y 4,6-DMDBT.
- Determinar y comparar la selectividad de los catalizadores en función de la naturaleza del soporte.

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En esta sección se presentan los procedimientos experimentales para la síntesis de los soportes y catalizadores NiMo, así como las técnicas empleadas para su caracterización y valoración de su actividad catalítica.

4.1 Síntesis de soportes

En el presente proyecto se sintetizaron cinco soportes; tres de los cuales son materiales híbridos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con diferentes composiciones de un material nanoestructurado de titania en fase anatasa (20, 40 y 60% en peso). Los dos restantes son soportes de referencia: el soporte convencional de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y el material nanoestructurado de titania. Todos los soportes fueron molidos y triturados para obtener un tamaño de partícula entre 106 y 149 μm con el fin de disminuir los problemas de transferencia de masa para que la cinética estuviera limitada únicamente por la reacción química.

4.1.1 Síntesis del material nanoestructurado de titania

Como primer paso se sintetizó un lote (aprox. 12 g) del material nanoestructurado de titania por medio de un tratamiento hidrotérmico-alcalino de TiO_2 en fase anatasa, basado en la metodología descrita por Kasuga y col. [36]. Con este método se obtuvieron los nanotubos sódicos de titania, los cuales posteriormente fueron lavados con agua destilada, filtrados al vacío y secados. Posteriormente se les aplicó una serie de lavados con HCl para lograr el intercambio catiónico del ión Na^+ por el ión H^+ y obtener finalmente los nanotubos protónicos de titania. Los reactivos utilizados para la síntesis de este material fueron: TiO_2 Anatasa comercial (Aldrich, $\text{PM} = 79.90 \text{ g/mol}$), hidróxido de sodio (Distribuidora Química ALVI, lentejas, Q.P.) y ácido clorhídrico (HCl, Baker 36.5-38% en peso).

4.1.2 Síntesis de los soportes híbridos

Se sintetizaron 2 g de cada soporte híbrido, variando en cada uno la cantidad de boehmita catapal B (material precursor de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) y de material

nanoestructurado de titania de acuerdo a la composición de % peso deseada.

Primero se preparó una disolución "binder" conformada de boehmita catapal B (10% de los gramos que conformaran el soporte), 2.8 mL de ácido fórmico (5%vol) y 1.2 mL de agua desionizada. El binder se mezcló con la boehmita restante y el material nanoestructurado de titania. La mezcla fue vertida en una jeringa sin aguja para después ser extruida en una base de vidrio, donde se dejaron secar por 24 horas. Finalmente los soportes fueron calcinados con una rampa de calentamiento de 3°C/min hasta alcanzar los 500°C donde se mantuvieron por 2 horas.

4.1.3 Síntesis de los soportes de referencia

Para sintetizar el soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se pesaron 2.857 g de boehmita catapal B. De esta cantidad, se tomaron 0.285 g de boehmita que se mezcló con 2.8 mL de ácido fórmico y 1.2 mL de agua. Posteriormente el binder se mezcló con la boehmita restante y fue vertida en una jeringa sin aguja para formar los extruidos, los cuales se dejaron secar por 24 horas. Por otro lado para el soporte del material nanoestructurado de titania solamente se tomaron 2 gramos sin la formación de extruidos. Ambos soportes fueron calcinados a las mismas condiciones que se utilizaron para la síntesis de los soportes híbridos. La tabla 4.1 resume la nomenclatura de los materiales sintetizados.

Tabla 4.1. Nomenclatura de los soportes sintetizados.

Soporte	Descripción
NTH	Material nanoestructurado de titania secado a 120°C
NT	Soporte de referencia de material nanoestructurado de titania calcinado a 500°C
ANT 60	Soporte híbrido de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con 60% en peso de material nanoestructurado de titania
ANT 40	Soporte híbrido de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con 40% en peso de material nanoestructurado de titania
ANT 20	Soporte híbrido de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con 20% en peso de material nanoestructurado de titania
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Soporte de referencia de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

4.2 Síntesis de los catalizadores NiMo

Después de preparar los soportes, se procedió a preparar los catalizadores de NiMo por el método denominado "co-impregnación húmeda incipiente" todos con una composición nominal de 12% en peso de MoO_3 , 3% en peso de NiO y 85% en peso de soporte. Las sales precursoras empleadas fueron: heptamolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y nitrato de níquel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Baker).

El método de impregnación empleado consiste, a grandes rasgos, en preparar una única disolución con las sales precursoras de acuerdo con el volumen de impregnación del material a impregnar. Esto con el fin de incorporar una cantidad específica de metales en una solución acuosa que penetren dentro de los poros del soporte y posteriormente calcinarlo para obtener la fase activa de los catalizadores en su fase oxidada. Para lograr esto es necesario determinar de manera experimental la cantidad de líquido que el soporte es capaz de alojar en sus poros sin que estos se inunden; a este valor se le conoce como "volumen de impregnación". Para conocer este valor se le agregó gota a gota agua desionizada al soporte, hasta que sus poros se encontraron totalmente humedecidos. Los valores de volumen de impregnación junto con los cálculos de la preparación de los catalizadores se encuentran en el Anexo A. Se prepararon 5 mL de solución con la cantidad de sales precursoras necesaria para obtener la composición nominal deseada (Anexo A).

Después de realizar la co-impregnación de los soportes, estos se dejaron secar por 24 horas y fueron calcinados usando dos rampas de calentamiento. En la Tabla 4.2 se presentan dichas rampas.

Tabla 4.2. Programa de calcinación para los catalizadores.

Rampa	Velocidad de calentamiento (°C/min)	Temperatura final (°C)	Tiempo (h)
1	1	100	6
2	3	500	4

La nomenclatura empleada para referirse a los catalizadores se detalla en la tabla 4.3.

Tabla 4.3. Nomenclatura de catalizadores preparados.

Catalizador	Descripción
NiMo/NT	Catalizador de NiMo soportado en el material de referencia NT
NiMo/ANT 60	Catalizador de NiMo soportado en el material híbrido ANT 60
NiMo/ANT 40	Catalizador de NiMo soportado en el material híbrido ANT 40
NiMo/ANT 20	Catalizador de NiMo soportado en el material híbrido ANT 20
NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	Catalizador de NiMo soportado en el material de referencia γ -Al ₂ O ₃

4.3 Métodos de caracterización

Para determinar las características físico-químicas de los soportes y catalizadores, se recurrió a las técnicas de caracterización que se describen a continuación.

4.3.1 Fisisorción de N₂

Esta técnica se empleó para determinar las propiedades texturales de los soportes y catalizadores en su estado oxidado, como son:

- Área superficial específica; S_{BET} [m²/g]
- Volumen total de poros; V_p [cm³/g]
- Diámetro de poro de adsorción; $D_{p_{\text{ads}}}$ [Å]
- Diámetro de poro de desorción; $D_{p_{\text{des}}}$ [Å]
- Distribución de volumen de poro por tamaño

La fisisorción de nitrógeno tiene como fundamento, el concepto propuesto por Brunauer, Emmett y Teller (BET). Es la forma más comúnmente usada para la determinación del área específica de un material. Se entiende por área superficial específica al área de superficie por unidad de masa (m²/g) y ésta constituye la suma del área de la superficie de todas las partículas que forman un gramo de material [40].

Dentro del estudio de la superficie de las partículas se encuentra necesariamente incluido el estudio de los poros y su rango de tamaños. Cuando se lleva a cabo un análisis de adsorción con nitrógeno, la presión va aumentando

poco a poco y las moléculas, debido a este aumento, van fijándose a la superficie del material y a las paredes de los poros que son accesibles (figura 4.1). Una vez que el material a analizar ha sido cubierto en su totalidad por moléculas de nitrógeno, los poros de menor tamaño comienzan a llenarse y finalmente (dependiendo del material) puede presentarse el fenómeno de condensación capilar, en el cual el gas pasa a líquido en el interior de los poros en condiciones cercanas a las de saturación [42].

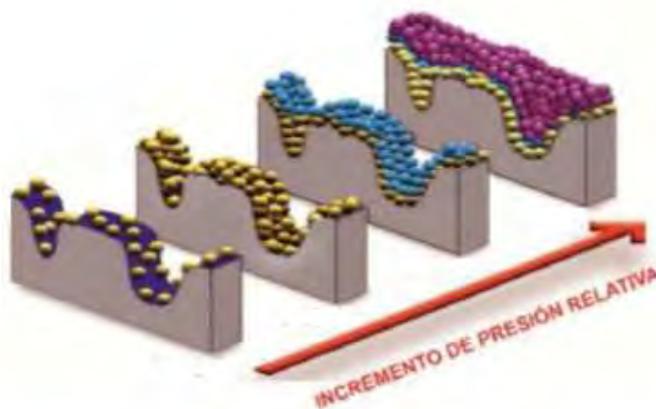


Figura 4.1. Fases de la adsorción de nitrógeno sobre una superficie [40].

La caracterización se llevó a cabo en un equipo ASAP 2020 de Micromeritics. Para realizar la medición, primero se tomó una muestra de 40-50 mg del material a analizar. El procedimiento consta de dos etapas: el primero consiste en degasificar la muestra a una presión menor a 10^{-1} Pa y a una temperatura de 523 K por 6 horas, esto con el fin de remover cualquier molécula adsorbida en la superficie. En el segundo paso la muestra es sumergida en un baño de nitrógeno líquido. Posteriormente se mandan pulsos de nitrógeno en fase gas para dar inicio a la adsorción de las moléculas sobre la muestra a una temperatura de 77 K, dando paso a la medición de la isoterma de adsorción. Una vez terminado este análisis, la presión disminuye y el gas es desorbido para construir la isoterma de desorción del material.

Esta metodología permite determinar el tamaño de poro, que de acuerdo con la IUPAC se clasifica en:

- Microporo: diámetro de poro menor a 2 nm

- Mesoporo: diámetro de poro entre 2 y 50 nm
- Macroporo: diámetro de poro mayor a 50 nm

La forma de la isoterma de adsorción depende de la presión de equilibrio, temperatura, morfología del adsorbente y de las interacciones adsorbente-adsorbato [40]. Dichas isotermas son construidas a partir de los datos de volumen de nitrógeno adsorbido como una función de la presión relativa (P/P_0). De acuerdo con la IUPAC existen seis distintos tipos de isotermas de adsorción, los cuales se muestran en la figura 4.2 [41,42].

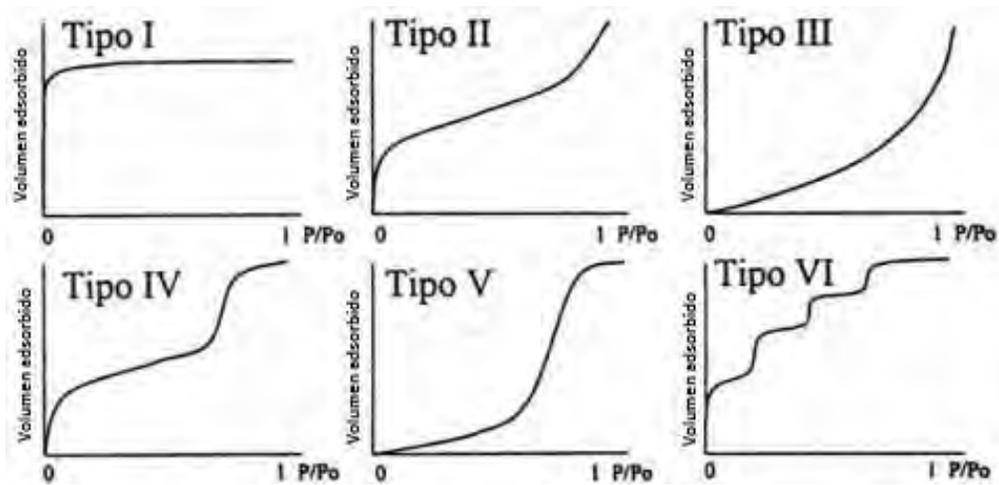


Figura 4.2. Representación esquemática de los seis tipos de isotermas de adsorción [41].

- Isotherma del tipo I: corresponde a una isoterma tipo Lagmuir. Está relacionada con materiales microporosos, donde la adsorción se lleva a cabo a presiones relativamente bajas.
- Isotherma del tipo II: característica de materiales macroporosos o no porosos. En este tipo de isoterma existe una fuerte interacción entre el adsorbato-adsorbente.
- Isotherma tipo III: ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es muy débil en materiales macroporosos o no porosos. Esta isoterma es muy poco frecuente.

- Isoterma tipo IV: es característica de materiales mesoporosos. En presiones relativamente altas ocurre la condensación capilar del nitrógeno, acción que da lugar a un incremento de la cantidad adsorbida.
- Isotermas tipo V: esta isoterma es característica de materiales mesoporosos o microporosos, donde la interacción adsorbato-adsorbente es muy débil.
- Isotermas tipo VI: este tipo de adsorción es muy poco frecuente y ocurre solamente en materiales sólidos con una superficie no porosa muy uniforme.

La condensación- evaporación del nitrógeno dentro de los poros de forma irregular es la causa fundamental que da lugar al fenómeno de histéresis. A grandes rasgos dicho fenómeno ocurre por la diferencia de presiones a las que se realiza la adsorción y la desorción del gas, es decir, la diferencia de presiones existente entre el llenado y vaciado de los poros. La presión de llenado es mayor a la presión de vaciado. De acuerdo con la IUPAC existen cuatro tipos diferentes de histéresis (véase la figura 4.3) [40].

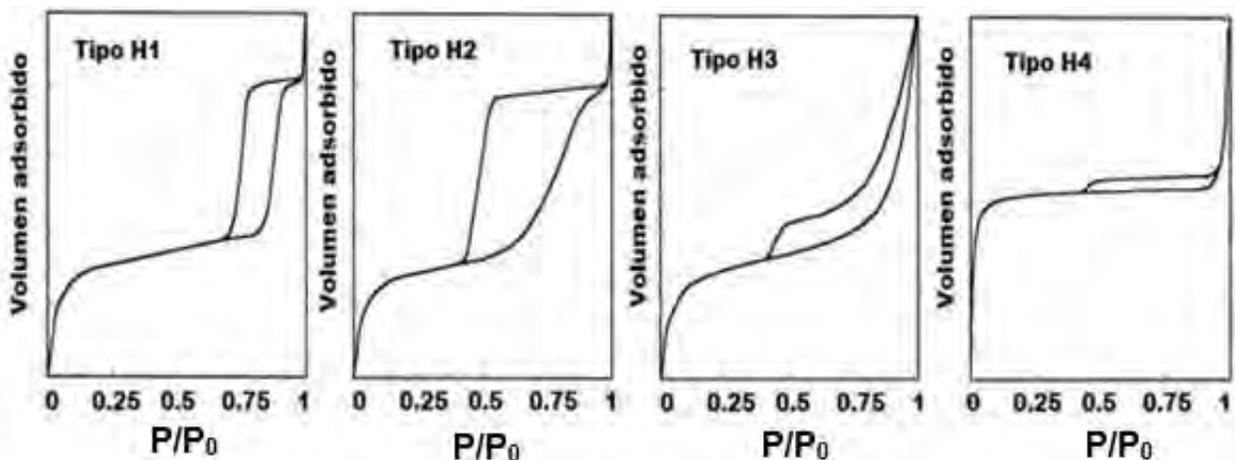


Figura 4.3. Tipos de histéresis [43].

- Histéresis tipo H1: este ciclo de histéresis se caracteriza por tener una curva de adsorción y una curva de desorción prácticamente verticales y paralelas [40]. Dicho ciclo es característico de sólidos con un arreglo

uniforme de tamaño y forma, con poros de forma cilíndrica, con aperturas en ambos extremos o aglomerados compactos de partículas esféricas [44].

- Histéresis tipo H2: este tipo de histéresis, que es mucho más ancho que el caso anterior, tiene una curva de desorción mucho más vertical que la curva de adsorción. Es el ciclo de histéresis característico de sólidos con poros de forma cilíndrica, esférica o con forma de tintero, los cuales son de tamaño y forma no uniformes[45].
- Histéresis tipo H3: este tipo de ciclo se caracteriza por no presentar una plataforma de adsorción límite en condiciones de presiones relativas altas cercanas a la presión de saturación [40]. Esta forma corresponde a materiales compuestos por partículas laminares y poros en forma de rendijas con tamaño y forma uniforme. [45].
- Histéresis tipo H4: Como el tipo anterior, este ciclo tampoco presenta una adsorción límite en condiciones de presiones relativas altas cercanas a la presión de saturación. Es característica de sólidos que contienen poros en forma de rendija muy estrechos de forma no uniforme [40].

Como se mencionó previamente el modelo empleado para el cálculo del área superficial específica tiene como fundamento el concepto propuesto por Brunauer, Emmett y Teller (BET) en 1940, aplicable a isothermas del tipo II y del tipo IV. El método consiste en determinar el volumen de gas necesario para cubrir la superficie de poros internos y externos con una monocapa completa de adsorbato. Con los datos obtenidos de la isoterma a presiones bajas ($P/P_0 < 0.3$) se calcula el volumen de la monocapa empleando la ecuación lineal de BET:

$$\frac{P/P_0}{V_{ads} (1 - P/P_0)} = \frac{(C - 1)}{C \cdot V_m} \left(\frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{C \cdot V_m} \quad (e4.1)$$

P = Presión del gas en equilibrio con las capas adsorbidas.

P_0 = Presión de saturación del adsorbato.

V_{ads} = Volumen del gas adsorbido a condiciones STP.

V_m = Volumen de gas correspondiente a la formación de la monocapa.

$C = K_1/K =$ Constante de BET, que es una relación entra la constante de equilibrio de la formación de la primera capa adsorbida (K_1) y la constante de equilibrio de licuefacción (K).

De la ecuación de una recta (figura 4.4 y e 4.2) y la ecuación (e4.1) tenemos que:

$$y = mx + b \quad (\text{e4.2})$$

$$m = \frac{(C - 1)}{C \cdot V_m} \quad (\text{e4.3})$$

$$b = \frac{1}{C \cdot V_m} \quad (\text{e4.4})$$

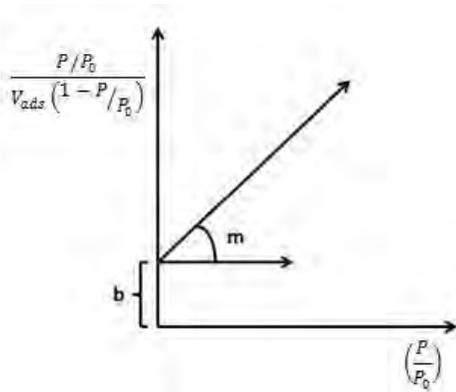


Figura 4.4. Representación gráfica de la ecuación linealizada de BET [42].

Si se despeja C de la ecuación 4.4 y esta se sustituye en la ecuación 4.3, obtenemos una ecuación para cuantificar el volumen adsorbido durante la monocapa que solo dependerá de los valores puntuales de la pendiente y la ordena al origen (e4.5) y finalmente se obtiene el área del sólido con la ecuación 4.6.

$$V_m = \frac{1}{m \cdot b} \quad (\text{e4.5})$$

$$S_{BET} = \frac{V_m}{V} \cdot N_A \cdot \sigma \quad (\text{e4.6})$$

S_{BET} = Área superficial específica [m^2/g].

V_m = Volumen de nitrógeno requerido para la formación de la monocapa por gramo de material [cm^3/g].

V = Volumen molar del gas a condiciones STP [cm^3/mol].

N_A = Número de Avogadro (6.022×10^{23} moléculas/mol).

σ = Área ocupada por una molécula de nitrógeno adsorbida (1.6×10^{-20} m²/molécula).

Por otra parte, la distribución de volumen de poros se determinó por el método reportado en la literatura y desarrollado por Barrett, Joyner y Halenda (BJH) [42]. En este modelo se considera que en la región de condensación capilar ($P/P_0 > 0.4$), en la que cualquier cambio en el aumento de la presión provoca un aumento en el grosor de la multicapa adsorbida sobre las paredes del poro. La condensación capilar que ocurre en los poros con un radio " r_c " tiene lugar a la presión P/P_0 que está definida por la ecuación de BJH (e4.7)

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = -\left(\frac{2\gamma w_m \cos\theta}{RT(r_c - t)}\right) \quad (\text{e4.7})$$

r_c = Radio de los poros cilíndricos [cm].

t = Espesor de la multicapa adsorbida que recubre al poro [cm].

γ = Tensión superficial del adsorbato (para el nitrógeno es 8.85 erg/cm²).

w_m = Volumen molar (para el nitrógeno líquido es 34.65 cm³/mol).

θ = Ángulo de contacto (para la adsorción es cero).

R = Constante universal de los gases (8.314×10^7 erg/kmol).

T = Temperatura (77.2 K).

La ecuación semi-empírica de Halsey (e4.8) nos permite calcular el valor de " t " el cual es necesario para el método propuesto por BJH.

$$t = 3.54 \left[\frac{5}{\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right]^{1/3} \quad (\text{e4.8})$$

Los valores calculados con las ecuaciones 4.6 y 4.7 corresponden a la cantidad de nitrógeno adsorbido sobre la superficie a diferentes rangos de presiones relativas y se determina el volumen de los distintos diámetros de poros. Con estos valores se construye la gráfica $dv / d\log D_p$ en función del diámetro de poro D_p , que proporciona la distribución de volumen de los poros por tamaño [45].

4.3.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM-EDX)

La microscopia electrónica de barrido es una técnica de caracterización la cual emplea un rayo de electrones de alta energía que al entrar en contacto con la superficie del material analizado genera diferentes señales. Estas señales revelan información acerca de la morfología y composición química del sólido [46]. Esta técnica de caracterización se empleó para analizar la composición química de los soportes y catalizadores sintetizados en el presente proyecto. El microscopio de barrido utilizado fue JOEL 5900 LV con el equipo de análisis químico OXFORD ISIS.

4.3.3 Difracción de Rayos X de polvos (DRX)

Los rayos X son una radiación electromagnética con una longitud de onda corta (0.1 nm a 10 nm), la cual es producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos [47]. La importancia de esta técnica de caracterización recae en que es el único método analítico que proporciona información cualitativa y cuantitativa acerca de los compuestos cristalinos presentes en una muestra sólida. La difracción de rayos X se basa en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un diagrama de difracción único [20]. Los cristales están constituidos por un arreglo regular de átomos en tres dimensiones, que puede ser representado por una unidad simétrica llamada celda unitaria. La celda está compuesta por una serie de átomos unidos denominados puntos de red. A los planos que se forman al unir los puntos de red se les asigna tres números (h , k , l) que son conocidos como índices de Miller (figura 4.5) y se utilizan para identificar de manera inequívoca un plano o la superficie de un cristal [47].

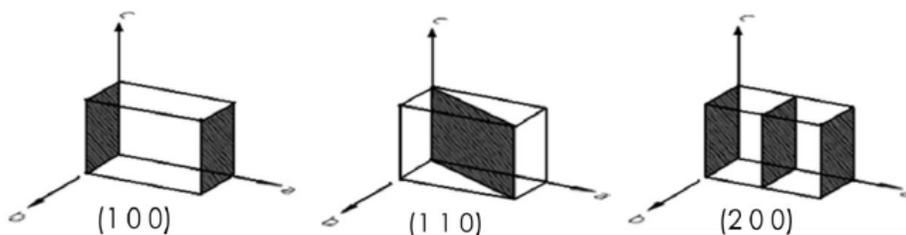


Figura 4.5. Representación gráfica de los índices de Miller (h , k , l) [47].

La caracterización por DRX, consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre una superficie. Cuando éstos chocan se forma un ángulo θ y una porción de los rayos es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción del haz que no es dispersada penetra en la segunda capa de átomos donde, nuevamente una fracción es dispersada y el resto pasa a la tercera capa, esto continua hasta una profundidad aproximada de 1000 nm [48]. La dispersión de los rayos da lugar al fenómeno de interferencia (que puede ser constructiva o destructiva), ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la onda de la radiación. El patrón de intensidades puede interpretarse de acuerdo a la ubicación de los átomos en el cristal, gracias a la ley de Bragg [20].

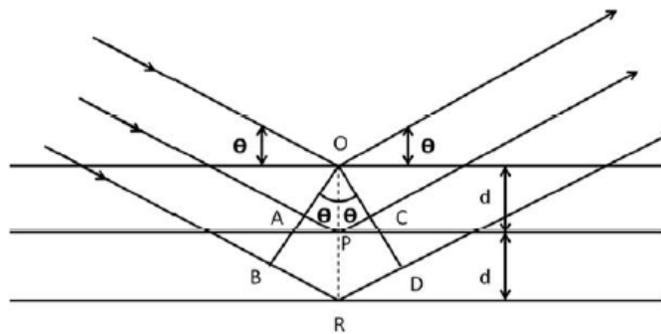


Figura 4.6. Difracción de rayos X en la estructura cristalina de un material [20].

La dispersión ocurre debido a la interacción de la radiación con los átomos localizados en las posiciones O, P y R (figura 4.6). Por otro lado si la distancia $AP + PC = n\lambda$, en donde "n" es un número entero. La radiación dispersada estará en la fase OCD y parecerá que es reflejada por el cristal. Cabe señalar que la distancia $AP = PC = d\text{sen}\theta$, donde "d" es la distancia interplanar del cristal. Por lo que finalmente obtenemos la ecuación de Bragg (e4.9) la cual se tiene que cumplir para que tenga lugar la interferencia constructiva del haz de rayos X que incide al cristal con el ángulo θ .

$$2d\text{sen}\theta = n\lambda \quad (\text{e4.9})$$

Esta técnica fue utilizada para detectar las fases cristalinas de los óxidos metálicos de Ti, Mo, Ni y Al, dichos cristales solo son detectables si tienen un tamaño superior a los 5 nm.

Los materiales caracterizados por este método fueron pulverizados en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino y homogéneo. Posteriormente, la difracción de rayos X de polvos se llevó a cabo en un difractómetro SIEMENS D500, a 35 kV y 30 mA, donde se realizó un barrido a las muestras en un intervalo de $3 \leq 2\theta \leq 90^\circ$, usando radiación $\text{Cu } K_\alpha (\lambda=1.5406 \text{ \AA})$ y con una velocidad de $1^\circ (2\theta) \text{ min}^{-1}$.

4.3.4 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis (DRS)

La espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis es empleada en la catálisis para obtener información acerca de la coordinación y posibles estructuras de los óxidos presentes en la superficie del material [49].

El fenómeno de reflectancia difusa ocurre cuando un haz de radiación incide sobre la superficie de un polvo finamente dividido, esto da lugar a una reflexión especular en cada superficie plana de la muestra. Sin embargo, debido a que existen muchas superficies de este tipo y todas ellas están aleatoriamente ordenadas, la radiación es reflejada en todas direcciones, es por esto que la intensidad de la radiación reflejada es casi independiente de la visión. En la caracterización se promueve la excitación de una transición electrónica por medio de un fotón en el intervalo de longitud de onda de 200 a 800 nm sin que la radiación entrante se modifique [49].

A lo largo de la historia se han desarrollado varios modelos matemáticos para describir la radiación reflejada difusa en términos cuantitativos, y hasta nuestros días el modelo más utilizado es el desarrollado por Kubelka Munk, el cual demuestra que la intensidad de la reflectancia relativa para una potencia de $f(R'_\infty)$ viene dada por la ecuación 4.10 [49].

$$f(R'_\infty) = \frac{(1 - R'_\infty)^2}{2R'_\infty} = \frac{K}{S} \quad (\text{e4. 10})$$

Donde R'_∞ es el cociente entre la intensidad reflejada por la muestra analizada y la de un patrón no absorbente como el cloruro de potasio, K es el coeficiente de absorción molar del analito y S es el coeficiente de dispersión [20].

A partir de los espectros de reflectancia obtenidos de la caracterización de

los materiales por este método, es posible calcular la energía de borde (E_g), la cual está estrechamente relacionada con la estructura del óxido metálico y su dispersión sobre el material. La energía de borde se obtiene al ajustar una línea recta en la zona de baja energía en la gráfica de $[f(R_\infty)hv]^2$ contra E que es la energía del fotón incidente [50].

Para el presente trabajo, es útil saber que el Mo^{6+} presenta dos arreglos estructurales diferentes: octaédrico y tetraédrico. Los espectros de reflectancia del Mo^{6+} tetraédrico, se encuentran presentes a una longitud de onda entre 260 y 280 nm. Por otro lado el Mo^{6+} octaédrico presenta una banda de absorción entre 300 y 320 nm [49].

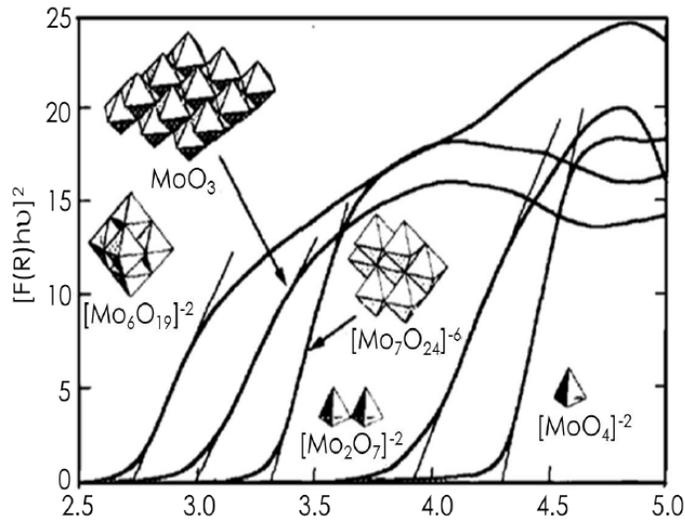


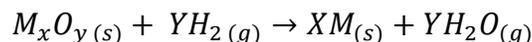
Figura 4.7. Espectros de absorción en UV-vis de diferentes especies de Mo [51].

En la figura 4.7 se observa que la especie Mo^{6+} tetraédrico se encuentra disperso sobre la superficie, debido al alto valor en la energía de borde (4.3 eV aprox.). Por otro lado el valor de 2.9 eV correspondiente al Mo^{6+} octaédrico, indica que esta especie se encuentra aglomerada sobre la superficie y por lo tanto menos dispersa que el Mo^{6+} tetraédrico [42]. Para realizar la caracterización todas las muestras analizadas fueron previamente pulverizadas en un mortero de ágata y se utilizó un espectrofotómetro Cary 100 Conc. UV-Vis de la marca Varian.

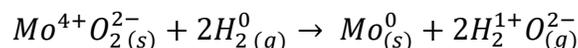
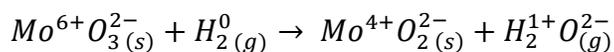
4.3.5 Reducción a temperatura programada (TPR)

Esta técnica de caracterización consiste en hacer pasar una corriente gaseosa con propiedades reductoras (generalmente hidrogeno diluido en un gas inerte) sobre un sólido, mientras que la temperatura aumenta linealmente con respecto al tiempo [52]. Durante el proceso de reducción, se monitorean los cambios de composición de la mezcla gaseosa a la salida; con lo cual, se puede calcular el consumo total de hidrógeno durante la reducción de los óxidos presentes en la muestra. Esto proporciona información sobre el intervalo de temperaturas a la que los óxidos metálicos se reducen, de su geometría, así como de la fuerza con la que éstos interactúan con el soporte.

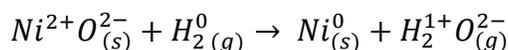
Esta caracterización se realizó para los soportes y catalizadores en su estado oxidado. Para realizar dicha caracterización, las muestras fueron previamente calcinadas con una rampa de calentamiento de 10°C/min hasta alcanzar una temperatura de 400°C por dos horas. Posteriormente las muestras fueron colocadas en un reactor de cuarzo donde fueron expuestas a una corriente de 50 mL/min de Ar/H₂ (10% en mol de H₂) y se calentó de manera lineal con una velocidad de 10°C/min hasta alcanzar una temperatura de 1000°C. El proceso de reducción varía de acuerdo con la composición química del catalizador. De manera general, la reducción de un óxido metálico (M_xO_y) para producir el metal puro (M) está dado por la siguiente reacción:



Para los óxidos metálicos presentes en los catalizadores desarrollados, el Mo⁶⁺ cuenta con dos etapas de reducción, mientras que el Ni²⁺ solo presenta una etapa. Etapas de reducción del MoO₃:



Etapas de reducción del NiO:



Al realizar esta técnica de caracterización, se obtiene el termograma

correspondiente al material analizado. En el termograma se observa el perfil de reducción y en él se aprecian diferentes picos. Estos picos corresponden a los procesos de reducción de las especies metálicas presentes en el material, a cada pico le corresponde una temperatura y al recurrir a la literatura se puede determinar la especie química de la que se trata, así como su número de oxidación y su geometría [52]. Las caracterizaciones por TPR se realizaron en un equipo AutoChem II 2920 de Micromeritics, equipado con un detector de conductividad térmica.

4.3.6 Microscopia electrónica de alta resolución (HRTEM)

La microscopia electrónica de alta resolución proporciona información sobre la estructura y morfología de materiales sólidos. Esta se utilizó para la caracterización de los catalizadores en estado sulfurado, a los que se les determinó el tamaño y apilamiento promedio de los cristales de MoS_2 (figura 4.8).

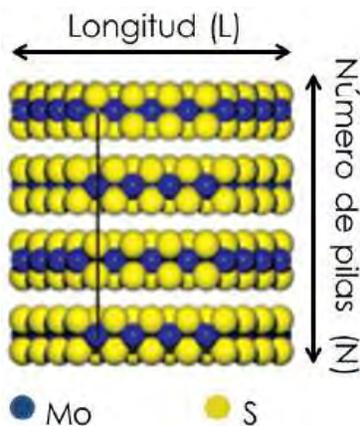


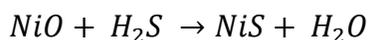
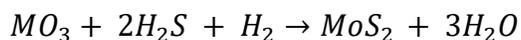
Figura 4.8. Morfología de un cristal de MoS_2 [20].

El microscopio electrónico proyecta un haz de electrones sobre una muestra que los dispersa. Los electrones forman una imagen mediante la transmisión focalizada en una pantalla fosforescente que contiene bobinas electromagnéticas. El equipo consta de una fuente de emisión de electrones de alto voltaje y un conjunto de lentes que permite crear una imagen ampliada de la muestra analizada [52].

La caracterización de realizó en un microscopio electrónico de transmisión JEOL 2010, con un voltaje de aceleración de 200 kV y una resolución de punto a punto de 0.19 nm.

4.3.7 Evaluación de la actividad catalítica

La actividad catalítica de los catalizadores NiMo sintetizados en el presente proyecto fue evaluada en el seguimiento de la reacción de hidrodesulfuración (HDS) simultánea de los compuestos azufrados: dibenzotiofeno (DBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). Previo a la prueba de actividad catalítica los catalizadores fueron activados en un reactor de vidrio con forma de "U". La activación consiste en sulfurar los óxidos metálicos de Ni y Mo presentes en el catalizador de acuerdo con las siguientes reacciones químicas:



Para activar el catalizador se depositaron 0.15 g del mismo en el reactor de vidrio. Posteriormente el catalizador fue sometido a un calentamiento gradual con un flujo de 20 mL/min de N₂ hasta que alcanzó una temperatura de 150 °C. Una vez que se alcanzó dicha temperatura se cambió el flujo de N₂ por un flujo de 15 mL/min de una mezcla gaseosa de H₂S /H₂ (15% en volumen de H₂S), el cual se mantuvo por 4 horas a una temperatura de 400 °C. Una vez transcurrido este tiempo, el reactor se dejó enfriar y al llegar a los 150 °C para suministrar nuevamente el flujo de N₂ a 20 mL/min, estas condiciones se mantuvieron constantes hasta llegar a la temperatura ambiente. Al concluir este proceso se obtuvo un sólido de color negro debido a la formación de MoS₂ y NiS. Finalmente el catalizador se mantuvo en una atmósfera de N₂ para evitar su oxidación.

Los catalizadores activados fueron probados en la reacción de HDS simultánea del DBT y 4,6-DMDBT en un reactor batch, En el reactor se depositaron 40 mL de una solución de DBT (1300 ppm de S) y 4,6-DMDBT (500 ppm de S) en hexadecano junto con el catalizador en estado sulfurado. La reacción se llevó a cabo a 300 °C en atmósfera de H₂ a 7 MPa (1100 psi) con

agitación constante. En la figura 4.9, se muestra el reactor batch en el que se llevo a cabo la reacción de hidrodesulfuración simultánea de DBT y 4,6-DMDBT.

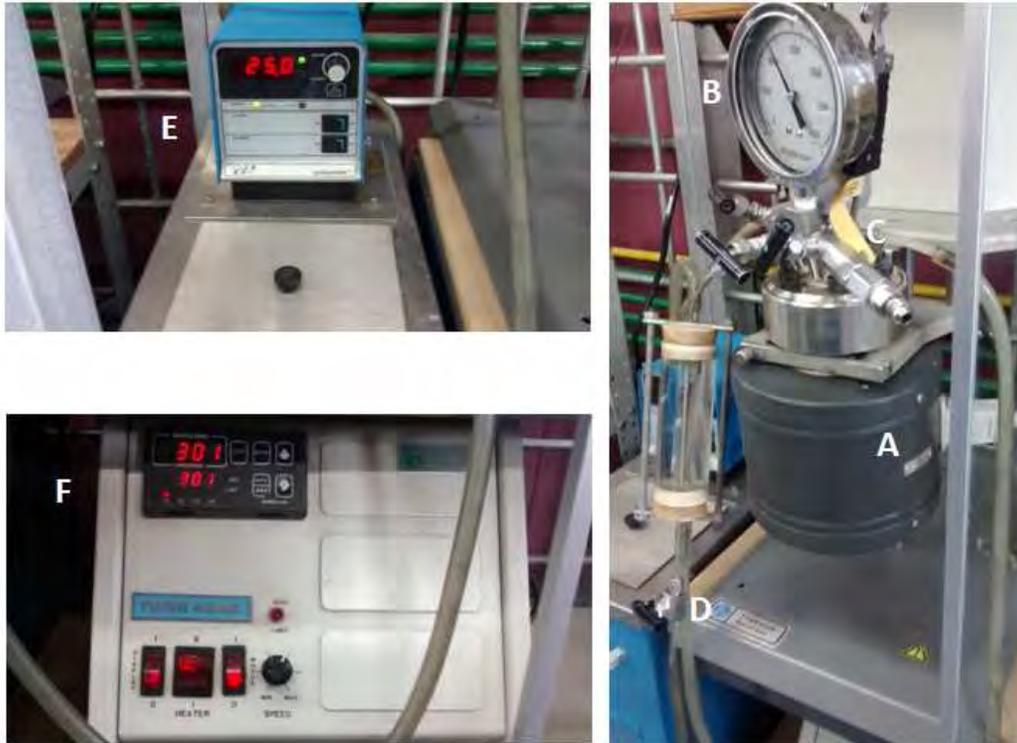


Figura 4.9. Reactor batch e instrumentación. A) Reactor batch y mantilla de calentamiento, B) Manómetro con límite de presión de 3000 psig, C) Termopar estándar tipo J, D) Toma muestras, E) Recirculador de agua, F) Controlador de temperatura.

Se tomó una muestra del reactor cada hora durante ocho horas, y éstas fueron analizadas en un cromatógrafo de gases marca Agilent serie 6890, por medio del cual se cuantificó la concentración de reactantes y productos para cada hora de reacción. La conversión de los productos se calculó empleando la ecuación 4.11:

$$\text{Conversión de A \%} = \frac{CA_0 - CA_t}{CA_0} \times 100\% \quad (\text{e4.11})$$

Donde:

A es el reactivo estudiado (DBT o 4,6-DMDBT),

CA_0 es la concentración inicial del reactivo,

CA_t es la concentración del reactivo a un tiempo definido ($0 \leq t \leq 8$),

Posteriormente se calculó el valor del coeficiente de rapidez de reacción (k) con los valores obtenidos de conversión para cada catalizador en la reacción de HDS. Debido a que la concentración de hidrógeno se encuentra en exceso y permanece prácticamente constante, se consideró que la reacción de HDS era de orden cero para el hidrógeno y de pseudo primer orden para cada compuesto azufrado (DBT y 4,6-DMDBT). Por lo que se empleó la ecuación correspondiente a la linealización de una reacción de primer orden (e4.12) para determinar el valor de k .

$$-\ln(1 - x) = kt \quad (\text{e4.12})$$

Donde:

x es la conversión del reactivo,

k es el coeficiente de rapidez de reacción,

t es un tiempo determinado de reacción,

Para calcular la relación de productos se utilizó la ecuación 4.13. Esta relación nos permite determinar cuál es el producto desulfurado que se forma en mayor proporción y permite discernir la ruta predominante durante la reacción, es decir, la ruta de hidrogenación (HID) o desulfuración directa (DSD).

$$\text{Relación de productos} = \frac{\% \text{ producto formado por HID}}{\% \text{ producto formado por DSD}} = \frac{CHB \text{ o } MCHT}{BF \text{ o } DMBF} \quad (\text{e4.13})$$

La relación que expresa la ecuación 4.13 será el criterio utilizado para caracterizar la selectividad de los catalizadores sintetizados en el presente proyecto.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo, se muestran los resultados obtenidos por medio de las distintas técnicas de caracterización realizadas a los soportes y catalizadores NiMo, así como la evaluación de la actividad catalítica en la reacción de HDS simultánea (DBT y 4,6-DMDBT). El capítulo se dividió en dos secciones; en la primera se muestran los resultados obtenidos para los soportes y en la segunda sección los obtenidos para los catalizadores.

5.1. Soportes

5.1.1 Fisisorción de N₂

Con esta técnica de caracterización se obtuvieron las propiedades texturales de los materiales sintetizados. Las isothermas de adsorción-desorción se muestran en la figura 5.1, observando para todos los materiales una isoterma del tipo IV, que de acuerdo con la IUPAC, es característico de materiales mesoporosos [40].

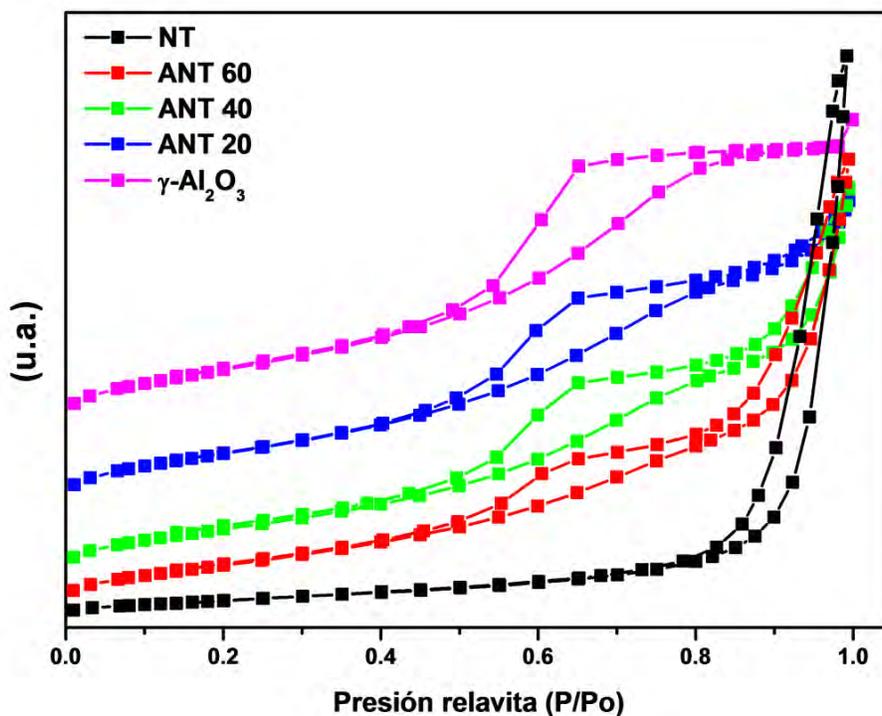


Figura 5.1. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ para los diferentes soportes.

El soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presenta un ciclo de histéresis del tipo H2 (poro de tamaño y forma no uniforme) que comienza a una presión relativa de 0.44, este material tiene poros con forma cilíndrica de cuello de botella [45]. Por otra parte, el material nanoestructurado de titania (NT) presenta una histéresis del tipo H3 que comienza aproximadamente a una presión relativa de 0.84. Este tipo de histéresis es característica de materiales sólidos constituidos por agregados y/o aglomerados de partículas que forman poros con forma de rendijas con tamaño y forma uniforme [40, 45]. Debido a que los materiales híbridos alúmina-titania están compuestos por los materiales antes señalados, estos presentan ambos tipos de porosidades y por lo tanto ambos tipos de histéresis (H2 y H3), que de acuerdo con la composición en peso del material nanoestructurado de titania, la histéresis tipo H3 se va esclareciendo.

El área superficial específica (S_{BET}) es una de las características más importantes de los soportes catalíticos. En la catálisis heterogénea, se buscan materiales que tengan gran área superficial para favorecer la dispersión de la fase activa. En la tabla 5.1, se muestran las principales características texturales de los materiales sintetizados, notando que a medida que aumenta la composición del material nanoestructurado de titania en los soportes, el área superficial va disminuyendo, siendo el material de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ el que presenta la mayor área superficial; mientras que el soporte de NT solo cuenta con $82 \text{ m}^2/\text{g}$ de esta propiedad.

Tabla 5.1. Características texturales de los soportes.

Material	S_{BET} (m^2g^{-1})	V_{P} (cm^3g^{-1})	$D_{\text{P ads}}$ (Å)	$D_{\text{P des}}$ (Å)
NTH	238	0.79	30; 440	29; 250
NT	82	0.53	437	282
ANT 60	202	0.49	59; 407	46; 218
ANT 40	230	0.45	60; 457	46; 289
ANT 20	250	0.41	60	46
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	268	0.42	62	45

La baja área del soporte NT se debe a que los materiales fueron calcinados por 2 h a una temperatura de 500°C . De acuerdo a la literatura, el material

nanoestructurado de titania sufre cambios en su estructura y regresa a su fase precursora (TiO_2 en fase anatasa) cuando es calcinado a temperaturas mayores a los 400°C [38,39]. Esto se puede apreciar de mejor manera al comparar los resultados obtenidos para el soporte NT con las características texturales del material nanoestructurado que solamente fue secado a 120°C (NTH) el cual cuenta con un área superficial específica de $238 \text{ m}^2/\text{g}$.

Las distribuciones de los tamaños de poro de adsorción de los materiales híbridos y de los materiales de referencia ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y NT), se muestran en la figura 5.2. Los materiales híbridos ANT (X), tienen una distribución de poro bimodal, debido a las dos diferentes porosidades de los materiales que conforman estos materiales. La primera distribución que aparece alrededor de los 62 \AA es atribuida a los poros de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y la segunda distribución que se encuentra alrededor de los 435 \AA , se atribuye a la porosidad del material nanoestructurado de titania. Los materiales híbridos ANT 40 y ANT 60 son los que presentan una mejor contribución de ambos tipos de porosidades.

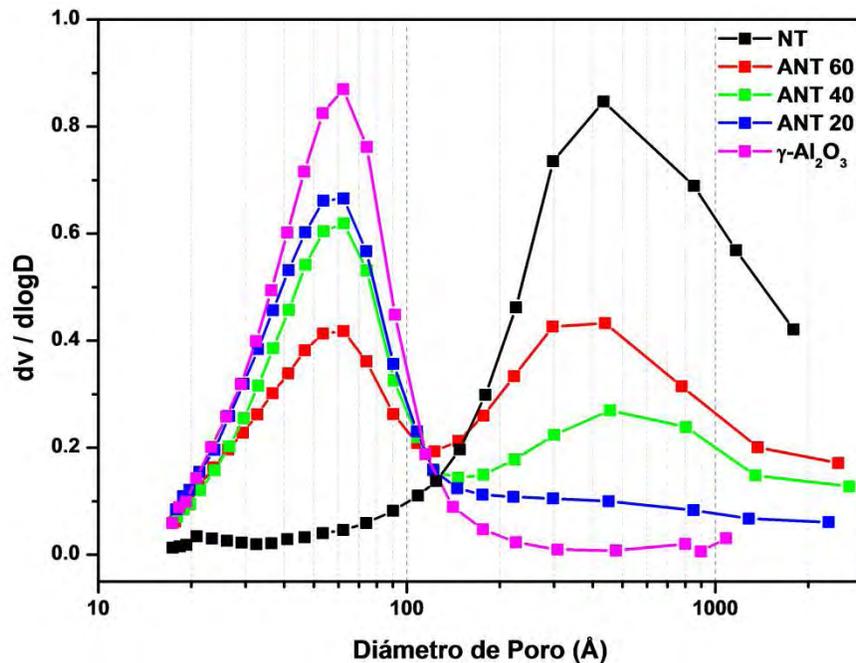


Figura 5.2. Distribución de tamaño de poro de adsorción de los soportes sintetizados.

5.1.2 Difracción de Rayos X de polvos (DRX)

En la figura 5.3 se presentan los difractogramas de rayos X de polvos de los soportes sintetizados. Las señales características de las fases cristalinas corresponden a las siguientes especies, sus tarjetas se muestran en el Anexo E.

▽ Óxido de Aluminio ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) con número de tarjeta JCPDS 83-2384

+ Óxido de titanio anatasa (TiO_2) con número de tarjeta JCPDS 21-127

Las fases cristalinas de los materiales híbridos corresponden a las señales de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y a la del TiO_2 anatasa. Los materiales híbridos se calcinaron a 500 °C para poder transformar la boehmita en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, pero como se mencionó anteriormente, el material nanoestructurado de titanía se destruye retornando a su fase precursora TiO_2 anatasa, por esta razón se observa la presencia de estas dos fases cristalinas.

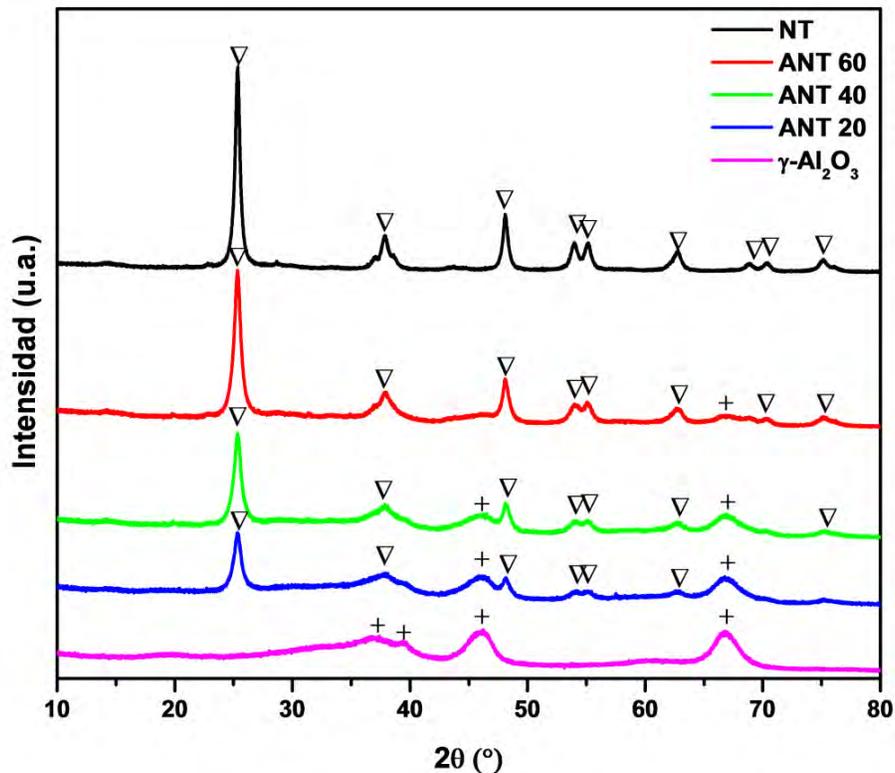


Figura 5.3. Difractogramas de rayos X de polvos para soportes.

Utilizando los difractogramas de rayos x (figura 5.3) se calculó el tamaño del cristal del TiO_2 anatasa empleando la ecuación de Scherrer (ver Anexo C). Los valores obtenidos para cada material se muestran en la tabla 5.2, donde se puede observar que al sintetizar los materiales híbridos alúmina-titania se obtuvo un tamaño de cristal del TiO_2 anatasa más pequeño comparado con el material de referencia NT.

Tabla 5.2. Tamaño del cristal TiO_2 anatasa para los soportes.

Soporte	FWHM (°)	β	$2\theta^\circ$	θ°	$\cos\theta$	D (Å)	D (nm)
ANT 20	0.88	0.76	25.31	12.66	0.98	107	11
ANT 40	0.71	0.59	25.31	12.66	0.98	137	14
ANT 60	0.68	0.56	25.32	12.66	0.98	145	15
NT	0.53	0.41	25.36	12.68	0.98	200	20

5.1.3 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis (DRS)

Los resultados de reflectancia difusa de los soportes utilizados se muestran en la figura 5.4. El material de referencia de titanio nanoestructurado (NT) presenta un máximo de banda alrededor de los 310 nm y un borde de absorción en 360 nm. Para los soportes híbridos ANT 20 y ANT 60, el máximo de banda aparece a la misma longitud de onda que el material de referencia (310 nm), mientras que el soporte híbrido ANT 40 sufre un ligero desplazamiento a la izquierda y presenta el máximo de banda a una longitud de onda de 304 nm. Por otra parte, se puede apreciar que el borde de absorción de los materiales híbridos ocurre a menores longitudes de onda que en el material de referencia (360 nm). De acuerdo con la literatura, el óxido de titanio presenta un máximo a 330 nm y un borde de absorción a 380 nm[50,53].

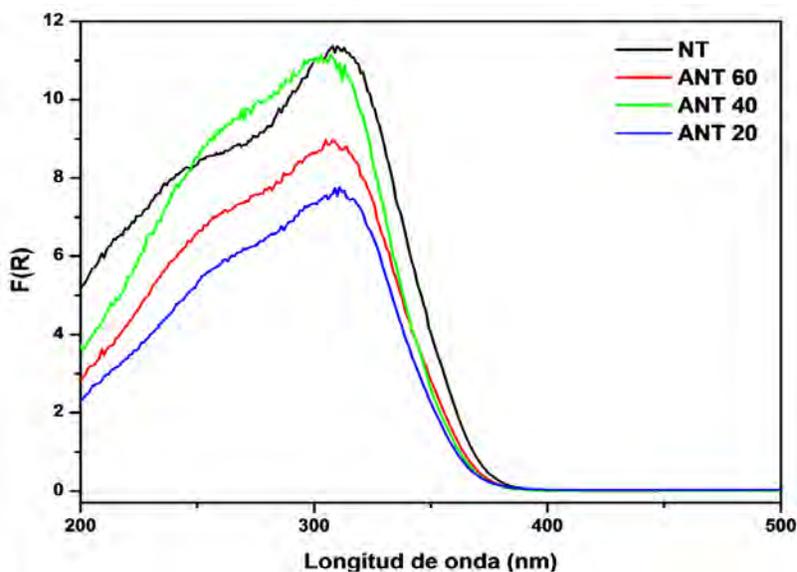


Figura 5.4. Espectros de reflectancia difusa UV-vis para los soportes.

Con el fin de obtener información acerca del grado de dispersión de los óxidos de titanio en los soportes, se calculó la energía de borde de absorción o también conocida como la energía de banda prohibida (E_g). Los valores calculados (Véase Anexo F) para cada soporte se muestran en la tabla 5.3.

Tabla 5.3. Energías de borde de absorción calculadas para los soportes.

Material	Energía de Borde (eV)
NT	3.55
ANT 60	3.58
ANT 40	3.63
ANT 20	3.59

De acuerdo con lo reportado en la tabla 5.3, todos los soportes presentaron un valor de energía de borde de absorción mayor al de la titania comercial (3.2 eV), esto se atribuyó al tamaño de las partículas, las cuales se vieron modificadas por las condiciones de síntesis. El óxido de titanio se caracteriza por ser un material semiconductor, lo cual contribuye a generar vacancias de azufre (lugares donde se adsorben los compuestos azufrados) cuando este material se encuentra interactuando con la fase activa durante la reacción de HDS.

5.2. Catalizadores

En esta sección se muestran los resultados de las caracterizaciones realizadas a los catalizadores de NiMo sintetizados.

5.2.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)

Los catalizadores fueron analizados por SEM-EDX para conocer su composición química real. Los resultados obtenidos (tabla 5.4), muestran que los catalizadores cuentan con una composición química real muy próxima a la composición nominal establecida (85% en peso de soporte, 12% de MoO_3 y 3% de NiO).

Tabla 5.4. Composición química (%en peso) de catalizadores NiMo.

Catalizador	Fase activa		Soporte	
	% MoO_3	%NiO	% TiO_2	% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
NiMo/NT	12.29	3.38	84.33	0.00
NiMo/ANT 60	12.37	3.10	50.72	33.81
NiMo/ANT 40	12.34	3.35	33.73	50.59
NiMo/ANT 20	11.93	2.87	17.04	68.16
NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	12.85	3.52	0.00	83.63

5.2.2 Fisisorción de nitrógeno

En la figura 5.5 se muestran las isotermas de adsorción-desorción de N_2 correspondientes a los catalizadores de NiMo. Al comparar estas isotermas con las de los soportes (figura 4.6), no se observan diferencias importantes, es decir, las isotermas conservan su forma. Esto indica que la adición de los metales (Ni y Mo) no afectó de manera significativa la estructura porosa de los soportes.

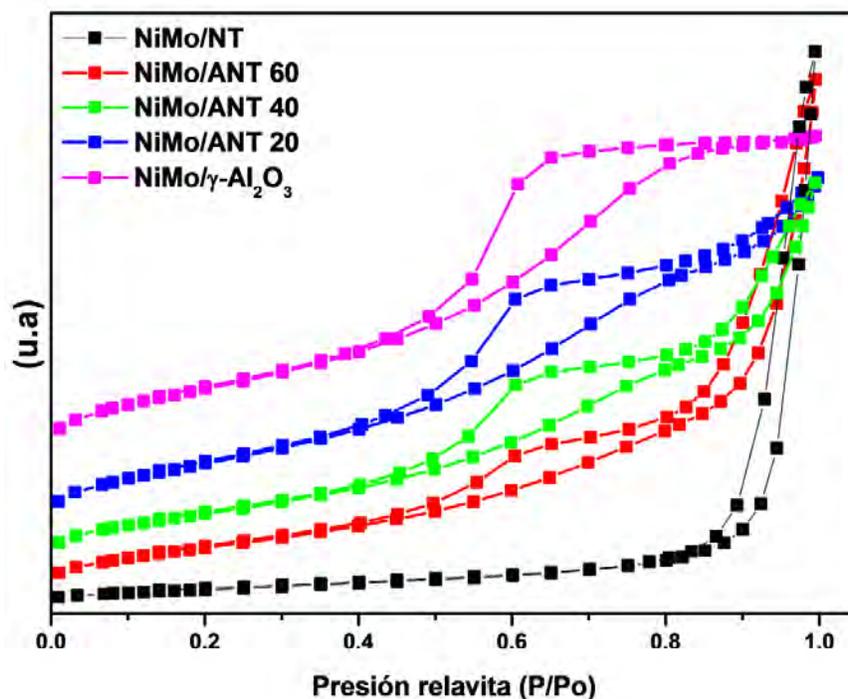


Figura 5.5. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 en los catalizadores.

En la tabla 5.5 donde se detallan las características texturales de los catalizadores, se observó una disminución notable en el área superficial específica y volumen de poro de los catalizadores respecto a los soportes (tabla 5.1). Esto se debe a la incorporación del precursor de la fase activa (Mo) y del promotor (Ni). Sin embargo, el volumen de poro en los catalizadores permanece prácticamente constante independientemente de la composición del catalizador en contraste con el área superficial específica.

Tabla 5.5. Características texturales de los catalizadores.

Material	S_{BET} (m^2g^{-1})	V_P (cm^3g^{-1})	D_P ads (Å)	D_P des (Å)
NiMo/NT	55	0.36	441	326
NiMo/ANT 60	158	0.40	57; 413	46; 211
NiMo/ANT 40	182	0.35	58; 403	46; 224
NiMo/ANT 20	220	0.36	57	46
NiMo/ γ - Al_2O_3	242	0.36	60	46

En la figura 5.6 se muestra la distribución de poros de adsorción de los catalizadores. De acuerdo a los resultados obtenidos, se puede apreciar que no existe diferencia con la distribución de poros de los soportes (figura 5.2). Lo que indica que el método de impregnación de los soportes fue el adecuado ya que no altero de manera significativa las propiedades texturales de los soportes.

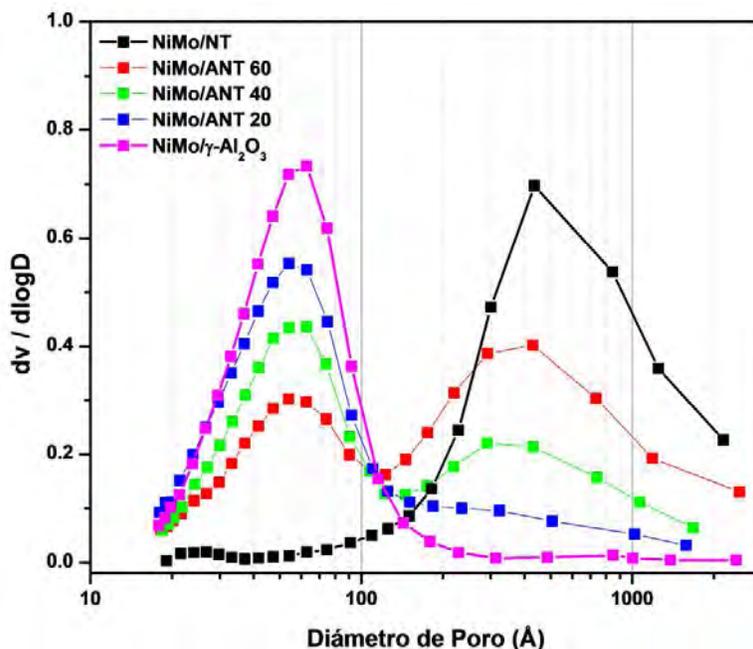


Figura 5.6. Distribución de tamaño de poro de adsorción de los catalizadores sintetizados.

5.2.3 Difracción de rayos X de polvos (DRX)

La difracción de rayos X de polvos fue empleada para determinar si los óxidos metálicos depositados (MoO_3 y NiO) formaron fases cristalinas con un tamaño superior a 50 \AA . En la figura 5.7 se muestran los patrones de difracción de los catalizadores sintetizados, en los cuales se aprecian las siguientes fases cristalinas:

- ▽ Óxido de titanio anatasa (TiO_2) con número de tarjeta JCPDS 21-1272
- † Óxido de Aluminio ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) con número de tarjeta JCPDS 83-2384
- * Molibdato de níquel (NiMoO_4) con número de tarjeta JCPDS 86-0362

Como se observa en la figura 5.7, el catalizador de referencia NiMo/ γ -Al₂O₃, así como los catalizadores híbridos NiMo/ANT 20, NiMo/ANT 40 y NiMo/ANT 60 solo presentan señales correspondientes al soporte que son el óxido de titanio (TiO₂) en fase anatasa y el óxido de aluminio (γ -Al₂O₃). Sin embargo, el catalizador de referencia NiMo/NT presenta una serie de señales que de acuerdo con la tarjeta JCPDS 86-0362 corresponden al molibdato de níquel (NiMoO₄).

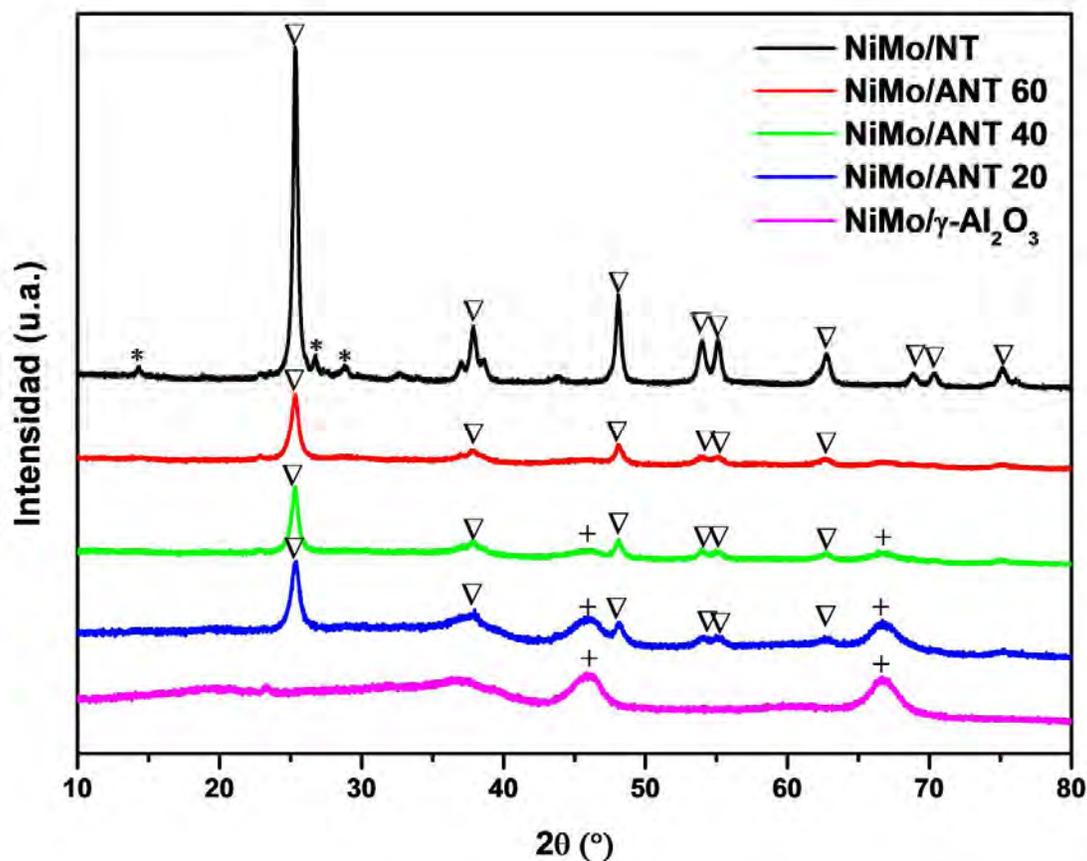


Figura 5.7. Patrones de difracción de los catalizadores NiMo.

La presencia de señales ajenas al óxido de aluminio y al óxido de titanio, son un indicativo de la formación de nuevas fases cristalinas, debido a la baja dispersión de los óxidos de Mo y Ni sobre la superficie del soporte. Para el catalizador NiMo/NT esto se puede asociar a la baja área superficial de este material.

En la tabla 5.6, se muestran los valores obtenidos del tamaño del cristal del óxido de titanio anatasa, los cuales no presentaron diferencia con los calculados para

sus respectivos soportes (tabla 5.2).

Tabla 5.6. Tamaño de cristal para los catalizadores.

Catalizador	FWHM (°)	β	$2\theta^\circ$	θ°	$\cos\theta$	D (Å)	D (nm)
NiMo/ANT 20	0.86	0.74	25.35	12.68	0.98	110	11
NiMo/ANT 40	0.71	0.59	25.35	12.68	0.98	137	14
NiMo/ANT 60	0.70	0.58	25.35	12.68	0.98	140	14
NiMo/NT	0.54	0.42	25.35	12.68	0.98	195	20

4.2.4 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis (DRS)

Esta técnica de caracterización fue empleada para diferenciar las distintas especies oxidadas de Ni y Mo presentes en los catalizadores. De igual forma, la espectroscopia de reflectancia difusa permite conocer el grado de dispersión de estas especies sobre la superficie del soporte.

De acuerdo con la literatura, el Mo (VI) en coordinación tetraédrica absorbe en el intervalo de 250-280 nm. El Mo (VI) en coordinación octaédrica absorbe a longitudes de onda mayores y esto depende del grado de aglomeración de los óxidos. Cuando las especies octaédricas no se encuentran tan aglomeradas absorben a longitudes de onda entre 280-300 nm. Sin embargo, las especies aglomeradas como polimolibdatos de molibdeno absorben entre 300-330 nm. Cabe señalar que ambas especies, tanto tetraédricas como octaédricas, absorben en el intervalo de 220-230 nm [49,53].

En la figura 5.8 se presentan los espectros de reflectancia difusa para los catalizadores sintetizados. Para el catalizador NiMo/ γ -Al₂O₃ se observan dos bandas de absorción. La primera banda, de mayor intensidad, corresponde a especies de Mo (VI) en coordinación tetraédricas (250-280 nm). La segunda banda, desvela la presencia de especies octaédricas aglomeradas (280-330 nm). Por otra parte, para el resto de los catalizadores no es posible observar las señales correspondientes a las especies de Mo (VI), esto se debe al traslape que existe con las señales características del óxido de titanio en fase anatasa (330 nm).

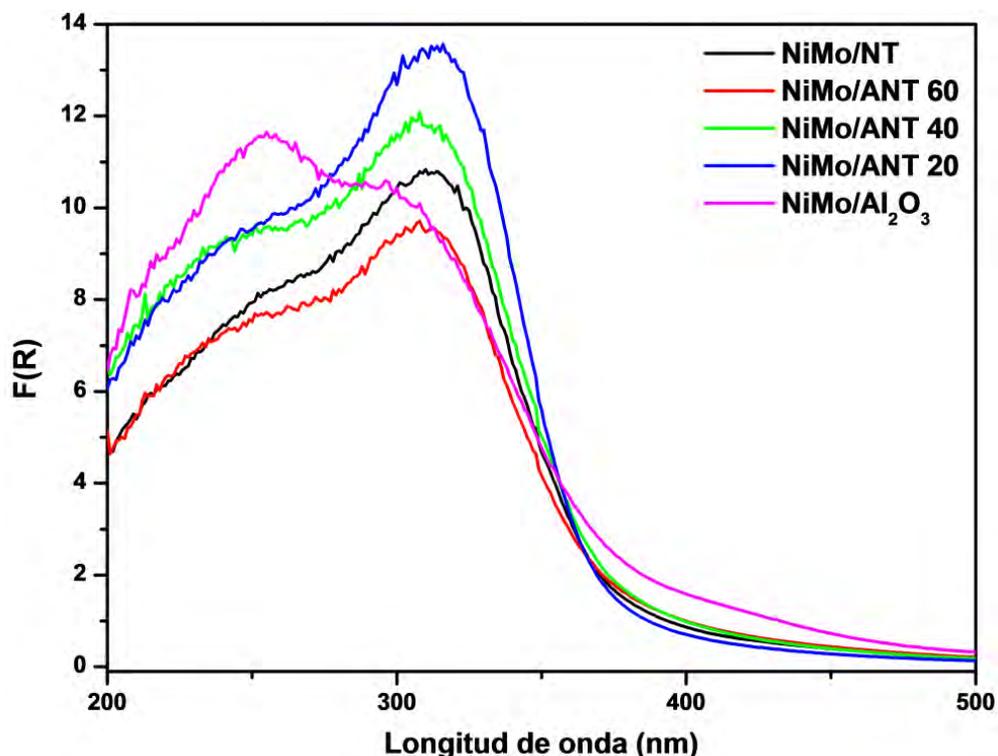


Figura 5.8. Espectros de reflectancia difusa UV-vis para los catalizadores.

A partir de los espectros de reflectancia difusa, se determinó el valor de energía de borde de absorción (tabla 5.7). Los resultados muestran que todos los catalizadores de NiMo soportados sobre materiales que contienen nanotubos de titania presentaron valores mayores de energía de borde que el catalizador convencional soportado sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Esto podría indicar que el material nanoestructurado de titania contribuye a obtener una mayor dispersión de los óxidos de molibdeno (VI) sobre la superficie del catalizador.

Tabla 5.7. Energías de borde de absorción para los catalizadores NiMo.

Material	Energía de Borde (eV)
NiMo/NT	3.50
NiMo/ANT 60	3.50
NiMo/ANT 40	3.51
NiMo/ANT 20	3.50
NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	3.45

5.2.5 Reducción a temperatura programada (TPR)

La técnica de reducción a temperatura programada fue utilizada para determinar el intervalo de temperaturas a la cual se lleva a cabo la reducción de los óxidos metálicos de Ni y Mo presentes en el catalizador. De acuerdo con la literatura, los catalizadores de NiMo presentan dos señales de reducción. La primera aparece entre 300-600 °C y la segunda entre 700-1000°C [20]. La primera señal corresponde a la primera etapa de reducción del molibdeno octaédrico, que va de Mo^{6+} a Mo^{4+} . La segunda señal es asociada a la segunda etapa de reducción de Mo^{4+} a Mo^0 y adicionalmente a la primera etapa de reducción de Mo^{6+} a Mo^{4+} de las especies de molibdeno en coordinación tetraédrica [20].

En la figura 5.9, se muestran los termogramas de reducción correspondientes a los catalizadores estudiados. Se puede apreciar que los catalizadores presentaron dos picos de reducción. El catalizador $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presentó el primer pico a 389 °C y el segundo a 796 °C, la temperatura a la cual aparece la segunda señal corresponde a la más alta de toda la serie de catalizadores sintetizados. Por otra parte, el catalizador de referencia NiMo/NT presentó la primera señal de reducción a una temperatura muy por encima del resto de los catalizadores (514 °C), la cual se atribuyó a molibdeno (VI) aglomerado en coordinación octaédrica, esto se debe a que la interacción de la fase activa con el soporte es muy débil, por lo que la fase activa tiende a aglomerarse en lugar de encontrarse dispersa sobre la superficie del soporte, adicionalmente, este catalizador presentó un segundo pico de reducción a 785 °C, el cual corresponde a molibdeno (VI) en coordinación tetraédrica. Los catalizadores híbridos alúmina-titania presentaron un termograma de reducción muy similar al del catalizador convencional soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, lo cual indica que la interacción fase activa-soporte es más fuerte en la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que con el material nanoestructurado de titania, por esta razón la fase activa prefiere depositarse en este material.

De igual manera, se observa que el área bajo la curva de la segunda señal de reducción para los catalizadores con mayor proporción de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiMo}/\text{ANT20}$) es mayor que la correspondiente a la segunda señal. Esto es un indicio de que en estos catalizadores existe una mayor cantidad de

molibdeno en coordinación tetraédrica, lo que concuerda con los resultados mostrados en la tabla 5.8 y los obtenidos en DRS para el catalizador de NiMo/ γ - Al_2O_3 (figura 5.8).

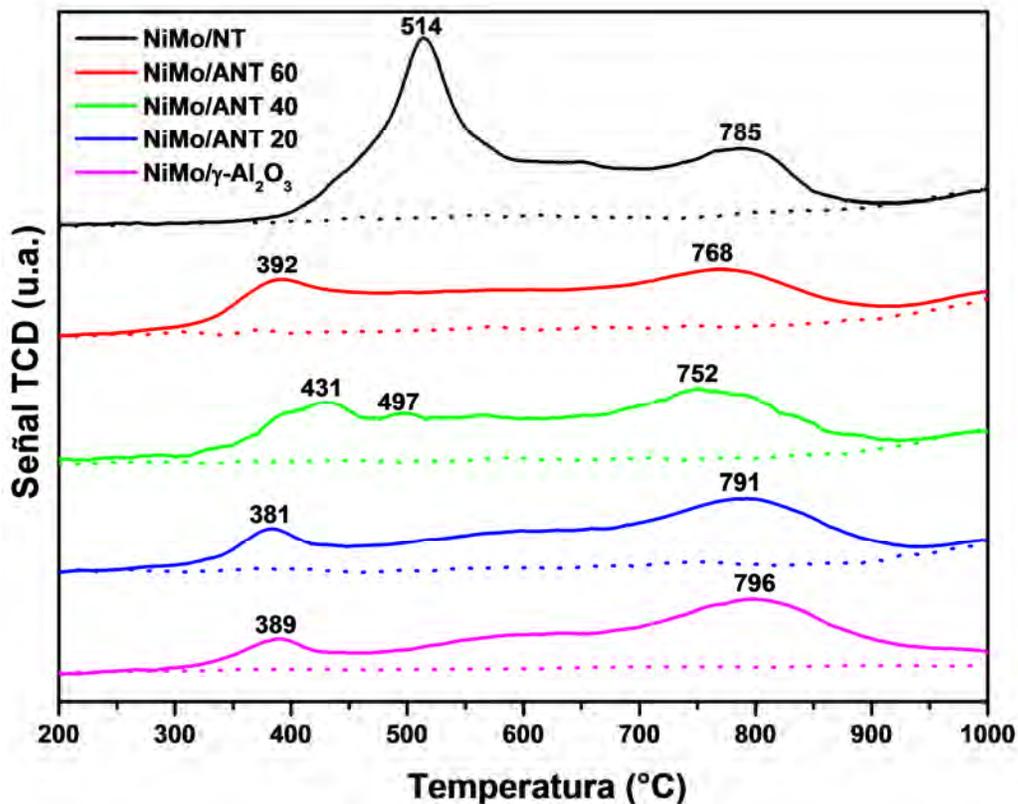


Figura 5.9. Termogramas de reducción de soportes y catalizadores NiMo.

La cantidad total de hidrógeno consumido para la reducción de las especies de Mo y Ni, está directamente relacionada con la cantidad de especies metálicas presentes en los catalizadores. En la tabla 5.8 se reportan los consumos de hidrógeno de los catalizadores de NiMo en dos intervalos de temperaturas. De acuerdo con la tabla 5.8 y a la figura 5.9, el catalizador NiMo/NT es el material que presentó una mayor cantidad de especies octaédricas, seguido de los catalizadores híbridos NiMo/ANT 40, NiMo/ANT 60 y NiMo/ANT 20 en este orden. La presencia de especies octaédricas en los catalizadores es de suma importancia debido a que la activación del catalizador se realiza a 400 °C, en donde las especies reducibles a temperaturas relativamente bajas darán paso a la formación de la fase activa en el catalizador. Cabe señalar que todos los catalizadores

soportados sobre materiales compuestos por el material nanoestructurado de titania, presentaron más especies octaédricas que el catalizador convencional soportado en γ -Al₂O₃.

De igual forma, en la tabla 5.8 se muestra el grado de reducción (α) de los catalizadores (Anexo D). El valor de " α ", relaciona la cantidad total de especies de Mo y Ni que son capaces de reducirse experimentalmente, para obtener este dato, es necesario tomar en cuenta las especies reducibles que corresponden al soporte. Adicionalmente, se toma como referencia el consumo teórico de hidrógeno requerido para reducir todas las especies de Mo⁶⁺ y Ni²⁺ presentes en el catalizador. De acuerdo con los resultados en la tabla 5.8, el catalizador NiMo/ γ -Al₂O₃ fue el material con la mayor cantidad de especies reducibles (86%), seguido por el catalizador híbrido NiMo/ANT40 (79%). Por otra parte, el catalizador NiMo/ANT 60 presentó un porcentaje de reducción (72%) mayor al catalizador de referencia NiMo/NT (68%). Y finalmente, con el porcentaje más bajo de especies reducibles se encuentra el catalizador híbrido NiMo/ANT 20 el cual presentó un porcentaje de reducción de 57%.

Tabla 5.8. Consumo de H₂ para soportes y grado de reducción (α) para los catalizadores NiMo.

Material	Consumo de Hidrógeno (mL/g)			α_R (%)
	200-600°C	600-1000°C	Total	
NiMo/NT	33.91	36.25	70.16	68
NiMo/ANT 60	23.00	45.75	68.75	72
NiMo/ANT 40	25.21	45.92	71.13	79
NiMo/ANT 20	16.38	36.75	53.13	57
NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	14.95	40.95	55.90	86
NT	3.65	22.47	26.12	-----
ANT 60	2.66	19.17	21.83	-----
ANT 40	5.48	14.54	20.02	-----
ANT 20	2.20	13.58	15.78	-----

5.2.6 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Con la ayuda de esta técnica de caracterización es posible observar la morfología de los sulfuros de molibdeno (MoS₂), con el fin de determinar el tamaño y

apilamiento promedio de estos cristales para cada catalizador sintetizado y evaluado en la reacción de HDS.

En la figura 5.10, se presentan las micrografías correspondientes a los materiales híbrido. En la figura 5.11, se muestran las micrografías correspondientes a los catalizadores de referencia NiMo/NT y NiMo/ γ -Al₂O₃. Las flechas indican el lugar donde se observan los cristales de MoS₂, estos cristales tienen la apariencia de franjas color negro y poseen una distancia interplanar característica de 6.1 Å entre una pila y otra[45].

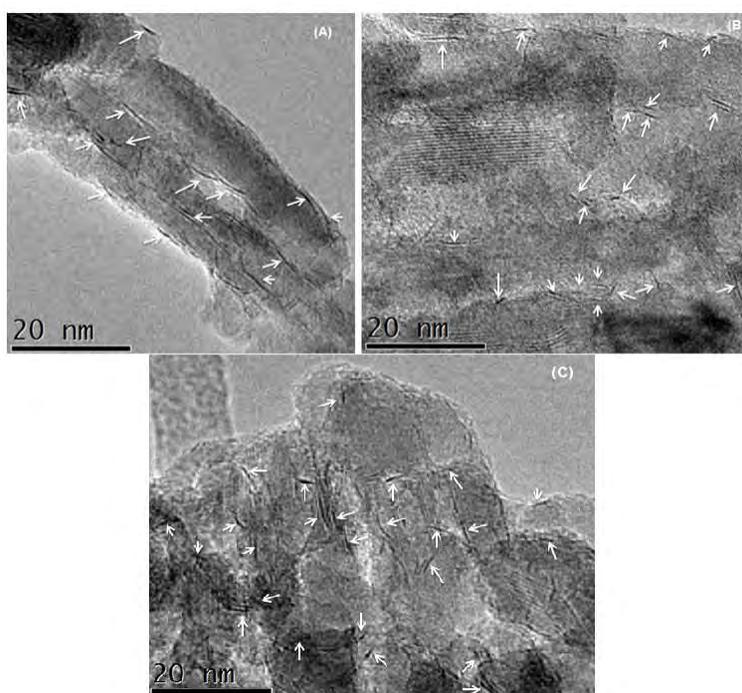


Figura 5.10. Micrografías de HRTEM para los catalizadores híbridos: (A) NiMo/ANT20, (B) NiMo/ANT40 y (C) NiMo/ANT60.

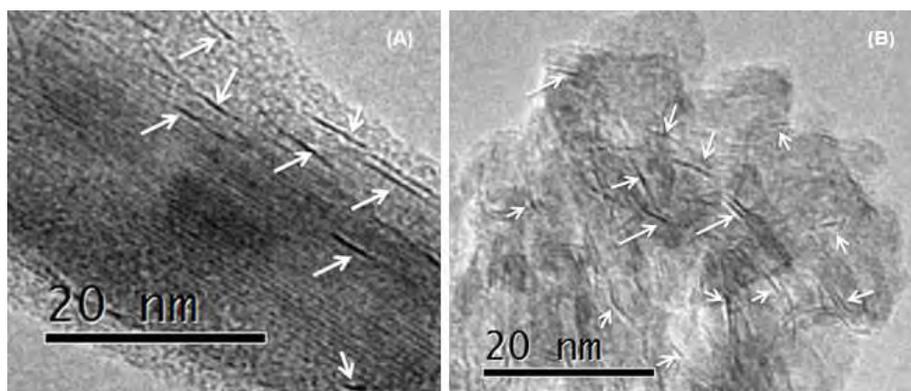


Figura 5.11. Micrografías de HRTEM para los catalizadores de NiMo sulfurados: (A) NiMo/NT y (B) NiMo/ γ -Al₂O₃.

En la tabla 5.9, se presentan el número de pilas y longitud promedio de los cristales de MoS₂ en los diferentes catalizadores. Los catalizadores de NiMo soportados en los materiales híbridos presentan unos valores de longitud del cristal de MoS₂ en un rango de 15.6-19.1 Å y un apilamiento promedio en un intervalo de 1.0-1.1 pilas. Al compararlos con el catalizador de referencia soportado en γ -Al₂O₃, este presenta un apilamiento promedio mayor (1.3 pilas) que los catalizadores híbridos. El otro catalizador de referencia NiMo/NT presenta una longitud promedio del cristal de MoS₂ de 20.3 Å.

Entre toda la serie de catalizadores, el material NiMo/ANT40 es el catalizador que presentó una longitud y apilamiento promedio del cristal de MoS₂ menor.

Tabla 5.9. Longitud y número de pilas promedio de MoS₂, en los diferentes catalizadores.

Catalizador	Longitud (Å)	# Pilas
NiMo/NT	20.3	1.1
NiMo/ANT 60	17.6	1.1
NiMo/ANT 40	15.6	1.0
NiMo/ANT 20	19.1	1.1
NiMo/ γ - Al ₂ O ₃	17.4	1.3

Los resultados de las distribuciones de apilamiento y longitud de los cristales de MoS₂ se muestran en las figuras 5.12 y 5.13, respectivamente. Como se observa en la figura 5.12, los catalizadores estudiados presentan cristales poco apilados, en su mayoría, cristales de una sola pila. Notando que el porcentaje de cristales de MoS₂ de una sola pila alcanza un máximo con el catalizador híbrido NiMo/ANT40.

En la figura 5.13, se puede observar que cerca del 70% de los cristales en el catalizador NiMo/ γ -Al₂O₃ tienen una longitud entre 10 y 20 Å. En el catalizador de referencia NiMo/NT, el tamaño promedio de los cristales (20.3 Å), se debe a

que cerca del 80% de los cristales tiene un longitud que va desde 10 a 30 Å. Debido a las características de los materiales de referencia, la mayoría de los cristales en los catalizadores híbridos tienen una longitud menor a 30 Å. En estos materiales, la cantidad de cristales con un tamaño menor a los 20 Å alcanza un máximo en el catalizador híbrido NiMo/ANT40. Esto da indicio a que la incorporación de una cantidad precisa del material nanoestructurado de titanía al soporte convencional de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ puede ayudar a controlar la longitud y apilamiento de los cristales de MoS_2 ; si lo que se desea es que estos sean pequeños y poco apilados conviene utilizar un soporte que contenga 40% en peso del material nanoestructurado de titanía.

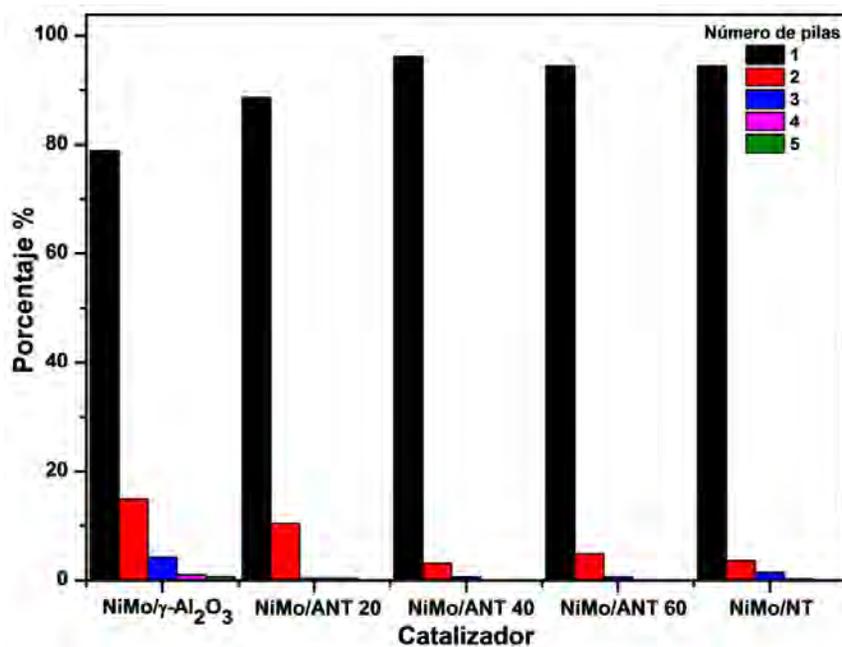


Figura 5.12. Distribución de apilamiento de MoS_2 en los catalizadores NiMo.

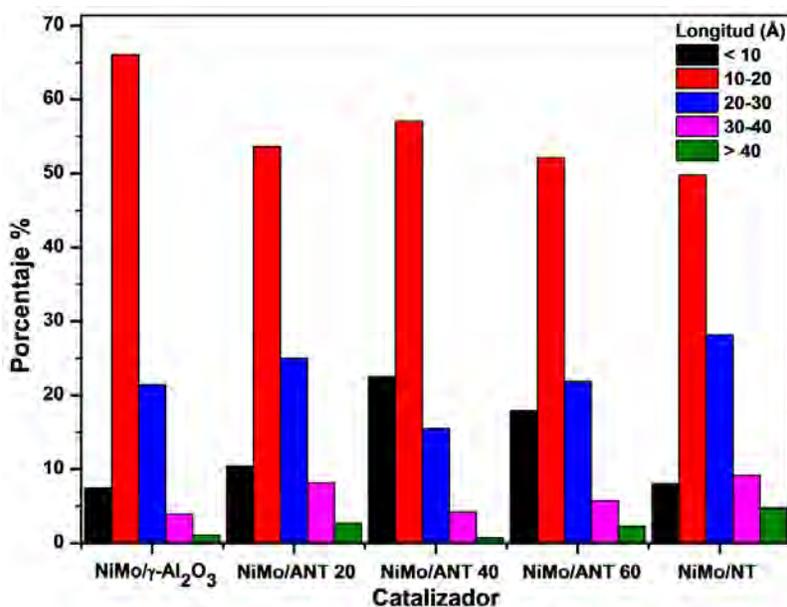


Figura 5.13. Distribución de longitud de MoS₂ en los catalizadores NiMo.

5.2.7 Evaluación de la actividad catalítica

Los catalizadores sintetizados fueron evaluados en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) simultánea de dibenzotiofeno (DBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT).

En la figura 5.14, se muestran los porcentajes de conversión de DBT y 4,6-DMDBT, obtenidos con los diferentes catalizadores evaluados a 2, 4, 6 y 8 horas de reacción. En la tabla 5.10 se muestran los porcentaje de conversión de DBT para cada hora de reacción, mientras que los resultados obtenidos para 4,6-DMDBT se encuentran en la tabla 5.11.

El catalizador de referencia soportado sobre el material nanoestructurado de titanía (NiMo/NT), resultó con las menores conversiones de DBT (67%) y 4,6-DMDBT (40%) al finalizar la reacción. Esto se debe a la poca área específica del catalizador, debido a la descomposición que sufre este material cuando es calcinado a 500 °C. Por otro lado, el catalizador convencional NiMo/γ-Al₂O₃ mostró una alta actividad en la remoción del DBT (90%), sin embargo, este material no es el adecuado para lograr eliminar compuestos con impedimento estérico ya que solo alcanzó una conversión del 55% para el 4,6-DMDBT a las 8 horas de reacción.

Los resultados de las tablas 5.10 y 5.11, muestran que al utilizar materiales híbridos como soportes en catalizadores de NiMo, se logra mejorar la actividad catalítica del catalizador. Para DBT, los catalizadores híbridos lograron remover del 91 al 97% de esta molécula, mientras que para 4,6-DMDBT se alcanzaron conversiones que van de 62 a 71%. De acuerdo con esto, en la figura 5.14 se observa claramente que la conversión para ambas moléculas llega a un máximo con el catalizador híbrido NiMo/ANT40, el cual alcanzó conversiones del 97% y 71% de DBT y 4,6-DMDBT, respectivamente.

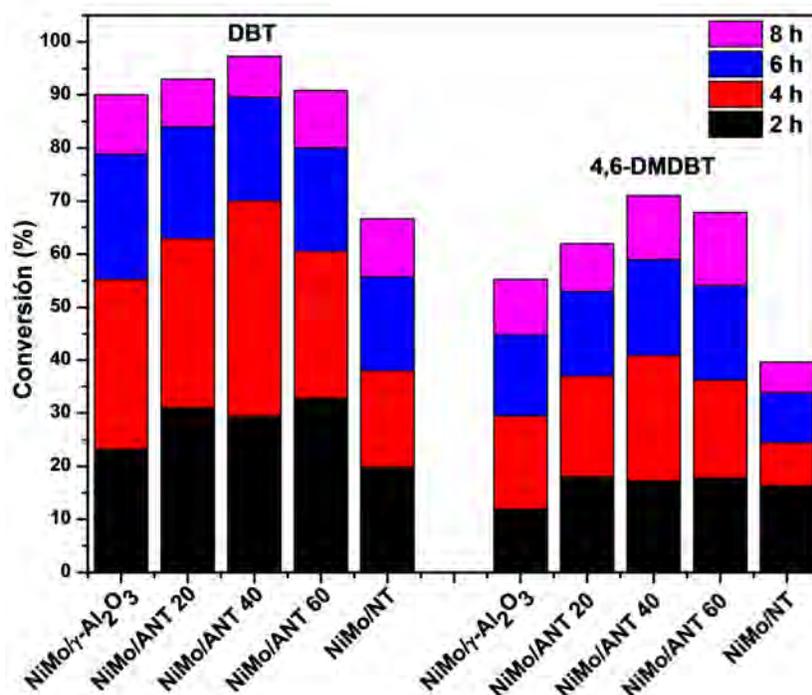


Figura 5.14. Porcentajes de conversión de DBT y 4,6-DMDBT a 2, 4, 6 y 8 horas de reacción para los catalizadores de NiMo.

Tabla 5.10. Porcentajes de conversión para DBT.

Catalizador	Conversión (%)							
	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	6 h	7 h	8 h
NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	10	23	41	55	70	79	85	90
NiMo/ANT 20	17	31	48	63	76	84	90	93
NiMo/ANT 40	18	29	47	70	77	90	95	97
NiMo/ANT 60	19	33	48	61	73	80	86	91
NiMo/NT	10	20	27	38	48	56	61	67

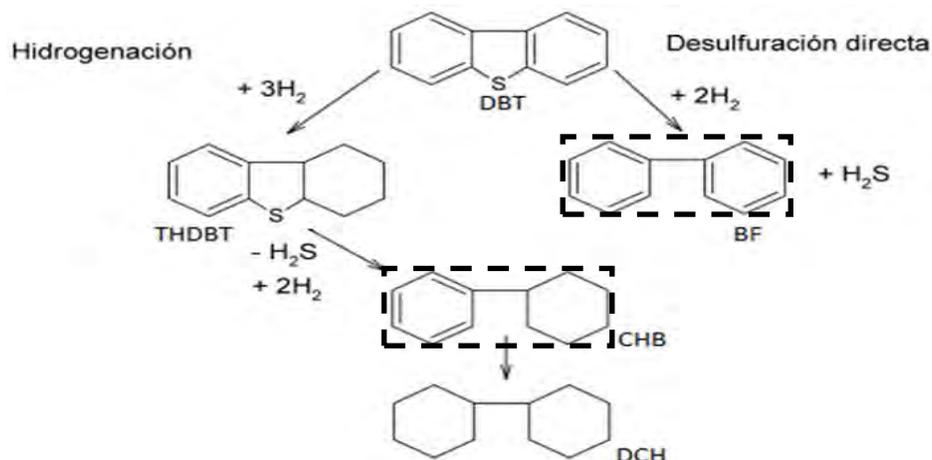
Tabla 5.11. Porcentajes de conversión para 4,6-DMDBT.

Catalizador	Conversión (%)							
	1 h	2 h	3 h	4 h	5 h	6 h	7 h	8 h
NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	4	12	22	29	39	45	50	55
NiMo/ANT 20	11	18	28	37	46	53	58	62
NiMo/ANT 40	12	17	27	41	47	59	66	71
NiMo/ANT 60	12	18	27	36	46	54	61	68
NiMo/NT	9	16	19	24	30	34	37	40

5.2.8 Relación de productos

La relación de productos es un parámetro útil para realizar un comparativo entre los catalizadores. Los esquemas generales de reacción de HDS de DBT y 4,6-DMDBT se muestran en las figuras 5.15 y 5.16. Esta reacción, sin importar si hablamos de DBT o 4,6-DMDBT, se lleva a cabo a través de dos rutas: hidrogenación (HID) y desulfuración directa (DSD).

Para el DBT, el producto desulfurado obtenido por la ruta de DSD es el bifenilo (BF), mientras que el ciclohexilbenceno (CHB) se obtiene por la ruta HID. Por otra parte, para el compuesto azufrado 4,6-DMDBT, el dimetilbifenilo (DMBF) y el metilciclohexiltolueno (MCHT) son los compuestos obtenidos por las rutas de DSD y HID, respectivamente.

**Figura 5.15.** Esquema de reacción de HDS para DBT.

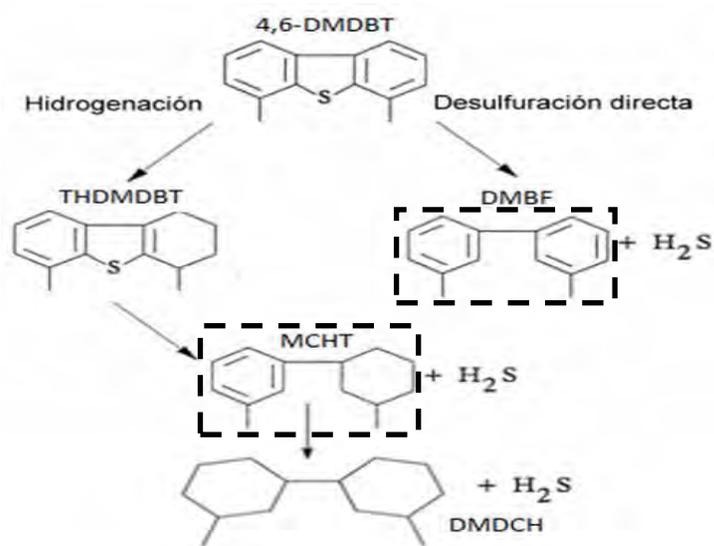


Figura 5.16. Esquema de reacción de HDS para 4,6-DMDBT.

En las tablas 5.12 y 5.13, se muestran los valores obtenidos para la relación de productos (e4.13) formados al 50% de conversión de DBT y 4,6-DMDBT. Cabe señalar, que para el catalizador de referencia NiMo/NT, la relación de productos fue calculada al 30% de conversión de 4,6-DMDBT, esto se debe a que este catalizador no alcanzó el 50% de conversión para esta molécula azufrada.

Si el valor de los cocientes CHB/BF o MCHT/DMBF, es mayor a uno, indica que el producto que se formó fue obtenido en mayor proporción a través de la ruta de HID. Por otra parte, si el valor obtenido es menor a la unidad, el producto formado para la reacción de HDS optó en su mayoría por la ruta de DSD [45].

En la tabla 5.12, se muestra que todos los catalizadores obtuvieron valores menores a uno, lo que indica que el DBT prefiere la ruta de DSD. De igual forma, se observa que al agregar el material nanoestructurado de titanía al soporte convencional de γ -Al₂O₃ se modifica ligeramente la relación de productos, lo que indica que aumenta la cantidad de reactivo que es convertido por la ruta de HID. Los catalizadores NiMo/ANT40 y NiMo/ANT60 fueron los que permitieron obtener los valores más altos en la relación CHB/BF (0.45).

En la tabla 5.13, se observa el caso contrario del DBT, ya que el 4,6-DMDBT prefiere la ruta de HID para ser desulfurado. La preferencia de este compuesto para reaccionar por esta ruta se debe a que los grupos metilo

presentes en las posiciones 4 y 6 de la molécula, impiden la eliminación del S a través de la ruta de DSD [15,16]. Es por esto, que es necesario sintetizar catalizadores en los que se promueva el uso de esta ruta durante la reacción de HDS. Los catalizadores que permitieron obtener valores más altos en la relación de MCHT/DMBF fueron los materiales híbridos NiMo/ANT60 y NiMo/ANT20, los cuales presentaron valores de 0.5.88 y 6.10, respectivamente.

Tabla 5.12. Relación de productos al 50% de conversión de DBT para los catalizadores NiMo.

Catalizador	DBT				
	CHB	BF	THDBT	DCH	CHB/BF
NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	12.45	36.31	0.74	0.50	0.34
NiMo/ANT 20	12.73	35.90	0.85	0.52	0.35
NiMo/ANT 40	15.10	33.55	0.91	0.18	0.45
NiMo/ANT 60	15.07	33.48	0.87	0.58	0.45
NiMo/NT	8.66	40.30	0.90	0.15	0.21

Tabla 5.13. Relación de productos al 50% de conversión de 4,6-DMDBT para los catalizadores NiMo.

Catalizador	4,6-DMDBT				
	MCHT	DMBF	THDMDBT	DMDCH	MCHT/DMBF
NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	31.22	5.57	5.33	7.87	5.61
NiMo/ANT 20	31.7	5.2	6.12	6.99	6.10
NiMo/ANT 40	29.8	8.28	4.37	7.54	3.60
NiMo/ANT 60	30.99	5.27	5.02	8.71	5.88
NiMo/NT	15.58	0.94	13.48	0.00	16.57*

* Valor calculado al 30% de conversión.

5.2.9 Coeficientes de rapidez de reacción

A partir de los valores de conversión de DBT y 4,6-DMDBT en las primeras cuatro horas de reacción, se determinó el valor del coeficiente de rapidez de pseudo-primer orden k (Anexo G). Este parámetro cinético será empleado como medida de la actividad catalítica de los catalizadores.

Con el fin de relacionar el coeficiente de rapidez de reacción para la reacción de HDS con las características individuales de la serie de catalizadores sintetizados

en este trabajo, se propone el cálculo de la fracción de átomos de molibdeno catalíticamente activos como se describe a continuación[54,55]:

$$n_i = \frac{L}{6.4} + 05 \qquad Mo_r = 6N \qquad Mo_e = (6n_i - 12)N$$

$$Mo_T = (3n_i^2 - 3n_i + 1)N \qquad f_{Mo} = \frac{(Mo_r + Mo_e)}{Mo_T}$$

Donde:

L= Longitud promedio de los cristales de MoS₂ (Å).

N= número promedio de capas de los cristales de MoS₂.

Mo_r= número de átomos de molibdeno en los sitios "rim" de un cristal de MoS₂.

Mo_e= número de átomos de molibdeno en los sitios "edge" de un cristal de MoS₂.

Mo_T= número total de átomos de molibdeno promedio en un cristal de MoS₂.

f_{Mo}= Fracción de átomos de molibdeno catalíticamente activos.

En la tabla 5.14 se muestran los coeficientes de rapidez de reacción (k) y la fracción de átomos de molibdeno catalíticamente activos (f_{Mo}). Para los catalizadores estudiados, el valor del coeficiente de reacción k, es mayor para la molécula DBT, lo que confirma que la reacción de HDS para compuestos azufrados no sustituidos como el DBT, se lleva a cabo con una rapidez mayor en comparación con la reacción de HDS de compuestos azufrados alquil sustituidos (4,6-DMDBT). Así mismo, se observa que los catalizadores híbridos presentan una mayor actividad que los catalizadores de referencia. El orden de actividad de los materiales sintetizados es el siguiente: NiMo/NT < NiMo/γ-Al₂O₃ < NiMo/ANT60 < NiMo/ANT20 < NiMo/ANT40.

Cabe señalar que todos los materiales que contienen titania nanoestructurada presentaron valores de f_{Mo} que superan al catalizador convencional de NiMo/γ-Al₂O₃. Estos resultados confirman el efecto positivo que tiene la incorporación del material nanoestructurado de titania al soporte convencional de alúmina. De acuerdo con lo mostrado en la tabla 5.13, el catalizador híbrido NiMo/ANT 40 es el que presentó los valores más altos del coeficiente de rapidez de reacción para ambos compuestos azufrados, 18.8 L*g_{cat}⁻¹*s⁻¹ para DBT y 8.7 L*g_{cat}⁻¹*s⁻¹ para 4,6-DMDBT, de igual forma, este material fue

el que presentó la mayor fracción de átomos de molibdeno catalíticamente activos (0.64).

Tabla 5.14. Coeficientes de rapidez de reacción de HDS (k) de DBT y 4,6-DMDBT y fracción de átomos de molibdeno catalíticamente activos (f_{Mo}) para los catalizadores de NiMo.

Catalizador	$k \left(\frac{L}{g_{cat} s} \right) * 10^6$		f_{Mo}
	DBT	4,6-DMDBT	
NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	13.5	6.0	0.53
NiMo/ANT 20	17.2	8.3	0.59
NiMo/ANT 40	18.8	8.7	0.64
NiMo/ANT 60	16.6	8.0	0.55
NiMo/NT	8.4	5.5	0.59

6. CONCLUSIONES

Con base en los resultados obtenidos en el presente trabajo se pueden hacer las siguientes conclusiones:

- Se sintetizaron los soportes híbridos compuestos por el material nanoestructurado de titania y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, cuya composición química fue similar a la composición teórica esperada (20%, 40% y 60% en peso del material nanoestructurado de titania y el resto de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).
- Se observó que al calcinar al material nanoestructurado de titania a 500 °C disminuyó el área superficial, debido a la descomposición parcial de este material hacia su fase precursora (óxido de titanio en fase anatasa).
- Los resultados obtenidos en DRX y DRS Uv-vis, confirmaron que los soportes híbridos tuvieron nanopartículas de TiO_2 anatasa, presentando un tamaño de cristal entre 11 y 15 nm. Adicionalmente, los soportes híbridos presentaron una energía de borde de absorción (E_g) de ≈ 3.5 eV. Este valor de energía de borde es más grande que el de la titania anatasa comercial (3.2 eV), lo cual está de acuerdo con que el tamaño del cristal de TiO_2 anatasa en los soportes híbridos es menor al de la titania comercial.
- El análisis SEM-EDX de los catalizadores, corroboró que la composición química real de los catalizadores fue muy similar a la composición nominal esperada (12% en peso de MoO_3 y 3% en peso de NiO).
- El método de impregnación incipiente, permitió dispersar de manera adecuada las especies de Ni y Mo en los soportes híbridos. Ya que no afectó de manera significativa la forma de las isothermas de adsorción-desorción de N_2 y las estructuras porosas de los soportes correspondientes. Por otra parte, las gráficas de distribución de tamaño de poro de adsorción de los materiales

híbridos mostraron una distribución bimodal, lo cual confirma la presencia del material nanoestructurado de titania y de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en los materiales híbridos.

- De acuerdo con los resultados de DRS UV-vis y TPR, en todos los catalizadores se encontró la presencia de Mo(VI) en coordinación octaédrica y tetraédrica. Los catalizadores soportados en materiales híbridos presentaron una mayor cantidad de especies de Mo(VI) en coordinación octaédrica que el catalizador de referencia NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.
- Los resultados en DRX indicaron que el catalizador de referencia NiMo/NT presento cristales de NiMoO_4 , lo que puede deberse a la baja área superficial de este soporte.
- Los resultados en HRTEM mostraron que los catalizadores híbridos tuvieron una mejor dispersión de la fase activa que los catalizadores de referencia (NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y NiMo/NT), ya que presentaron cristales de MoS_2 con una menor longitud y apilamiento.
- Los catalizadores soportados sobre materiales híbridos alumina-titania presentaron hasta 16% más de conversión de 4,6-DMDBT. Para el caso del DBT, estos catalizadores mejoraron la conversión entre 1 y 7%.
- La incorporación del material nanoestructurado de titania al soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ayudó a que los catalizadores mostraran una mayor capacidad hidrogenante durante la reacción de HDS.
- Con base en los resultados obtenidos del cálculo del coeficiente de velocidad de reacción y con base en los resultados de conversión obtenidos, el catalizador híbrido NiMo/ANT40 resultó el más activo de toda la serie de catalizadores sintetizados.

7. ANEXOS

Anexo A

Cálculo para la co-impregnación húmeda incipiente de Ni y Mo sobre los diferentes soportes.

Para la síntesis de los catalizadores, se empleo como base de cálculo 1 g de soporte. La composición nominal deseada se muestra en la tabla 7.1.

Tabla 7.1. Composición de catalizadores en peso.

Componente	Masa (g)	% en peso
Soporte	1.00	85
MoO ₃	0.14	12
NiO	0.03	3
Total	1.17	100

La cantidad necesaria de sal precursora para formar los óxidos de Ni y Mo respectivamente, se calculó a partir de 1 g de soporte como se describe a continuación.

Peso molecular de (NH₄)₆•Mo₇O₂₄•H₂O PM=1236 g/mol

Peso molecular de Ni(NO₃)₂•6H₂O PM=291 g/mol

Heptamolibdato de amonio (HMA):

$$1 g_{soporte} \left(\frac{1 g_{catalizador}}{0.85 g_{soporte}} \right) \left(\frac{0.12 g_{MoO_3}}{1 g_{catalizador}} \right) = 0.1412 g_{MoO_3}$$

$$0.1412 g_{MoO_3} \left(\frac{1 mol_{MoO_3}}{144 g_{MoO_3}} \right) \left(\frac{1 mol_{HPA}}{7 mol_{MoO_3}} \right) \left(\frac{1236 g_{HPA}}{1 mol_{HPA}} \right) = 0.1731 g_{HPA}$$

Nitrato de níquel:

$$1 g_{soporte} \left(\frac{1 g_{catalizador}}{0.85 g_{soporte}} \right) \left(\frac{0.03 g_{NiO}}{1 g_{catalizador}} \right) = 0.0353 g_{NiO}$$

$$0.0353 \text{ g}_{NiO} \left(\frac{1 \text{ mol}_{NiO}}{75 \text{ g}_{NiO}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol}_{Ni(NO_3)_2}}{1 \text{ mol}_{NiO}} \right) \left(\frac{291 \text{ g}_{Ni(NO_3)_2}}{1 \text{ mol}_{Ni(NO_3)_2}} \right) = 0.1369 \text{ g}_{Ni(NO_3)_2}$$

Estas cantidades se aplican para todos los catalizadores sintetizados, dado que cuentan con la misma composición en peso de NiO y MoO₃. Para preparar la solución de impregnación es necesario conocer el volumen de poro (mL/g) de cada soporte. En la tabla 7.2, se muestran el volumen de poro de cada material empleado como soporte.

Tabla 4.2. Volumen de impregnación de los soportes.

Material	Volumen de poro (mL/g)
NT	1.39
ANT 60	0.99
ANT 40	0.89
ANT 20	0.59
γ-Al ₂ O ₃	0.80

Para este ejemplo, se mostraran los cálculos realizados para impregnar el catalizador NiMo/ANT60.

Volumen de poro: 0.99 mL/g

Cálculo de la cantidad de sales precursoras para preparar 5 mL de solución:

$$5 \text{ mL}_{\text{solución}} \left(\frac{0.1731 \text{ g}_{HPA}}{0.99 \text{ mL}_{\text{solución}}} \right) = 0.8742 \text{ g}_{HPA}$$

$$5 \text{ mL}_{\text{solución}} \left(\frac{0.1369 \text{ g}_{Ni(NO_3)_2}}{0.99 \text{ mL}_{\text{solución}}} \right) = 0.6914 \text{ g}_{Ni(NO_3)_2}$$

Con esta solución se impregnó 1 g de soporte.

Anexo B

Tratamiento matemático de la ecuación de BET.

En base al modelo de adsorción de Langmuir, se plantean las ecuaciones de rapidez de adsorción y desorción de un gas en una superficie sólida.

$$r_{ads} = K_{ads}P(1 - \theta)$$

$$r_{des} = K_{des}\theta$$

Donde:

P= Presión

θ = Fracción de superficie cubierta por el gas

1- θ = Fracción disponible en el sólido

Tenemos que al equilibrio $r_{ads} = r_{des}$

$$K_{ads}P(1 - \theta) = K_{des}\theta \quad \text{ecuación I}$$

Donde:

$$K_{ads} = A_{ads}e^{-\frac{E_{ads}}{RT}}$$

$$K_{des} = A_{des}e^{-\frac{E_{des}}{RT}}$$

Sustituyendo K_{ads} y K_{des} en la ecuación I tenemos:

$$\left[A_{ads}e^{-\frac{E_{ads}}{RT}} \right] P(1 - \theta) = \left[A_{des}e^{-\frac{E_{des}}{RT}} \right] \theta \quad \text{ecuación II}$$

Definiendo que $E_1 = E_{des} - E_{ads}$, $A_{ads} = a_1$, $A_{des} = b_1$, $S_0 = 1 - \theta$, $S_1 = \theta$ tenemos que:

$$a_1PS_0 = b_1S_1e^{-\frac{E_1}{RT}} \quad \text{ecuación III}$$

Donde:

E_1 = Calor de adsorción de la primera capa

a_1 y b_1 = constantes

Para cada capa de gas adsorbido se presenta un equilibrio. Es decir, para la capa S_1 se sabe que puede ocurrir una disminución o aumento en el área del material, debido a cuatro fenómenos físicos. Como pueden ser: condensación de

la superficie, evaporación de la primera capa, condensación en la primera capa o evaporación de la segunda capa.

Dado que es un equilibrio, el área que se gana es igual a la que se pierde, de acuerdo a los factores mencionados y haciendo uso de la ecuación III, tenemos que:

$$a_1 P S_0 + b_2 S_2 e^{-\frac{E_2}{RT}} = a_2 P S_1 + b_1 S_1 e^{-\frac{E_1}{RT}}$$

El área de un material esta expresada por: $A = \sum_{i=0}^{\infty} S_i$

V_0 es el volumen adsorbido (solamente una capa) en una superficie de 1 cm^2 . El valor de V_0 es característico de cada gas y de cómo se acomodan sus moléculas en la superficie. Por lo que el volumen total adsorbido sobre una superficie puede expresarse como:

$$V_{ads} = V_0 \sum_{i=0}^{\infty} i S_i$$

Al relacionar la cantidad de volumen de un gas adsorbido en la monocapa (V_m) con el volumen total tenemos que:

$$\frac{V_{ads}}{AV_0} = \frac{V_{ads}}{V_m} = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} i S_i}{\sum_{i=0}^{\infty} S_i} \quad \text{ecuación IV}$$

Se puede asumir que $E_1 = E_2 = \dots = E_i = E_L$, donde E_L es el calor de licuefacción. Sin embargo, no es posible extender esta igualdad a E_1 , debido a que el calor de licuefacción en esta etapa se encuentra asociado con la interacción molécula-soporte, mientras que en las demás etapas son calores de licuefacción relacionados con interacciones molécula-molécula. Por lo tanto, la ecuación IV se puede simplificar a:

$$\frac{b_2}{a_2} = \frac{b_3}{a_3} = \frac{b_4}{a_4} = \dots = g$$

Donde g es una constante. Expresando esto en términos de superficie tenemos:

$$S_1 = yS_0$$

$$S_2 = xS_1$$

$$S_3 = xS_2 = x^2S_1$$

Generalizando para i capas:

$$S_i = xS_{i-1} = x^{i-1}S_1 = yx^{i-1}S_0 = cx^iS_0$$

Donde:

$$y = \left(\frac{a_1}{b_1}\right) Pe^{\frac{-E_1}{RT}} \quad \text{ecuación V}$$

$$x = \left(\frac{P}{g}\right) e^{\frac{-E_L}{RT}} \quad \text{ecuación VI}$$

$$c = \frac{y}{x} \quad \text{ecuación VII}$$

Sustituyendo la ecuación V, VI Y VII en IV tenemos:

$$\frac{V_{ads}}{V_m} = \frac{cS_0 \sum_{i=0}^{\infty} ix_i}{S_0[1 + c \sum_{i=0}^{\infty} x_i]} \quad \text{ecuación VIII}$$

Después de un tratamiento matemático la ecuación VIII puede expresarse como:

$$\frac{V_{ads}}{V_m} = \frac{cx}{(1-x)(1-x-cx)} \quad \text{ecuación IX}$$

Si se tiene una superficie libre, entonces a la presión de saturación (P_0), un número infinito de capas puede ser adsorbida para lograr que $V_{ads} = \infty$, se debe cumplir la condición $P = P_0$. Por lo tanto, en la ecuación IX, x debe tomar el valor de 1. Sustituyendo estos valores en la ecuación IX y linealizando la expresión, se obtiene la ecuación de BET:

$$\frac{P/P_0}{V(1 - P/P_0)} = \frac{(c - 1) P}{V_m c P_0} + \frac{1}{V_m c} \quad \text{ecuación X}$$

Anexo C

Cálculo del tamaño de cristal en soportes y catalizadores.

Para realizar el cálculo del tamaño de cristal se recurrió a la ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{\kappa \lambda}{\beta \cos \theta} 57.3$$

Donde:

κ = constante del equipo (0.9)

λ = longitud de onda de los rayos X (1.5405 Å)

D = diámetro del cristal en Å

β = FWHM - b

FWHM = ancho completo a la altura media

b = es el ancho del pico del equipo (0.12)

θ = ángulo de dispersión a la máxima intensidad

El primer paso es localizar la señal de máxima intensidad del cristal al que se le realizara el cálculo, posteriormente se debe marcar la mitad de la altura del pico, luego se debe medir el ancho completo en 2θ y dividir entre dos para obtener el valor de FWHM en $^\circ\theta$. En la figura 7.1, se muestra el procedimiento correspondiente al cálculo.

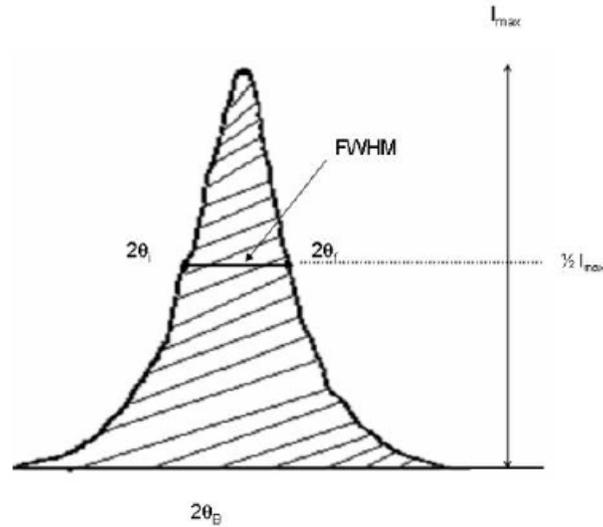


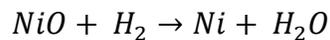
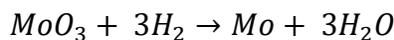
Figura 7.1. Representación gráfica de FWHM.

El ángulo de dispersión (θ) debe convertirse a radianes antes de realizarse el cálculo para determinar el tamaño del cristal con la ecuación de Scherrer. Los resultados de tamaño de cristal de los soportes se encuentran en la tabla 5.2 mientras que los correspondientes a los catalizadores se encuentran en la tabla 5.6.

Anexo D

Cálculo del consumo de hidrógeno teórico.

Considerando la composición nominal de los catalizadores de 12% en peso de MoO_3 y 3% en peso de NiO . Se calcula la cantidad estequiométrica de H_2 necesaria para reducir las especies metálicas.



$$8.3333 \cdot 10^{-4} \text{ mol MoO}_3 \left(\frac{3 \text{ mol H}_2}{1 \text{ mol MoO}_3} \right) = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ mol H}_2$$

$$4.0160 \cdot 10^{-4} \text{ mol NiO} \left(\frac{1 \text{ mol H}_2}{1 \text{ mol NiO}} \right) = 4.0160 \cdot 10^{-4} \text{ mol H}_2$$

$$\text{Hidrógeno total consumido} = 2.5 * 10^{-3} \text{ mol } H_2 + 4.0160 * 10^{-4} \text{ mol } H_2$$

$$\text{Hidrógeno total consumido} = 2.9016 * 10^{-3} \text{ mol } H_2$$

El volumen de hidrógeno teórico consumido para los catalizadores de NiMo es:

$$2.9016 * 10^{-3} \text{ mol } H_2 \left(\frac{22400 \text{ mL } H_2}{1 \text{ mol } H_2} \right) = 65 \text{ mL } H_2$$

Para conocer el grado de reducción (α) de los catalizadores, es necesario conocer la cantidad de hidrógeno consumido experimentalmente por los soportes y catalizadores, este valor se determina con el área bajo la curva del termograma de reducción correspondiente. La expresión matemática que permite calcular el grado de reducción por gramo de catalizador es la siguiente:

$$\alpha = \frac{\text{Consumo de } H_2 \text{ exp. del catalizador} - \text{Consumo de } H_2 \text{ exp. del soporte}}{\text{Consumo teórico de } H_2}$$

Los resultados del grado de reducción de los catalizadores se reporta en la tabla 5.8

Anexo E

Tarjetas JCPDS.

En este anexo se muestran las tarjetas JCPDS utilizadas para identificar las especies cristalinas presentes en los soportes y catalizadores estudiados.

1.- Tarjeta JCPDS 86-0362 correspondiente al NiMoO₄.

86-0362 Wavelength= 1.54060 C

NiMoO4 2θ Int h k l 2θ Int h k l

Nickel Molybdenum Oxide

15.741	33	0	1	0	52.760	192	1	3	0
19.495	223	1	0	0	53.715	19	1	2	2
24.246	201	0	1	1	53.993	13	1	2	2
25.154	551	1	1	0	55.115	284	2	2	1
31.191	867	1	1	1	55.115	2	0	2	2
31.407	999*	1	1	1	55.388	154	2	2	1
31.789	183	0	2	0	55.670	134	2	0	2
36.938	245	0	2	1	56.260	5	1	3	1
37.139	234	0	0	2	56.395	12	1	3	1
37.565	45	1	2	0	57.705	1	2	1	2
39.584	100	2	0	0	58.234	3	2	1	2
40.564	1	0	1	2	59.592	9	0	1	3
42.018	98	1	2	1	61.050	2	3	0	0
42.185	65	1	0	2	62.635	10	0	3	2
42.185	1	1	2	1	63.143	84	1	1	3
42.448	82	1	0	2	63.520	91	3	1	0
42.846	3	2	1	0	63.520	1	1	3	0
45.226	60	1	1	2	64.331	13	2	3	0
45.541	71	1	1	2	65.054	32	2	2	2
46.808	29	2	1	1	65.547	28	2	2	2
47.115	14	2	1	1	66.154	92	1	3	2
48.511	3	0	3	0	66.398	101	1	3	2
49.671	93	0	2	2	66.398	0	4	0	0
51.634	84	2	2	0	66.498	98	3	1	1
52.282	18	0	3	1	66.819	140	0	2	3

Rad.: CuKα1 λ: 1.54060 Filter: d-sp; Calculated
 Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/ICor.: 3.17
 Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
 Ref: Wiesmann, M et al., J. Magn. Magn. Mater., 150, L1 (1995)

Sys.: Monoclinic S.G.: P2/c (13)
 a: 4.55(2) b: 5.6253(3) c: 4.838(2) A: 0.8088 C: 0.8600
 α: β: 89.480(2) γ: Z: 2 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 5.864 Dm:

Peak height intensity. C.D. Cell: a=4.838, b=5.625, c=4.550, β=90.52, a/b=0.8600, c/b=0.8088, S.G.=P2/a(13). PSC: mP12. No R value given. At least one TF missing. Mwt: 218.64. Volume[CD]: 123.82.

2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
66.819		3	1	1	89.708	11	1	5	0
67.392	4	2	3	1					
67.635	8	2	3	1					
69.558	61	0	4	1					
70.169	4	1	2	3					
70.486	9	3	2	0					
70.486		1	2	3					
72.968	8	1	4	1					
73.085	13	1	4	1					
73.316	17	3	0	2					
73.316		3	2	1					
73.578	11	2	1	3					
73.716	14	3	2	1					
74.278	7	2	1	3					
75.546	11	3	1	2					
76.240	12	3	1	2					
76.452	8	2	3	2					
76.913	4	2	3	2					
78.104	2	0	3	3					
78.630	1	0	4	2					
79.122	14	0	0	4					
80.201	10	2	4	0					
80.201		2	2	3					
80.883	9	2	2	3					
81.272	2	1	3	3					
81.272		0	1	4					
81.574	32	3	3	0					
81.574		1	3	3					
81.850	21	1	4	2					
82.120	7	1	4	2					
82.120		3	2	2					
82.224	7	1	0	4					
82.799	5	3	2	2					
82.998	27	2	4	1					
83.224	41	2	4	1					
84.388	7	3	3	1					
84.388		1	1	4					
84.670	4	3	3	1					
84.838	6	1	1	4					
85.253	24	4	0	0					
86.420	2	0	5	0					
87.406	1	4	1	0					
87.782	10	0	2	4					
89.327	1	0	5	1					

ICDD © 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
 PCPDFWIN v 2.4

2.- Tarjeta JCPDS 29-0063 que corresponde a la γ -Al₂O₃

29-0063		Wavelength= 1.5418				
γ -Al ₂ O ₃		2 θ	Int	h	k	l
Aluminum Oxide		19.596	35b	1	1	1
		31.962	45b	2	2	0
		37.635	65b	3	1	1
		39.524	40b	2	2	2
		45.827	80b	4	0	0
		60.511	10b	5	1	1
		66.822	100b	4	4	0
Rad.: CuK α	λ : 1.5418	Filter:	d-sp:			
Cut off:	Int.:	I/ICor.:				
Ref: Rooksby, X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay, 264 (1951)						
Sys.: Cubic		S.G.: Fd $\bar{3}$ m (227)				
a: 7.924	b:	c:	A:	C:		
α :	β :	γ :	Z: 10.9	mp:		
Ref: Ibid.						
Dx: 3.709	Dm:	SS/FOM: F γ = B(0.092 . 9)				
Al ₂ Mg O ₄ type.						
* Revised from 4.33.						
PSC: cP54.50. See original PDF card for Graphical						
diffractometer trace. Mwt: 101.96. Volume[CD]: 497.55.						

 © 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.4

3.- Tarjeta JCPDS 84-1285 que corresponde al TiO₂ anatasa.

84-1285		Wavelength= 1.54060				
TiO ₂		2 θ	Int	h	k	l
Titanium Oxide		25.306	999*	1	0	1
		36.954	60	1	0	3
		37.80	188	0	0	4
		38.570	72	1	1	2
		48.039	246	2	0	0
		53.894	152	1	0	5
		55.064	152	2	1	1
		62.112	27	2	1	3
		62.692	113	2	0	4
		68.767	48	1	1	6
		70.291	52	2	2	0
		74.067	5	1	0	7
		75.055	79	2	1	5
		76.038	21	3	0	1
		78.669	1	2	0	6
		80.756	4	0	0	8
		82.163	5	3	0	3
		82.680	39	2	2	4
		83.161	17	3	1	2
Rad.: CuK α	λ : 1.54060	Filter:	d-sp: Calculated			
Cut off: 17.7	Int.: Calculated	I/ICor.:		4.99		
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)						
Ref: Burdett, J.K et al., J. Am. Chem. Soc., 109, 3639 (1987)						
Sys.: Tetragonal		S.G.: I ₄ /amd (141)				
a: 3.7848(3)	b:	c: 9.5124(12)	A:	C: 2.5133		
α :	β :	γ :	Z: 4	mp:		
Ref: Ibid.						
Dx: 3.895	Dm:	ICSD #: 202242				
Peak height intensity. R-factor: 0.037. O ₂ Ti type. PSC:						
tI12. Structural reference: Burdett, J.K et al., J. Am.						
Chem. Soc., 109, 3639 (1987). Mwt: 79.90. Volume[CD]:						
136.26.						

 © 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.2

Anexo F

Cálculo de la energía de borde (E_g).

La metodología de cálculo se realizó de acuerdo con el artículo de Weber[49]. A partir de los datos obtenidos de los espectros, se elabora una gráfica donde se relaciona la energía de borde (E_g) en función del cuadrado del producto de $F(R)$, la constante de Plank y la frecuencia (ν) donde:

$$E = h * \nu; \nu = \frac{c}{\lambda}$$

c = velocidad de la luz ($3 \cdot 10^8$ m/s)

λ = longitud de onda (nm)

h = constante de plank ($4.1357 \cdot 10^{-15}$ eV*s)

ν = frecuencia (s^{-1})

Como ejemplo de cálculo se utilizan los datos obtenidos para el catalizador NiMo/ANT40. En la figura 7.2 se muestra el espectro de DRS UV-Vis del catalizador NiMo/ANT40.

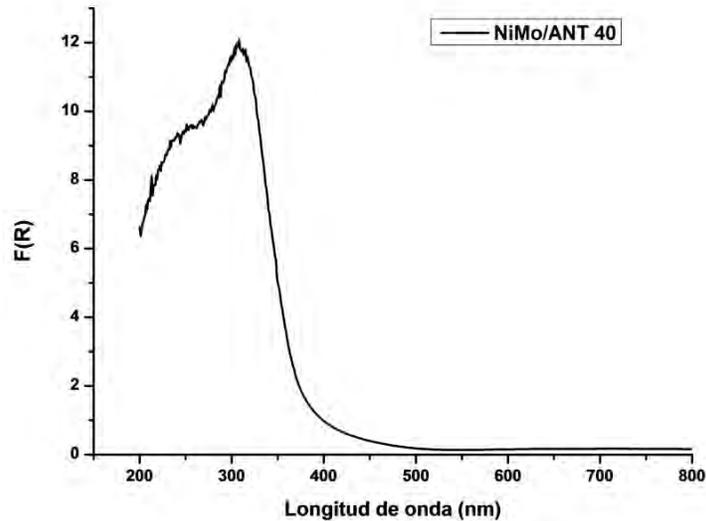


Figura 7.2. Espectro de DRS UV-Vis de NiMo/ANT40

En la figura 7.3 se trazó la línea tangente a los datos tratando de ocupar la mayor cantidad de puntos del espectro. La intersección de la línea tangente con el eje x nos muestra el valor de la energía de borde (E_g), para este caso el valor

obtenido es 3.50 eV. Los resultados obtenidos para los soportes se muestran en la tabla 5.3 y para los catalizadores en la tabla 5.7.

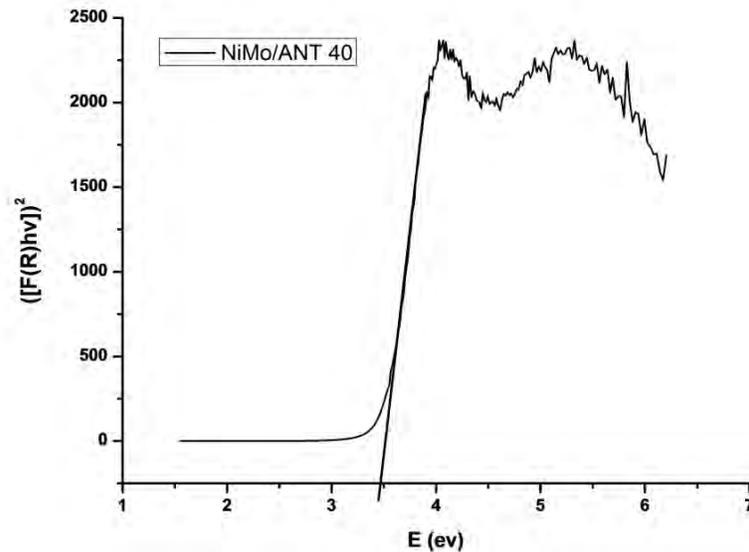


Figura 7.3. Gráfica que relaciona la energía de borde con los datos obtenidos en DRS UV-Vis para el catalizador NiMo/ANT40.

Anexo G

Cálculo de las constantes de velocidad.

El cálculo de las constantes de rapidez de reacción se realizaron por el método de velocidades iniciales que se muestra a continuación.

Para realizar el cálculo, se utilizó la forma integral de la ecuación de rapidez para una reacción de primer orden.

$$-\ln \frac{C_A}{C_{A_0}} = kt \quad \text{ecuación I}$$

Sabiendo que la concentración de A (DBT y 4,6-DMDBT) para un tiempo determinado puede expresarse como:

$$C_A = C_{A_0}(1 - x) \quad \text{ecuación II}$$

Sustituyendo la ecuación II en la ecuación I, tenemos que:

$$-\ln(1 - x) = kt$$

En la figura 7.4, se muestran los datos obtenidos para la reacción de HDS de DBT y 4,6-DMDBT correspondientes al catalizador NiMo/ANT60. La constante de velocidad para todos los catalizadores se calculó utilizando las primeras 4 horas de reacción. La pendiente de la línea recta es igual al coeficiente de rapidez de reacción sin normalizar.

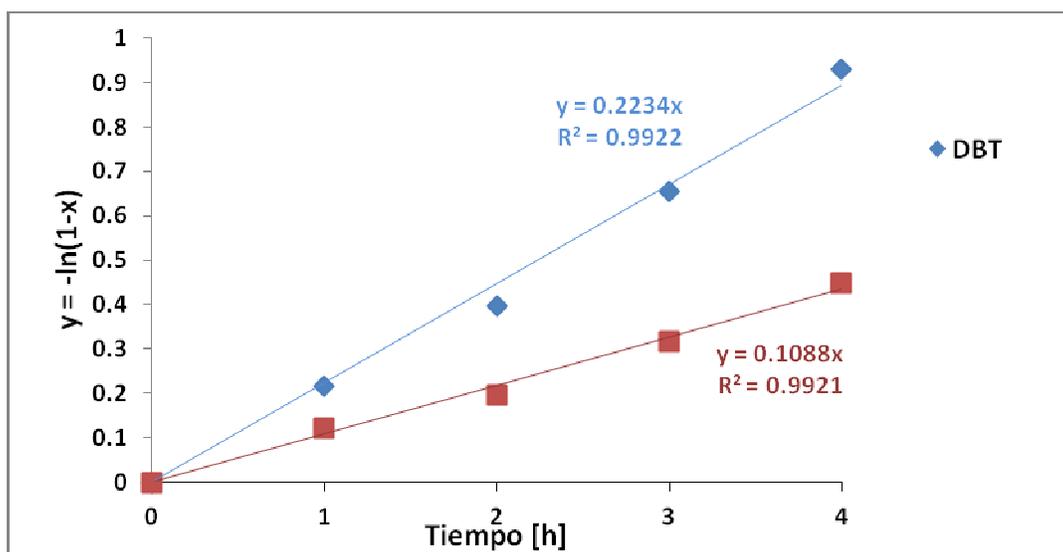


Figura 7.4. Cálculo de las constantes de rapidez para el catalizador NiMo/ANT60

Las unidades de la constante de rapidez calculadas por este método tienen como unidades h^{-1} . Dado que la reacción de HDS es heterogénea, es necesario considerar la cantidad de catalizador (0.15g) y el volumen de hexadecano (40 mL), por lo que el factor de normalización es igual a $0.2667 L \cdot g^{-1}$. Adicionalmente, se acostumbra a reportar la constante de rapidez en s^{-1} , por lo que las constantes de rapidez de reacción del DBT y 4,6-DMDBT para el catalizador NiMo/ANT60 quedan como:

$$k_{DBT} = \frac{0.2234}{h} \left(\frac{0.2667 L}{g_{cat}} \right) \left(\frac{1 h}{3600 s} \right) = 16.5481 \frac{L}{g_{cat} s}$$

$$k_{4,6-DMDBT} = \frac{0.1088}{h} \left(\frac{0.2667 L}{g_{cat}} \right) \left(\frac{1 h}{3600 s} \right) = 8.0592 \frac{L}{g_{cat} s}$$

Los resultados obtenidos de las constantes de rapidez de reacción de los catalizadores estudiados se muestran en la tabla 5.14.

8. BIBLIOGRAFÍA

1. "Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático". Lluvia Ácida. <http://inecc.gob.mx/calibre-informacion-basica/554-calibre-lluvia-acida> (último acceso: 4 de Febrero de 2016).
2. "What causes Acid Rain?". Acid Rain. http://www3.epa.gov/acidrain/education/site_students/whatcauses.html (último acceso: 5 de Febrero de 2016).
3. "Diesel Fuel Standards and Rulemakings". Diesel Fuel Standards. <https://www.epa.gov/diesel-fuel-standards/diesel-fuel-standards-rulemakings> (último acceso: 5 de Febrero de 2016).
4. Norma Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2006
5. G. Gil, S. Chacón. "La crisis del Petróleo en México." Foro Consultivo Científico y Tecnológico, Abril 2008: 33, 47.
6. "Instituto Mexicano del Petróleo". Tipos de petróleo. <http://www.imp.mx/petroleo/?imp=tipos> (último acceso: 5 de Febrero de 2016). M.H. Pinzón, A. Centeno, S.A. Giraldo, *Appl. Catal. A: General*, 302 (2006) 118-126.
7. H. Topsøe, S. Clausen, F.E. Massoth. *Hydrotreating Catalysis. Science and Technology*. primera edición. Springer-Verlag, 1996.
8. C. Song. *Catal. Today* Vol. 86 (2003) p. 211-263.
9. "Instituto Nacional de Estadística y Geografía". El petróleo. <http://cuentame.inegi.org.mx/economia/petroleo/default.aspx?tema=E> (último acceso: 20 de Febrero de 2016).
10. Secretaría de Energía. <http://www.sener.gob.mx> (último acceso: 6 de Febrero de 2016).
11. J. G. Speight, B. Ozum. *Petroleum Refining Processes*. New York: Marcel Dekker, Inc., (2002).
12. R. A. Sánchez Delgado. *Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation*. Vol. 1, cap. 1.27. Elsevier, 2007.
13. H. Heinemann. *Fundamentals of petroleum and petrochemical*

- engineering. Editado por J. G. Speight. Vol. 1. Taylor and Francis Group. 2011.
14. O. A. Martínez. "Modernización del sistema de control de una planta piloto de hidrotratamiento de gasóleo ligero primario". (Tesis de licenciatura). Facultad de estudios superiores Aragón. Universidad Nacional Autónoma de México (2013).
 15. B. C. Gates, H. Topsøe. *Polyhedron*, Vol. 16 (1997) p. 3213-3217.
 16. J. M. Girgis, C. B. Gates. *Ing. Eng. Chem. Res*, Vol. 30 (1991) p. 2021-2058
 17. X. Ma, K. Sakanishi, T. Isoda, I. Mochida. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 34 (1995) p. 748-754.
 18. S.I. Kim, S.I. Woo, *J. Catal.*, Vol. 133 (1992) p. 124-135.
 19. Y.W. Chen, M.Ch. Tsai, *Catal. Today.*, Vol. 50 (1999) p. 57-61.
 20. J. A. Mendoza Nieto. "Desarrollo de nuevos catalizadores bi- y trimetálicos NiMo(W) soportados en SBA-15 para HDS profunda". (Tesis de doctorado). Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México (2015).
 21. L. M. Carballo Suárez. *Introducción a la catálisis heterogénea*. Universidad Nacional de Colombia, Facultad de Ingeniería. primera edición. Springer. Bogotá, Colombia, 2002.
 22. E. Lecrenay, K. Sakanishi, I. Mochida, *Catal. Today.*, Vol. 39 (1997) p. 13-20.
 23. R. R. Chianelli. *Catal. Rev. Sci. and Eng.*, Vol. 26 (1984) p. 361-393.
 24. T. A. Pecoraro, R. R. Chianelli. *J. Catal.*, Vol. 67(1981) p. 430
 25. L.S Byskov, M. Bollinger, J. K. Norskov, B. S. Clausen, H. Topsøe. *J. Mol. Catal. A:Chem.*, Vol., 163 (2000) p. 117
 26. J. Grimblot. *Catal. Today.*, Vol. 41 (1998) p. 111.
 27. M. Daage, R.R. Chianelli, *J. Catal.*, Vol 149 (1994) p. 414
 28. H. Shimada, *Catal. Today.*, Vol. 86 (2003) p. 17
 29. J. M. J. G. Lipsch, G. C. A. Schuit, *J. Catal.*, Vol. 15 (1969) p. 163
 30. P. Ratnasamy, S. Sivasanker, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, Vol. 22(1980) p.

- 401.
31. N. Topsøe, H. Topsøe, J. Catal., Vol. 84(1983) p. 386.
32. B. Hinnemann, J. K. Nørskov, H. Topsøe, J. Phys. Chem., Vol. 109 (2005) p. 245
33. D. Zhao, Q. Hou, J. Feng, B. F. Chemelka y G. D. Stucky. J. Am. Chem Soc., Vol. 120 (1998) p. 3.
34. S. Dzwigaj, C. Louis, M. Breyse, M. Cattenot, V. Belliere, C. Geantet, M. Vrinat, P. Blanchard, E. Payen, S. Inoue, H. Kudo, Y. Yoshimura. Appli. Catal. B: Env., Vol. 41 (2003) p. 181-191.
35. J. F. Ramirez, S. Fuentes, G. Diaz, M Vrinat, M. Breyse, M. Lacroix. Appl. Catal., Vol. 52 (1989). p. 211-224
36. T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara. Langmuir, Vol. 14 (1998) p. 3160-3163.
37. W, Wang, O. K. Varghese, M. Paulose, C. A. Grimes, Q. Wang, E. C. Dickey, J. Mater. Res., Vol. 19, (2004) p. 417-422.
38. J. A. Mendoza Nieto. "Catalizadores de NiMo en materiales nanoestructurados de silice y titania para hidrodesulfuración profunda". (Tesis de maestría). Facultad de Química. Universidad Autónoma de México (2010).
39. J. Yu, H. Yu, B. Cheng, C. Trapalis. J. Mol. Catal. A: Chemical, Vol. 249 (2006) p. 135-142
40. Cristina de Santiago "La fisisorción de nitrógeno. Fundamentos físicos, normativa, descripción del equipo y procedimiento experimental". Cedex, 2011 p. 3-96
41. Javier García Martínez "Adsorción e intercambio iónico en zeolitas", Universidad de Alicante, 2003. p.13-21
42. A. García López "Efecto de la carga metálica en catalizadores NiMo soportados en titania". (Tesis de licenciatura). Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México (2013).
43. G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli. Catal. Today, Vol 41, (1998) p. 207-219

44. Luis René Duran Gutiérrez. "Catalizadores de hidrodesulfuración profunda de NiMo soportados en titania nanoestructurada".(Tesis de licenciatura). Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México (2012).
45. Julio César Morales Ortuño. "Nuevos catalizadores de Ni (Mo) W soportados en titania nanoestructurada para hidrodesulfuración profunda".(Tesis de maestría). Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México, (2013).
46. J. Goldstein, J. Newbury, D. C. Joy, C. E. Lyman, P. Echlin. "Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis". Third edition. Springer Science + Business Media. 2003
47. D.A. Skoog, D.M. West. Principios de análisis Instrumental. Madrid, Mc Graw Hill quinta edición, 2001.
48. Alan Soto Sánchez. "Síntesis de óxidos mixtos y dopados por el método sol gel como soporte de partículas bimetalicas basadas en oro". Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán. Universidad Nacional Autónoma de México, (2008).
49. R. S. Weber, J. Catal., Vol. 151, (1995). p. 470-474.
50. T.N. Aridi, M.A. Al-Daous. Appl. Catal. A:Gen., Vol. 359, (2009) p. 180.
51. T. Klimova, L. Lizama, J.C. Amezcua. Catal. Today, Vol. 98, (2004) p. 141-150.
52. M. Baerns. Basic principles in applied catalysis. Ed. Springer, primera edición. Berlín, Alemania, 2013.
53. J. Ramirez, L. Ruiz Ramirez, L. Cedeño, V. Harley, M. Vrinat , M. Breyse, Applied Catalysis A: General (1993) p. 163-180.
54. A. Sampieri, S. Pronier, S. Brunet, X. Carrier, C. Louis, J. Blanchard, K. Fajerweg, M.Breyse, Microporous Mesoporous Mater. Vol. 130 (2010) p. 130.
55. S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot, J. Bonnelle , Appl. Catal. Vol. 13 (1984) p. 127.