



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“HIDROGENACIÓN DE AROMÁTICOS CON
CATALIZADORES NiMoP SOPORTADOS EN Al₂O₃”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

ADRIÁN MARTÍNEZ LOMOVSKOI



CIUDAD DE MÉXICO

2018



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: **Profesor:** Rogelio Cuevas García
VOCAL: **Profesor:** Perla Yolanda Castillo Villalón
SECRETARIO: **Profesor:** Aída Gutiérrez Alejandre
1er. SUPLENTE: **Profesor:** Rodolfo Ruiz Trejo
2° SUPLENTE: **Profesor:** Hugo Ortiz Moreno

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

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

ASESOR:

Dra. Aída Gutiérrez Alejandre

SUSTENTANTE:

Adrián Martínez Lomovskoi

Agradecimientos

A la DGAPA y al Proyecto PAPIIT-IN113015 por el apoyo económico brindado para el desarrollo de este trabajo.

Abreviaturas

BET: Brunauer, Emmett y Teller
CoMo: Catalizador de molibdeno promovido con cobalto
CUS: Sitios coordinativamente insaturados
DBT: Dibenzotiofeno
DDS: Desulfuración directa
DFT: Density Functional Theory
DMDBT: Dimetildibenzotiofeno
FCC: Rompimiento catalítico fluidizado
FTIR: Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier
HAP: Hidrocarburo aromático policíclico
HC: Hidrocarburo
HDN: Hidrodenitrogenación
HDS: Hidrodesulfuración
HOMO: Orbital molecular ocupado de más alta energía
HYD: Hidrogenación directa
LUMO: Orbital molecular no ocupado de más baja energía
MCH: Metilciclohexano
NiMo: Catalizador de molibdeno promovido con níquel
NiMoP: Catalizador de molibdeno promovido con níquel y adicionado con fósforo
SEM-EDS: Microscopía Electrónica de Barrido con Espectroscopia de Dispersión de electrones
STM: Microscopía de Efecto Túnel
TEM: Microscopía Electrónica de Transmisión
XRD: Difracción de Rayos X

Resumen

La hidrogenación de moléculas aromáticas es un paso determinante dentro del proceso catalítico de hidrotratamiento de fracciones de petróleo. En particular se usa para controlar el nivel de calidad del diesel (mejora del índice de cetano), y controlar la cantidad de compuestos aromáticos azufrados y nitrogenados, y para remover estos compuestos de tal manera que se cumpla con las regulaciones ambientales se requiere del desarrollo de catalizadores con una actividad de hidrogenación alta.

Para el presente trabajo se prepararon catalizadores de níquel-molibdeno soportados en γ -alúmina y adicionados con P (NiMoP/ γ -Al₂O₃) utilizando cantidades variables de Mo con el objetivo de incrementar el grado de apilamiento de los cristales de MoS₂ y mejorar su capacidad hidrogenante en moléculas aromáticas de diferente reactividad.

Los catalizadores se prepararon por el método de impregnación incipiente con una concentración de 1.4, 2.8 y 3.5 át Mo/nm². Posteriormente fueron caracterizados en su estado oxidado mediante técnicas como SEM-EDS, XRD, Fisisorción de N₂ y FTIR).

Adicionalmente se llevaron a cabo pruebas de actividad catalítica en un sistema de reacción por lotes con dos reacciones: HYD de naftaleno y de tolueno, con el objetivo de evaluar la capacidad hidrogenante de los catalizadores bajo condiciones de reacción. También se realizó un estudio de las propiedades de los catalizadores en fase sulfurada mediante la técnica de TEM para determinar el efecto que tiene modificar la carga metálica en la morfología de la fase activa y su relación con la actividad de HYD.

Los resultados muestran que el aumento de carga metálica tiende a disminuir la dispersión de los átomos de molibdeno en posiciones de borde y de borde superior, posiciones en las que se considera se encuentran los sitios activos de hidrogenación del catalizador, debido al crecimiento de la longitud de los cristales de MoS₂ y al grado de apilamiento de la fase activa lo que provoca una disminución de la actividad de hidrogenación de naftaleno y tolueno.

Los resultados del estudio de FTIR en la región de OH's superficiales sugieren que la adición del fósforo a la superficie de la alúmina resulta en una superficie donde la fuerza de interacción fase activa-soporte se ve disminuida. Como consecuencia de ello, se observa un incremento en el grado de apilamiento promedio de los cristales de fase activa, acompañado de un aumento en la actividad catalítica de hidrogenación de naftaleno, en comparación con los catalizadores que no contienen fósforo. Este aumento en la actividad catalítica de hidrogenación se explica en términos de la interacción soporte-fase activa, debido a que el aumento del grado de apilamiento se asocia a una mayor cantidad de estructuras NiMoS tipo II, que son catalíticamente más activas que las estructuras tipo I.

Tabla de contenido

1.	Introducción	1
1.1	Propiedades del crudo.....	1
1.2	Requerimientos para gasolina y diésel.	2
1.3	Hidrotratamiento de fracciones de petróleo.	3
1.4	Catalizadores con propiedades de hidrogenación.	4
1.5	Hidrogenación de aromáticos en fracciones de petróleo.	5
2.	Marco Teórico.....	10
2.1	Catalizadores Ni(Co)MoS soportados en Al ₂ O ₃	10
2.1.1	Fase activa no promovida.	10
2.1.2	Promotor.	12
2.1.3	Soporte.	12
2.1.4	Efecto del fósforo.....	14
2.2	Activación del catalizador	15
2.3	Modelos que explican la actividad catalítica de la fase activa de los catalizadores Ni(Co)Mo soportados.	15
2.3.1	Modelo de Topsøe.....	16
2.3.2	Modelo Rim-Edge.....	19
2.4	Hidrogenación de aromáticos.....	20
2.4.1	Reacciones de saturación de aromáticos catalizadas por metales de transición sulfurados. 20	
3.	Hipótesis	24
4.	Objetivos.....	24
	Objetivo General:	24
	Objetivos particulares:	24
5.	Desarrollo experimental	26
5.1	Metodología de preparación de los catalizadores.....	26
5.1.1	Acondicionamiento del soporte	26
5.1.2	Determinación del volumen de impregnación del soporte.	26
5.1.3	Preparación de los catalizadores mediante impregnación por mojado incipiente. 27	
5.2	Caracterización de los catalizadores.....	30
5.2.1	Determinación de composición. Análisis semicuantitativo por microscopía electrónica de barrido (SEM)-EDS	30

5.2.2	Fases cristalinas en los catalizadores. Difracción de rayos X (XRD) de polvos	30
5.2.3	Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier. Caracterización de los grupos hidroxilo superficiales.	31
5.2.4	Propiedades texturales. Fisorción de nitrógeno, método BET	32
5.2.5	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	33
5.3	Evaluación de la actividad catalítica.....	34
5.3.1	Activación del catalizador	34
5.3.2	Reacción de hidrogenación en un reactor por lotes.....	35
6.	Resultados y discusión.....	38
6.1	Determinación de composición. Análisis semicuantitativo por microscopía electrónica de barrido SEM-EDS	38
6.2	Fases cristalinas en los catalizadores. Difracción de rayos X (XRD) de polvos.....	39
6.3	Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier. Caracterización de los grupos hidroxilo superficiales.....	41
6.4	Propiedades texturales. Fisorción de nitrógeno, método BET	45
6.5	Evaluación de la actividad catalítica.....	47
6.5.1	Hidrogenación de naftaleno.....	47
6.5.2	Hidrogenación de tolueno.....	50
6.6	Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	53
6.7	Relación estructura/actividad catalítica.	57
7.	Conclusiones	64
	Apéndices	68
	Apéndice 1. Cálculos para la preparación de los catalizadores.	68
	Apéndice 2. Carga real de molibdeno	69
	Apéndice 3. Modelo cinético del reactor por lotes. Obtención de las constantes cinéticas de reacción.....	70
	Hidrogenación de naftaleno.	70
	Hidrogenación de Tolueno.	72
	Apéndice 4. Cálculo de los átomos de molibdeno de borde y de borde superior.....	73

Capítulo 1. Introducción

1. Introducción

1.1 Propiedades del crudo.

Uno de los sistemas de clasificación más usados para los crudos es el de gravedad específica o grado API (parámetro internacional del Instituto Americano del Petróleo, que diferencia las calidades del crudo).

Tabla 1-1 Clasificación de aceites crudos de acuerdo a su densidad

<i>Aceite crudo</i>	<i>Densidad (g/cm³)</i>	<i>Densidad (Grados API)</i>
Extrapesado	>1.0	10.0
Pesado	1.0 - 0.92	10.0 - 22.3
Mediano	0.92 - 0.87	22.3 - 31.1
Ligero	0.87 - 0.83	31.1 - 39.0
Superligero	< 0.83	> 39

En México los hidrocarburos pesados representaron el 51.2 y 53.2 por ciento de la producción de petróleo durante los años 2016 y hasta marzo del 2018, respectivamente [1] (Figura 1-1).

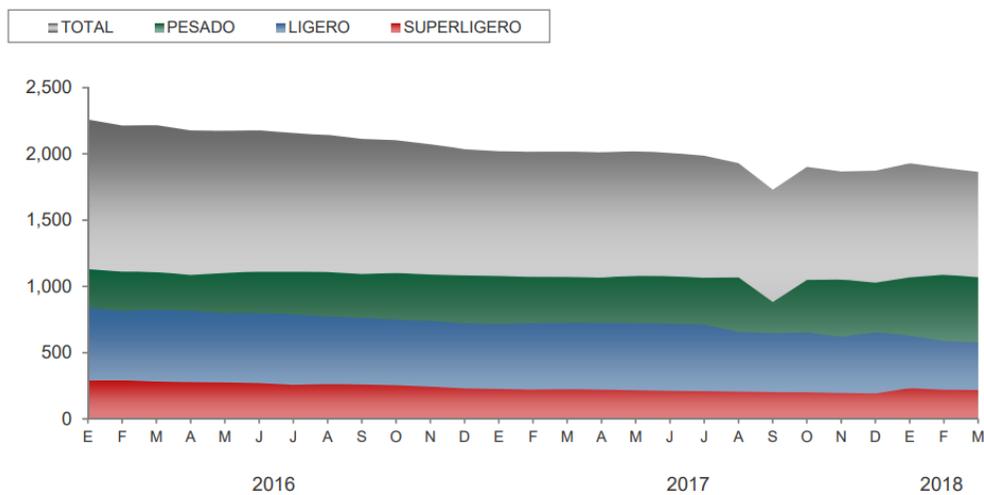


Figura 1-1. Producción mexicana de petróleo crudo entre los años 2016 y principios del 2018, en unidades de miles de barriles diarios. Figura tomada de: <http://www.pemex.com/ri/Publicaciones/Paginas/IndicadoresPetroleros.aspx>

México produce cuatro tipos de crudo: el Maya, pesado; el Istmo, ligero; el Olmeca, extra ligero, y el Altamira, pesado. Sus propiedades principales se presentan en la *Tabla 1-2*.

Tabla 1-2 Propiedades de los petróleos crudos mexicanos.

	<i>Tipo de Crudo</i>			
	<i>Altamira</i>	<i>Maya</i>	<i>Istmo</i>	<i>Olmeca</i>
°API (Gravedad específica)	15.0-16.5	21.0-22.0	32.0-33.0	38.0-39.0
Viscosidad (SSU 100 °F)	1280-1750	320	60	38
Agua y sedimentos (% Vol.)	1	0.5	0.5	0.5
Azufre (% peso)	5.5 - 6.0	3.4 - 3.8	1.8	0.73 - 0.95

Una gran parte de los productos de origen petrolífero son mezclas muy complejas de hidrocarburos, que están compuestas por parafinas normales, isoparafinas, olefinas, naftenos y aromáticos.

El petróleo pesado se caracteriza por presencia de asfaltenos, que son moléculas complejas altamente aromáticas y por la presencia de una gran cantidad de compuestos heterocíclicos aromáticos, donde el heteroátomo es azufre, nitrógeno u oxígeno.

1.2 Requerimientos para gasolina y diésel.

Los hidrocarburos aromáticos emitidos por combustión incompleta de combustibles fósiles pesados son reconocidos por una parte como contaminantes ambientales y carcinógenos para los humanos [2], y por otra parte los hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAPs) tienen algunos efectos secundarios en la combustión, como la disminución del índice de cetano y la reducción de la calidad en el diesel [3]. Con los requerimientos ambientales cada vez más

rigurosos, en adición al contenido de azufre en combustibles, el contenido de aromáticos también ha sido limitado de manera más severa en años recientes.

La Norma Oficial Mexicana de Emergencia NOM-EM-005-CRE-2015 de la Comisión Reguladora de Energía, proporciona las especificaciones de calidad de los petrolíferos, por lo que en ella se establecen los límites máximos permitidos de azufre y aromáticos para los combustibles de uso comercial; el valor límite del contenido de azufre es de 80 ppm para la gasolina, y de sólo 15 ppm para el diésel.

Tabla 1-3 Especificaciones de los valores máximos permitidos en gasolina y diésel.

Combustible	Azufre total (% masa)	Aromáticos (% vol)
Gasolinas	0.008	32
Diésel	0.0015	30

Con el fin de cumplir con los requerimientos ambientales se debe controlar la cantidad de hidrocarburos aromáticos, contaminantes y heteropoliátomos en los combustibles, y para lograrlo, a las corrientes provenientes del proceso de destilación atmosférica se les aplica un proceso llamado hidrotratamiento en el que las reacciones ocurren bajo la presencia de H₂ y de un catalizador sólido a altas temperaturas (aprox. 320 - 440 °C) y presiones de 500 kPa hasta 1 MPa.

1.3 Hidrotratamiento de fracciones de petróleo.

El hidrotratamiento es una de las unidades de proceso más comunes en las refinerías de petróleo modernas. Una unidad típica de refinación de petróleo (*Figura 1-2*) utiliza al menos tres hidrotratadores – uno para nafta, uno o dos para gasóleo ligero, y uno o dos para gasóleo pesado [4]. El hidrotratamiento catalítico se puede llevar a cabo dentro de reactores de lecho fijo, en donde las fracciones del destilado y el hidrógeno se ponen en contacto con un catalizador a ciertas condiciones de operación. La catálisis es el corazón de este proceso de refinación de petróleo.

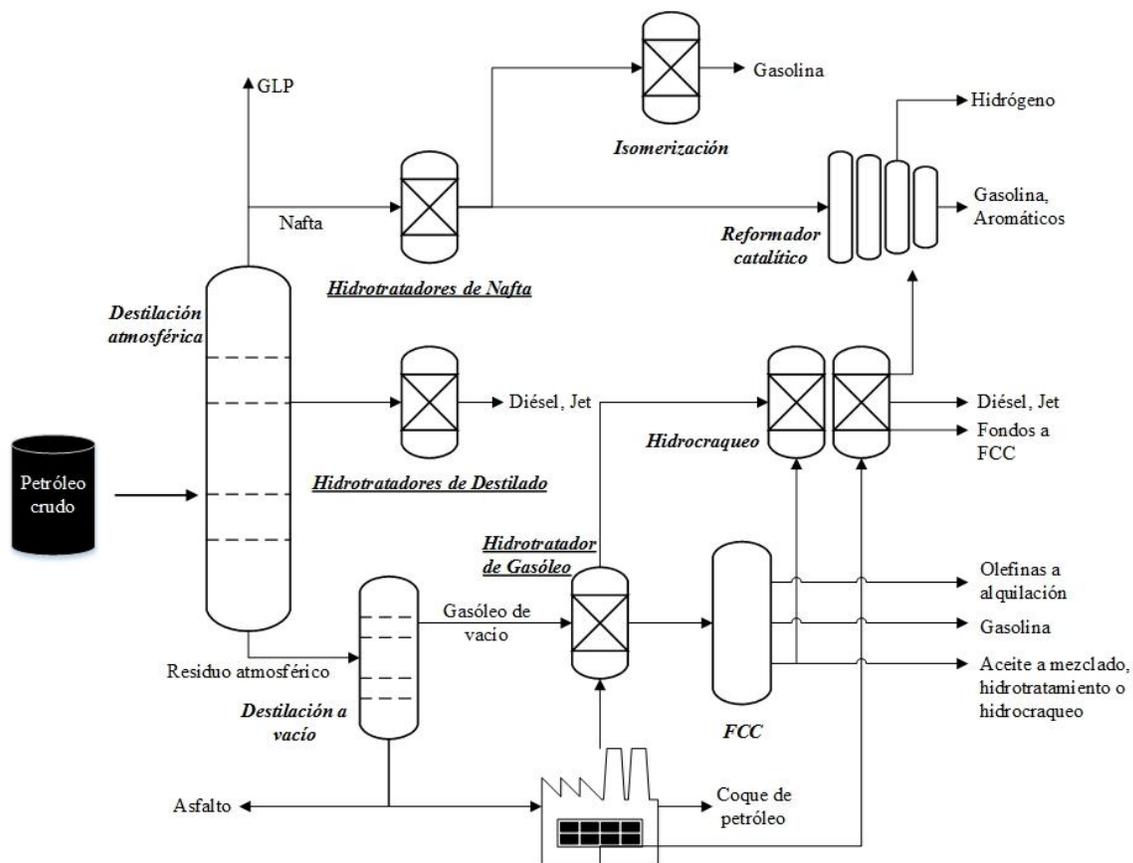


Figura 1-2. Esquema simplificado del proceso de refinación de petróleo [4].

El proceso de hidrotatamiento para la obtención de diésel, consiste en la remoción del heteroátomo de los compuestos sulfurados, nitrogenados, oxigenados y la hidrogenación de aromáticos y olefinas con el objetivo de mejorar la calidad de esta fracción de petróleo. Estos procesos utilizan catalizadores basados en sulfuros de metales de transición.

1.4 Catalizadores con propiedades de hidrogenación.

La HYD de aromáticos a nivel industrial se lleva a cabo usando catalizadores de metales soportados o sulfuros de metales de transición soportados, donde mayoritariamente se utilizan sulfuros de molibdeno o tungsteno soportados en alúmina y promovidos con cobalto o níquel [5].

Los catalizadores $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ son muy eficientes en el proceso de HDS pero menos activos para procesos de hidrogenación de aromáticos y HDN. De forma inversa, los de NiMo son mejores catalizadores para hidrogenación y se prefieren

para el tratamiento de fracciones con una gran concentración de compuestos insaturados. Los catalizadores NiW son especialmente activos para saturación de aromáticos.

Los catalizadores de metales del grupo VIII (Pt, Pd y Ni) poseen una muy alta actividad de hidrogenación, sin embargo, si en la corriente de proceso hay especies químicas que contienen azufre, estos catalizadores sufren una desactivación rápida. Cuando se utiliza un soporte ácido, como una zeolita ácida, la resistencia a la desactivación por azufre de estos metales incrementa, mientras que soportes menos ácidos como sílice-alúmina amorfa pueden generar una moderada resistencia al azufre [6].

1.5 Hidrogenación de aromáticos en fracciones de petróleo.

La hidrogenación de aromáticos es una etapa esencial del proceso de refinación del petróleo.

Una cantidad alta de hidrocarburos aromáticos está relacionada con un diesel de calidad pobre, produciéndose un combustible con bajo número de cetano, haciéndose importante la reducción del contenido de aromáticos en este combustible líquido.

Los aromáticos encontrados en el intervalo del punto de ebullición desde nafta hasta gasóleo están presentes como uno, dos y tres anillos aromáticos usualmente referidos como mono, di y tri aromáticos. Algunas reacciones típicas son mostradas en la *Figura 1-3*.

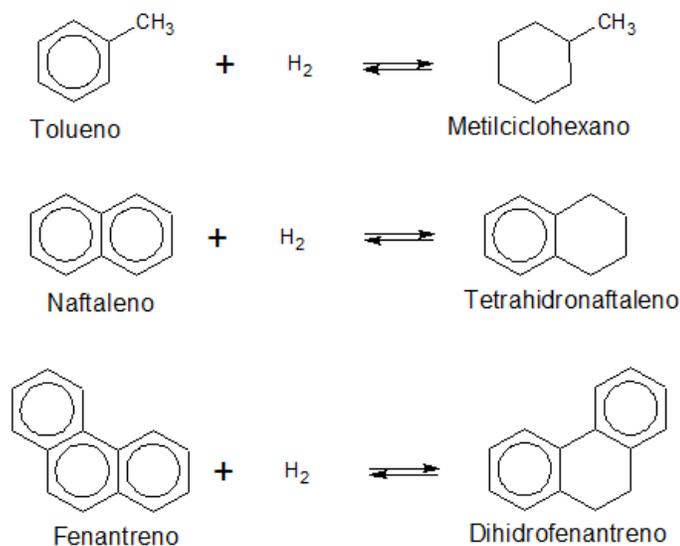


Figura 1-3. Saturación de compuestos aromáticos.

La saturación de aromáticos es reversible y dentro de las unidades de hidrotratamiento la producción de naftenos ocurre principalmente a temperaturas menores a 370°C. En un rango mayor de temperatura, el equilibrio termodinámico comienza a competir con la cinética y la reacción reversible comienza a ser más importante [4].

Las reacciones de HDS proceden a través de dos rutas de reacción principales: la HDS directa (*Figura 1-4*) es relativamente simple e involucra una hidrogenólisis, que es el rompimiento del enlace entre un átomo de carbono y el átomo de otro elemento por la reacción con hidrógeno; esta reacción es esencialmente irreversible. Por otro lado, la ruta de HYD requiere de reacciones preliminares, como la saturación de aromáticos o la desalquilación del anillo para poder remover posteriormente el átomo de azufre [7].

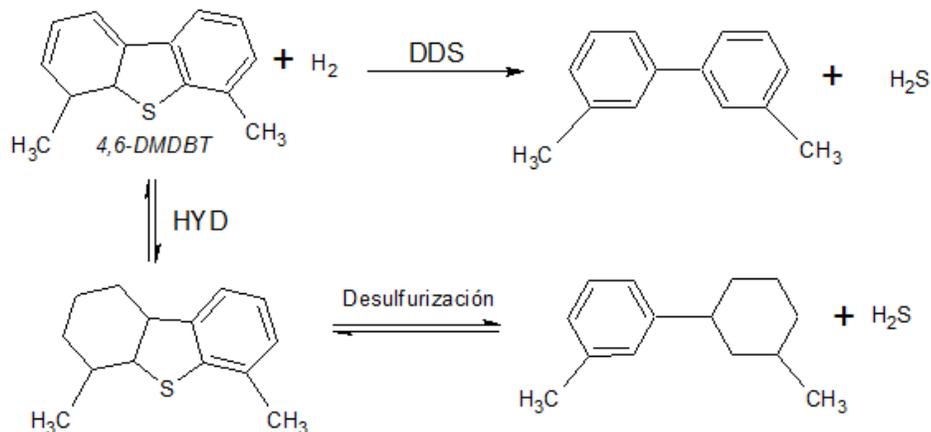


Figura 1-4. Rutas de reacción para la HDS de 4,6-dimetildibenzotiofeno. La desulfuración directa (DDS) implica la hidrólisis del enlace C-S; la ruta de hidrogenación (HYD) implica la saturación del anillo para posteriormente remover el heteroátomo.

Durante el proceso de hidrotratamiento, la HYD de los anillos aromáticos previamente a la remoción del átomo de azufre en moléculas aromáticas se considera esencial para contrarrestar los efectos del impedimento estérico de dibenzotiofenos sustituidos, siendo estos compuestos los menos reactivos en desulfuración directa; en moléculas como los dibenzotiofenos con grupos alquilo en las posiciones 4 y 6, la rapidez de la HDS es baja debido a que los grupos alquilo mantienen al átomo de azufre alejado de la superficie del catalizador. Después de que la saturación remueve la aromaticidad de uno o ambos anillos de carbono, la molécula puede girar, permitiendo al azufre acceder al catalizador. El desarrollo de catalizadores con actividad de hidrogenación mejorada se vuelve de gran importancia cuando se pretenden alcanzar niveles cada vez más bajos de azufre por medio del hidrotratamiento.

De forma similar, la remoción de nitrógeno de aromáticos policíclicos no puede ocurrir hasta que ocurre la saturación del anillo aromático. Prácticamente todo el nitrógeno presente en el petróleo crudo es encontrado en compuestos cíclicos. En la Figura 1-5 se presenta una de las reacciones posibles para la hidrogenación de quinolina. Como productos de la HDN se obtienen NH₃ e hidrocarburos

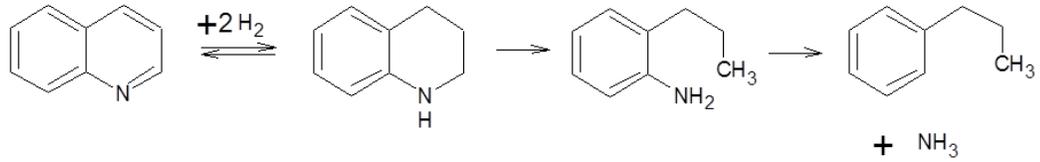


Figura 1-5. HDN de quinolina; la primera etapa del mecanismo implica la hidrogenación de uno de los anillos aromáticos.

Debido a que la hidrogenación del anillo aromático es una etapa crucial para la obtención de combustibles de calidad mejorada, el desarrollo de catalizadores con hidrogenación profunda debe ser un foco de atención dentro de los procesos de hidrotratamiento de fracciones de petróleo. Para ello, es importante estudiar sus propiedades físico-químicas, así como entender los principios que explican la actividad de los catalizadores de sulfuros metálicos soportados.

Capítulo 2. Marco Teórico

2. Marco Teórico.

El uso de promotores y aditivos, y la interacción soporte-fase activa son factores que determinan algunas de las propiedades más importantes del catalizador, como el tamaño de los cristales, el apilamiento promedio y, ultimadamente, su actividad catalítica, por lo que es importante entender su rol dentro del desarrollo de un catalizador más activo para hidrogenación.

2.1 Catalizadores Ni(Co)MoS soportados en Al₂O₃.

2.1.1 Fase activa no promovida.

Los catalizadores para hidrotratamiento son sólidos constituidos por una fase activa (por ejemplo, MoS₂ o WS₂).

La forma de preparación más común consiste en el depósito de los elementos requeridos haciendo uso de sales precursoras, seguido de un secado y calcinación para obtener óxidos metálicos. Posteriormente se realiza una sulfuración de los óxidos usando una mezcla gaseosa de H₂-H₂S. Cristalitos de MoS₂ en forma de placas hexagonales se forman en la superficie de la alúmina.

El disulfuro de molibdeno es un cristal que consiste en capas apiladas de S-Mo-S unidas mediante interacciones de van der Waals. Cada capa del cristal está compuesta de dos capas hexagonales de átomos de azufre y una capa intermedia hexagonal de átomos de molibdeno, como se puede observar en la Figura 2-1.

Adicionalmente, es posible encontrar cristales conformados por más de una capa, que consisten en capas de S-Mo-S apiladas unidas mediante interacciones de van der Waals entre los azufres que conforman a los distintos cristales.

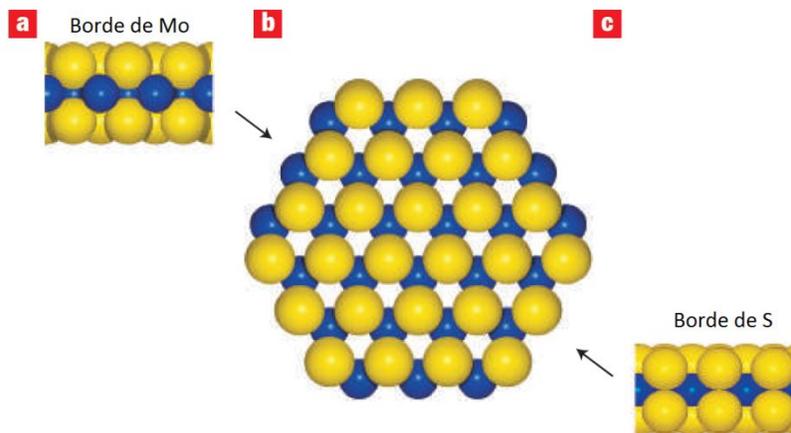


Figura 2-1. Modelo de bola de la fase MoS_2 hexagonal (azufre, amarillo; molibdeno, azul). **a**, vista lateral del borde de Mo expuesto $(10\bar{1}0)$. **b**, modelo de bola de la fase MoS_2 hexagonal. **c**, vista lateral del borde de S expuesto $(\bar{1}010)$. [8]

Los sitios activos son los átomos de Mo en las superficies de los cristales de MoS_2 , con al menos una vacante de azufre para permitir al reactivo enlazarse químicamente al átomo de Mo. Los CUS o vacantes de anión de azufre resultan de la remoción de átomos de azufre en esquinas o bordes en MoS_2 bajo condiciones del proceso. Átomos de S en planos basales de MoS_2 son mucho más difíciles de remover que los átomos de S en bordes y esquinas, por lo que átomos de Mo expuestos se encuentran predominantemente en esos sitios. La variación del número de coordinación en los átomos superficiales nos lleva a encontrar diferente reactividad en cada sitio [9].

Adicionalmente a los números de coordinación diferentes que se encuentran en los átomos superficiales de estos sólidos, la composición superficial es diferente para cada plano cristalográfico. En la Figura 2-1, se muestran los bordes expuestos de **a**, Mo $(10\bar{1}0)$ y de **c**, azufre $(\bar{1}010)$.

La morfología de los cristales de MoS_2 determina la proporción de átomos en la superficie expuesta en relación con los átomos totales que la conforman. Un cristal más voluminoso tendrá una menor proporción de átomos expuestos. Debido a que los sitios catalíticos CUS se encuentran en la superficie expuesta, es importante controlar tanto el tamaño como el grado de apilamiento de los cristales.

2.1.2 Promotor.

El promotor Ni incrementa la actividad del catalizador en términos de rapidez de reacción de hidrogenación, a través de la modificación en la energía de enlace de un sitio activo o de su estructura. La relación atómica óptima del promotor: Ni(Co)/[Ni(Co)+Mo] está entre 0.3 y 0.4.

Los átomos promotores se encuentran localizados en sustitución de átomos de Mo en los bordes de los cristalitos, sin embargo, varios modelos se han propuesto para explicar la fuerte promoción de la actividad que ocurre con la adición de Ni ó Co a catalizadores de Mo [10]. Uno de ellos atribuye la actividad catalítica a los sitios encontrados en la fase activa Ni(Co)MoS, donde el promotor decora los bordes del cristal de MoS₂ ocupando la posición de algunos de los átomos de Mo.

Como en el caso de la fase activa no promovida, la forma de preparación del catalizador promovido consiste en el depósito de los elementos requeridos en forma de sus sales precursoras sobre el soporte, previamente a los procesos de secado y calcinación, y posterior activación del catalizador.

2.1.3 Soporte.

. La γ -Al₂O₃, que es la forma de alúmina más usada, se obtiene de la descomposición de boehmita. Las alúminas son los soportes estándar para muchos catalizadores metálicos y sulfurados [11] debido a que proporcionan alta área superficial y estabilizan la dispersión del compuesto activo.

Tanto las propiedades de adsorción como las reactivas de la superficie de la alúmina son gobernadas por los grupos hidroxilos superficiales. La interacción de las especies de molibdeno y níquel con la superficie de la alúmina ocurre a través de ellos. Varias propuestas se han hecho para asignar las principales bandas vibracionales de la γ -Al₂O₃ en la región de OH's, siendo una de ellas el modelo de Busca-Lorenzelli [12]. Se propone que la estructura superficial básica de la alúmina consiste en una estructura reticular de espinela subyacente, cuyos enlaces salientes están saturados de grupos OH [13]. Los OH superficiales se clasifican de acuerdo con su número de coordinación (el número de iones Al³⁺ con

el que están enlazados); también distingue si los iones Al^{3+} son o no adyacentes a una vacante catiónica (Fig. 2-6).

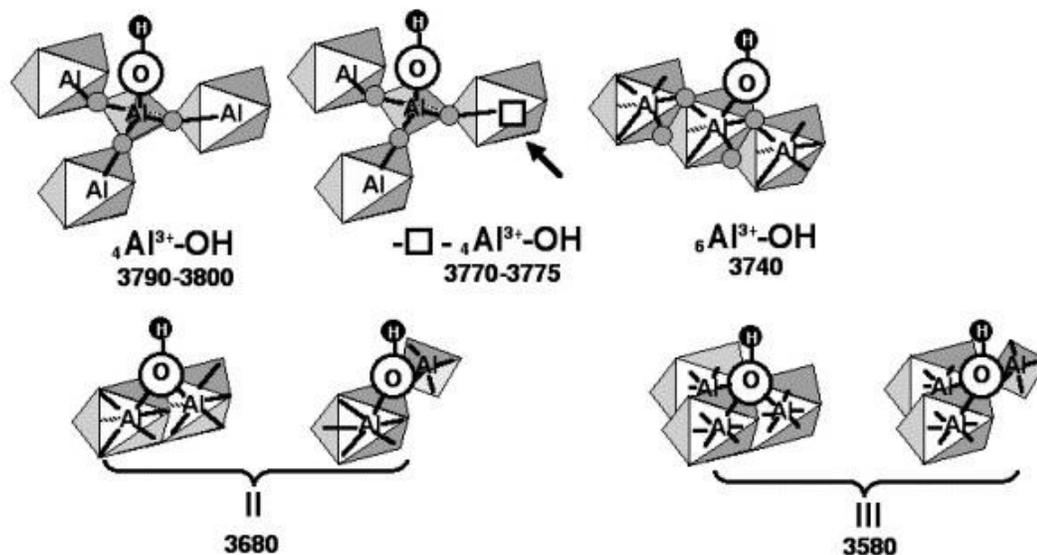


Figura 2-2. Configuraciones relevantes para grupos OH superficiales de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en el modelo de Busca-Lorenzelli [13] con asignaciones de ν_{OH} propuestas, en cm^{-1} .

Estudios de FTIR de catalizadores $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [14] muestran que el molibdeno reacciona preferentemente con los grupos hidroxilos más básicos (asignados a 3790 y 3770 cm^{-1}). Esta reacción preferente lleva a una interacción más fuerte de las especies de Mo con el soporte, en comparación a la interacción con un hidroxilo menos básico. Tanto la distribución de los grupos hidroxilos como la fuerza de la interacción entre estos grupos superficiales y los iones de molibdato son consideraciones importantes durante el proceso de preparación de catalizadores activos para hidrogenación. Además de influir en la dispersión y el apilamiento de la fase activa, la modificación de las propiedades químicas superficiales del soporte con el objetivo de influir en su interacción con la fase activa puede ayudar a obtener catalizadores con actividad mejorada para hidrogenación. Tanto el uso de fósforo como de SiO_2 ha mostrado incrementos en las propiedades de la actividad hidrodesulfuradora de los catalizadores. Al

incorporar estos aditivos, se pretende desactivar parcialmente los OH's superficiales más reactivos.

2.1.4 Efecto del fósforo.

Al igual que los promotores, es posible utilizar aditivos que mejoren la actividad y características de catalizadores NiMo/ γ -Al₂O₃. Se ha observado que las especies oxidadas de fósforo adsorbidas en alúmina se encuentran con una buena dispersión hasta una carga superficial de 2.9 átomos de P/nm² [15] (los catalizadores preparados para el presente trabajo tienen una carga superficial de 1.1 átomos de P/nm²). A bajos contenidos, las especies de fósforo interactúan tanto con grupos Al-OH básicos como con grupos ácidos. En general las especies oxidadas de fósforo deberían reaccionar preferentemente con los grupos OH más básicos (3790-3800 cm⁻¹), al igual que las especies oxidadas de molibdeno que interactúan predominantemente con estos sitios.

Algunos autores [14,16] reportan que durante la etapa de activación del catalizador, el fósforo es responsable del aumento de la formación de estructuras tipo NiMoS, mientras que la proporción de la fase MoS₂ disminuye. El fósforo reacciona con los grupos hidroxilos superficiales de alúmina más básicos preferentemente, y genera nuevos sitios superficiales denominados P-OH, de mayor acidez. Como consecuencia, la cantidad de sitios de adsorción preferenciales de las especies oxidadas de Mo y Ni en el soporte se ve reducida, y el resultado es una mayor interacción entre los metales en la fase activa. Se reporta que el fósforo superficial inhibe la formación de la especie NiAl₂O₄ catalíticamente inactiva [17] al evitar la difusión del níquel en la alúmina. También se ha reportado que el P modifica la distribución de la fuerza ácida en la superficie de la alúmina [18], cuando se impregna primero, incrementando la cantidad de MoO₃ capaz de ser reducido debido a que promueve la formación de especies poliméricas de molibdeno en su superficie [19]. Este cambio en la distribución superficial de las especies soportadas de Mo provoca el aumento de la actividad catalítica en la fase sulfurada.

Por lo tanto, la adición de fósforo a la superficie de la alúmina induce una menor pérdida de Ni al disminuir su interacción con el soporte; una consecuencia

de ello es que hay más especies de Ni disponibles para promoción de la fase activa. Esto llevaría a una mayor actividad de hidrogenación en catalizadores NiMoP/Al₂O₃ donde el promotor es un metal con características hidrogenantes.

Adicionalmente se espera obtener una fase activa con mayor grado de apilamiento como consecuencia de la menor interacción soporte-fase activa.

2.2 Activación del catalizador

Como ya se mencionó anteriormente, previo al proceso de activación del catalizador, las especies se encuentran depositadas sobre el soporte de alúmina en su forma oxidada y deben ser convertidas al sulfuro correspondiente antes de usarse para catalizar reacciones de HYD, HDS, HDN, etc.

El proceso de activación consiste en la reacción de los óxidos metálicos con disulfuro de hidrógeno en presencia de hidrógeno molecular, y se realiza mediante un incremento en la temperatura del sistema de reacción, denominado rampa de calentamiento, hasta alcanzar una temperatura de reacción determinada. La temperatura influye en la dispersión de los cristales sulfurados, ocurriendo sinterizado a altas temperaturas [20]. El proceso involucra diversas reacciones simultáneas de reducción-sulfuración, incluyendo: reducción de MoO⁶⁺ a MoO⁴⁺; sulfuración de MoO⁴⁺ a MoS₂; sulfuración de los óxidos de Ni y de aditivos como P. Diversos factores pueden llevar a la segregación de MoS₂ altamente dispersado y sulfuro de níquel, o inversamente a la formación de cristales de la fase activa NiMoS.

Se ha demostrado que la rampa de calentamiento durante el proceso de sulfuración es uno de los factores que afecta el desempeño catalítico para reacciones de hidrotratamiento [21], y que utilizando una rampa de calentamiento de 1°C/min proporciona catalizadores con mejor actividad debido a que se obtiene una mejor dispersión y sulfuración de la fase activa.

2.3 Modelos que explican la actividad catalítica de la fase activa de los catalizadores Ni(Co)Mo soportados.

Es aceptado ampliamente que los sitios activos son vacantes o sitios coordinadamente insaturados (CUS) creados por la reacción con hidrógeno [22] y

que los sitios con vacantes tienen afinidad por la formación del enlace directo tipo σ con el átomo de azufre en el reactivo. Sin embargo, como se mencionó en la sección 1.5, se ha observado que compuestos como el 4,6-DMDBT reaccionan predominantemente por la vía de hidrogenación (en oposición a la vía de desulfuración directa) debido a que los sustituyentes alquilo cercanos al átomo de azufre introducen un impedimento estérico que dificulta la interacción mediante el enlace tipo σ con el sitio vacante. La ruta de hidrogenación procede generalmente vía el enlace π del reactivo con la superficie del catalizador [22], debido a que este modo de adsorción es plano, por lo que la resistencia del impedimento estérico provocada por los sustituyentes alquilo es menor. A pesar de que existe una aceptación general acerca de que la hidrogenación ocurre a través del enlace π , aún no es totalmente clara la naturaleza de los sitios involucrados en la reacción de hidrogenación.

2.3.1 Modelo de Topsøe.

2.3.1.1 Estructuras Ni(Co)-Mo-S tipo I y tipo II.

Mediante estudios in situ con espectroscopía de emisión Mössbauer, Topsøe y otros investigadores [23] encontraron evidencia de la existencia de la fase activa Ni(Co)-Mo-S en catalizadores soportados en alúmina. La interacción con el soporte tiene una influencia en la actividad de los sitios activos en las estructuras Ni-Mo-S. Varios factores modifican las estructuras Ni(Co)-Mo-S [24] dando como resultado estructuras con una actividad por átomo de Ni(Co) alta y baja, llamadas tipo II y tipo I, respectivamente. Candia y colaboradores [25] observaron que al disminuir la fuerza de las interacciones entre el soporte y las estructuras Ni(Co)-Mo-S se obtenían estructuras resultantes con una actividad intrínseca aumentada. La estructura tipo I (Figura 2-3) [26] consiste en una capa de MoS₂ sulfurada de manera incompleta y que forma enlaces Mo-O-Al con el soporte [27]. Una interacción débil con el soporte favorece la formación de estructuras tipo II, sulfuradas de manera casi completa. La presencia de estructuras de MoS₂ compuestas de varias capas apiladas se ha observado en catalizadores que contienen estructuras de este tipo, por lo que una consecuencia de una interacción más débil con el soporte es un mayor grado de apilamiento.

El incremento en la temperatura de sulfuración de 400°C a 600°C resulta en la formación de Ni(Co)MoS tipo II, debido a la ruptura de enlaces con la alúmina [24]. Sin embargo, esta forma de obtener las estructuras más catalíticamente activas puede resultar en el sinterizado de las fases soportadas y en la pérdida de sitios de borde. En este aspecto la adición de fósforo, en una concentración de 1-3 % peso como P₂O₅, sobre la superficie de alúmina durante la etapa de preparación de catalizadores Ni(Co)Mo [14, 28], debilita la interacción entre metales activos y el soporte, llevando a un aumento de la cantidad de estructuras Ni(Co)-Mo-S tipo II. Como consecuencia de ello, se observa que mejora la actividad de hidrogenación y de hidrodesulfuración del catalizador. Sin embargo, al aumentar el contenido de fósforo (>3% peso como P₂O₅), la longitud de los nanocristales de MoS₂ aumenta, la dispersión de Mo disminuye, y también la actividad de HDS [14].

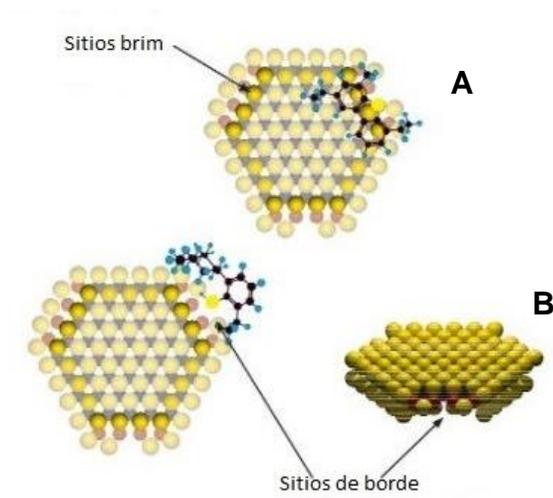


Figura 2-3. Estructuras Co-Mo-S [26].

2.3.1.2 Sitios brim.

Adicionalmente a los sitios coordinadamente insaturados, se han observado mediante STM otros sitios activos en el catalizador de hidrotratamiento llamados brim, localizados en la parte superior del cristal de MoS₂ (Figuras 2-3 y 2-4), que se extienden alrededor del cristal. El sitio brim se observa como una región

brillante que refleja regiones de alta densidad electrónica, “donde los electrones se encuentran confinados perpendicularmente a los bordes del cristal de MoS_2 en una región estrecha; los bordes tienen un carácter metálico, opuesto al carácter semiconductor del interior de la base del cristal” [27].

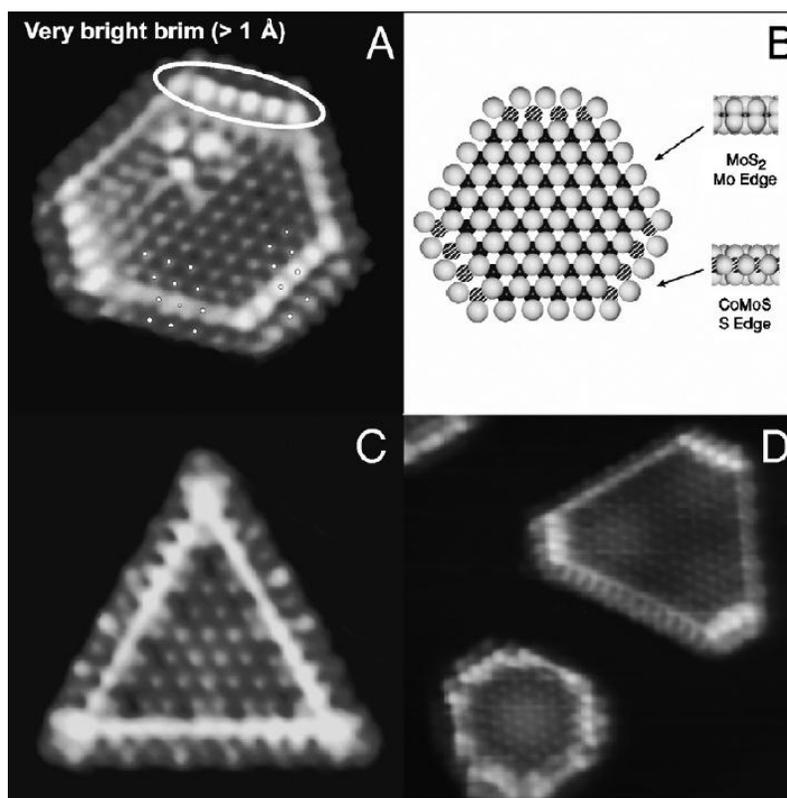


Figura 2-4. Imágenes de STM de la estructura Co-Mo-S (A), MoS_2 (C), Ni-Mo-S (D), y un modelo de la estructura Ni(Co)-Mo-S (B). [27]

Las investigaciones de Topsøe revelan que en los sitios brim que existen en el plano superior y que tienen carácter metálico, ocurre la hidrogenación de hidrocarburos aromáticos [29]. En la estructura tipo I (Figura 2-3, A) se observa la hidrogenación de una molécula aromática sulfurada ocurriendo en los sitios brim del plano basal superior; posteriormente, y después del rompimiento de uno de los enlaces C-S, la molécula de S migra al sitio de extracción en el borde del cristal de Ni(Co)MoS donde el S es extraído en un segundo paso. Tomando como referencia la Figura 2-3, la hidrogenación ocurre en los sitios brim (A) y la desulfuración ocurre en los sitios de borde coordinadamente insaturados (B).

2.3.2 Modelo Rim-Edge.

Chianelli y Daage [30] propusieron en 1994 que existe una conexión directa entre el grado de apilamiento de capas de MoS_2 y la selectividad hacia la ruta de hidrogenación del DBT. La actividad catalítica está asociada con los bordes de las capas de MoS_2 y hay dos tipos de sitios involucrados. Como se ilustra en la Figura 2-5, los sitios activos propuestos son el Rim y el Edge. El sitio Rim, que es el borde con CUS perteneciente a las capas superior e inferior del cristal de MoS_2 , es predominantemente responsable de la hidrogenación para moléculas grandes como DBT, debido a que la interferencia de adsorción causada por capas adyacentes es menor en este tipo de sitios. La remoción de azufre es catalizada por sitios Edge, donde la hidrogenación es más complicada en moléculas impedidas estéricamente. Moléculas pequeñas no pueden distinguir entre sitios Rim/Edge debido a la ausencia de interferencia estérica.

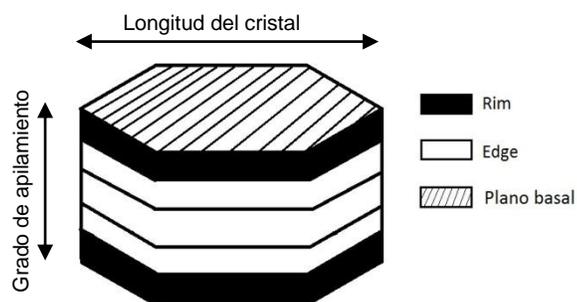


Figura 2-5. Modelo Rim-Edge de una partícula catalítica de MoS_2 .

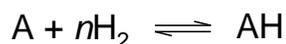
Topsoe y colaboradores consideran que la HYD ocurre predominantemente en sitios activos coordinativamente insaturados en el interior de los planos basales del cristal de MoS_2 (sitios brim), mientras que Chianelli y col. consideran estos planos como sitios no catalíticos. Chianelli reporta que los sitios activos para la HYD se encuentran en los bordes de estos planos basales (sitios rim), mientras que la DDS ocurre en los bordes de las capas intermedias (sitios edge) debido a la

presencia de CUS; Topsoe también asume que la DDS ocurre en sitios coordinativamente insaturados en el borde de los cristales de MoS₂.

2.4 Hidrogenación de aromáticos

La reacción de hidrogenación de compuestos aromáticos es reversible, donde las presiones altas favorecen concentraciones de equilibrio bajas para aromáticos (altas conversiones) [31].

La hidrogenación de una especie aromática, A, está dada por la reacción:



Donde AH es el producto hidrogenado. La expresión que describe la concentración de equilibrio de las especies aromáticas en esta reacción [32] está aproximada por la siguiente ecuación:

$$\frac{Y_A}{Y_A + Y_{AH}} = \frac{1}{1 + K_a \cdot (P_{H_2})^n}$$

donde Y_A y Y_{AH} son las fracciones molares del aromático y del producto hidrogenado, respectivamente; K_a es la constante de equilibrio, P_{H_2} es la presión parcial de hidrógeno, y n es el número de moles de hidrógeno necesario para la saturación.

Las reacciones de hidrogenación son altamente exotérmicas, con calores de reacción típicamente en el rango de -63-71 kJ/mol de H₂ [33]. La constante de equilibrio, K_a , decrece al aumentar la temperatura, por lo que la concentración de aromáticos al equilibrio incrementa con la temperatura.

2.4.1 Reacciones de saturación de aromáticos catalizadas por metales de transición sulfurados.

Cuando se usan catalizadores de metales sulfurados la hidrogenación es más fácil cuando el anillo a hidrogenar es menos aromático [18], esto es, que la energía de estabilización por resonancia es menor. Una explicación es que los sustituyentes electrodonadores en un compuesto aromático pueden causar la

localización de los electrones π en posiciones preferentes, llevando a una disminución de la fuerza de adsorción π y por ende a una mayor rapidez de hidrogenación. De acuerdo con Nag [34], esto ocurre porque los enlaces dobles aromáticos, debido a la estabilización por resonancia, normalmente son difíciles de hidrogenar. Sin embargo, cuando se forma el enlace con electrones π , estos dobles enlaces se debilitan por la transferencia electrónica del HOMO de enlace al LUMO de antienlace a través del átomo metálico en la superficie del catalizador. Mientras más fuerte sea el enlace π (más fuertemente esté adsorbida la molécula), más débiles serán los dobles enlaces, y se vuelven más vulnerables al ataque del hidrógeno.

El hidrógeno molecular se disocia en la superficie del catalizador, provocando la formación de grupos SH esenciales para la hidrogenación. La adición de hidrógeno al anillo ocurre a través de un mecanismo de sustitución electrofílica aromática, en la que el anillo bencílico es el nucleófilo y ataca a la especie H^+ producida por la disociación de H_2 ; el protón se adiciona al sistema aromático. El efecto inductivo del sustituyente alquilo provoca la deslocalización de electrones π del anillo aromático (resonancia), y se favorece el ataque del nucleófilo en las posiciones orto- y para- (Figura 2-6).

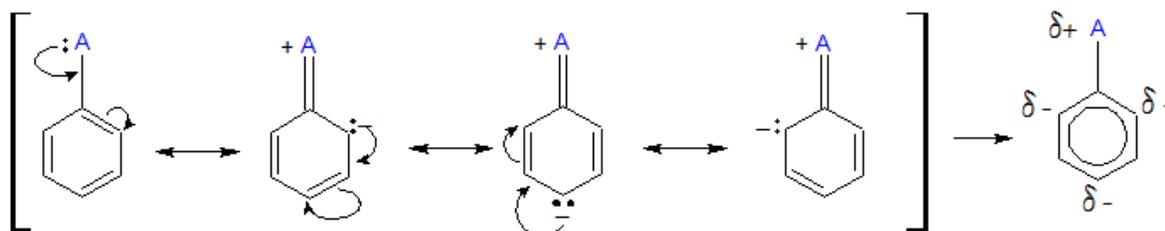
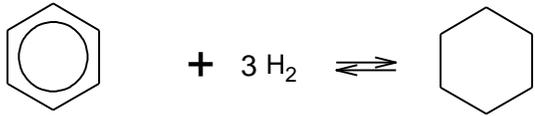
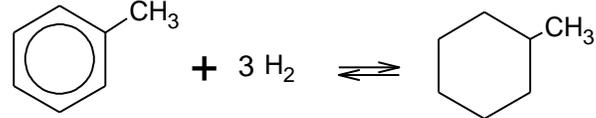
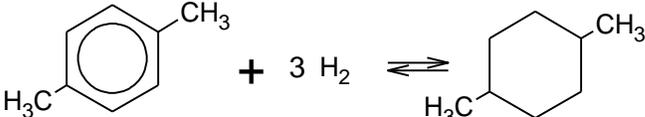


Figura 2-6. Estructuras resonantes del anillo aromático con sustituyente electrodonador, donde A representa un grupo electrodonador.

En la Tabla 2-1 se presentan las constantes de reacción relativas a la constante de hidrogenación de benceno sobre catalizadores de hidrogenación NiMo/Al₂O₃, para especies con uno y dos sustituyentes metilos. Para una serie homóloga de benceno con sustituyentes metilo, la constante de rapidez de

reacción aumenta al incrementarse el número de cadenas laterales y el número de átomos de carbono en cada cadena lateral.

Tabla 2-1. Constantes de rapidez relativas para la Hidrogenación de Benceno, Tolueno y p-Xileno [31]

Reacción de hidrogenación	Constante relativa de rapidez de hidrogenación sobre Ni-Mo/Al ₂ O ₃
	1.00
	1.96
	2.20

En hidrocarburos poliaromáticos, la hidrogenación del primer anillo es la más favorecida cinéticamente. Las rapidezces de hidrogenación de los anillos subsecuentes tienden a disminuir, y la hidrogenación del último anillo procede con una dificultad considerable comparada con los pasos iniciales; la reacción procede a través de pasos sucesivos, siendo cada uno de ellos reversible [31]. Para una molécula poliaromática como el naftaleno, la hidrogenación del primer anillo ocurre en un sistema de dos anillos fusionados donde se comparten 10 electrones π en resonancia (5 en cada anillo), para formar tetralina (Figura 2-7), molécula conformada por un anillo saturado fusionado con un anillo aromático que posee 6 electrones π , por lo que la primera reacción de hidrogenación es la más favorecida al ser el anillo menos aromático.

A diferencia del benceno, los enlaces carbono-carbono del naftaleno no tienen la misma longitud [35], de manera que no todos los enlaces C-C son equivalentes y los electrones no están deslocalizados en toda la molécula.



2-7. Hidrogenación de la molécula poliaromática naftaleno a través de pasos sucesivos.

Para el desarrollo de catalizadores con alta capacidad hidrogenante que tengan aplicación dentro de los procesos de hidrotratamiento de fracciones de petróleo, es necesario conocer cómo varía la actividad de hidrogenación al modificar la dispersión de las partículas catalíticas mediante el aumento de la carga de Mo y la incorporación de fósforo.

3. Hipótesis

Los sitios de Mo de borde superior en los cristales de MoS₂ están relacionados con la capacidad de hidrogenación de catalizadores NiMo/Al₂O₃ por lo que, el incremento de este tipo de sitios dependerá de la interacción metal-soporte y de la morfología del cristal de MoS₂. La modificación de la superficie de la alúmina con fósforo y posteriormente la impregnación de cantidades variables de molibdeno favorecerá el apilamiento de los cristales debido a la menor interacción soporte-fase activa, obteniéndose un catalizador con un mejor desempeño en la hidrogenación de anillos aromáticos.

4. Objetivos

Objetivo General:

Evaluar la capacidad de hidrogenación de catalizadores NiMo/Al₂O₃ al incorporar fósforo en el soporte y variar la carga de molibdeno.

Objetivos particulares:

- 1) Sintetizar catalizadores NiMo(x)P/Al₂O₃ variando la carga de molibdeno de 1.4 a 3.5 átMo/nm².
- 2) Analizar el efecto del fósforo y la carga de molibdeno en las propiedades texturales del soporte y catalizadores sintetizados
- 3) Evaluar la actividad de hidrogenación de los catalizadores NiMo(X)P/Al₂O₃ utilizando como moléculas modelo naftaleno y tolueno.
- 4) Analizar la influencia de la carga de molibdeno y presencia de fósforo en la actividad de hidrogenación.

Capítulo 5. Desarrollo Experimental

5. Desarrollo experimental

En esta sección se describe el procedimiento experimental que se siguió para la preparación de los catalizadores, el de evaluación de la actividad catalítica en la reacción de hidrogenación de aromáticos (naftaleno y tolueno) y las técnicas fisicoquímicas usadas para la caracterización de los catalizadores en estado oxidado y sulfurado.

5.1 Metodología de preparación de los catalizadores

5.1.1 Acondicionamiento del soporte

El soporte utilizado fue γ -alúmina comercial 2,5/210 marca Sasol en pellet esféricos.

Se molió la alúmina con un mortero para obtener un polvo fino, que posteriormente fue calentado en una mufla Vulcan 550 a 300°C durante 3.5 horas con una rampa de calentamiento de 5°C/min con el objetivo de calcinar las impurezas del material.

5.1.2 Determinación del volumen de impregnación del soporte.

El volumen de impregnación (V_i) del soporte se determinó, adicionando gota a gota con ayuda de una pipeta graduada, H_2O desmineralizada en una cantidad conocida a la $\gamma-Al_2O_3$ hasta observar la formación de un espejo de agua (Figura 5-1). Este volumen de agua fue de 1.52 ml por gramo de $\gamma-Al_2O_3$, y es necesario para la etapa de preparación de los catalizadores por mojado incipiente, pues se trata del volumen de agua que llena el volumen de los poros del soporte.

Volumen de impregnación del soporte:

$$V_i = 1.52 \text{ ml/g}$$



Figura 5-1. Espejo de agua en $\gamma-Al_2O_3$.

5.1.3 Preparación de los catalizadores mediante impregnación por mojado incipiente.

La adición de fósforo, molibdeno y níquel al soporte fue realizada mediante una impregnación por mojado incipiente de una solución de ácido fosfórico sobre la alúmina acondicionada usando el volumen de impregnación del soporte. La muestra se deja madurar en ambiente húmedo durante dos horas, e inmediatamente se coloca en un desecador de sílica gel durante 12 horas a temperatura ambiente, para remover el exceso de humedad; a continuación, la muestra se calcina en una mufla Vulcan a 500°C durante 5 horas con una rampa de calentamiento de 5°C/min con el propósito de generar las especies oxidadas de fósforo sobre la alúmina. Posteriormente se realizó la impregnación de las sales precursoras de molibdeno y níquel (de manera simultánea). Previo a la impregnación se realizaron los cálculos para determinar la cantidad de sales precursoras necesarias para cada catalizador, los cuales se muestran en el Apéndice 1. A continuación, se llevan a cabo las etapas de maduración en ambiente húmedo, secado y calcinación para obtener los óxidos de Mo y Ni, sobre la superficie de alúmina modificada con P₂O₅.

Se prepararon tres catalizadores NiMo(X)P/γ-Al₂O₃, donde “X” representa la carga de molibdeno para cada catalizador en unidades de *átomo de Mo por nm² de soporte*: NiMo(1.4)P, NiMo(2.8)P y NiMo(3.5)P.

El promotor níquel fue adicionado estableciendo la relación atómica:

$$\frac{Ni}{Ni+Mo} = 0.33.$$

Se calculó la adición de fósforo para obtener un 2.5% en peso de P₂O₅.

Para la adición de fósforo, se utilizó ácido fosfórico (H₃PO₄) diluido marca Aldrich Chem., con 99.99% de pureza; el molibdeno y el níquel fueron adicionados usando las sales de heptamolibdato de amonio ((NH₄)₆Mo₇O₂₄) marca Merck con 99% de pureza, y nitrato de níquel hexahidratado (Ni(NO₃)₂·6H₂O).

Se prepararon tres catalizadores con cargas nominales de 1.4, 2.8 y 3.5 átomos de molibdeno por nanómetro cuadrado. Adicionalmente, algunos resultados de actividad catalítica y TEM se comparan con los obtenidos en otros

trabajos experimentales, cuando se usan catalizadores NiMo soportados en Al_2O_3 y NiMo soportados en $SiO_2-Al_2O_3$ (2.6% peso de SiO_2). La nomenclatura a utilizar será la siguiente:

Catalizadores con fósforo: NiMo(1.4)P, NiMo(2.8)P y NiMo(3.5)P.

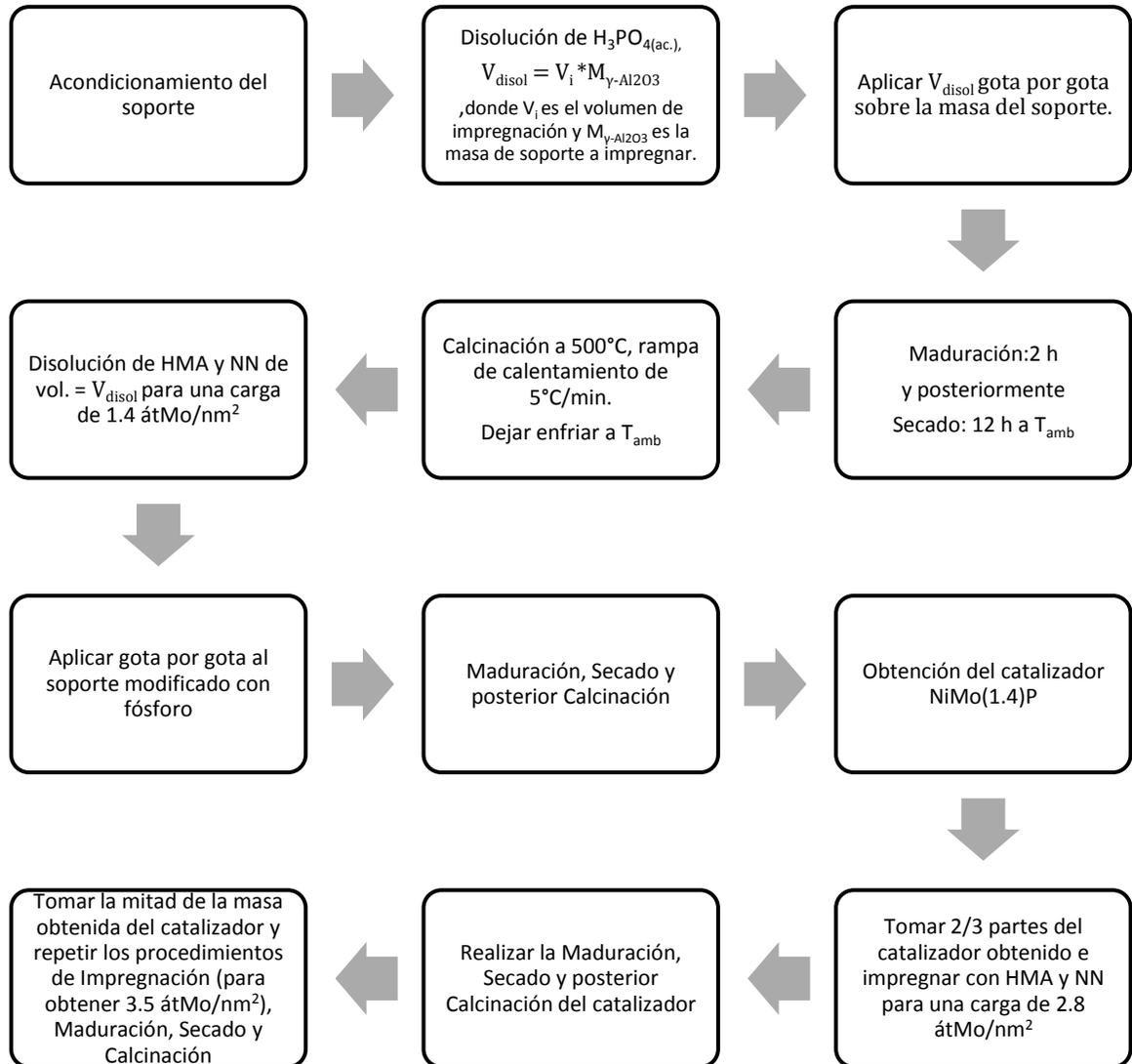
Catalizadores sin fósforo: NiMo(1.4)* y NiMo(2.8) *.

Catalizadores sin fósforo soportados en $SiO_2-Al_2O_3$: NiMo(1.4)/ $SiO_2-Al_2O_3$ ** ,
NiMo(2.8)/ $SiO_2-Al_2O_3$ ** y NiMo(3.5)/ $SiO_2-Al_2O_3$ **.

En el siguiente diagrama se muestra el procedimiento empleado para la preparación de los catalizadores:

* Ayala Arroyo, A. Tesis de Maestría en Ingeniería. “*Estudio de la relación de hidrogenación/desulfuración en catalizadores NiMo/ Al_2O_3 y NiMo/ SiO_2/Al_2O_3* ”. UNAM. 2016.

** Sánchez Lara, A. Tesis de Licenciatura. “*Hidrogenación de tolueno con catalizador NiMo/ $SiO_2-Al_2O_3$* ”. UNAM. 2018.



5.2 Caracterización de los catalizadores

5.2.1 Determinación de composición. Análisis semicuantitativo por microscopía electrónica de barrido (SEM)-EDS

A fin de obtener información acerca de la composición relativa elemental de los catalizadores y de una muestra de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ impregnada con P (2.5 % wt.), se analizaron polvos finos de las muestras mediante microscopía electrónica de barrido con detector EDS. Esta técnica proporciona un análisis elemental de los elementos químicos presentes de manera semicuantitativa, de manera que se puede comparar este resultado con la masa de cada elemento establecida de forma teórica para la preparación de los catalizadores. El error de precisión de la técnica para el análisis EDS es del $\pm 2\%$ [36].

La muestra es irradiada con un haz de electrones y emite rayos X característicos de cada elemento, por lo que es posible identificarlos.

El microanálisis elemental fue obtenido con un equipo OXFORD, modelo ISIS acoplado a un microscopio JEOL-JEM-2010 operado a 200 KeV con una resolución de 0.19 nm. El análisis de las muestras pulverizadas se realizó en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y la Industria (USAI).

5.2.2 Fases cristalinas en los catalizadores. Difracción de rayos X (XRD) de polvos

Esta técnica nos proporciona información acerca de las fases cristalinas presentes en los catalizadores.

La difracción de rayos X de las muestras pulverizadas se realizó en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y la Industria (USAI) mediante el uso de un difractómetro Phillips PW 1050/25 usando radiación $\text{Cu } K\alpha$ con Fe filtrado ($\lambda = 0.152 \text{ nm}$), desde 10° hasta 90° en 2θ .

El patrón de difracción (o difractograma) de rayos X obtenido de las muestras se analiza identificando la intensidad de las señales en forma de picos, graficadas contra el ángulo de difracción 2θ . Se realiza un análisis cualitativo identificando la

posición de los picos y comparándolas con bases de datos de patrones de difracción de compuestos cristalinos comunes en catalizadores de este tipo.

5.2.3 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier. Caracterización de los grupos hidroxilo superficiales.

Cuando son expuestas a radiación infrarroja, las moléculas absorben la radiación selectivamente de longitudes de onda específicas. Como consecuencia de ello, los niveles de energía vibracional cambian de un estado basal a uno excitado; la frecuencia del pico de absorción es función de la energía. Si el estiramiento de los enlaces de una molécula es simétrico, magnitudes del dipolo iguales y opuestas cancelan la suma del dipolo neto y la carga es cero, por lo que para moléculas no polares la vibración debe ser asimétrica para ser activa en IR; mientras que las moléculas polares siempre son activas en la región de IR.

A fin de caracterizar los grupos hidroxilos superficiales, se obtuvo el espectro de la pastilla de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ previamente sometida a tratamiento térmico. Con el objetivo de determinar el efecto de la adición de P, Mo y Ni sobre los grupos hidroxilo superficiales de la alúmina se obtuvo el espectro IR del soporte adicionado con 2.5% en peso de fósforo ($\text{P}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), Mo y Ni. Se utilizaron aproximadamente 19 mg de catalizador en cada pastilla.

Los espectros en la zona de infrarrojo medio (400 a 4000 cm^{-1}) para el soporte modificado con P, la alúmina y los catalizadores, fueron obtenidos con un espectrofotómetro Avatar 360 FTIR, con una resolución de 4 cm^{-1} . Para el análisis de las muestras (polvos), es necesario preparar pastillas de $\sim 8\text{ mg}/\text{cm}^2$, las cuales se montan en una celda especial que se coloca dentro de un sistema de calentamiento a alto vacío. El tratamiento térmico consiste en un calentamiento a 450°C durante 2 horas en vacío.

5.2.4 Propiedades texturales. Fisisorción de nitrógeno, método BET

Las propiedades texturales de los catalizadores se evaluaron mediante fisisorción de nitrógeno utilizando un equipo automático Micromeritics TriStar Surface Area and Porosity Analyzer. Para la determinación de área específica se utiliza el método BET y para el diámetro y volumen de poros el método BJH.

Se pesaron aproximadamente 0.1g de cada muestra y fueron desgasificadas a 270°C durante 12 horas aproximadamente previo a la fisisorción de nitrógeno. A continuación se dejan enfriar hasta temperatura ambiente y se determina su masa. Las muestras son entonces colocadas en el analizador, de donde se obtienen los datos de área específica, volumen y diámetro promedio de los poros.

El método BET para determinar la superficie interna de un material poroso se basa en la adsorción de N₂; cada molécula de N₂ adsorbida ocupa un área en la superficie comparable a su área transversal (16.2 Å). Midiendo el número de moléculas de N₂ adsorbidas para formar una monocapa, se puede calcular el área interna.

La cantidad de gas usada para formar la monocapa puede ser calculada a partir de la isoterma de adsorción usando la ecuación de BET, la cual describe la relación entre el volumen de N₂ adsorbido a una cierta presión parcial y el volumen adsorbido al completar la monocapa:

$$\frac{P}{V \cdot (P_o - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C - 1) \cdot P}{V_m \cdot C \cdot P_o}$$

Donde P = presión parcial de N₂, P_o = Presión de saturación a la temperatura experimental, V = volumen adsorbido a P, V_m = volumen adsorbido al completar la monocapa, y C = constante.

Definiendo la variable independiente como la presión parcial de N₂

$$x = \frac{P}{P_o}$$

se tiene la ecuación en la forma lineal:

$$\frac{x}{V * (1 - x)} = \frac{C - 1}{V_m * C} * x + \frac{1}{V_m * C}$$

$$\text{,donde } y = \frac{x}{V^*(1-x)}, m = \frac{C-1}{V_m * C} \text{ y } b = \frac{1}{V_m * C}.$$

De esta manera, al graficar y vs x se determinan tanto la pendiente de la recta como la ordenada al origen de la ecuación de BET en su forma lineal, siendo posible obtener los valores de C y V_m .

Conociendo el valor del volumen adsorbido al formar la monocapa (V_m), la ecuación que permite determinar el área superficial del material estudiado es:

$$A_{sup} = \frac{V_m * N_A * s}{V}$$

donde A_{sup} es el área superficial total, N_A representa el número de Avogadro, s es el área transversal de la molécula de N_2 , y V es el volumen molecular del adsorbato.

5.2.5 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Para estudiar el efecto del fósforo en la estructura y dispersión de la fase activa, se realizó una caracterización de TEM sobre los catalizadores sulfurados.

La muestra es irradiada con electrones y en la imagen resultante las líneas oscuras corresponden a áreas densas en la muestra que inhiben la transmisión de electrones.

Las imágenes nos dan información acerca de la morfología de los cristales, por ejemplo, la longitud y grado de apilamiento del material sólido.

Esta técnica fue realizada en la USAII usando un microscopio JEOL JEM-2010 operado a 200 KeV con una resolución de 1.9 Å.

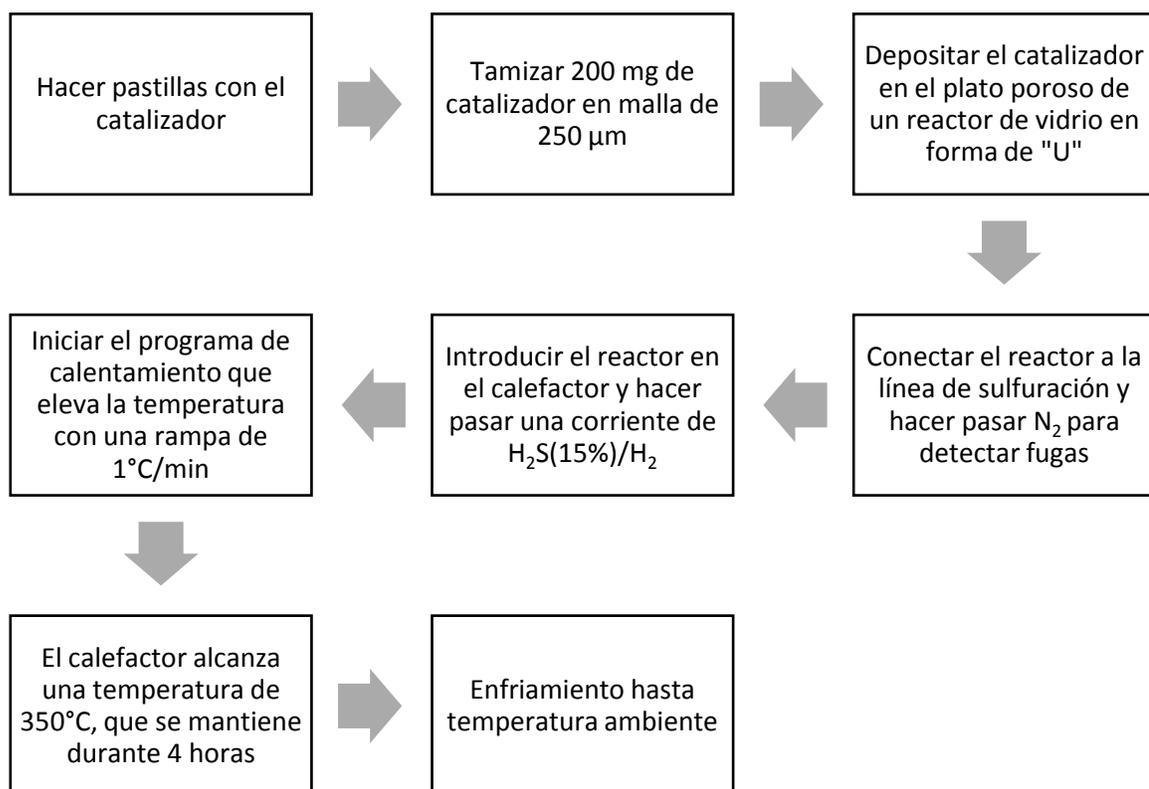
5.3 Evaluación de la actividad catalítica

La evaluación de la capacidad de hidrogenación en las muestras de los catalizadores sintetizados se efectuó por medio de la hidrogenación de dos moléculas aromáticas: tolueno y naftaleno.

5.3.1 Activación del catalizador

Con el objetivo de obtener la fase activa NiMoS para la reacción, el catalizador es sometido a un proceso de sulfuración, el cual consiste en poner partículas de 0.215 mm en contacto con una corriente de H_2S/H_2 a $350^\circ C$ durante cuatro horas.

El proceso de activación del catalizador se esquematiza en el siguiente diagrama:



5.3.2 Reacción de hidrogenación en un reactor por lotes

La evaluación de la actividad catalítica de los tres catalizadores se llevó a cabo en un sistema de reacción donde se empleó un reactor por lotes agitado de acero inoxidable marca Parr (Figura 5-2).



Figura 5-2. Sistema de reacción por lotes Parr con control de temperatura y medidor de presión manométrica.

El catalizador activado se deposita en 40 ml de la mezcla de reacción dentro del reactor por lotes. La mezcla de reacción consiste en una disolución 2 y 3% *m/m* de tolueno y naftaleno en decano, respectivamente para las reacciones de hidrogenación de tolueno y de naftaleno.

El reactor es entonces cerrado, sellado y el aire es purgado con H₂. Posteriormente, se presuriza con H₂ hasta 600 psig.

La reacción se lleva a cabo calentando hasta 320°C y agitando de manera continua durante 6 horas; se alcanza una presión aproximada de 1200 psig.

Se toman muestras para análisis haciendo uso de un muestreador al tiempo 0 (cuando el reactor alcanza la temperatura de reacción), 0.5, 1, 1.5, 2, 3, 4, 5 y 6 horas.

El análisis de las muestras se realizó en un cromatógrafo de gases marca HP 6890 con detector de ionización de flama. Los resultados se obtienen en forma de cromatogramas que consisten en picos de distintas intensidades como función del tiempo. Los picos dan información cuantitativa, en cuanto a que el área del pico es proporcional a la cantidad del compuesto que representa. También dan información cualitativa, pues se pueden identificar los reactivos y productos de la reacción en función del tiempo de retención, que es el tiempo en que tarda una sustancia química en abandonar la columna del cromatógrafo después de ser inyectada a esta.

Capítulo 6. Resultados y discusión

6. Resultados y discusión

En esta sección se presentan primero los resultados de caracterización de los catalizadores no sulfurados (SEM-EDS, XRD, FTIR y Fisisorción de N₂) y posteriormente los resultados obtenidos a partir de las muestras sulfuradas (TEM). La información obtenida a partir de las pruebas de caracterización será usada al presentar y analizar los resultados de actividad catalítica. Algunos de estos resultados han sido comparados con los obtenidos de la experimentación con catalizadores NiMo sin fósforo y con catalizadores NiMo soportados en sílice-alúmina, reportados en otros trabajos experimentales [43, 44].

6.1 Determinación de composición. Análisis semicuantitativo por microscopía electrónica de barrido SEM-EDS

Los resultados del análisis semicuantitativo de los elementos presentes en los tres catalizadores nos permiten determinar la carga real de átomos de Mo por nm² de superficie de los catalizadores. Este cálculo se detalla en el Apéndice 2.

Tabla 6-1. Composición de los catalizadores sintetizados.

Catalizador	Carga real (átMo/nm ²)	Carga nominal (átMo/nm ²)
NiMo(1.4)P	1.45	1.40
NiMo(2.8)P	3.02	2.80
NiMo(3.5)P	3.76	3.50

De los resultados presentados en la Tabla 6-1 se observa que existen diferencias entre la carga nominal establecida y las cantidades reales de Mo, siendo la diferencia entre ellas en promedio del 5.9%. Es importante considerar el porcentaje de error intrínseco del estudio de SEM-EDS, que corresponde a un 2 % en peso [36].

Mediante la técnica de SEM-EDS, el porcentaje de P₂O₅ presente en el soporte corresponde a 2.56%, por lo que se considera que los catalizadores tienen la cantidad de fósforo deseada.

6.2 Fases cristalinas en los catalizadores. Difracción de rayos X (XRD) de polvos

El espectro de difracción de rayos X para los tres catalizadores se presenta en la Figura 6-1. Los picos más intensos ($2\theta = 37.4^\circ$, 46° y 67°) son característicos de la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, y están presentes en todos los catalizadores. La ausencia de picos de P_2O_5 (27° , 23.3° y 25.7°) también nos indica que los cristales de este compuesto pueden ser muy pequeños, consecuencia de la baja carga de fósforo implementada durante la síntesis de los catalizadores. De forma similar, no se observa la presencia de picos característicos de AlPO_4 cristalino. Los picos característicos de $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ (23.5° y 26.3°) están presentes en el espectro de los catalizadores con mayor carga de Mo: $\text{NiMo}(2.8)\text{P}$ y $\text{NiMo}(3.5)\text{P}$.

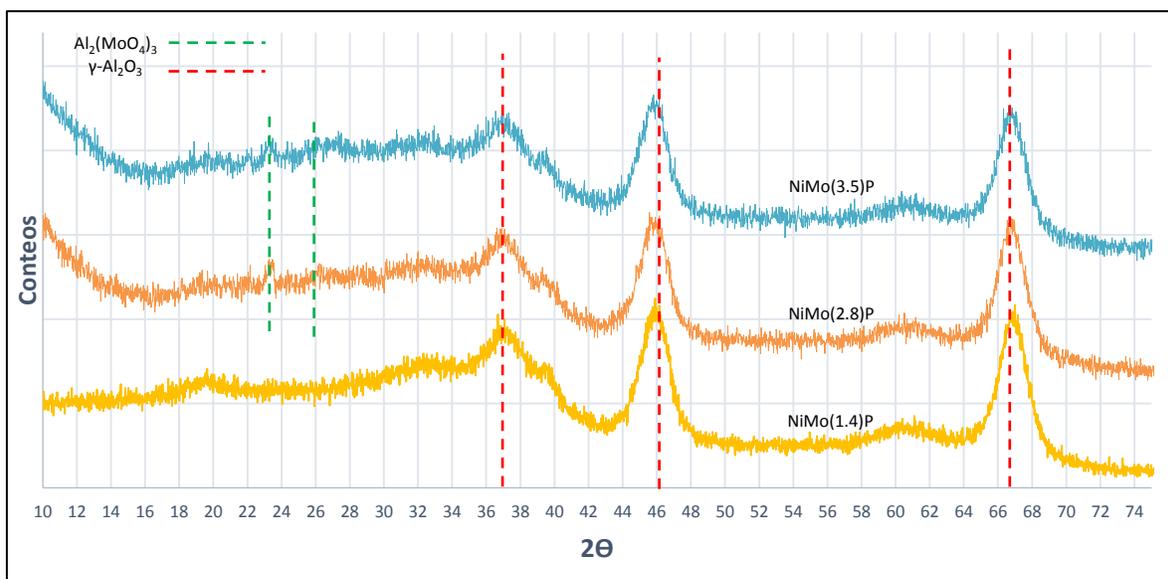


Figura 6-1. Difractogramas de los catalizadores $\text{NiMo}(X)\text{P}$: amarillo- $\text{NiMo}(1.4)\text{P}$, naranja- $\text{NiMo}(2.8)\text{P}$, azul- $\text{NiMo}(3.5)\text{P}$.

El $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ es un cristal estable e inactivo, difícil de sulfurar durante la etapa de activación, y que se forma en presencia de cantidades relativamente grandes de molibdeno y a altas temperaturas de calcinación. López Cordero y colaboradores [37] observaron la formación de la fase cristalina $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ debida a la interacción entre MoO_3 y Al_2O_3 en presencia de $\text{H}_3\text{PO}_{4(\text{ac.})}$ durante la etapa de impregnación. El $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ puede estar presente en dos fases, superficial y en el

bulk. Han y col. [38] determinaron que la especie $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ en la superficie de alúmina reacciona con moléculas de agua produciendo una fase amorfa de MoO_3 hidratado, por lo que es posible regenerar una especie activa de Mo a partir de la especie $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ superficial, incluso después de volver a calcinar los catalizadores.

Se rehidrataron los catalizadores $\text{NiMo}(2.8)\text{P}$ y $\text{NiMo}(3.5)\text{P}$ con el propósito de determinar si el Mo presente en los cristales de $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ puede ser disuelto, o si por el contrario esta fase cristalina sigue presente. El espectro de difracción de rayos X para los catalizadores se presenta en la Figura 6-2.

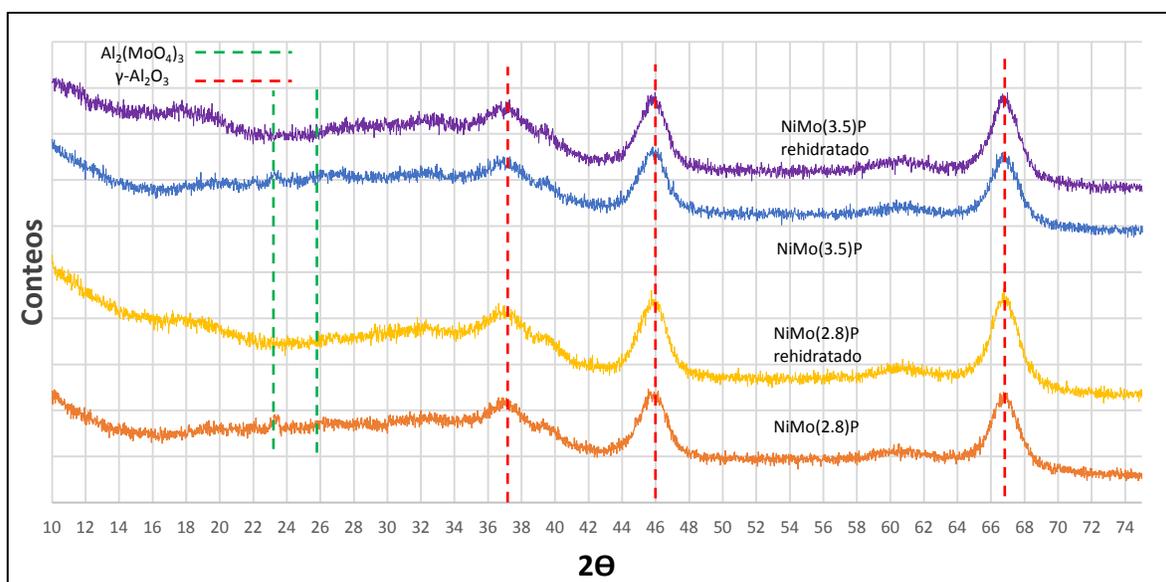


Figura 6-2. Difractogramas de los catalizadores $\text{NiMo}(X)\text{P}$ rehidratados: naranja- $\text{NiMo}(2.8)\text{P}$, amarillo- $\text{NiMo}(2.8)\text{P}$ rehidratado; azul- $\text{NiMo}(3.5)\text{P}$, morado- $\text{NiMo}(3.5)\text{P}$ rehidratado.

Se observa que los picos característicos de $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ (23.5° y 26.3°) desaparecen como consecuencia de la rehidratación, por lo que la fase $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ encontrada en el difractograma 6-1 es superficial y no causa la pérdida de Mo disponible para la formación de la fase activa durante el proceso de activación del catalizador.

El análisis de los difractogramas permite concluir que debido a la ausencia de picos característicos de los compuestos P_2O_5 y AlPO_4 , a bajas concentraciones de fósforo como las utilizadas en la preparación de estos catalizadores, este

elemento se encuentra sobre la superficie de la alúmina como aluminofosfatos no cristalinos, lo cual está de acuerdo con lo reportado por Magnus y col. [15], quienes demostraron que a bajas cargas no se obtienen especies poliméricas de fósforo. Los difractogramas indican también que el aumento de carga superficial de molibdeno y níquel, seguido de calcinación a 500°C durante 5 horas no modifica en la estructura de la γ -Al₂O₃. La adición de Mo a partir de una carga de 2.8 átMo/nm² y su posterior calcinación, llevan a la formación de la especie cristalina superficial de Al₂(MoO₄)₃, que desaparece después de un proceso de rehidratación y recalcinación de los catalizadores.

6.3 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier. Caracterización de los grupos hidroxilo superficiales.

Los espectros de absorción IR de P/ γ -Al₂O₃, γ -Al₂O₃ y de los tres catalizadores NiMoP se presentan en la Figura 6-3 en la región de estiramiento O-H de grupos hidroxilo superficiales.

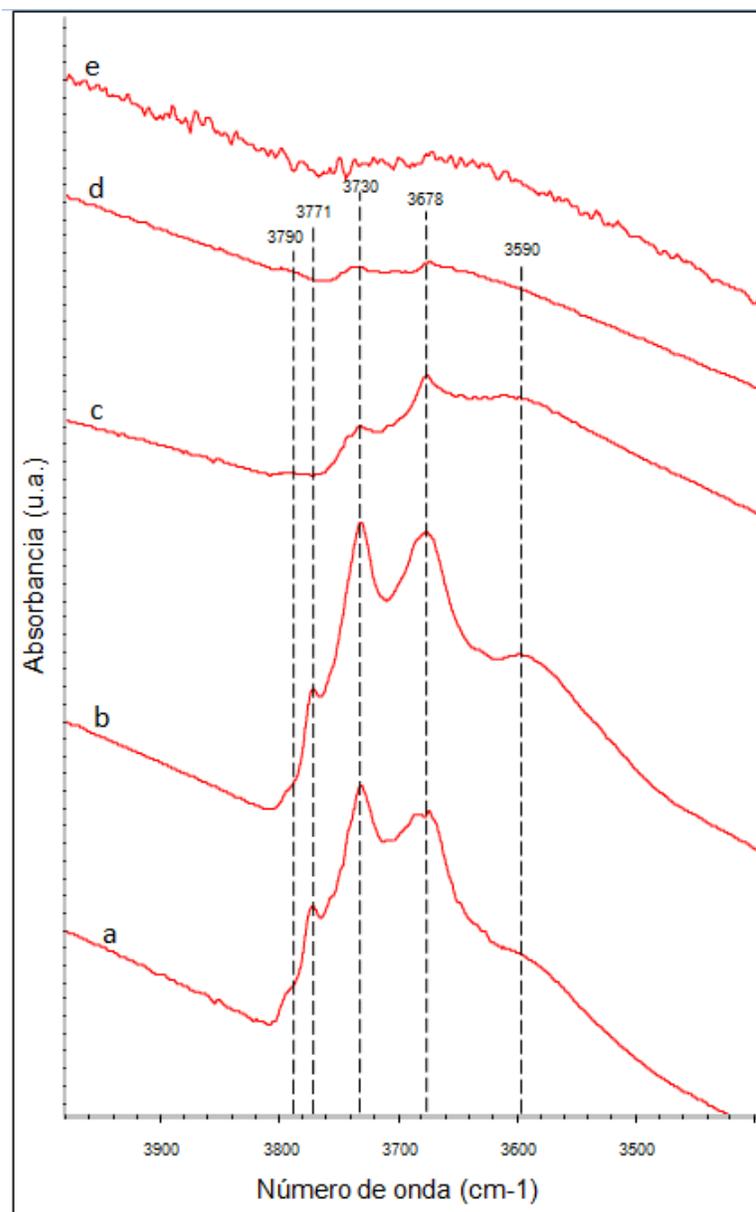


Figura 6-3. Espectros IR en región de grupos OH's de las muestras tratadas térmicamente a 450°C durante 2 h. en vacío: a) Al_2O_3 , b) $P/\gamma-Al_2O_3$, y de los catalizadores $NiMo(X)P$: c) $NiMo(1.4)P$, d) $NiMo(2.8)P$, y e) $NiMo(3.5)P$.

De acuerdo con la clasificación propuesta por Busca-Lorenzelli [12] (Fig 2-6, pág.16), se identificaron los grupos hidroxilos superficiales encontrados en el espectro IR de la alúmina (Fig. 6-3a). El hombro en $\sim 3790\text{ cm}^{-1}$ y el máximo en $\sim 3771\text{ cm}^{-1}$ corresponden a grupos hidroxilos terminales unidos a iones de Al^{3+} coordinados tetraédricamente y adyacentes estos cationes a su vez a átomos de

Al o cerca de una vacante catiónica, respectivamente (Fig. 6-4); éstos son los hidroxilos más básicos.

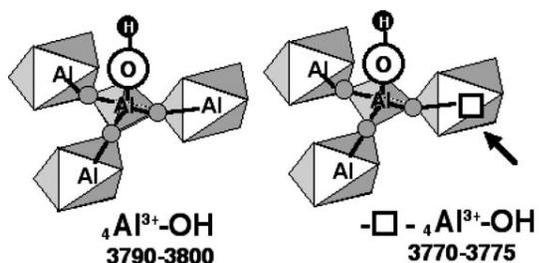


Figura 6-4. Grupos hidroxilo enlazados a Al^{3+} en coordinación tetraédrica, adyacentes a átomos de Al (izquierda), o a una vacante catiónica (derecha).[11]

Los grupos OH unidos a un catión de Al^{3+} en coordinación octaédrica producen la aparición de las bandas localizadas en 3730, mientras que el máximo en 3678 cm^{-1} con una banda amplia en 3590 cm^{-1} es característico de OH's tipo puente, donde el hidroxilo se encuentra enlazado a dos y tres centros catiónicos de Al^{3+} , respectivamente. Para determinar el efecto de la adición de fósforo en la superficie de la alúmina, se comparan los espectros de absorción normalizados por peso de $\gamma-Al_2O_3$ y $P/\gamma-Al_2O_3$ (Figura 6-5).

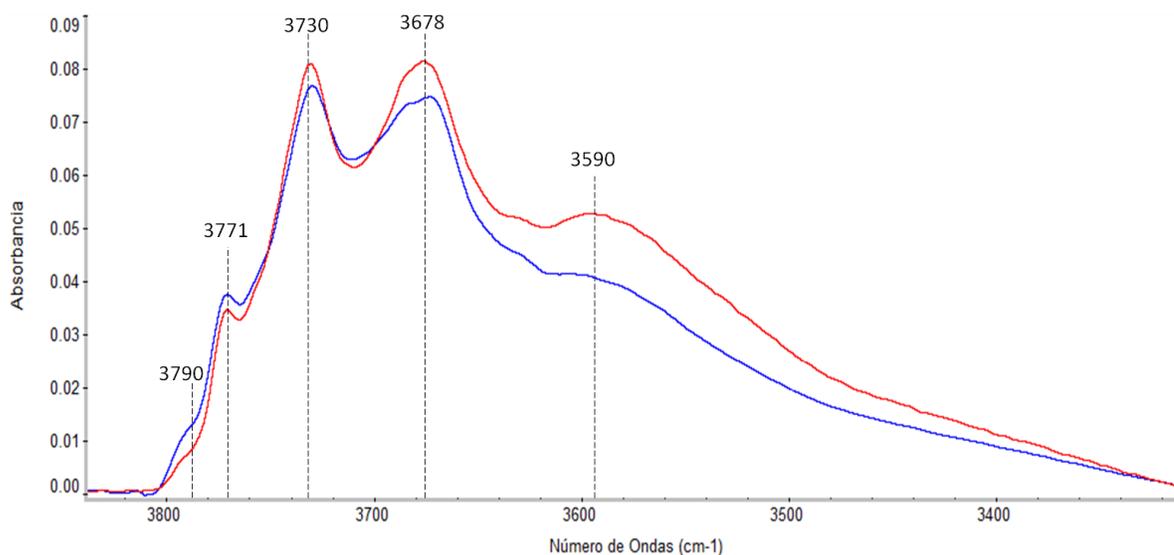


Figura 6-5. Espectros IR en región de grupos OH's de las muestras tratadas térmicamente a 450°C durante 2 h. en vacío: $\gamma-Al_2O_3$ (Azul) y $P/\gamma-Al_2O_3$ (Rojo). Los espectros fueron normalizados por peso y se corrigió la línea base.

En la Figura 6-5 se observa una desaparición parcial de los grupos OH's más básicos de la alúmina (3790 y 3771 cm^{-1}) y un aumento en la intensidad de la banda en 3678 cm^{-1} con la adición de fósforo. La posición de esta última banda es muy cercana a la asignada a grupos OH's tipo puente de la alúmina, sin embargo, de acuerdo con lo reportado por Peri y col. [39] para soportes de alúmina impregnada con fósforo, el máximo en la posición 3678 cm^{-1} corresponde a los grupos hidroxilo enlazados a átomos de P superficiales. La desaparición de grupos hidroxilo observada sugiere que el fósforo reacciona preferencialmente con los sitios más básicos de la superficie de alúmina (3790 y 3771 cm^{-1}), y con grupos OH's tipo puente para formar grupos superficiales P-OH (Figura 6-6).

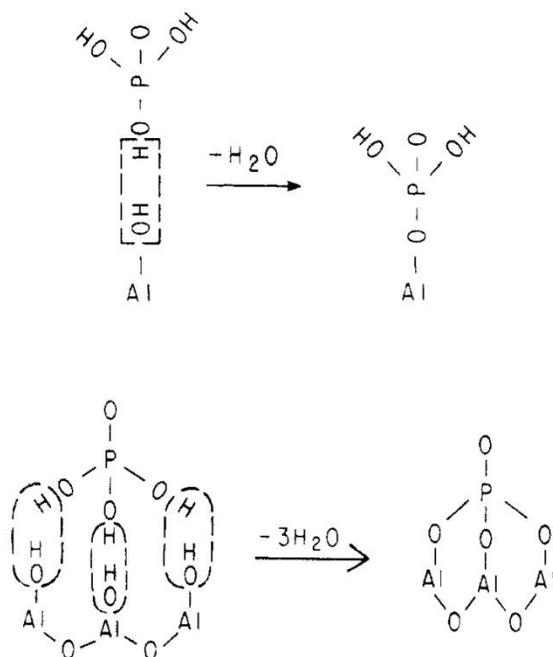


Figura 6-6. Esquema simplificado de la posible interacción del soporte de alúmina y ácido fosfórico con uno y múltiples grupos hidroxilos superficiales de alúmina [40].

La adición de Mo resulta, en general, en una disminución de la intensidad del espectro, debida a la interacción entre OH's superficiales y las especies de Mo y Ni. Las bandas encontradas en 3790 y 3771 cm^{-1} asociadas a los sitios más básicos prácticamente desaparecen, por lo que se comprueba que las especies de Mo se enlazan preferentemente en estos sitios.

De forma similar, se observa que al adicionar una carga de 1.4 \AA Mo/nm^2 , los máximos en 3730 y 3678 cm^{-1} disminuyen su intensidad considerablemente. Al incrementar la carga a 2.8 \AA Mo/nm^2 , debido a la poca disponibilidad de otros sitios, las especies de Mo inducen una disminución mayor de la banda localizada en 3590 cm^{-1} , asociada a OH's enlazados a fósforo; un comportamiento afín se observa con una carga de 3.5 \AA Mo/nm^2 , resultando en la desaparición de prácticamente todas las señales asociadas a grupos OH's superficiales.

La adición de 2.5% peso de fósforo como P_2O_5 elimina parcialmente los grupos hidroxilo más básicos, con los cuales se enlazan preferencialmente las especies de Mo, sin embargo el efecto más importante es que reacciona con grupos hidroxilo superficiales para formar grupos P-OH.

En resumen, del estudio de espectroscopia de FTIR se concluye que durante la impregnación del metal, las especies de Mo se enlazan con los grupos hidroxilos más básicos. Al aumentar la carga metálica, la disponibilidad de estos sitios es reducida, por lo que se observa que ahora comienzan a enlazarse significativamente con los hidroxilos menos básicos asociados a la alúmina (doblemente enlazados) y a los grupos P-OH.

6.4 Propiedades texturales. Fisorción de nitrógeno, método BET

Las propiedades texturales de los catalizadores y del soporte fueron medidas mediante fisorción de N_2 . Esta técnica nos permite determinar si hay cambios en el área superficial y en la porosidad del material al adicionar metales al soporte.

Según se puede observar en la Figura 6-7 y Tabla 6-2, el área superficial del soporte disminuye al aumentar la carga metálica en los catalizadores durante su síntesis. Esto se debe a que durante la impregnación del soporte, los metales se adsorben en la superficie reduciendo la cantidad de área disponible; otra evidencia de esto es la disminución del volumen de poro al incorporar más metales a la superficie.

El tamaño de poro se mantiene prácticamente constante tanto en el soporte como en los tres catalizadores, siendo éste de aproximadamente 72 \AA de

diámetro, de manera que los metales incorporados van tapando poros de distintos tamaños.

Tabla 6-2. Propiedades texturales del soporte y los catalizadores.

Soporte o catalizador	Área Superficial BET (m ² /g)	Volumen promedio de poro (cm ³ /g)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	213	0.55
$P/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	214	0.56
$\text{NiMo}(1.4)\text{P}$	191	0.49
$\text{NiMo}(2.8)\text{P}$	172	0.43
$\text{NiMo}(3.5)\text{P}$	161	0.40

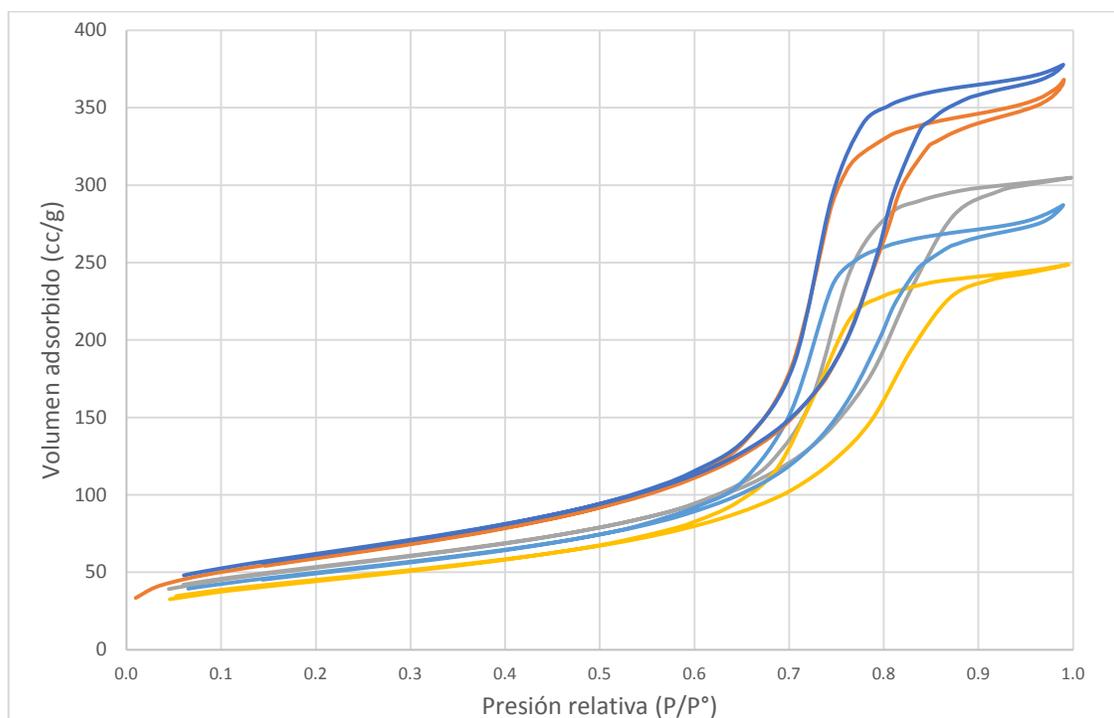


Figura 6-7. Isothermas de adsorción-desorción, $T = 77.3 \text{ K}$. Azul oscuro- $P/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; anaranjado- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; gris- $\text{NiMo}(1.4)\text{P}$; azul claro- $\text{NiMo}(2.8)\text{P}$; amarillo- $\text{NiMo}(3.5)\text{P}$.

En la Figura 6-7 se puede observar que las isothermas de los catalizadores NiMoP corresponden al tipo IV, característica de materiales mesoporosos [41]. Posterior a la impregnación de fósforo y calcinación del soporte, las propiedades

texturales de la alúmina prácticamente no se ven modificadas por la presencia del aditivo.

6.5 Evaluación de la actividad catalítica

La actividad catalítica de los catalizadores fue evaluada haciendo uso de dos sistemas de reacción diferentes: Hidrogenación de tolueno y de naftaleno, siendo ambos compuestos moléculas de prueba comunes para evaluar la capacidad hidrogenante de catalizadores para hidrotratamiento. El coeficiente cinético de reacción, en términos de la cantidad de catalizador utilizado y la cantidad de átomos de Mo presentes, fue usado como la medida de dicha actividad de hidrogenación.

6.5.1 Hidrogenación de naftaleno.

El naftaleno es fácilmente hidrogenado a 1,2,3,4-tetrahidronaftaleno (tetralina), el cual se hidrogena con menor facilidad a los isómeros (cis + trans) de decahidronaftaleno (la constante de hidrogenación de naftaleno a tetralina es aproximadamente 15 veces mayor que la constante de hidrogenación de tetralina a decalinas) [42], (Figura 6-8).

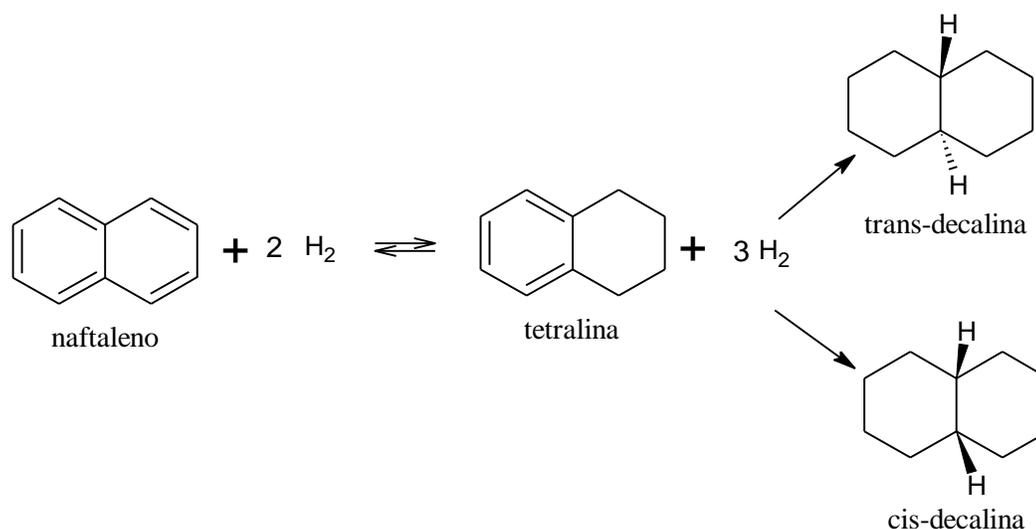


Figura 6-8. Ruta de reacción para la hidrogenación de naftaleno.

Se asumió una cinética de pseudo-primer orden con respecto al naftaleno, debido al exceso del reactivo H_2 . A partir de los datos experimentales de

concentración vs tiempo de la reacción, y aplicando el método integral para resolver la ecuación de diseño del reactor por lotes, se determinó el coeficiente cinético global, el de la primera hidrogenación (naftaleno a tetralina) y el de la segunda hidrogenación (tetralina a decalinas). Adicionalmente, se utilizó el mismo método para determinar el orden de reacción, el cual se comprobó que es de pseudo orden 1 con respecto al naftaleno. Ambos isómeros de la decalina (cis y trans) fueron sumados para ser analizados como un mismo producto de reacción. La resolución de las ecuaciones de diseño se presenta en el Apéndice 3.

En las Figuras 6-9 y 6-10 se muestra la comparación entre las constantes de reacción global por masa de catalizador y por átomo de Mo adicionado, respectivamente, obtenidas con los catalizadores NiMoP y las obtenidas con los catalizadores NiMo [43] con cargas de 1.4 y 2.8 $\text{átMo}/\text{nm}^2$, para la reacción de hidrogenación de naftaleno. La comparación entre los catalizadores NiMo y NiMoP con la carga más alta se omite debido a que existe una diferencia considerable entre la cantidad de átomos de Mo por unidad de superficie para la carga nominal de 3.5 $\text{átMo}/\text{nm}^2$.

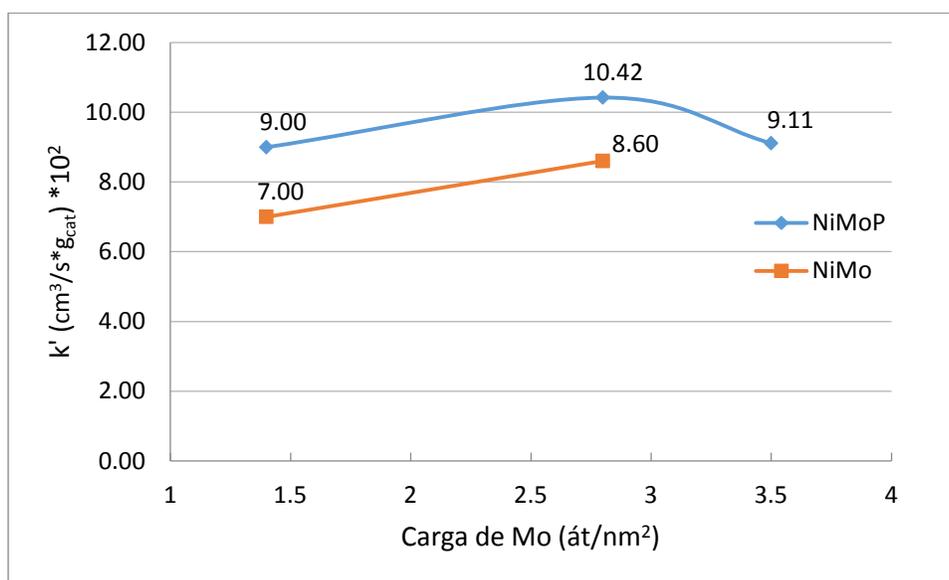


Figura 6-9. Coeficientes cinéticos globales de la hidrogenación de naftaleno a 320°C y 1200 psig, para los catalizadores NiMo/P- γ - Al_2O_3 (Azul) y NiMo/ γ - Al_2O_3 (Anaranjado). Los coeficientes están expresados en ($\frac{\text{cm}^3}{\text{g}\cdot\text{s}}$).

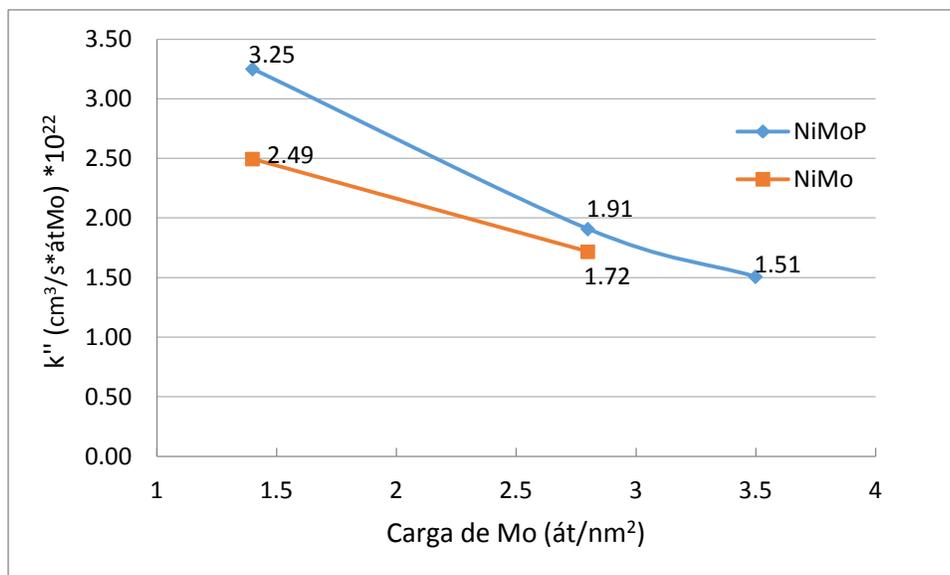


Figura 6-10. Coeficientes cinéticos globales de la hidrogenación de naftaleno a 320°C y 1200 psig, para los catalizadores NiMoP/ γ -Al₂O₃ (Azul) y NiMo/ γ -Al₂O₃ (Anaranjado). Los coeficientes están expresados en $\left(\frac{\text{cm}^3}{\text{átMo}\cdot\text{s}}\right)$.

De los gráficos 6-9 y 6-10 se observa que los catalizadores NiMoP presentan una mayor actividad catalítica que los que fueron preparados sin fósforo. La actividad con respecto a la masa de catalizador empleada aumenta con el uso de fósforo en 28 y 21%, mientras que la actividad con respecto a la cantidad de átomos de Mo también aumenta con la adición de fósforo en un 30 y 11% para los catalizadores con cargas de 1.4 y 2.8 átMo/nm², respectivamente.

El efecto de la adición de molibdeno en la actividad catalítica se observa en la Figura 6-10, como una disminución del 41% en la actividad al duplicar la carga desde 1.4 hasta 2.8 átMo/nm², y del 21% al aumentar de 2.8 a 3.5 la carga de átMo/nm².

Se ha encontrado en la literatura [14] que el fósforo actúa como un promotor secundario en catalizadores para hidrotratamiento que contienen molibdeno. A bajo contenido (hasta 3% en peso), las especies de fósforo reaccionan tanto con grupos Al-OH básicos como con grupos ácidos (Figura 2-4), mientras que las oxo-especies de molibdeno interactúan predominantemente con sitios Al-OH básicos [30]. Con la adición de fósforo y la subsecuente formación de sitios P-OH menos básicos, se observa que las especies de molibdeno se anclan en estos sitios más ácidos de la superficie por lo que la interacción Mo-soporte será más débil.

Posibles consecuencias de esta modificación de la superficie que explican el aumento en la actividad catalítica son: aumento en el grado de sulfuración durante la etapa de activación de los catalizadores, mayor proporción de la fase activa tipo II, y cambio en la morfología y ordenamiento de los cristales.

En la Tabla 6-3 se presentan los resultados de las constantes de reacción de la hidrogenación de naftaleno a tetralina (hidrogenación del primer anillo) y de la hidrogenación de tetralina a decalinas (hidrogenación del segundo anillo).

Tabla 6-3. Constantes de la hidrogenación del primer y segundo anillo de naftaleno a 320°C y 1200 psig, para los catalizadores NiMo(X)P/γ-Al₂O₃. k₁ y k₂ son las constantes de la primera hidrogenación y segunda hidrogenación, respectivamente.

Carga Mo	k ₁ *10 ²²	k ₂ *10 ²²
$\frac{\text{at.Mo}}{\text{nm}^2}$	$\frac{\text{cm}^3}{\text{átMo} * \text{s}}$	$\frac{\text{cm}^3}{\text{átMo} * \text{s}}$
1.4	3.61	0.43
2.8	1.83	0.20
3.5	1.32	0.16

Al comparar las constantes de la hidrogenación del primer anillo (naftaleno a tetralina) con las del segundo (tetralina a decalina), se tiene que la primera hidrogenación es aproximadamente 10 veces más grande que la segunda.

De forma similar a lo observado en la constante global (Fig. 6-10) las constantes de rapidez de reacción por átomo de Mo disminuyen al aumentar la carga metálica, por lo que es necesario estudiar la morfología de los cristales mediante TEM para entender cómo cambian estas propiedades al modificar la carga metálica.

6.5.2 Hidrogenación de tolueno.

El tolueno es una molécula de más difícil hidrogenación que el naftaleno [18] y tiene un solo anillo aromático con un sustituyente metilo.

El análisis de los cromatogramas no evidenció presencia de compuestos intermedios, por lo que el esquema de la reacción se puede representar con la Figura 6-11.

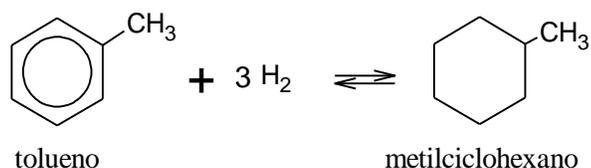


Figura 6-11. Reacción de hidrogenación de tolueno.

A partir del estudio cinético se determinó que la reacción es de pseudo-primer orden con respecto al tolueno. Los resultados de la constante cinética de HYD de tolueno son comparados con los resultados obtenidos en otro trabajo experimental [44], en el que se usaron catalizadores NiMo/SiO₂-Al₂O₃.

En las Figuras 6-12 y 6-13 se presentan los coeficientes cinéticos, por gramo de catalizador y por átomo de Mo, respectivamente, para los tres catalizadores NiMoP, comparados con los resultados obtenidos para la HYD de tolueno con catalizadores NiMo/SiO₂-Al₂O₃ [44].

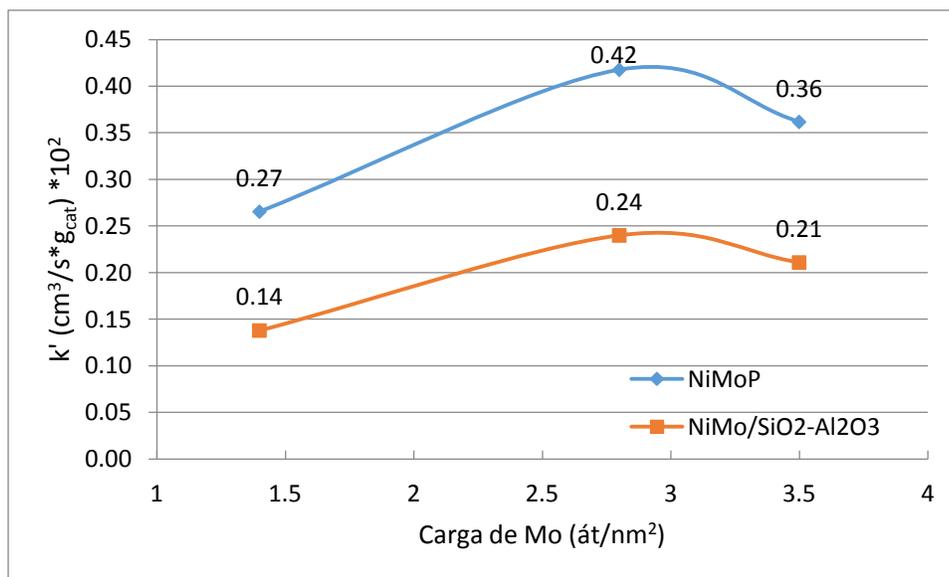


Figura 6-12. Coeficientes cinéticos globales de la hidrogenación de tolueno a 320°C y 1200 psig, para los catalizadores NiMoP/ γ -Al₂O₃ y NiMo/SiO₂-Al₂O₃ [44]. Los coeficientes están expresados en ($\frac{cm^3}{g*s}$).

Se observa que el uso de fósforo como aditivo a la superficie de alúmina provoca un incremento en la actividad de HYD de tolueno del 93, 75 y 71% para las cargas de 1.4, 2.8 y 3.5 átMo/nm², respectivamente, en comparación a los catalizadores soportados en SiO₂-Al₂O₃.

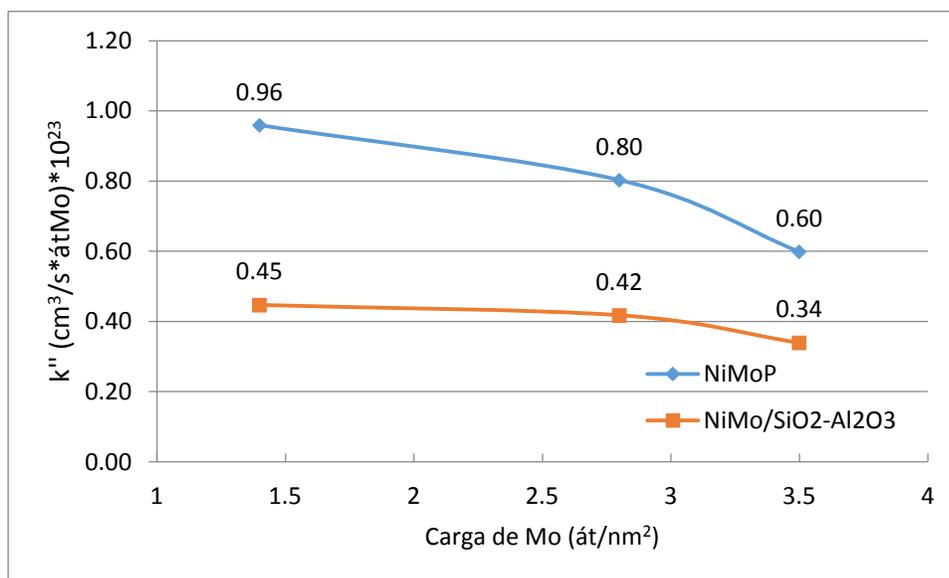


Figura 6-13. Coeficientes cinéticos globales de la hidrogenación de tolueno a 320°C y 1200 psig, para los catalizadores NiMoP/ γ -Al₂O₃ y NiMo/SiO₂-Al₂O₃ [44]. Los coeficientes están expresados en ($\frac{cm^3}{\acute{a}tMo \cdot s}$).

De la Figura 6-13 se observa que al aumentar la carga metálica de 1.4 a 2.8, y posteriormente a 3.5 átMo/nm², disminuye la actividad en un 17 y 25%, respectivamente.

De igual manera que la Figura 6-12, se observa que el fósforo provoca un incremento en el valor de la constante de reacción (en cm³/s*átMo) para la HYD de tolueno del 113, 90 y 76% respectivamente, en comparación a los catalizadores soportados en SiO₂-Al₂O₃.

Si se comparan los resultados de las pruebas de actividad catalítica entre las distintas reacciones, se tiene que la hidrogenación del primer anillo aromático del naftaleno es aproximadamente diez veces más grande que la hidrogenación del segundo anillo, y aproximadamente veinte veces más grande que la hidrogenación del anillo de tolueno.

Tanto para la hidrogenación de naftaleno como para la de tolueno, el coeficiente de reacción más alto por gramo de catalizador se obtiene con el catalizador NiMo(2.8)P, por lo que éste sería apropiado para uso a gran escala dentro del proceso de hidrogenación debido a que se obtiene una mayor actividad por unidad de masa de catalizador utilizada.

Adicionalmente, se concluye que los coeficientes cinéticos de hidrogenación más altos por átomo de Mo se obtienen con el catalizador NiMo(1.4)P, y que tienden a disminuir conforme se adicionan más átomos de Mo al sistema. Para relacionar los resultados de actividad de hidrogenación de los catalizadores con la estructura de los cristales a distintas cargas de Mo, se lleva a cabo un estudio de microscopía electrónica de transmisión de los catalizadores sulfurados.

6.6 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El análisis de las imágenes producidas por TEM se realizó haciendo uso del software Digital Micrograph v3.21. Se contaron aproximadamente 500 cristales de MoS₂ para cada uno de los tres catalizadores, de modo que se obtuvo el número de cristales de MoS₂ observados (Figura 6-14), su longitud y grado de apilamiento. El apilamiento se determina a partir de cristales paralelos con una distancia de aproximadamente 0.63 nm entre ellos.

Las micrografías muestran zonas en donde se tienen cristales de MoS₂ con morfologías curvas y de gran longitud, que no fueron contabilizados debido a la dificultad de la medición.

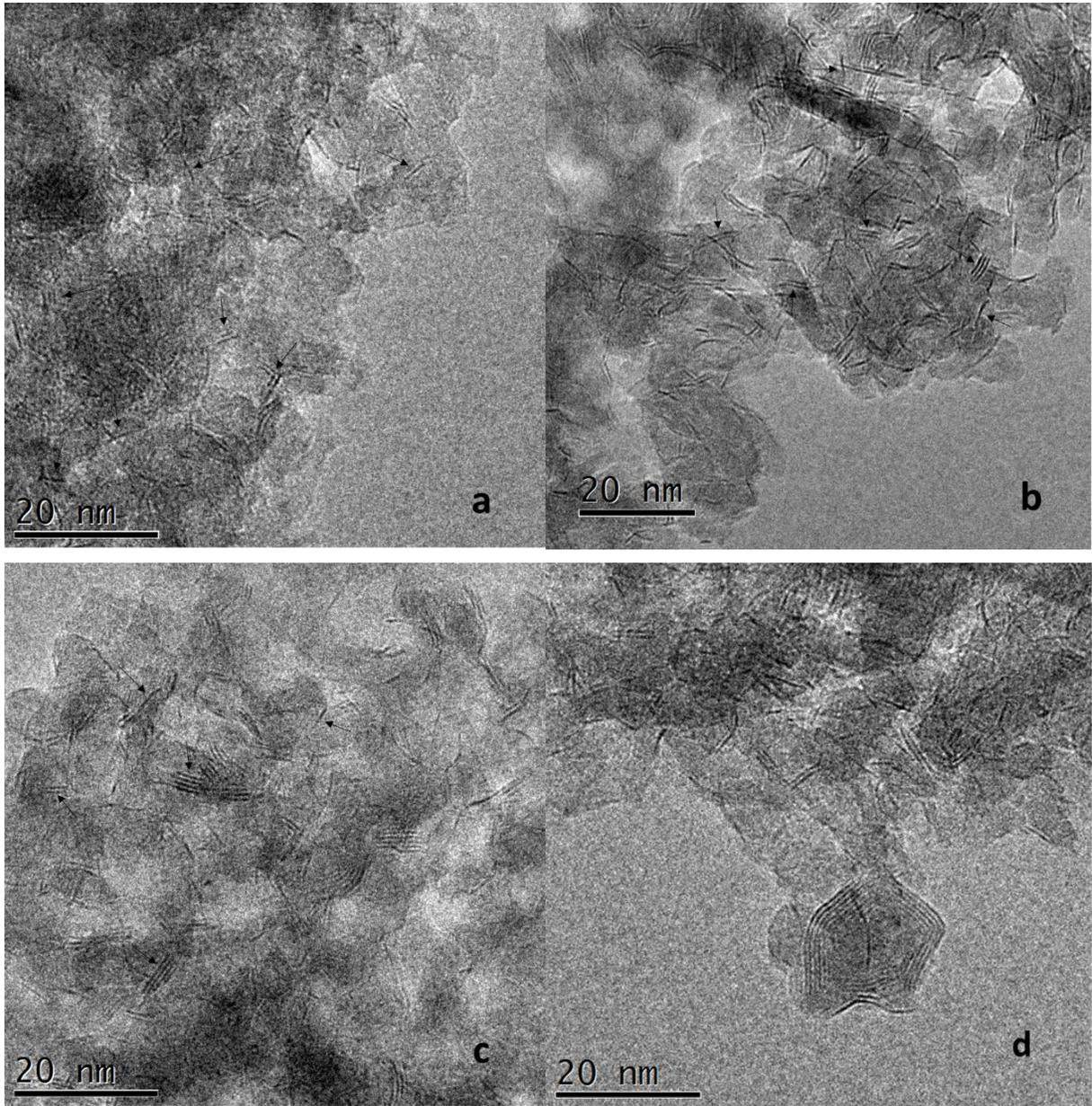


Figura 6-14. Imágenes de TEM de catalizadores sulfurados a) NiMo(1.4)P, b) NiMo(2.8)P, c) NiMo(3.5)P, y d) Micrografía del catalizador sulfurado NiMo(3.5)P, donde se observan cristales de MoS₂ de morfología curva y de gran apilamiento. Algunos de los cristales de MoS₂ contabilizados se encuentran señalados con flechas.

La Figura 6-15 presenta la distribución de longitud de los cristales de MoS₂, donde encontramos que la mayor frecuencia se encuentra en el rango de 2-4 nm para los tres catalizadores. Al aumentar la carga de molibdeno, también aumenta la longitud de los cristalitos de MoS₂.

La Figura 6-16 muestra la distribución del grado de apilamiento para cada uno de los catalizadores sintetizados. Se observa que los cristales de una capa representan la frecuencia máxima para los tres catalizadores. El aumento en la carga de molibdeno produce un efecto observable en el grado de apilamiento, aumentando la frecuencia de los cristales de 2, 3, 4 y más de 4 capas. La frecuencia de los cristales de 2 capas aumenta en un 25% al duplicar la carga de Mo de 1.4 a 2.8 $\text{átMo}/\text{nm}^2$, sin embargo, al aumentar la carga a 3.5 $\text{átMo}/\text{nm}^2$ se observa una disminución del 10% en el apilamiento de cristales de dos capas; un comportamiento análogo es observado al comparar el cambio de la frecuencia en el apilamiento tres capas.

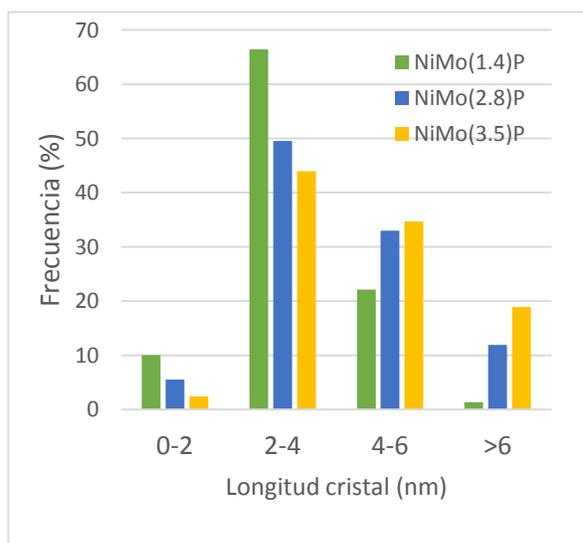


Figura 6-15. Distribución de longitud de los cristales de MoS₂.

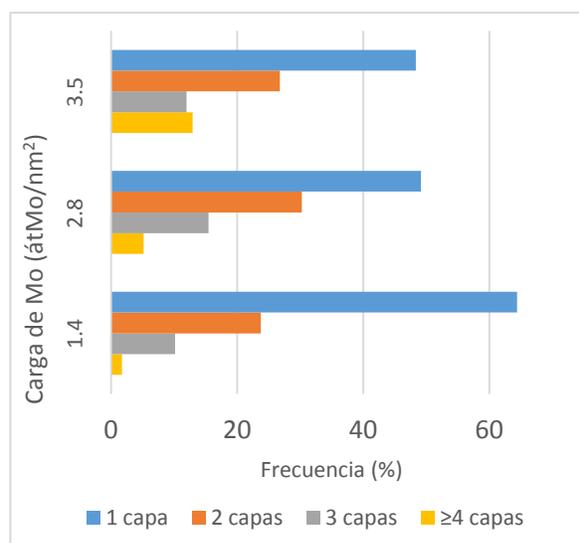


Figura 6-16. Distribución del apilamiento de cristales de MoS₂.

Este comportamiento puede ser explicado si consideramos que, para formar un cristal con un apilamiento de dos capas, es posible que desaparezca un cristal de una sola capa. La tendencia que se observa al aumentar la carga de Mo es que disminuye la frecuencia de cristales de MoS₂ con apilamiento de una capa para dar lugar a cristales con grado de apilamiento superior.

Para determinar el efecto del fósforo en la morfología de los cristales MoS₂, en la Tabla 6-4 se comparan la longitud (\bar{L}) y el grado de apilamiento promedio (\bar{n})

de los catalizadores NiMoP con sus análogos preparados sin fósforo [43] y con los soportados en SiO₂-Al₂O₃ [44].

Tabla 6-3. Longitud y grado de apilamiento promedio de los catalizadores NiMoP, NiMo y NiMo/SiO₂-Al₂O₃.

Carga de Mo (át/nm ²)	NiMoP		NiMo/SiO ₂ -Al ₂ O ₃		NiMo	
	\bar{L} (nm)	\bar{n}	\bar{L} (nm)	\bar{n}	\bar{L} (nm)	\bar{n}
1.4	2.4	1.48	3.5	1.19	2.3	1.11
2.8	3.5	1.56	3.6	1.32	3.4	1.31
3.5	4.3	2.13	3.7	1.62	---	---

La adición de fósforo a la superficie de γ -Al₂O₃ provoca un incremento en la longitud de los cristales para la carga de 3.5 átMo/nm², mientras que para los catalizadores con carga 1.4 y 2.8 la longitud prácticamente no varía al agregar el aditivo. En cuanto al apilamiento promedio, éste aumenta en un 33, 19 y 3% respectivamente con respecto a los catalizadores NiMo. La presencia de SiO₂, en el caso de los catalizadores NiMo/SiO₂-Al₂O₃, provoca un impedimento del crecimiento de la longitud de los cristales, pero los resultados indican que el apilamiento no tiende a variar. El análisis de los espectros de FTIR de la superficie de alúmina y de la superficie fosforada, en la región de estiramiento O-H, indica que el fósforo reacciona con los grupos hidroxilo superficiales de alúmina, formando nuevos grupos P-OH (Figura 6-5, formación de una banda nueva en 3678 cm⁻¹) con los que reaccionan las especies de Mo al aumentar la carga, lo cual se observa en los espectros de los catalizadores en la Figura 6-3 como una desaparición parcial de la banda en 3678 cm⁻¹. La naturaleza de estos grupos P-OH es menos básica que la de los hidroxilos asociados a cationes de Al³⁺ (3790, 3771 y 3730 cm⁻¹), por lo que se espera una menor interacción entre las especies de Mo que reaccionan preferencialmente con sitios básicos y el soporte, dando lugar durante el proceso de sulfuración a un mayor grado de apilamiento (y a la formación de estructuras NiMoS tipo II).

6.7 Relación estructura/actividad catalítica.

El efecto del fósforo sobre la capacidad hidrogenante de los catalizadores se evidencia en la Figura 6-10, al comparar los catalizadores preparados con el aditivo con los que se soportaron únicamente sobre alúmina. Este efecto promotor de la actividad catalítica es más evidente con la carga más baja, y disminuye al aumentar la cantidad de Mo en el catalizador. Al comparar los resultados de longitud y apilamiento promedio de los catalizadores NiMoP vs NiMo, observamos que la diferencia radica únicamente en el grado de apilamiento mayor al usar fósforo, lo que implicaría una pérdida de sitios activos de borde superior.

Para entender mejor cómo están estructurados los cristales de la fase activa, y la distribución de los sitios activos en los bordes o bordes superiores de éstos, podemos usar el modelo propuesto por Kasztelan y col. [45] en el que se considera que la geometría de los cristales de MoS₂ es hexagonal (fig. 2-8). A partir de la longitud y grado de apilamiento promedio obtenido del análisis de las micrografías de TEM se estimaron los átomos de molibdeno presentes en los bordes y en el borde superior de los cristales de MoS₂. La secuencia de cálculo se presenta en el Apéndice 4; algunos de los resultados se muestran en la Figura 6-17.

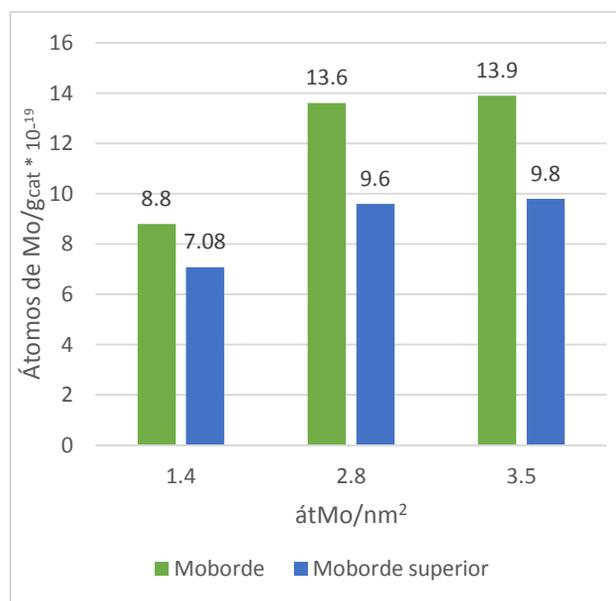


Figura 6-17. Átomos de Mo presentes en borde y en borde superior de cristales de MoS₂, para los tres catalizadores sintetizados.

Los resultados de actividad catalítica para la hidrogenación de naftaleno y tolueno se analizan de acuerdo con la posición de los átomos de molibdeno en las estructuras de los cristales de MoS₂, mediante el cálculo de la dispersión de los átomos de Mo en bordes y en borde superior. En las Tablas 6-6 y 6-7 se presentan los resultados del análisis de la estructura de la fase activa para las reacciones de HYD de naftaleno y tolueno, respectivamente.

La dispersión es la fracción de átomos de Mo expuestos con respecto a los átomos de Mo totales que conforman un cristal de MoS₂. Los átomos de Mo en el borde superior del cristal serán considerados como equivalentes a los sitios Brim propuestos por Topsoe [27], mientras que los átomos de Mo en el borde equivalen a los sitios edge.

Tabla 6-6. Dispersión de los átomos de Mo en las estructuras MoS₂, y constantes de actividad para la hidrogenación de naftaleno y tetralina a 320°C y 1200 psig. Las constantes de reacción están dadas en $\frac{\text{cm}^3}{\text{átMo*s}} * 10^{-22}$.

Catalizador	Dispersión de borde total	Dispersión de borde superior	Actividad HYD Naft.	Actividad HYD Tetr.
1.4	0.30	0.046	3.61	0.433
2.8	0.25	0.037	1.93	0.214
3.5	0.22	0.031	1.34	0.205

Tabla 6-7. Dispersión de los átomos de Mo en las estructuras MoS₂, y constantes de actividad de la hidrogenación de tolueno a 320°C y 1200 psig. Las constantes de reacción están dadas en $\frac{\text{cm}^3}{\text{átMo*s}} * 10^{-22}$.

Catalizador	Dispersión de borde total	Dispersión de borde superior	Actividad HYD Tol.
1.4	0.30	0.046	0.0959
2.8	0.25	0.037	0.0803
3.5	0.22	0.031	0.0599

El incremento en la concentración de la carga de molibdeno provoca la disminución de la dispersión de los átomos de molibdeno de borde y de borde superior. Esto se debe a que al aumentar la longitud promedio de los cristales, la proporción de Mo en bordes disminuye con respecto a la proporción de átomos de Mo totales que conforman el cristal de fase activa. Adicionalmente, la disminución del poder hidrogenante con el aumento de carga metálica se puede relacionar con la disminución de la dispersión de Mo en borde superior al aumentar el apilamiento promedio de los cristales.

Considerando los modelos previamente mencionados y observando la tendencia que sigue la dispersión de átomos de borde y de borde superior con los resultados de actividad, se propone que la hidrogenación de naftaleno y tolueno ocurre tanto en sitios de borde superior (brim) como sitios de borde de los cristales MoS₂. La relación entre cantidad de átomos de molibdeno de borde superior por

gramo de catalizador y la constante cinética de hidrogenación de las distintas moléculas aromáticas se presenta en la Figura 6-18. El procedimiento de cálculo de átomos de Mo de borde y borde superior se presenta en el Apéndice 4.

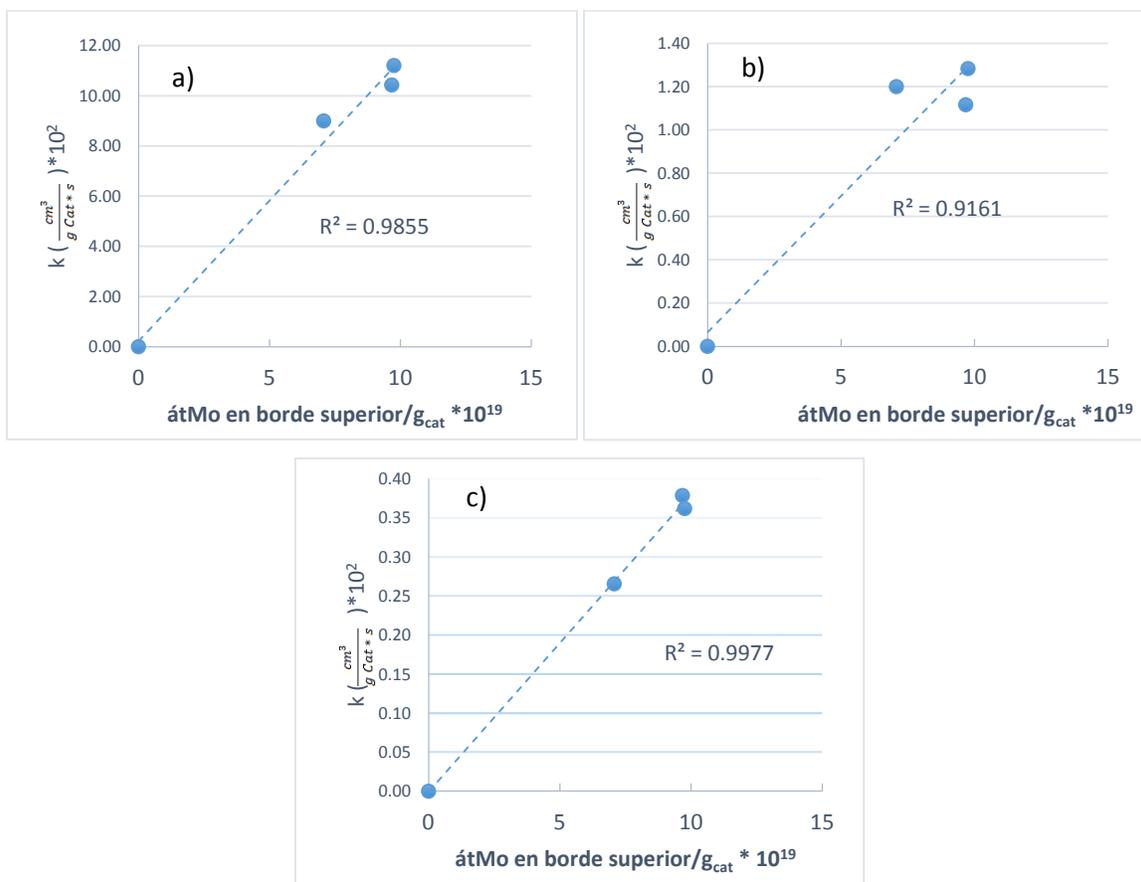


Figura 6-18. Relación de átomos de Mo en borde superior/g_{cat} vs actividad de hidrogenación de a)naftaleno, b)tetralina y c)tolueno, a 320°C y 1200 psig.

En la Figura 6-18c) se observa una relación clara entre la cantidad de átomos de borde superior y la actividad para hidrogenación de tolueno al tener una constante de regresión lineal cercana a uno. La hidrogenación de naftaleno muestra una relación menor que la de tolueno, pero se concluye que existe una contribución de estos sitios en la hidrogenación del primer anillo. La constante de regresión lineal para la reacción de hidrogenación de tetralina presenta un valor alejado de uno, aunque no se descarta la contribución de los sitios de borde superior en su hidrogenación.

Adicionalmente, en los gráficos de la Figura 6-18 se observa que dos de los catalizadores usados en todas las reacciones tienen valores similares de átomos de Mo en borde superior, siendo éstos los dos puntos más cercanos uno del otro en la Figura y corresponden a los catalizadores NiMo(2.8)P y NiMo(3.5)P. Esta similitud muestra que la adición de Mo al catalizador es poco significativa a partir de la carga de 2.8 $\text{átMo}/\text{nm}^2$ pues la adición del metal no incrementa significativamente la cantidad de átomos en posiciones de borde catalíticamente activas.

En la Figura 6-19 se presentan las relaciones entre la cantidad de átomos de molibdeno de borde por gramo de catalizador y la actividad de hidrogenación obtenida para las distintas moléculas utilizadas.

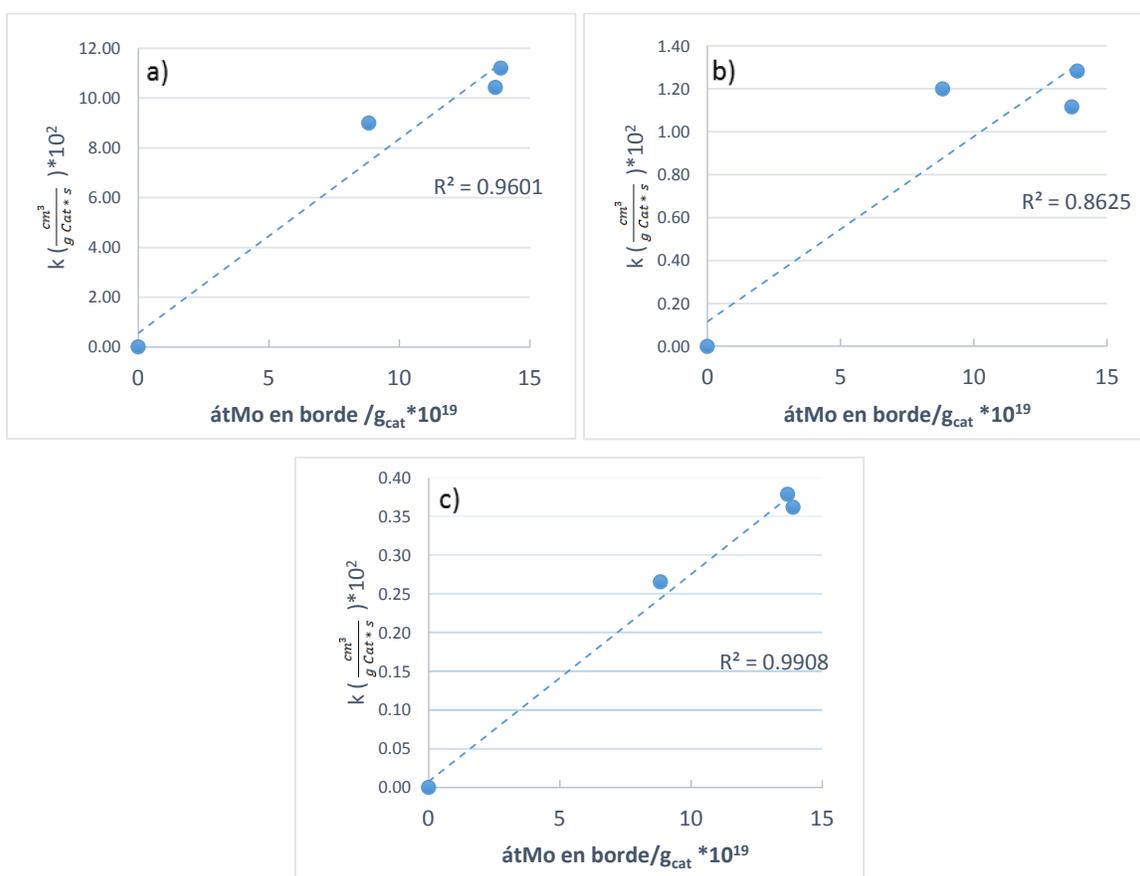


Figura 6-19. Relación de átomos de Mo en borde/g_{cat} vs actividad de hidrogenación de a)naftaleno, b)tetralina y c)tolueno, a 320°C y 1200 psig.

La relación entre sitios de borde totales y la hidrogenación del anillo aromático, de forma similar a la de la Figura 6-19, tiene un valor más alto para tolueno, seguido de naftaleno, y por último, la tetralina que presenta una baja correlación. Comparando las correlaciones presentadas en la Figura 6-18 vs la 6-19, se observa que, para cada molécula aromática la correlación de un sitio de borde superior con la actividad de hidrogenación es mejor que cuando se consideran todos los sitios de borde, independientemente de su posición en la fase activa MoS₂. Los átomos de borde totales representan la suma de todos los átomos de borde (borde superior o borde de capa intermedia) por lo que la correlación presentada en las Figuras 6-19 también considera el aporte de los sitios de molibdeno con carácter metálico (brim) considerados proporcionales a los presentes en el borde superior. Para determinar el efecto de los sitios de borde en la hidrogenación de aromáticos tendría que proponerse un modelo donde se redujera el efecto catalítico de los sitios de borde superiores.

En resumen, se concluye que los átomos de Mo de borde superior (brim) son sitios catalíticos donde principalmente ocurren las reacciones de hidrogenación de moléculas aromáticas pequeñas como naftaleno y tolueno. La adición de fósforo a los catalizadores NiMo/Al₂O₃ en general no modifica la longitud promedio de los cristales de fase activa, detectados mediante TEM, pero sí incrementa el grado de apilamiento promedio de éstos; provocando un ligero incremento en la actividad catalítica de hidrogenación. El aumento en el grado de apilamiento promedio tiene como consecuencia la pérdida de sitios de borde superior, asociados a hidrogenación del anillo aromático, por lo que la mejora en la actividad catalítica se puede explicar en términos de la interacción soporte-fase activa. Como se mencionó previamente, el fósforo debilita la interacción entre especies de Mo e hidroxilos superficiales, consecuencia de ello es el aumento en el grado de apilamiento. Zhou y col. asocian el mayor grado de apilamiento al aumento de la cantidad de estructuras Ni(Co)-Mo-S tipo II, con un mayor grado de sulfuración que las estructuras tipo I que se caracterizan por una interacción Mo-O-Al más

fuerte. Como consecuencia de ello, se observa que mejora la actividad de hidrogenación y de hidrodeshidrosulfuración del catalizador.

Los resultados obtenidos en la presente investigación concuerdan con lo reportado por Xiang y col. donde debido a la interacción del fósforo con los hidroxilos superficiales, la cantidad de sitios de adsorción preferenciales de las especies oxidadas de Mo y Ni en el soporte se ve reducida, resultando en una mayor interacción entre los metales para la formación de la fase activa durante la etapa de activación del catalizador. Por lo tanto, se puede considerar que el fósforo sería responsable de un aumento de la proporción de la fase activa NiMoS, mientras que la proporción de la fase MoS₂ disminuye.

7. Conclusiones

La impregnación de fósforo (2.5% peso como P_2O_5) en la superficie de la alúmina, no afectó sus propiedades texturales; pero el proceso de impregnación de los metales sí disminuyó la superficie del soporte hasta en un 25% para el catalizador con la mayor carga de molibdeno (3.5 át Mo/nm^2).

La adición de fósforo incrementa en un 30 y 11% la capacidad de hidrogenación del naftaleno en catalizadores con cargas de 1.4 y 2.8 átMo/nm^2 respectivamente. En el caso de la hidrogenación de tolueno, la actividad mejora en 113, 90 y 76% para los catalizadores con cargas de 1.4, 2.8 y 3.5 átMo/nm^2 respectivamente, en comparación a los catalizadores soportados en $SiO_2-Al_2O_3$.

El fósforo reacciona con los grupos hidroxilos superficiales de alúmina más básicos preferentemente, generando nuevos sitios superficiales P-OH, de mayor acidez. Como consecuencia, la cantidad de sitios de adsorción preferenciales para las especies oxidadas de Mo y Ni en el soporte se ve reducida, y el resultado es una mayor interacción entre los metales en el precursor de la fase activa. Es posible por lo tanto que exista una mayor proporción de fase promovida NiMoS vs la fase no promovida MoS_2 , que explicaría la mejora en la actividad catalítica.

El aumento en el grado de apilamiento de los cristales de MoS_2 con el uso de fósforo indica que, al aumentar la carga metálica, los cristales de fase activa interaccionan con menor fuerza con la superficie del soporte y se forman estructuras más activas para hidrogenación, denominadas por el modelo de Topsoe [23] como NiMoS tipo II. El fósforo tiene un mejor efecto en la disminución de las fuerzas de interacción superficie-fase activa que cuando se injerta sílice al soporte de alúmina

La actividad catalítica de hidrogenación de las moléculas aromáticas como tolueno tiene una correlación directa y lineal con la cantidad de sitios de borde superior en los cristales de MoS_2 . Estos sitios también están relacionados con la actividad de hidrogenación de naftaleno y tetralina, pero sólo parcialmente. Es probable que diferentes sitios estén involucrados en reacciones más complejas, como la hidrogenación de moléculas poliaromáticas.

Referencias

- [1] Petróleos Mexicanos, PEMEX, consultada el 7 de mayo del 2018:
<http://www.pemex.com/ri/Publicaciones/Paginas/IndicadoresPetroleros.aspx>
- [2] Abdel-Shafy, H., Mansour, M., *Egy. J. Petr.* 25, p. 107-123, 2016.
- [3] Rosinski, G., Olsen, C., Advanced Refining Technologies, consultada el 18/10/2017: <https://grace.com/catalysts-and-fuels/en-us/Documents/106SE-Cetane%20Improvement%20In%20Diesel%20Hydrotreating.pdf>
- [4] Robinson, P., Dolbear, G., *Hydrotreating and Hydrocracking: Fundamentals*, Ed. Springer, New York USA, 2006.
- [5] Toulhoat H., Raybaud P., “*Catalysis by transition metal sulfides*”. Editions Technip, 2013.
- [6] Gazellot, P., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 20, p. 121, 1971.
- [7] Knudsen, K., Topsoe, H., *App. Cat. A* 189, p. 205-215, 1999.
- [8] Lauritsen, J.V., Kibsgaard, J., Helveg, S., Topsoe, H., Clausen, B.S., Laesgaard, E., y Besenbacher, F., *Nat. Nano.* 2, 2007.
- [9] Deutschmann, O., Knözinger, H., *Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysis*, Wiley Ed., 2009.
- [10] Topsoe H., Clausen B. S., Topsoe N. y Zeuthen, O., *Catal. in Pet. Ref.* 53, p. 77-102, 1989.
- [11] Busca, G., *Heterogeneous Catalytic Materials*, Ed. Elsevier, 1era Ed., 2014.
- [12] Busca, G., Lorenzelli, V., Ramis, G., y Willey, R.J., *Langm.* 9, p. 1492-1499, 1993.
- [13] Lambert, J.F., Che, M., *J. Mol. Catal. A* 162, p. 5-18, 2000.
- [14] Lewis, J.M., Kydd, R.A., *J. Catal.* 132, p. 465, 1991.
- [15] Magnus, P.J., Van Veen, J.A.R., Eijsbouts, S., de Beer, V.H.J. and Moulin, J.A., *Appl. Catal.* 61, p. 99, 1990.
- [16] Xiang, Ch., Chai, Y., Fan, J., Liu, C.h., *J. Fuel Chem. and Tech.* 39, 2011.
- [17] Morales A., Ramírez de Agudelo, M.M., *Appl. Catal.* 12, p. 381-385, 1984.
- [18] Stanislaus, A., Abi-Halabi, M., y Dolama, K., *Appl. Catal.* 39, p. 239-244, 1988.

- [19] López Cordero, R., Esquivel, N., Lizaro, J., Fierro, J. L. G., y López Agudo, A., *Appl. Catal.* 48, p. 341-353, 1989.
- [20] Prada, S.R., Grange, P., Delannay, F. y Delmon, B., *Proceedings of the 9th Iberoamerican Symposium on Catalysis*, Lisboa, p. 1141, 1984.
- [21] Villarreal, A., Ramírez, J., Caero, L., Castillo-Villalón, P. y Gutiérrez-Alejandre, A., *Cat. Today* 250, p. 60-65, 2015.
- [22] Ma, X., Sakanishi, K., y Mochida, I., *Ind. Eng. Chem.* 35, p. 2487-2494, 1996.
- [23] Topsoe, H., Clausen, B.S., Candia, R., Wivel, C., y Morup S., *J. Catal.* 68, p. 433-452, 1981.
- [24] B.S. Clausen, H. Topsoe, R. Candia, B. Lengeler, "Relationship between structure and reactivity", ACS Symposium Series No. 248, p.71, 1984.
- [25] R. Candia, B.S. Clausen, H. Topsoe, "Proceedings of the 9th Iberoamerican Symposium on Catalysis", p. 211-214, Lisbon Portugal, 1984.
- [26] Skyum L., Haldor Topsoe A/S. Consultado el 7 de agosto del 2017: https://www.topsoe.com/sites/default/files/topsoe_next_generation.ashx_.pdf
- [27] Topsoe H., *Appl. Catal. A: General* 322, p. 3-8, 2007.
- [28] Zhou, T., Yin H., Han S., Chai Y., Liu, Y., *J. of Fuel Chem. And Tech.* 37, 2009.
- [29] J.V. Lauritsen, M. Nyberg, J.K. Norskov, B.S. Clausen, H. Topsoe, E. Laegsgaard, y F. Besenbacher, *J. Catal.* 224, p. 94, 2004.
- [30] M. Daage and R.R. Chianelli, *J. Catal.* 149, p. 414, 1994.
- [31] Stanislaus, A., y Cooper, B., *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 36, p. 75-123, 1994.
- [32] A.J. Gully, W.P. Ballard, *Advances in Petroleum Chemistry and Refining*, Vol 7, Interscience Publishers, London, 1963, p. 241.
- [33] Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Sherwood, T.K., *The properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill, New York, 1977.
- [34] Nag, N.K., Sapre, A.V., Broderick, D.H., Gates, B.C., *J. Cat.* 57, p. 509-512, 1979.

- [35] Cruickshank, D. W. J.; Sparks, R. A.. "Experimental and Theoretical Determinations of Bond Lengths in Naphthalene, Anthracene and Other Hydrocarbons". *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. 258 (1293), p. 270–285, 1960.
- [36] Australian Microscopy & Microanalysis Research Facility. Consultada el 25/06/2018: <http://www.ammrf.org.au/myscope/analysis/eds/accuracy/>.
- [37] R. López Cordero, S. López Guerra, J. Fierro, y A. López Agudo, *J. Catal.* 126, p. 8-12, 1990.
- [38] O. H. Han, C. Y. Lin y G. Haller, *Catal. Lett.* 14, p. 1-9, 1992.
- [39] Peri, J.B., *J. Phys. Chem.* 69, p. 211-231, 1965.
- [40] Fitz, C.W., y Rase, H.F., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 22, p. 40-44, 1983.
- [41] P.W. Atkins, *Química Física*, Cap. 28, Ediciones Omega, 6ª Edición.
- [42] Lindfors, L.P., y Salmi, T., "*Kinetics of Toluene Hydrogenation on a Supported Ni Catalyst*", *Ind. Eng. Chem. Res.* 32, p. 34-36, 1993.
- [43] Ayala Arroyo, A., Tesis de Maestría en Ingeniería, "*Estudio de la relación de hidrogenación/desulfuración en catalizadores NiMo/Al₂O₃ y NiMo/SiO₂/Al₂O₃*", Facultad de Química, UNAM, 2016.
- [44] Sánchez Lara, A. Tesis de Licenciatura. "*Hidrogenación de tolueno con catalizador NiMo/SiO₂-Al₂O₃*". UNAM. 2018.
- [45] Kasztelan, S., Toulhoat, H., Grimblot, J., y Bonnelle, J.P., *App. Catal.* 13, p. 127-159, 1984.

Apéndices

Apéndice 1. Cálculos para la preparación de los catalizadores.

Se prepararon tres catalizadores variando la carga de molibdeno:

NiMo(1.4)P/ γ -Al₂O₃, NiMo(2.8)P/ γ -Al₂O₃ y NiMo(3.5)P/ γ -Al₂O₃.

a) *Molibdeno.*

Sal precursora: Heptamolibdato de amonio tetrahidratado "HMA".

Masa de HMA por gramo de soporte que proporcione una carga de "X" átomos Mo/nm²:

$$m_{HMA} = X * (A_{sup. Al_2O_3}) * \left(\frac{1}{N_A}\right) * \left(\frac{1 \text{ mol HMA}}{7 \text{ mol Mo}}\right) * (PM_{HMA})$$

$$m_{HMA} [=] \frac{\text{atMo}}{\text{nm}^2} * \left(\frac{\text{nm}^2}{\text{g soporte}}\right) * \left(\frac{1}{\frac{\text{atMo}}{\text{mol Mo}}}\right) * \left(\frac{\text{mol Mo}}{\text{mol HMA}}\right) * \left(\frac{\text{g}}{\text{mol HMA}}\right) [=] \frac{\text{gHMA}}{\text{g Soporte}}$$

Dónde $A_{sup. Al_2O_3}$ es el área superficial de la alúmina, N_A representa el número de Avogadro y PM_{HMA} es el peso molecular del HMA.

Masa de MoO₃ por gramo de soporte:

$$m_{MoO_3} = m_{HMA} * \left(\frac{1}{PM_{HMA}}\right) * \left(\frac{7 \text{ mol Mo}}{1 \text{ mol HMA}}\right) * \left(\frac{1 \text{ mol MoO}_3}{1 \text{ mol Mo}}\right) * (PM_{MoO_3})$$

$$m_{MoO_3} [=] \frac{\text{gHMA}}{\text{g Soporte}} * \left(\frac{\text{mol HMA}}{\text{g HMA}}\right) * \left(\frac{\text{mol Mo}}{\text{mol HMA}}\right) * \left(\frac{\text{mol MoO}_3}{\text{mol Mo}}\right) * \left(\frac{\text{g}}{\text{mol MoO}_3}\right) [=] \frac{\text{g MoO}_3}{\text{g Soporte}}$$

Átomos de Mo:

$$n_{Mo} = X \frac{\text{atMo}}{\text{nm}^2} * \left(\frac{\text{Área superficial } \gamma - Al_2O_3}{\text{g } \gamma - Al_2O_3}\right)$$

$$n_{Mo} [=] X \frac{\text{atMo}}{\text{nm}^2} * \left(\frac{\text{nm}^2}{\text{g soporte}}\right) [=] \frac{\text{atMo}}{\text{g Soporte}}$$

b) *Níquel*

Sal precursora: Nitrato de níquel hexahidratado, "NN".

Átomos de Ni: se estableció la siguiente relación atómica Ni/(Ni+Mo):

$$\frac{Ni}{Ni + Mo} = 0.33$$

Desarrollando la ecuación y reordenando términos:

$$Ni = \frac{1}{2.03} * Mo [=] \frac{atNi}{g Soporte}$$

Masa de NN por gramo de soporte:

$$m_{NN} = Ni * \left(\frac{1}{No. Avogadro} \right) * \left(\frac{1 mol NN}{1 mol Ni} \right) * (PM_{NN})$$
$$m_{NN} [=] \left(\frac{atNi}{g Soporte} \right) * \left(\frac{mol}{atNi} \right) * \left(\frac{1 mol NN}{1 mol Ni} \right) * \left(\frac{g NN}{mol NN} \right) [=] \frac{g NN}{g Soporte}$$

Masa de NiO por gramo de soporte:

$$m_{NiO} = m_{NN} * \left(\frac{1}{PM_{NN}} \right) * \left(\frac{1 mol Ni}{1 mol NN} \right) * \left(\frac{1 mol NiO}{1 mol Ni} \right) * PM_{NiO}$$

c) *Fósforo*

Se utilizó una solución de ácido fosfórico.

Considerando un 2.5% en masa de P₂O₅ con respecto al catalizador:

$$\frac{m_{P2O5}}{m_{\gamma-Al2O3} + m_{NiO} + m_{MoO3} + m_{P2O5}} = 2.5\% \frac{gP2O5}{g cat.}$$

Apéndice 2. Carga real de molibdeno

A partir del análisis elemental de SEM-EDS se tiene información semicuantitativa acerca de la composición de cada uno de los catalizadores después de ser impregnados, y posteriormente calcinados, como se describe en el Capítulo 5. Adicionalmente, con datos obtenidos mediante experimentos de

fisisorción de nitrógeno (Tabla 6-1), se conoce el área superficial de cada catalizador.

La carga de átomos de molibdeno por unidad de área superficial para cada uno de los catalizadores (Tabla 6-2) se determinó mediante la siguiente expresión:

$$C_{Mo} = \frac{\%Mo_{wt} * N_A}{100 * PM_{Mo} * A_{sup}}$$

Dónde C_{Mo} simboliza la carga de Mo en $\frac{\text{átMo}}{\text{nm}^2}$, $\%Mo_{wt}$ es el porcentaje en peso de Mo en el catalizador, PM_{Mo} representa la masa atómica del molibdeno, N_A es el número de Avogadro, y A_{sup} simboliza el área superficial del catalizador en unidades de $\frac{\text{nm}^2}{\text{g}}$.

Apéndice 3. Modelo cinético del reactor por lotes. Obtención de las constantes cinéticas de reacción.

Se presenta el modelo utilizado para la hidrogenación de naftaleno/tolueno en un reactor por lotes; se asume una cinética de pseudo-primer orden ya que la concentración del $H_{2(g)}$ se encuentra en exceso con respecto al hidrocarburo aromático.

Hidrogenación de naftaleno.

La reacción se considera no reversible. C_N , C_T y C_D representan las concentraciones molares de naftaleno, tetralina y decalinas, respectivamente.

$$\frac{dC_N}{dt} = -k_1 C_N \text{ (Ec. 1)}$$

$$\frac{dC_T}{dt} = k_1 C_N - k_2 C_T \text{ (Ec. 2)}$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_2 C_T \text{ (Ec. 3)}$$

Integrando la ecuación 1 y acomodando términos se obtiene:

$$\ln \left(\frac{C_{N0}}{C_N} \right) = k_1 t$$

$$C_N = C_{N0} e^{-k_1 t} \quad (\text{Ec. 4}),$$

que representa la *concentración molar de naftaleno* a un tiempo dado de reacción.

Sustituyendo la ecuación 4 en la ec. 2:

$$\frac{dC_T}{dt} = k_1 C_{N0} e^{-k_1 t} - k_2 C_T$$

Resolviendo esta ecuación diferencial lineal de primer orden y reacomodando términos, se llega a la expresión para la *concentración molar de tetralina*:

$$C_T = k_1 C_{N0} * \left[\left(\frac{e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} \right) + \left(\frac{e^{-k_2 t}}{k_1 - k_2} \right) \right] \quad (\text{Ec. 5})$$

Tomando en cuenta que la cantidad total de moles no varía en el sistema de reacción:

$$C_{N0} = C_N + C_T + C_D,$$

donde C_D representa la cantidad total de de decalina (trans-decalina + cis-decalina).

$$C_D = C_{N0} - C_N - C_T$$

Sustituyendo las ecs. 4 y 5 en esta expresión, se tiene que:

$$C_D = C_{N0} - C_{N0} e^{-k_1 t} - k_1 C_{N0} * \left[\left(\frac{e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} \right) + \left(\frac{e^{-k_2 t}}{k_1 - k_2} \right) \right]$$

Reacomodando los términos se llega a la siguiente expresión de la concentración molar de decalinas:

$$C_D = C_{N0} * \left[1 + \left(\frac{k_2}{k_1 - k_2} \right) e^{-k_1 t} + \left(\frac{k_1}{k_2 - k_1} \right) e^{-k_2 t} \right]$$

A partir de los resultados experimentales del estudio cinético, se conocen los valores de las concentraciones de las distintas especies químicas a través del tiempo de reacción.

Usando el método de mínimos cuadrados se intenta aproximar el modelo cinético desarrollado anteriormente a los resultados experimentales, de manera que podemos obtener los valores de las constantes de rapidez de la primera y segunda hidrogenación del anillo aromático.

Hidrogenación de Tolueno.

La reacción se considera no reversible. Las concentraciones molares de tolueno y metilciclohexano están representadas por C_T y C_{MCH} respectivamente; El análisis cromatográfico no indica la presencia de especies intermediarias en la reacción.

La ecuación de diseño que relaciona el cambio en la concentración del reactivo con respecto al tiempo se muestra a continuación:

$$\frac{dC_T}{dt} = -kC_T$$

La ecuación diferencial se resuelve separando variables e integrando:

$$\int_{C_{T0}}^{C_T} \frac{dC_T}{C_T} = -k \int_0^t dt$$

Dónde C_{T0} es la concentración molar de tolueno en la alimentación del reactor por lotes y k es la constante de rapidez de reacción en unidades de $[\frac{1}{t}]$.

Resolviendo las integrales se obtiene la Ecuación 1:

$$\ln \frac{C_T}{C_{T0}} = -kt$$

La conversión de tolueno está dada por:

$$x = \frac{C_{T0} - C_T}{C_{T0}}$$

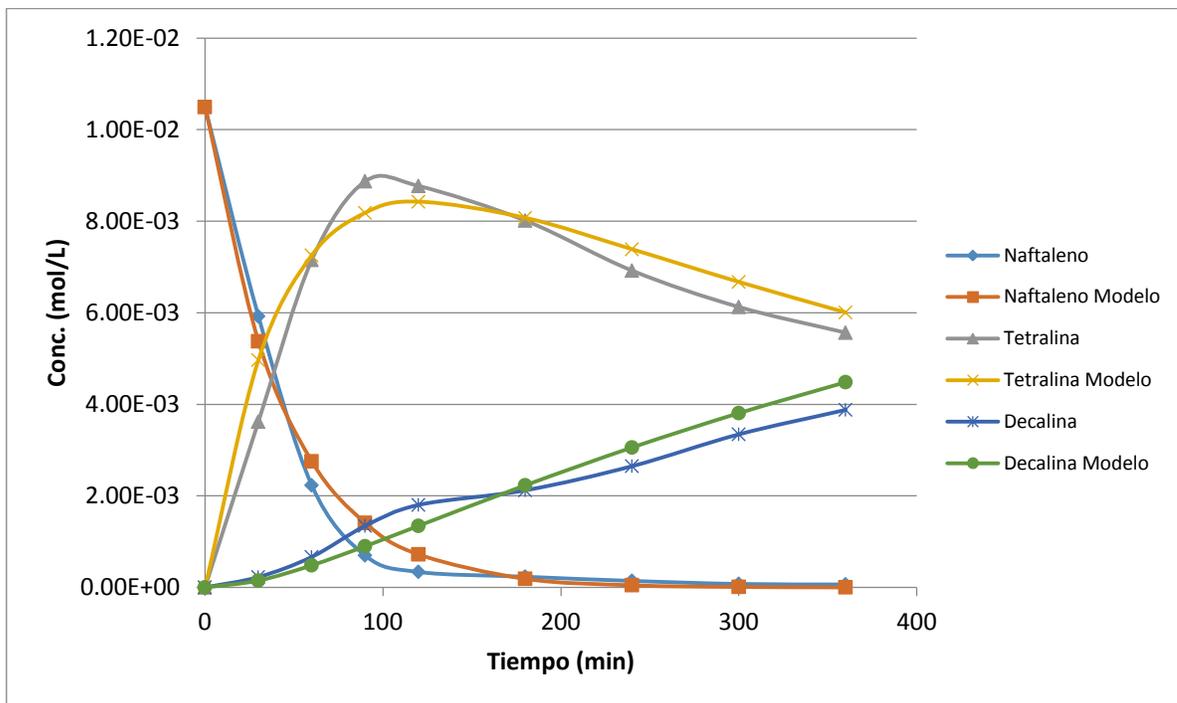
Reacomodando términos se tiene la Ecuación 2:

$$C_T = C_{T0}(1 - x)$$

Sustituyendo la Ec.2 en la Ec.1:

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

En la Figura 7-1 se presenta el gráfico obtenido con las ecuaciones del modelo cinético para la reacción de HYD de naftaleno con el catalizador NiMo(2.8)P.



7-0-1. HYD de naftaleno a 320°C y 1200 psig catalizada con NiMo(2.8)P. Se muestran los resultados de la aproximación del modelo cinético y los resultados experimentales.

Apéndice 4. Cálculo de los átomos de molibdeno de borde y de borde superior.

La determinación de la longitud promedio de los catalizadores se realizó midiendo la longitud L_i de N cristales de NiMoS₂:

$$\bar{L} = \frac{\sum_{i=1}^n L_i}{N},$$

donde \bar{L} representa la longitud promedio de los cristales para un catalizador sulfurado y N es la cantidad total de cristales contados.

El apilamiento promedio se realiza cuantificando la cantidad de cristales, N , con apilamiento n_i :

$$\bar{n} = \frac{\sum_{i=1}^n n_i}{N},$$

donde \bar{n} representa el apilamiento promedio de los cristales para un catalizador sulfurado.

A partir del modelo geométrico propuesto por Kasztelan y col. se utilizó la siguiente expresión que relaciona la longitud del cristal con la cantidad de átomos de Mo presentes en un lado del cristal MoS_2 asumiendo una geometría de hexágono regular para cada capa:

$$\bar{L} = 3.2(2n - 1)$$

Donde n es la cantidad de átomos de Mo en el lado del cristal. Despejando se obtiene:

$$n = \frac{\bar{L}}{6.4} + 0.5$$

La relación entra la cantidad de átomos en un lado y los átomos totales que conforman un cristal de MoS_2 es:

$$Mo_{Total} = 3n^2 - 3n + 1$$

Mientras que la cantidad de átomos que conforman un borde del cristal está dada por la relación:

$$Mo_{borde} = 6n - 12$$

A partir de los resultados de la caracterización por SEM, usamos el %Mo en masa para determinar la cantidad de átomos de Mo presentes en cada reacción: _

$$\text{át}Mo_{rxn} = \frac{\%Mo * m_{cat.rxn} * N_A}{100 * PM_{Mo}}$$

Donde $m_{cat.rxn}$ es la masa de catalizador sulfurado empleada en la reacción, PM_{Mo} es el peso molecular del molibdeno, y N_A es el número de Avogadro.

Para determinar la cantidad de cristales de MoS_2 presentes en un catalizador durante la reacción, asumimos que todos los átomos de Mo con los que se impregnó el material, se encuentran en dicha fase.

$$\#Cristales = \frac{\text{át}Mo_{rxn}}{Mo_{Total}}$$

Ahora es posible determinar la cantidad de átomos de Mo totales en borde y en borde superior que están involucrados en cada una de las reacciones de hidrogenación.

Los átomos de Mo en borde:

$$\text{át}Mo_{borde} = \#Cristales * Mo_{borde}$$

Los átomos de Mo en borde superior se calculan como la suma desde 1 hasta N (máximo número de apilamiento encontrado) de los átomos de Mo en cristales de "i" número de apilamiento entre el número de apilamiento.

$$\text{át}Mo_{b.s.} = \sum_{i=1}^N \frac{\text{át}Mo_{borde_i}}{i}$$

La dispersión de molibdeno en el borde se calculó mediante la siguiente expresión:

$$D_{BordeTotal} = \frac{\text{át}Mo_{borde}}{Mo_{Total}}$$

De forma similar, la dispersión en el borde superior se calcula mediante la ecuación:

$$D_{BordeTotal} = \frac{M_{Oborde}}{M_{OTotal}}$$

Los resultados de átomos de Mo de borde y de borde superior para la reacción de hidrogenación de Naftaleno se presentan en la Tabla 7-1.

7-1. Átomos de Mo en borde y borde superior de los catalizadores NiMoP/Al₂O₃ para la reacción de HYD de Naftaleno a 320°C y 1200 psig.

Carga Nominal (átMo/nm ²)	Masa de Catalizador (g)	Átomos de Mo Totales	Mo en bordes/g _{cat}	Mo en borde superior/g _{cat}
1.4	0.1854	5.13E+19	8.835E+19	7.076E+19
2.8	0.2101	1.09E+20	1.368E+20	9.675E+19
3.5	0.2083	1.26E+20	1.389E+20	9.759E+19

Los resultados de átomos de Mo de borde y de borde superior para la reacción de hidrogenación de Tolueno se presentan en la Tabla 7-2.

7-2. Átomos de Mo en borde y borde superior de los catalizadores NiMoP/Al₂O₃ para la reacción de HYD de Tolueno a 320°C y 1200 psig.

Carga Nominal (átMo/nm ²)	Masa de Catalizador (g)	Átomos de Mo Totales	Mo en bordes/g _{cat}	Mo en borde superior/g _{cat}
1.4	0.1876	5.19E+19	8.835E+19	7.076E+19
2.8	0.1904	9.91E+19	1.368E+20	9.675E+19
3.5	0.2046	1.24E+20	1.389E+20	9.759E+19

