



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA – INGENIERÍA DE PROCESOS

Análisis del efecto de la morfología de nanopartículas Ni-Mo-S sobre su actividad en la hidrogenación de ciclohexeno

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
I.Q. OSCAR CRUZ GARDUZA

TUTOR
DR. JORGE FERNANDO RAMÍREZ SOLÍS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

CIUDAD DE MÉXICO, ENERO 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Cuevas García Rogelio

Secretario: Dra. Gutiérrez Alejandre Aida

Vocal: Dr. Torres Mancera León Pablo

1^{er.} Suplente: Dra. Castillo Villalón Perla Yolanda

2^{d o.} Suplente: Dr. Ramírez Solís Jorge Fernando

Lugar donde se realizó la tesis: Unidad de Investigación en Catálisis (UNICAT), Laboratorio 225, Departamento de Ingeniería Química, Conjunto E, Facultad de Química, UNAM

TUTOR DE TESIS:

Dr. Jorge Fernando Ramírez Solís

FIRMA

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México por este espacio de formación intelectual.

Al Dr. Jorge Ramírez, por creer en mí y recibirme como su estudiante, por permitirme ser parte de este grupo de trabajo, la confianza brindada, su dirección y guía académica en esta tesis, el apoyo brindado durante este tiempo y, sobre todo, agradezco sus consejos.

A la Dra. Aída Gutiérrez, por su ayuda en la síntesis de los catalizadores, sus consejos durante los experimentos de reacción y por su ayuda en la discusión de los espectros raman.

A la Dra. Perla Castillo, por enseñarme a tener el objetivo de conocer la verdad, sus consejos y su aporte a este trabajo.

Al Dr. Rogelio Cuevas, por sus consejos durante la experimentación, su ayuda con la determinación de productos de reacción a través de la espectroscopía de masas y con los experimentos de fisisorción de nitrógeno.

Al M.I. David Romualdo por su disposición de brindar el equipo y su tiempo para la caracterización por espectroscopía raman.

Al Dr. Pablo Mancera por su tiempo y consejos brindados para mejorar este trabajo.

A mis amigos y compañeros de la UNICAT (José Luis, Jorge, Alejandro, Gil) que dieron de su tiempo al escuchar mis interpretaciones de los resultados.

A mis amigos de generación de la maestría: Nayeli, Mike, José y Eric por hacer de estos días muy gratos.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico brindado para realizar este nivel de estudio con el número de becario: 608601

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

A la facultad de química y al proyecto PAIP 5000-9072 por el apoyo económico brindado para el desarrollo de este trabajo

DEDICATORIAS

Dedicado al que me da la vida, Dios, que me permite llegar hasta este momento de la vida.

A mis abuelitos Magdalena y Maximiliano que partieron a la presencia del Señor durante este tiempo de estudio.

A mis padres y hermana que me dieron soporte durante este tiempo aun estando lejos del hogar.

“...entonces llegué a la conclusión de que no hay nada mejor que disfrutar de la comida y la bebida, y encontrar satisfacción en el trabajo. Luego me di cuenta de que esos placeres provienen de la mano de Dios.” Salomón

CONTENIDO

CONTENIDO	5
RESUMEN.....	1
ANTECEDENTES	4
Fase activa de los catalizadores de hidrodesulfuración	6
Modelos de sitios activos en los catalizadores basados en MoS ₂	8
Hipótesis	13
Objetivo.....	13
Objetivos particulares:.....	13
Referencias	14
DESARROLLO EXPERIMENTAL	19
Síntesis y activación de los catalizadores.....	19
□ Preparación de catalizadores	19
□ Activación del catalizador	21
Evaluación catalítica	22
Caracterización de los catalizadores.....	23
□ Medición de área superficial y porosidad ^[2-4]	23
□ Espectroscopía Raman ^[6-7]	23
□ Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) ^[9-11]	25
□ Microscopía electrónica de transmisión (TEM) ^[12,13]	28
Referencias	30
RESULTADOS Y DISCUSIÓN	33
Fisisorción de nitrógeno	33
Espectroscopía Raman.....	36

Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	38
Espectroscopía fotoeléctrica de rayos X (XPS)	43
Actividad catalítica	50
Relación estructura-actividad.....	52
□ Estudio cinético de la hidrogenación de ciclohexeno	56
□ Efecto del nivel de promoción sobre la actividad catalítica.....	58
Referencias	62
CONCLUSIONES.....	67
Apéndice A: Preparación de catalizadores.....	70
Apéndice B: Análisis de las constantes de rapidez de reacción	72
Apéndice C: Análisis de micrografías obtenidas por TEM.....	75
Apéndice D: Composición elemental relativa de Mo y Ni y cálculo del nivel de sustitución de Ni.	79
Apéndice E: Desarrollo de la ecuación LHHS para la hidrogenación de ciclohexeno. ..	81
Apéndice F: Seguimiento a la hidrogenación de ciclohexeno.....	83

RESUMEN

El cumplimiento de la normatividad ambiental aplicada al diésel y gasolinas requiere del desarrollo de catalizadores de hidrodesulfuración altamente activos y selectivos. Para ello, es necesario conocer cómo interaccionan diferentes moléculas, presentes durante el proceso de hidrodesulfuración (HDS), con los diferentes sitios activos de los catalizadores típicos, tales como los sulfuros de Mo promovidos por Ni y soportados en γ -alúmina.

La HDS de moléculas refractarias sucede a través de dos rutas: la ruta de desulfuración directa (DDS) y la ruta de hidrogenación (HYD). Sin embargo, debido a la dificultad de remover el azufre por la ruta de DDS, la ruta de HYD presenta una mayor selectividad para este tipo de moléculas. Debido a esto, se requiere optimizar el número y la calidad de los sitios activos donde se lleva a cabo la ruta de HYD.

En la actualidad, dos modelos de sitios activos de los catalizadores de HDS son discutidos, el modelo *Rim-Edge* y el modelo *Brim sites*, ambos modelos proponen la existencia de dos tipos de sitios activos. Por un lado, el modelo *Rim-Edge* sugiere que los sitios coordinativamente insaturados de Mo (Mo-CUS), localizados en el borde del cristal de MoS_2 , pueden tener habilidades para las reacciones de hidrogenólisis y/o hidrogenación dependiendo de la localización de los sitios Mo-CUS en el borde del cristal. Por otro lado, el modelo *Brim sites* sugiere que en los sitios Mo-CUS sólo ocurren las reacciones de hidrogenólisis y en los sitios *Brim*, localizados cerca del borde del plano basal del cristal de MoS_2 , ocurren las reacciones de hidrogenación (HYD).

Estudios teóricos han contribuido a una comprensión más profunda sobre cómo moléculas de diferente estructura y reactividad, tales como tiofeno, DBT, 4,6-DMDBT y benceno, interaccionan con la superficie catalítica. Dichos estudios confirmaron que el rompimiento del enlace C-S ocurre en sitios Mo-CUS. Sin embargo, aún no hay un consenso sobre la naturaleza de los sitios donde ocurre la hidrogenación de carbonos con dobles enlaces (C=C).

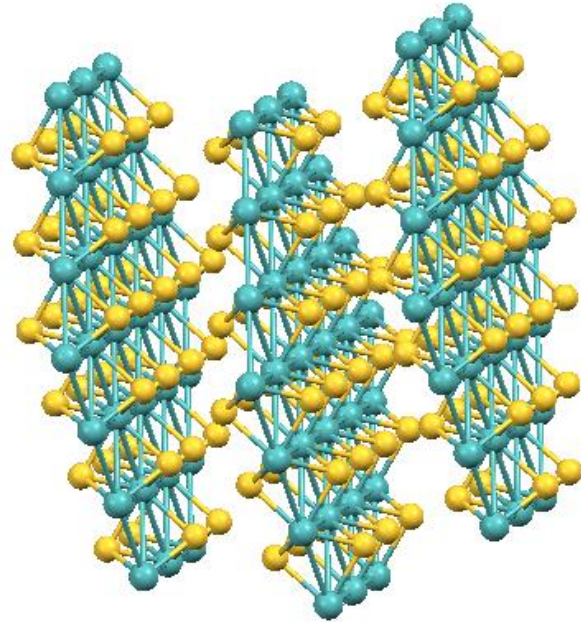
Por otro lado, es necesario realizar estudios experimentales de HYD y HDS a condiciones de presión y temperatura cercanas a las empleadas en los procesos y usando catalizadores de HDS similares a los industriales para obtener información sobre los sitios activos donde se realizan estas reacciones. En este sentido, los resultados experimentales de estudios

previos realizados en la UNICAT (UNAM) han establecido que las reacciones de hidrogenación ocurren en dos diferentes tipos de sitios: en sitios Mo-CUS y en sitios activos localizados en el borde de la capa superior (sitios Mo-BS). No obstante, aún no está claro si los sitios Mo-CUS y Mo-BS tienen la misma habilidad para adsorber e hidrogenar moléculas o si la reactividad de la molécula controla en qué sitio activo toma lugar la reacción de hidrogenación.

Ante este contexto, el presente trabajo emplea la estrategia de cambiar la morfología de las partículas Ni-Mo-S soportadas (longitud y apilamiento de los nanocristales), a través de la variación de la carga metálica, para modificar la población de los sitios Mo-CUS y Mo-BS e identificar los sitios que están relacionados con la reacción de hidrogenación. En este trabajo se analizará la hidrogenación de una olefina cíclica (ciclohexeno) por medio de la evaluación de la constante de hidrogenación y se buscará la correlación con la cantidad de los diferentes sitios (sitios Mo-BS y Mo-CUS) de los catalizadores. Los catalizadores sintetizados (en fase óxido) fueron caracterizados por fisisorción de nitrógeno y espectroscopia raman, mientras que los catalizadores sulfurados se caracterizaron usando microscopía electrónica de transmisión y espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X.

Los resultados obtenidos por medio de XPS y TEM permitieron corroborar experimentalmente que el apilamiento de los cristales no es un requisito fundamental para obtener partículas Ni-Mo-S tipo II y que sólo se requiere de una etapa eficiente de sulfuración para obtenerlas. Además, a través de la correlación del coeficiente cinético de la HYD de ciclohexeno con la población de los diferentes sitios activos, se obtuvo que la HYD de ciclohexeno ocurre en sitios activos localizados en el borde de la capa superior del cristal de MoS₂ promovido por Ni.

A partir del análisis entre la actividad catalítica y el nivel de promoción de los catalizadores se determinó que no es necesario decorar todo el borde del cristal de MoS₂ con átomos de Ni para que el sitio hidrogenante alcance un buen comportamiento en la hidrogenación de ciclohexeno. Este resultado plantea la posibilidad de una nueva estrategia en la síntesis de los catalizadores de HDS que permita mejorar la calidad de sitios hidrogenantes sin requerir un aumento en la cantidad de precursor del promotor.



CAPITULO 1

Antecedentes

ANTECEDENTES

En la actualidad, los combustibles derivados del petróleo son la fuente de energía más utilizada en el mundo. Sin embargo, el uso de éstos contribuye en la contaminación del aire por medio de las emisiones de dióxido de azufre (SO₂), óxidos de nitrógeno (NO_x) y partículas en suspensión (PM) que afectan en la salud humana y en la acidificación de las precipitaciones pluviales [1–3].

De acuerdo con la administración de información energética (EIA, por sus siglas en inglés) el diésel, la gasolina y la turbosina seguirán siendo las principales fuentes energéticas del sector transporte en las próximas décadas [4] (Figura 1.1). Por lo tanto, es necesario controlar las emisiones de SO₂, NO_x y PM para reducir los efectos del consumo de combustibles derivados del petróleo.

Con la finalidad de reducir las emisiones generadas por el consumo del diésel y la gasolina, desde hace más de una década, en diversos países se implementaron legislaciones que regulan la cantidad de azufre en los combustibles a una concentración máxima de 10 ppm de S en el diésel [5,6]. En ese sentido, por medio de la norma *NOM-016-CRE-2016*, en México se permite una concentración máxima de 10 y 20 ppm de azufre en el diésel y gasolina, respectivamente [7].

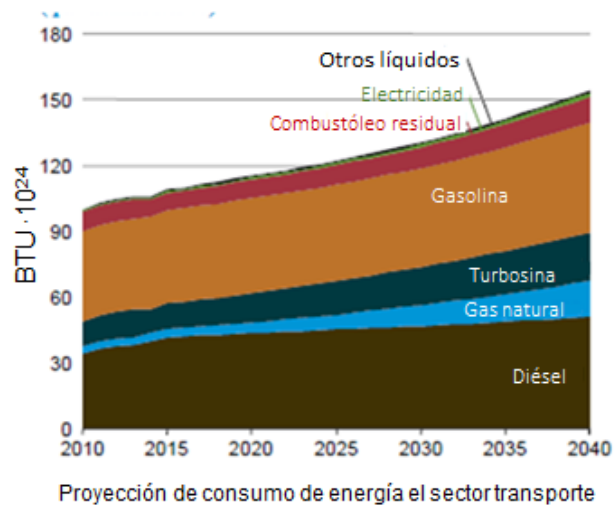


Figura 1.1 Proyección del consumo de energía por fuentes para el sector del transporte mundial [4]



Los combustibles requieren ser tratados a través del proceso de hidrosulfuración (HDS) para satisfacer el nivel de azufre permitido por las normas. No obstante, la producción de diésel con niveles de ultra bajo azufre (<10 ppm de S) se dificulta debido al uso de crudos pesados con alta concentración de azufre (3% en peso, crudo Maya) [8,9] y por la reactividad de las moléculas a la HDS.

En los destilados del crudo hay una diversidad de moléculas con reactividades a la HDS que depende de la aromaticidad, del tamaño de la molécula y de la accesibilidad del átomo de azufre en la molécula [10–13]. En la figura 1.2 se muestra una relación cualitativa entre la estructura de la molécula y su dificultad para la HDS.

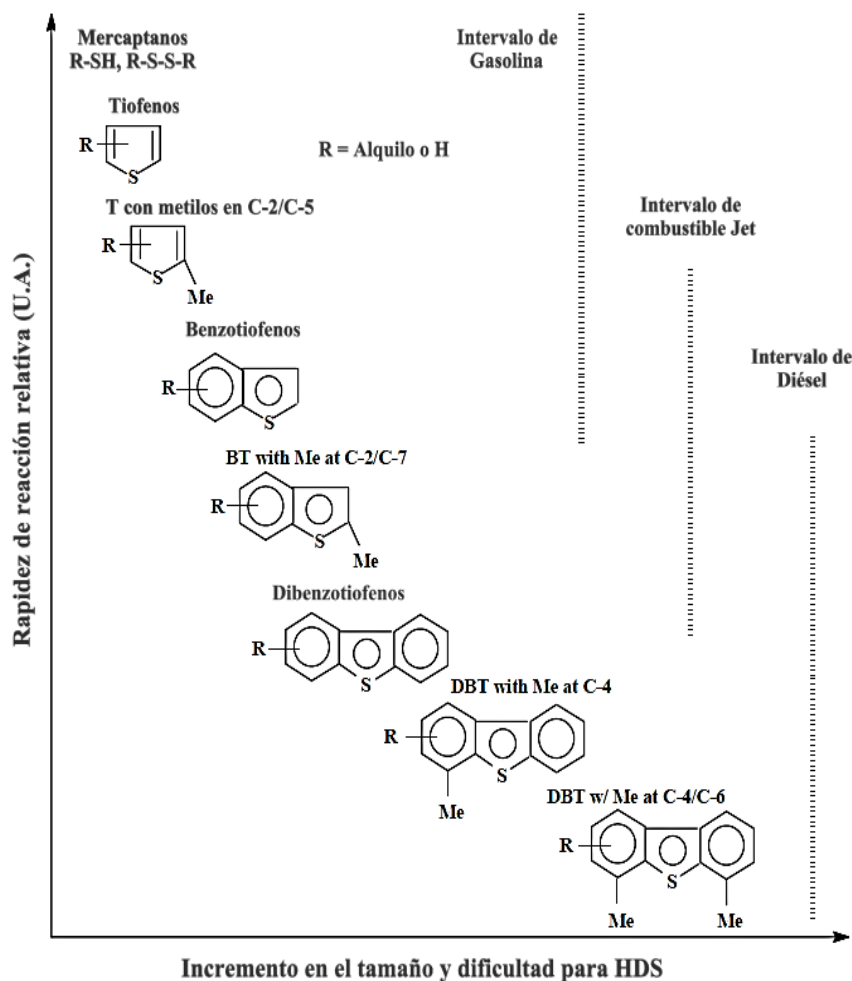


Figura 1.2 Reactividad de varios compuestos azufrados en HDS vs su tamaño de anillos y posiciones de las sustituciones alquíl en el anillo [12].



La producción de combustibles de ultra bajo azufre requiere que los compuestos azufrados con menor reactividad (moléculas refractarias), tales como el 4,6-dimetildibenzotiofeno, se conviertan en compuestos desulfurados. Esto sucede por medio de dos rutas de reacción: la ruta de hidrogenación y la ruta de desulfuración directa [14].

Las moléculas refractarias se convierten principalmente por la ruta de hidrogenación donde se satura uno de los anillos aromáticos antes de eliminar el átomo de azufre [15,16] por lo que la hidrogenación de carbonos con dobles enlaces es de suma importancia en esta ruta de reacción. Por lo tanto, la producción de combustibles con ultra bajo azufre requiere del desarrollo de catalizadores con una alta capacidad hidrogenante en donde se optimice el número y la calidad de sitios activos para lograr una alta conversión de moléculas refractarias.

Finalmente, tomando en cuenta el contexto del consumo de combustibles provenientes del petróleo, los altos contenidos de azufre en los crudos y la necesidad de desarrollar catalizadores con alta capacidad hidrogenante que eliminen las moléculas refractarias es necesario profundizar en el conocimiento de la interacción entre diferentes moléculas modelo y los sitios activos. Esta estrategia permitirá entender cómo y en que sitios activos ocurre las reacciones de hidrogenación y desarrollar catalizadores altamente activos y selectivos que alcancen mayores conversiones que los catalizadores actuales a fin de satisfacer las normas de calidad de los combustibles fósiles.

Fase activa de los catalizadores de hidrodesulfuración

El proceso de hidrodesulfuración (HDS) consiste en la reacción de moléculas organoazufradas con hidrógeno donde se rompen enlaces C-S y se satura los carbonos libres resultantes de la ruptura C-S con hidrogeno. Para ello se hace uso de un catalizador compuesto por partículas de sulfuro de molibdeno (MoS_2), promovidas por níquel o cobalto y dispersas sobre la superficie de un soporte, usualmente γ -alúmina.



Las partículas de MoS_2 , son cristales con estructuras laminares en las que se alternan capas de S-Mo-S. En cada capa del cristal de MoS_2 , los átomos de Mo están coordinados a seis átomos de azufre y presentan una geometría de prisma trigonal [17–19], figura 1.3 a y b.

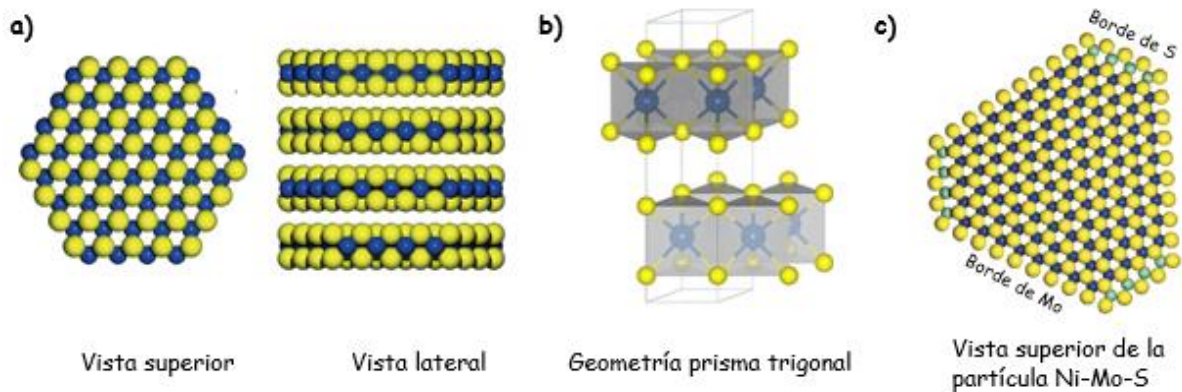


Figura 1.3 a) Modelo de esferas de MoS_2 , vista superior y lateral; b) geometría del MoS_2 ; c) modelo de esferas de Ni-Mo-S y localización del níquel. Mo: esferas azules, S: esferas amarillas y Ni: esferas verdes [20,21]

Estudios teóricos y experimentales revelan que la partícula de MoS_2 promovida por Ni puede presentar una forma hexagonal con dos tipos de terminaciones: el borde de molibdeno y el borde de azufre. Además, bajo condiciones típicas de sulfuración se cree que los átomos de Ni sustituyen a átomos de Mo que se localizan en el borde de azufre (figura 1.3 c), dando lugar a las partículas Ni-Mo-S [20,22–24].

De acuerdo con la literatura, el Ni tiene la habilidad de donar electrones al orbital $4d$ del Mo, debilitando el enlace Mo-S [25]. Además, a través de cálculos usando la teoría de funcionales de la densidad (DFT) se determinó que la presencia de Ni en el borde de azufre del cristal de MoS_2 disminuye la interacción con el soporte debido a que la sustitución del Mo por Ni compite con los enlaces Mo-O-Al ubicados en el borde azufre por lo que una buena promoción del borde de azufre disminuye la cantidad de enlaces Mo-O-Al [26]. Ambas contribuciones facilitan la creación de más sitios coordinativamente insaturados de Mo (Mo-CUS) que se ubican en el borde del cristal de MoS_2 . Estos sitios están involucrados en las reacciones de HDS donde se remueven átomos de azufre de las moléculas.



La responsabilidad de los sitios Mo-CUS de la actividad catalítica se basa en su baja coordinación y su afinidad de realizar enlaces con los átomos de S de las moléculas [22,27]. Así mismo, se requiere de grupos S-H cercanos a los sitios Mo-CUS que provea de hidrógeno para saturar al C y S implicados en la reacción de HDS [28,29].

Por otro lado, se ha considerado que la adsorción de moléculas con dobles enlaces C=C sobre sitios Mo-CUS sucede a través de la donación de electrones π de la molécula orgánica hacia orbitales d de sitios Mo-CUS [30], lo que permite hidrogenar las moléculas insaturadas. No obstante, no todos los sitios Mo-CUS tienen la habilidad de hidrogenar moléculas y, de acuerdo con la literatura, podrían ubicarse en las esquinas [31] o en el borde del cristal de MoS₂ [32,33].

Modelos de sitios activos en los catalizadores basados en MoS₂

Un problema al justificar la actividad de los catalizadores de MoS₂ sólo en los sitios Mo-CUS surge de los análisis de las reacciones de HDS y de los efectos de inhibidores de diferentes moléculas a la HDS que sugieren que las rutas de reacción de HDS (rutas de hidrogenación y desulfuración directa) ocurren en sitios diferentes [34–36].

Actualmente, hay dos modelos en discusión que describen los tipos de sitios, su localización y su rol en las reacciones de HDS. Por un lado, Dagge y Chianelli estudiaron la reacción de HDS del dibenzotiofeno y su selectividad usando cristales de MoS₂ no soportados. Sus resultados fueron interpretados en términos de un modelo físico simple llamado Rim-Edge [37,38]. Este modelo describe la partícula de MoS₂ como el apilamiento de discos y considera la existencia de dos tipos de sitios localizados en los bordes de los discos: los sitios Rim, responsables de la hidrogenación y al rompimiento de enlaces C-S y los sitios Edge, capaces de remover el átomo de azufre (ver figura 1.4). Además, el modelo Rim-Edge establece que el plano basal es totalmente inerte.

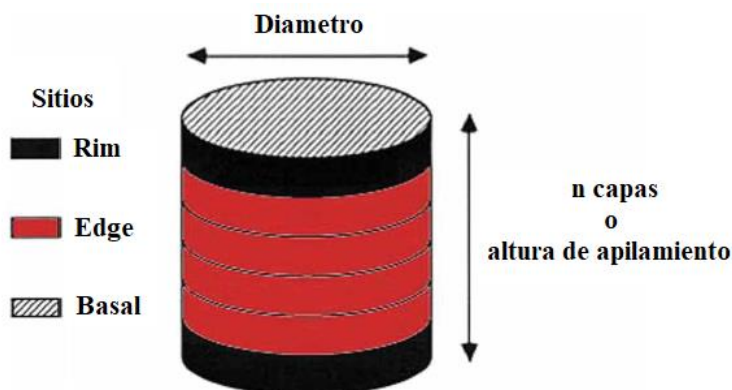


Figura 1.4 Esquema del modelo Rim and Edge propuesto por Dagge and Chianelli [38]

Un modelo reciente, planteado por Topsøe y colaboradores (modelo Brim-CUS), propone que las reacciones de hidrogenólisis e hidrogenación ocurren en sitios de naturaleza distinta, la primera de ellas llevada a cabo en sitios Mo-CUS y la segunda en sitios Brim [39,40].

El sitio Brim, de carácter metálico, se asocia al traslape de diferentes orbitales atómicos [24,41–43]. Este sitio tiene la habilidad de donar y aceptar electrones, así como capacidad de adsorber moléculas como tiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) [18,23,43,44] proveyendo una ruta de HYD de aromáticos. Asimismo, el sitio Brim tiene la característica de ser totalmente coordinado por lo que no puede ser envenenado por H_2S , explicando porque el H_2S sólo afecta la ruta DDS [41,45].

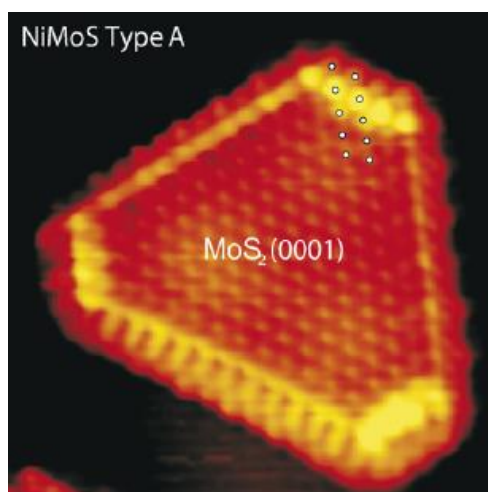


Figura 1.7. Imagen de STM de un cristal de Ni-Mo-S con un borde brillante (sitio Brim) respecto al plano basal



De acuerdo con la literatura, el carácter metálico del sitio Brim en el borde de azufre incrementa con la presencia del promotor [20,42] o disminuye si hay enlaces Mo-O [22,26]. Ambos efectos permiten realizar un vínculo entre el carácter metálico del sitio Brim y el modelo de fases Ni-Mo-S.

El modelo Ni-Mo-S, propuesto por Topsoe y Col., distingue dos tipos de fases [2,27,46–49]:

- Fase tipo I: fase activa conformada por cristales de una sola capa con una fuerte interacción con el soporte vía enlaces Mo-O-Al.
- Fase tipo II: identifica a los cristales que tienen una baja interacción con el soporte (baja o nula presencia de enlaces Mo-O), una efectiva sulfuración y una mayor actividad catalítica comparada con la fase tipo I.

Si bien la fase tipo II se encuentra en cristales conformados por más de una capa de S-Mo-S, el apilamiento de los cristales podría ser un subproducto de la baja interacción con el soporte [26,41]. Por lo tanto, controlando las condiciones de sulfuración es posible obtener partículas Ni-Mo-S fase tipo II de una sola capa y que tengan sitios Brim con un mayor carácter metálico.

El desarrollo de nuevas estrategias para sintetizar catalizadores altamente activos y selectivos ha permitido conocer la interacción entre algunas moléculas y los diferentes sitios activos que tienen los catalizadores basados en MoS₂. El conocimiento sobre la interacción entre las moléculas y los diferentes sitios permitió reafirmar que las reacciones de hidrogenólisis ocurren en sitios Mo-CUS. En contraste a la reacción de hidrogenólisis, no se conoce con certeza donde y en qué tipos de sitios activos ocurren las reacciones de hidrogenación.

Diversos trabajos basados en la hidrosulfuración de moléculas modelo, proponen que la hidrogenación de tiofeno, dibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) se realizan en los sitios Brim [40,50,51]. Además, se ha propuesto que la adsorción de benceno ocurre preferentemente en los sitios Brim localizados cerca del borde de Mo [52], aunque el sitio de adsorción preferencial podría depender de la estructura de la molécula [53].



Grønborg y colaboradores [44] propusieron que una vez que se adsorbió la molécula de 4,6-DMDBT sobre plano basal del cristal de MoS₂ la molécula puede desplazarse a lo largo del sitio Brim. Esta propuesta sugiere la migración de la molécula adsorbida en el sitio Brim hacia sitios Mo-CUS cercanos.

Por otro lado, existen trabajos teóricos que consideran al plano basal del cristal de MoS₂ como inerte y afirman que la ruta de hidrogenación de tiofeno se realiza preferentemente en sitios Mo-CUS ubicados en el borde de azufre [54,55]. Estudios teóricos adicionales muestran que las moléculas refractarias a la hidrodeshidrosulfuración, como el 4,6-DMDBT, se adsorben en sitios Mo-CUS por medio de los orbitales π de los anillos aromáticos [56].

La información teórica que proporciona la literatura hace evidente que aún no existe un acuerdo sobre la naturaleza de los sitios hidrogenantes. Los estudios experimentales pueden ayudar a ampliar el conocimiento de la interacción entre las moléculas y los sitios activos. Para ello se requiere estudiar las hidrogenaciones de moléculas usando catalizadores de HDS que se asemejen a los empleados en la industria.

En este sentido, Eva Schachtl y col. [57] realizaron un estudio experimental (sustentado con resultados de DFT) donde analizaron el efecto de la adición de níquel en los catalizadores Mo/Al₂O₃ sobre la hidrogenación de fenantreno. Los autores concluyeron que la molécula de fenantreno se adsorbe en el plano basal del cristal MoS₂, sin embargo, no descartaron que los sitios Mo-CUS promovidos por Ni participen en la estabilización de algunos intermediarios.

Por su parte, Alejandro Ayala estudió la hidrogenación de naftaleno y la hidrodeshidrosulfuración de DBT usando catalizadores NiMo/Al₂O₃ y NiMo/SiO₂/Al₂O₃ con diferentes cargas metálicas [58]. Alejandro Ayala propuso que las hidrogenaciones más difíciles, como es el caso de la HYD de DBT y la HYD de tetralina a decalinas (HYD consecutiva del segundo anillo del naftaleno) ocurre en sitios Brim mientras que la HYD de naftaleno a tetralina, considerada una hidrogenación más fácil, ocurre en sitios Mo-CUS y Brim.



Basado en los resultados de la HYD de naftaleno puede sugerirse que la molécula de naftaleno accede a un sitio Mo-CUS por medio de dos posibles vías:

- 1) En el mecanismo de reacción, la molécula de naftaleno se adsorbe inicialmente sobre cualquier tipo de sitio (Mo-CUS o Brim) o;
- 2) La molécula de naftaleno se adsorbe inicialmente en el sitio Brim y posteriormente migra hacia a un sitio Mo-CUS.

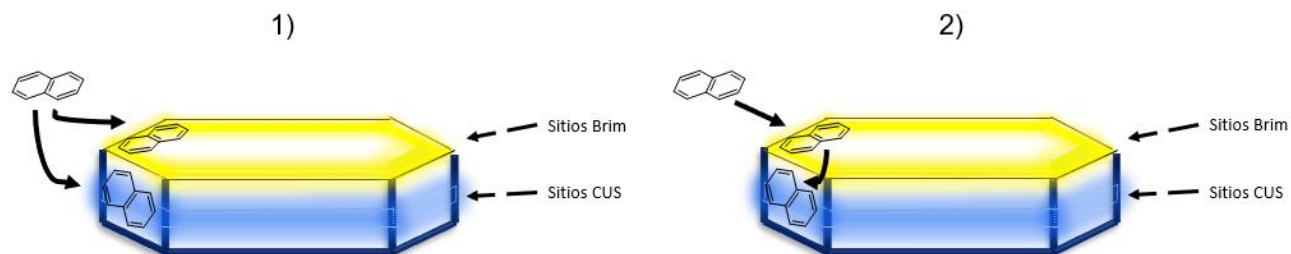


Figura 1.8. Posibles mecanismos de adsorción de Naftaleno sobre partículas Ni-Mo-S: 1) adsorción del Naftaleno en los sitios Mo-CUS y Brim, 2) adsorción de Naftaleno en sitios Brim y su migración en la superficie hacia sitios Mo-CUS.

De acuerdo con esta hipótesis, el mecanismo de hidrogenación del naftaleno a tetralina en la superficie catalítica del cristal de MoS₂ puede implicar la migración de la molécula de un tipo de sitio activo a otro. Por lo tanto, el uso de moléculas con una estructura más sencilla en el estudio de las reacciones de HYD, tales como las olefinas cíclicas, podrían esclarecer cuál es el sitio preferencial de adsorción y los sitios activos donde ocurren estas reacciones.

Las olefinas cíclicas presentan una mayor densidad electrónica neta en cada átomo de carbono comparadas con las moléculas aromáticas (como el naftaleno o benceno) [59] y por consiguiente, al ser más reactivas, las olefinas cíclicas podrían adsorberse e hidrogenarse en sitios Mo-CUS y/o Brim.

En este sentido, en el presente trabajo se pretende proporcionar información sobre la interacción de una olefina cíclica (ciclohexeno) con los sitios activos presentes en los catalizadores NiMo/Al₂O₃ de diferentes morfologías (longitud y apilamiento de los cristales). Con este propósito se relaciona el coeficiente de cinético de la



hidrogenación de ciclohexeno con las cantidades de los diferentes sitios activos con el fin de brindar una propuesta sobre los sitios de hidrogenación de esta olefina.

Hipótesis

La hidrogenación del ciclohexeno sobre catalizadores NiMo/Al₂O₃ con diferente carga metálica y su caracterización proporcionará información necesaria para establecer relaciones entre los diferentes sitios de los catalizadores NiMo/Al₂O₃ y la actividad catalítica. Esto permitirá determinar experimentalmente donde ocurren la hidrogenación del ciclohexeno.

Objetivo

Determinar en qué tipo de sitios activos (Mo-CUS, Brim o ambos) de los catalizadores NiMo/Al₂O₃ se lleva a cabo la hidrogenación de una olefina cíclica como el ciclohexeno.

Objetivos particulares:

- Evaluar la variación en la actividad catalítica de la hidrogenación de ciclohexeno respecto a la morfología de los cristales Ni-Mo-S de los catalizadores sintetizados con diferentes cargas metálicas de Mo y con una relación Ni/(Ni+Mo) de 0.3.
- Determinar la influencia de los sitios Mo-CUS, átomos de Mo ubicados en el borde y en el borde de la capa superior del cristal de Ni-Mo-S en la actividad catalítica.
- Caracterizar los catalizadores por medio de fisisorción de nitrógeno, microscopía electrónica de transmisión, espectroscopia Raman y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.



Referencias

- [1] I.E. Agency, Energy and Air Pollution, 2016.
- [2] D.D. Whitehurst, T. Isoda, I. Mochida, *Adv. Catal.* 42 (1998) 345–471.
- [3] S.E. Manahan, *Environmental Chemistry*, Lewis Publishers.
- [4] U.S. Energy Information Administration, *Int. Energy Outlook 2016*. 2016 (2016) 127–137.
- [5] A. Guevara-Lara, R. Bacaud, M. Vrinat, *Appl. Catal. A Gen.* 328 (2007) 99–108.
- [6] K.G. Knudsen, B.H. Cooper, H. Topsøe, *Appl. Catal. A Gen.* 189 (1999) 205–215.
- [7] *Diario Oficial de la Federación, NOM-016-CRE-2016*.
- [8] M.S. Rana, J. Ancheyta, S.K. Sahoo, P. Rayo, *Catal. Today*. 220–222 (2014) 97–105.
- [9] SENER, *Prospectiva de Petróleo Crudo y Petrolíferos 2016-2030*.
- [10] X. Ma, K. Sakanishi, I. Mochida, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 2487–2494.
- [11] R. Shafi, G.J. Hutchings, *Catal. Today*. 59 (2000) 423–442.
- [12] C. Song, *Catal. Today*. 86 (2003) 211–263.
- [13] N. Kagami, B.M. Vogelaar, A.D. Van Langeveld, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. A Gen.* 293 (2005) 11–23.
- [14] A. Stanislaus, A. Marafi, M.S. Rana, *Catal. Today*. 153 (2010) 1–68.
- [15] W. Chen, X. Long, M. Li, H. Nie, D. Li, *Catal. Today*. 292 (2017) 97–109.
- [16] T.C. Ho, *Catal. Today*. 98 (2004) 3–18.
- [17] S. Helveg, J. V. Lauritsen, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, J.K. Nørskov, B.S. Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher, *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 951–954.
- [18] J. V. Lauritsen, M. V. Bollinger, E. Lægsgaard, K.W. Jacobsen, J.K. Nørskov, B.S. Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher, *J. Catal.* 221 (2004) 510–522.
- [19] F. Wypych, T. Weber, R. Prins, *Chem. Mater.* 10 (1998) 723–727.
- [20] J. V. Lauritsen, J. Kibsgaard, G.H. Olesen, P.G. Moses, B. Hinnemann, S. Helveg, J.K. Nørskov, B.S. Clausen, H. Topsøe, E. Lægsgaard, F.



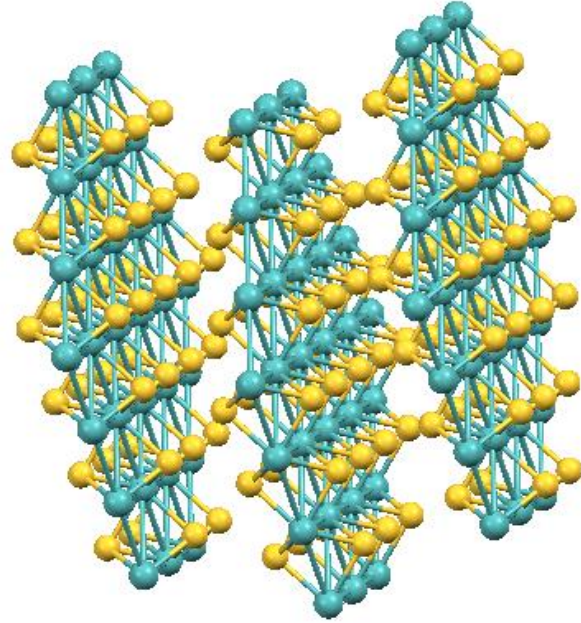
- Besenbacher, J. *Catal.* 249 (2007) 220–233.
- [21] B. Han, Y.H. Hu, *Energy Sci. Eng.* 4 (2016) 285–304.
- [22] H. Topsøe, B. Hinnemann, J.K. Nørskov, J. V. Lauritsen, F. Besenbacher, P.L. Hansen, G. Hytoft, R.G. Egeberg, K.G. Knudsen, *Catal. Today.* 107–108 (2005) 12–22.
- [23] J. V. Lauritsen, M. Nyberg, J.K. Nørskov, B.S. Clausen, H. Topsøe, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, *J. Catal.* 224 (2004) 94–106.
- [24] P.G. Moses, B. Hinnemann, H. Topsøe, J.K. Nørskov, *J. Catal.* 248 (2007) 188–203.
- [25] S. Harris, R.R. Chianelli, *J. Catal.* 98 (1986) 17–31.
- [26] B. Hinnemann, J.K. Nørskov, H. Topsøe, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 2245–2253.
- [27] J.R. Anderson, M. Boudart, *Catalysis: Science and Technology Vol 11*, Springer.
- [28] D.D. Eley, *Advances in Catalysis Vol 42*, Academic Press (1998).
- [29] R.A. Sánchez-Delgado, *J. Mol. Catal.* 86 (1994) 287–307.
- [30] C. Xu, Q. Shi, *Structure and Modeling of Complex Petroleum Mixtures*, Springer.
- [31] P.A. Nikulshin, V.A. Salnikov, A. V. Mozhaev, P.P. Minaev, V.M. Kogan, A.A. Pimerzin, *J. Catal.* 309 (2014) 386–396.
- [32] J.P.B. L. Jalowiecki-Duhamel, J. Grimblot, *J. Catal.* 129 (1991) 511–518.
- [33] M. Toba, Y. Miki, T. Matsui, M. Harada, Y. Yoshimura, *Appl. Catal. B Environ.* 70 (2007) 542–547.
- [34] T.C. Ho, L. Qiao, *J. Catal.* 269 (2010) 291–301.
- [35] M.L. Vrinat, *Appl. Catal.* 6 (1983) 137–158.
- [36] S. Humbert, G. Izzet, P. Raybaud, *J. Catal.* 333 (2016) 78–93.
- [37] M. Daage, R.R. Chianelli, *J. Catal.* 149 (1994) 414–427.
- [38] R.R. Chianelli, M.H. Siadati, M.P. De la Rosa, G. Berhault, J.P. Wilcoxon, R. Bearden, B.L. Abrams, *Catal. Rev.* 48 (2006) 1–41.
- [39] A.K. Tuxen, H.G. Füchtbauer, B. Temel, B. Hinnemann, H. Topsoe, K.G.



- Knudsen, F. Besenbacher, J. V. Lauritsen, F. Besenbacher, J. Catal. 328 (2012) 146–154.
- [40] J. V. Lauritsen, F. Besenbacher, J. Catal. 328 (2015) 49–58.
- [41] H. Topsøe, Appl. Catal. A Gen. 322 (2007) 3–8.
- [42] J. V. Lauritsen, S. Helveg, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, B.S. Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher, J. Catal. 197 (2001) 1–5.
- [43] J. V. Lauritsen, M. Nyberg, R.T. Vang, M. V. Bollinger, B.S. Clausen, H. Topsøe, K.W. Jacobsen, E. Lægsgaard, J.K. Nørskov, F. Besenbacher, Nanotechnology. 14 (2003) 385–389.
- [44] S.S. Grønberg, M. Šarić, P.G. Moses, J. Rossmeisl, J. V. Lauritsen, J. Catal. 344 (2016) 121–128.
- [45] J. V. Lauritsen, F. Besenbacher, Adv. Catal. 50 (2006) 97–147.
- [46] A. Stanislaus, H.C. Barry, Catal. Rev. 36 (1994) 75–123.
- [47] S. Eijsbouts, L.C.A. Van Den Oetelaar, R.R. Van Puijenbroek, J. Catal. 229 (2005) 352–364.
- [48] C.S. Hsu, P.R. Robison, Practical Advances in Petroleum Processing, Springer.
- [49] H. Topsøe, R. Candia, N. -Y Topsøe, B.S. Clausen, H. Topsøe, Bull. Des Sociétés Chim. Belges. 93 (1984) 783–806.
- [50] Y.Z. Seyyedmajid Sharifvaghefi, Bo Yang, "Applied Catal. A, Gen. (2008).
- [51] F. Besenbacher, M. Brorson, B.S. Clausen, S. Helveg, B. Hinnemann, J. Kibsgaard, J. V. Lauritsen, P.G. Moses, J.K. Nørskov, H. Topsøe, Catal. Today. 130 (2008) 86–96.
- [52] Á. Logadóttir, P.G. Moses, B. Hinnemann, N.Y. Topsøe, K.G. Knudsen, H. Topsøe, J.K. Nørskov, Catal. Today. 111 (2006) 44–51.
- [53] M. Šarić, J. Rossmeisl, P.G. Moses, J. Catal. 358 (2018) 131–140.
- [54] Q. Jin, B. Chen, Z. Ren, X. Liang, N. Liu, D. Mei, Catal. Today. 312 (2018) 158–167.
- [55] P. Zheng, A. Duan, K. Chi, L. Zhao, C. Zhang, C. Xu, Z. Zhao, W. Song, X. Wang, J. Fan, Chem. Eng. Sci. 164 (2017) 292–306.



- [56] S. Cristol, J.F. Paul, E. Payen, D. Bougeard, F. Hutschka, S. Clémendot, J. Catal. 224 (2004) 138–147.
- [57] E. Schachtl, J.S. Yoo, O.Y. Gutiérrez, F. Studt, J.A. Lercher, J. Catal. 352 (2017) 171–181.
- [58] A. Ayala-Arroyo, Estudio de la relación hidrogenación/desulfuración en catalizadores NiMo/Al₂O₃ y NiMo/SiO₂/Al₂O₃, Tesis de Maestría, UNAM, 2016.
- [59] M.B. Smith, Organic Chemistry: An Acid-Base Approach, Taylor & Francis Group.



CAPITULO 2

Desarrollo experimental



DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen los procedimientos seguidos en la síntesis de los catalizadores, en las pruebas de caracterización y en la actividad catalítica.

El desarrollo experimental se divide en tres secciones: síntesis de los catalizadores y su activación, la evaluación catalítica y la caracterización de los catalizadores.

Síntesis y activación de los catalizadores

- *Preparación de catalizadores*

Con el objetivo de causar cambios en la morfología de las partículas Ni-Mo-S soportadas y su efecto en la hidrogenación de ciclohexeno, cuatro catalizadores se prepararon por medio de impregnación incipiente y simultánea de las sales precursoras, con cargas metálicas de 1.4, 2.1, 2.8 y 3.5 at Mo/nm² en la superficie de la alúmina y manteniendo una relación con el promotor de Ni/(Mo + Ni) = 0.3.

Se utilizaron las sales de heptamolibdato de amonio (HMA) [(NH₄)Mo₇O₂₄·4H₂O] (Aldrich, 99.98%) y nitrato de níquel [Ni(NO₃)₂·6H₂O] (Aldrich, 99.8%) como precursoras de Mo y Ni para realizar las soluciones de impregnación. Los cálculos de las soluciones de impregnación se muestran en el Anexo A.

El procedimiento que se llevó a cabo en la síntesis de los catalizadores con cargas de 1.4 y 2.1 at Mo/nm² fue el siguiente:

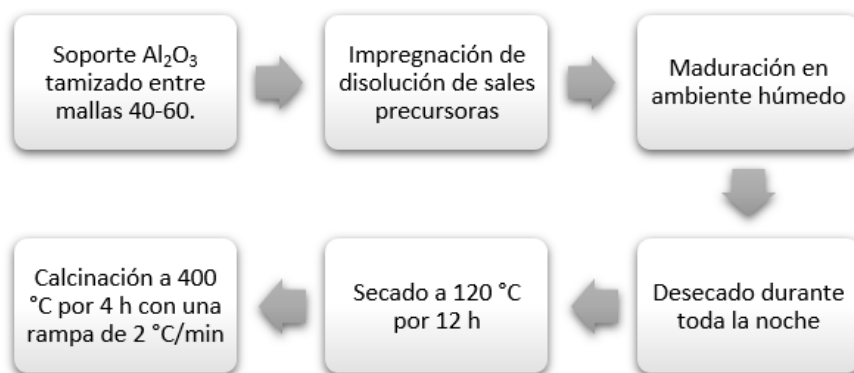


Figura 2.1 Proceso de síntesis de los catalizadores con cargas de 1.4 y 2.1 at Mo/nm²



Los catalizadores con cargas 2.8 y 3.5 at Mo/nm² se prepararon en dos etapas de impregnación simultánea incipiente. En cada etapa de impregnación se preparó una disolución de HMA y nitrato de níquel con las concentraciones adecuadas para alcanzar la mitad de las cargas de Mo y Ni. El procedimiento fue el siguiente:

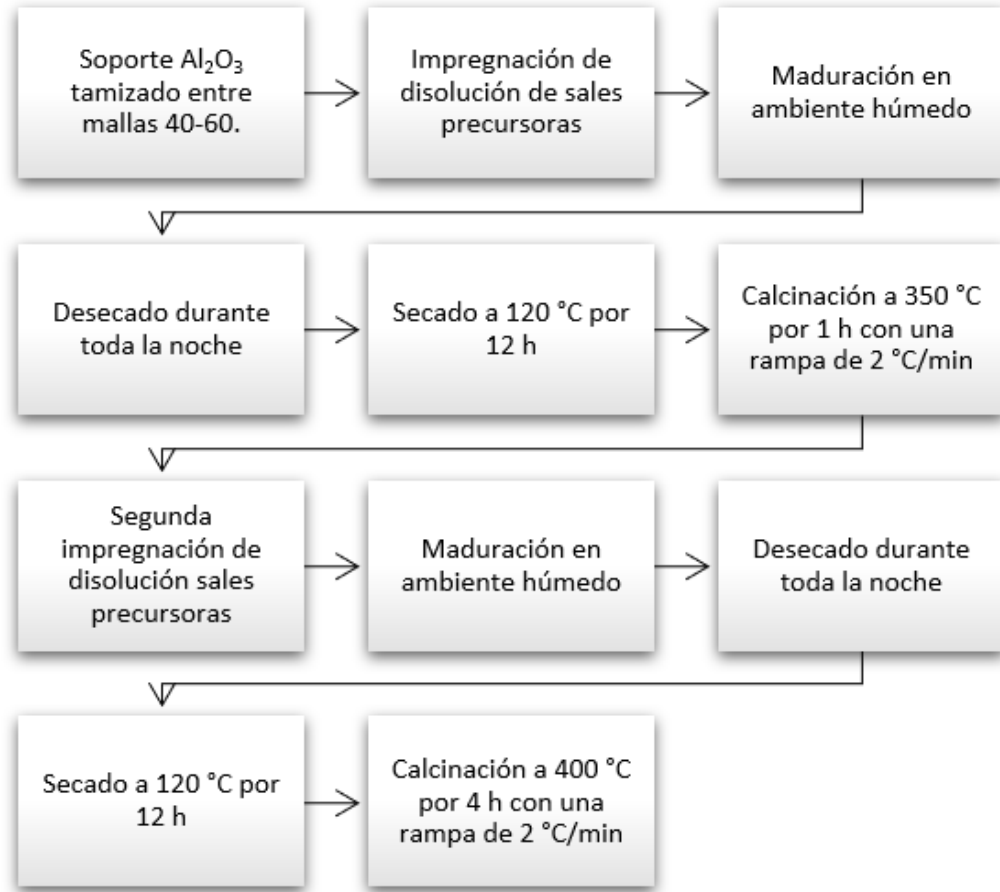


Figura 2.2 Proceso de síntesis de los catalizadores con cargas de 2.8 y 3.5 at Mo/nm²

Mediante estos procedimientos de síntesis se obtuvieron los catalizadores en su fase oxido. En la tabla 2.1 se presenta la nomenclatura de los catalizadores.



Soporte	Carga metálica, at Mo/nm ²	Ni/Ni + Mo	Nomenclatura NiMoS(x)
Al ₂ O ₃	1.4	0.3	NiMoS1.4
	2.1	0.3	NiMoS2.1
	2.8	0.3	NiMoS2.8
	3.5	0.3	NiMoS3.5

Tabla 2.1. Nomenclatura de los catalizadores preparados

- *Activación del catalizador*

La rampa de calentamiento que se emplea en la etapa de activación es crucial para obtener catalizadores altamente activos [1]. Por este motivo, se optó por emplear una rampa de calentamiento lenta que convierta eficazmente la fase óxido en la fase sulfuro al pasar un flujo constante de H₂S/H₂ (etapa de activación).

El procedimiento de activación llevado a cabo fue el siguiente:

- 0.25 g de catalizador en fase óxido con un tamaño de partícula malla 40-60 se colocó en un reactor tubular en forma de “U” que cuenta con un plato poroso para retener el catalizador y permitir el flujo del gas.
- A través del reactor tubular, una vez conectado a la línea de sulfuración, se hizo pasar una corriente de H₂S/H₂ (15/85 % Vol.) con un flujo de 15 cm³/min a temperatura ambiente.
- Sin detener el flujo, comenzó el calentamiento del reactor a una velocidad de 1 °C/min hasta alcanzar una temperatura de 350 °C y se mantuvo esta temperatura durante 4 horas, ver imagen 2.3.
- Para finalizar, sin interrumpir el flujo de H₂S/H₂, el reactor se enfrió hasta la temperatura ambiente.

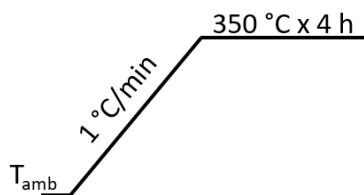


Figura 2.3 Rampa de calentamiento empleada en la etapa de activación.

Evaluación catalítica

Las pruebas de actividad catalítica se realizaron en un reactor por lotes Parr de 350 ml de acero inoxidable. Los cuatro catalizadores sintetizados se evaluaron mediante la hidrogenación de ciclohexeno.

El procedimiento de la evaluación catalítica fue el siguiente:

- Una solución de 60 ml de la mezcla reactiva, compuesta por 1% en peso de ciclohexeno (J.B. Baker, 98%) diluido en decano (Aldrich, 99%), se agregó en el reactor.
- A continuación, ~ 0.23 g de catalizador activado se añadió rápidamente al reactor para evitar su oxidación.
- Una vez cargado el reactor con la solución reactiva y el catalizador, se desplazó el aire del interior del reactor mediante la introducción de hidrógeno e inmediatamente la válvula de salida del reactor se cerró. Entonces, el reactor se presionó con hidrogeno hasta 650 psi.
- Posteriormente, se inició la agitación a 1000 rpm y el calentamiento hasta alcanzar las condiciones de reacción: $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ y una presión de ~ 1150 psi.
- La reacción se realizó a cabo durante 5 horas. Durante el transcurso de la reacción se tomaron muestras a los tiempos 0, 0.15, 0.3, 0.45, 1, 1.5, 2, 3, 4 y 5 horas. Finalmente, se obtuvieron los coeficientes cinéticos.

Las muestras se analizaron por medio de un cromatógrafo de gases HP 6890, equipado con un detector FID.

El análisis de la cinética de la reacción se muestra en el apéndice B.



Caracterización de los catalizadores

- *Medición de área superficial y porosidad*^[2-4]

La fisisorción de nitrógeno es una técnica de caracterización usada para determinar el área superficial y la distribución del tamaño de poro en materiales porosos. En materiales mesoporosos, como la alúmina, la fisisorción ocurre en dos etapas: la primera por formación de mono-multicapas del adsorbato (Figura 4.1a) y en la segunda etapa por condensación capilar (Figura 4.1b).

Se determinaron las áreas superficiales, el volumen promedio de poro y la distribución del tamaño de poros de los catalizadores en fase óxido con un equipo Micromeritics TriStar Surface Area and Porosity Analyzer. Las ecuaciones Brunauer-Emmett-Teller (BET) y BJH fueron usados para determinar el área superficial y evaluar la distribución del tamaño de poro, respectivamente. Previo a las mediciones, las muestras se desgasificaron a 270 °C durante 3 h en un equipo Micromeritics VacPrep 061 Sample Degas System.

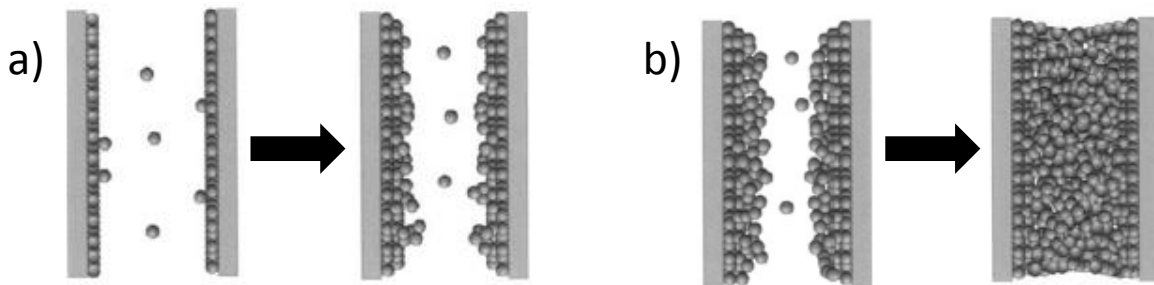


Figura 2.4. Mecanismo de fisisorción de N_2 en materiales mesoporosos [5].

- *Espectroscopía Raman*^[6-7]

La espectroscopía Raman provee información sobre la estructura química de la muestra al estudiar los cambios de frecuencia de la luz que dispersa un material cuando éste se excita por una luz monocromática.



Cuando la luz monocromática interactúa con una molécula ésta se excita y se crea un estado transitorio al que se le denomina estado virtual. El estado virtual dura muy poco tiempo y la luz se dispersa elástica o inelásticamente.

La dispersión elástica de la luz, llamada dispersión Rayleigh, ocurre cuando la molécula es excitada desde un estado basal a un estado virtual y se relaja al estado basal. En cambio, la dispersión inelástica de la luz (dispersión Raman) ocurre cuando el haz de luz excita a la molécula y la molécula se relaja un nivel energético distinto. En el proceso de dispersión Raman el haz de luz transfiere energía a la molécula (dispersión Stokes) o recibe energía de la molécula (dispersión anti-Stokes). La energía que pierde o gana el fotón de luz provee información de estados vibracionales del material bajo estudio, ver figura 2.5. Un estado vibracional será activo en Raman si el cambio en el nivel de energía provoca que los electrones se polaricen (cambio en la forma, tamaño u orientación de la nube electrónica).

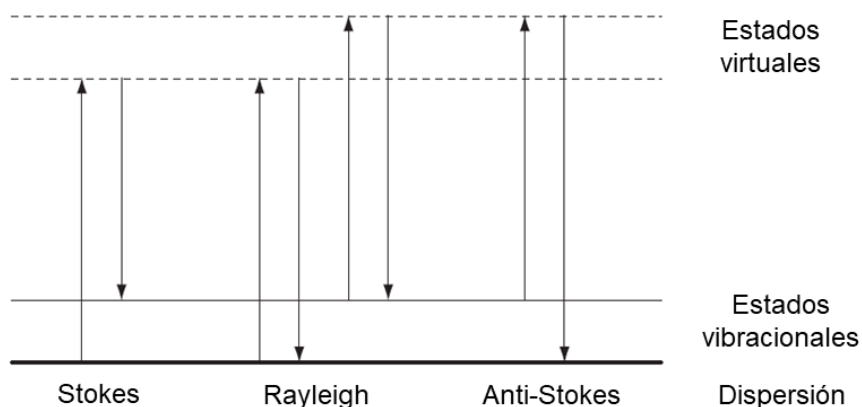


Figura 2.5 Diagrama de los procesos de dispersión Rayleigh y Raman.

Los espectros Raman de los catalizadores NiMoS(x) en fase óxido se tomaron con un microscopio Raman DXR 2 de ThermoFisher Scientific con un láser de 532 nm, una potencia de 40mW, un tiempo de exposición de 2 segundos y una resolución de 1.93 cm^{-1} a temperatura ambiente y a condiciones de humedad. Bajo estas condiciones, los óxidos soportados se encuentran hidratados y la superficie química corresponde a soluciones acuosas debido a la adsorción de humedad (equivalente a 20-40 capas) [8].



Los espectros Raman se tomaron en diferentes zonas del catalizador e independientemente de la zona donde se hizo incidir el haz se obtuvieron bandas con el mismo desplazamiento Raman. Se realizó un promedio de los espectros tomados en diferentes zonas para cada catalizador.

- *Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)* [9-11]

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés) es una técnica que se emplea para investigar la composición química de la superficie de las muestras y está basada en el efecto fotoeléctrico, es decir, la eyección fotoelectrones al irradiar fotones de luz sobre una superficie.

La técnica de XPS consiste en irradiar fotones de rayos X con energía $h\nu$ sobre la muestra para producir fotoelectrones que provengan de niveles atómicos inferiores al nivel de valencia de los átomos, sólo aquellos fotoelectrones con la suficiente energía cinética podrán salir de la superficie. Estos fotoelectrones requieren que la energía transferida al electrón por el fotón de rayos X pueda vencer la fuerza con la que el electrón es atraído hacia el núcleo y mover al electrón de un nivel electrónico a una región en el espacio donde no tenga ninguna interacción con algún átomo o molécula (vacío), ver figura 2.6.

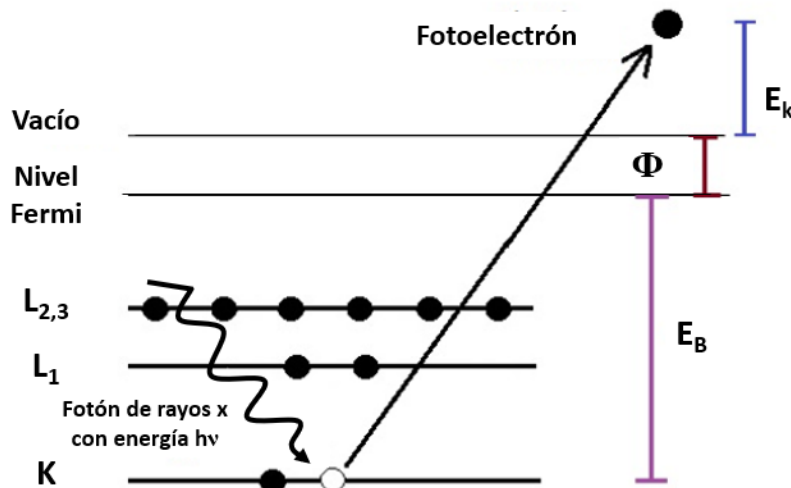


Figura 2.6. Esquema del proceso de fotoemisión inducida por rayos X [10].



A pesar de que los fotones de rayos X penetran hasta 100 nm de la muestra, sólo los fotoelectrones que logran escapar de la muestra contribuyen a picos analizables en el espectro de XPS. Además, la técnica de XPS se enfoca en analizar los fotoelectrones que sólo viajan algunos nanómetros en la muestra y que no pierden una porción de su energía por dispersión inelástica. Por lo tanto, el análisis de fotoelectrones se restringe a aquellos que provengan de la superficie y cercana a la superficie de la muestra.

El espectrómetro mide la energía cinética (E_k) de los fotoelectrones que alcanzan el detector y su energía depende de tres factores: de la energía del fotón de rayos X ($h\nu$) con el cual fue excitado, de la energía usada para remover el electrón de un nivel electrónico a el nivel Fermi (energía de enlace, E_B) y de la energía requerida para remover al fotoelectrón del nivel Fermi al vacío, llamada función trabajo del espectrómetro (Φ), ver figura 2.3. De acuerdo con la ecuación 2.1, la energía E_k que detecta el espectrómetro está estrechamente relacionada con la energía E_B debido a que la energía del fotón ($h\nu$) y la función trabajo del espectrómetro (Φ) permanecen constantes durante todo el experimento. Por consiguiente, la técnica de XPS permite conocer la energía E_B de los electrones de los átomos bajo estudio. Por esta razón, los espectros de XPS vienen dados en intensidad (cuentas por segundo) como función de la energía E_B .

$$E_K = h\nu - E_B - \Phi, \text{ ecuación 2.1.}$$

La contribución en el espectro de provengan de fotoelectrones generados en orbitales cuyo número del momento angular orbital (l) sea mayor a 0, usualmente, se presentan en dos picos en el espectro de XPS debido a la interacción de los momentos angulares de spin y de orbital (acoplamiento spin-orbital, $j=|l + s|$). De esta manera, la eyección de un electrón del orbital p de niveles llenos puede dar lugar a un estado final que tenga un electrón desapareado con una magnitud del momento angular total (j) igual a 1/2 o de 3/2 y similarmente, la eyección de un electrón del orbital d que puede dar lugar a un estado final que tenga un electrón desapareado con una magnitud del momento angular total (j) igual a 3/2 o 5/2. La separación del doblete depende del nivel energético del orbital, del número atómico y del momento angular total (j).



Por último, el correcto análisis cuantitativo de fotoelectrones que provienen de orbitales con l mayor a 0 requiere de la suma de las intensidades de los picos.

Cada elemento tiene un conjunto de energías de E_B definidas que los caracteriza y está asociado a sus electrones. Sin embargo, los cambios en el entorno químico del átomo (cambios de ligando y/o de número de oxidación del átomo) cambia el valor de la energía E_B de los electrones debido a que estos pueden ser atraídos con una mayor o menor fuerza respecto al átomo neutro cuando el átomo cede electrones o acepta, respectivamente.

El espectro XPS de los catalizadores sulfurados se obtuvieron al usar un espectrómetro PHI-5000 VersaProbe equipado con una fuente de rayos X monocromática Al-K α (1486.6 eV), operado a 1.4×10^{-9} Torr y con un tamaño de haz de 100 μm . Debido a la naturaleza no conductora del material se empleó una compensación de carga para inducir el flujo de electrones desde la superficie al espectrómetro.

El tratamiento del espectro, es decir, la remoción del background y la deconvolución de los picos fue realizado mediante el software AANALYZER® v. 1.3. Previo al análisis, la corrección de las energías de E_B se realizó usando la energía de E_B del Al 2p (74.1 eV). En la eliminación del background de los espectros se emplearon diversos métodos:

- El Método activo Slope en conjunto con el método Shirley-Vegh-Salvi-Castle (SVSC) para la región de Mo 3d y S 2p,
- Los métodos activos Shirley-Sherwood y Slope para la región de Ni 2p
- Para la región Al 2p y O 1s fue empleado el método Shirley-Sherwood en su modo dinámico.

La composición elemental relativa al Al 2p se obtuvo mediante el software Casa XPS empleando un factor de Sensibilidad Relativo (RSF).

Por último, el porcentaje de la fracción relativa de cada especie que contenía al Mo o el Ni se obtuvieron dividiendo el área de los picos asignada a la especie entre el área total asignada a las diferentes especies que contenían al Mo o el Ni en la muestra.



Los cálculos de las fracciones relativas de Ni presente en Ni-Mo-S, Ni_xS_y y Ni²⁺ y de Mo presente como Mo⁴⁺ y Mo⁶⁺ se presentan a continuación:

Porcentaje de la fracción relativa de Ni presente en la fase NiMoS

$$\frac{Ni_{NiMoS}}{Ni_{Total}} (\%) = \frac{A_{Ni-NiMoS}}{A_{Ni-NiMoS} + A_{Ni-NixSy} + A_{Ni-Ni^{2+}}} \times 100\%$$

Porcentaje de la fracción relativa de Ni presente en la fase Ni_xS_y

$$\frac{Ni_{NiMoS}}{Ni_{Total}} (\%) = \frac{A_{Ni-NixSy}}{A_{Ni-NiMoS} + A_{Ni-NixSy} + A_{Ni-Ni^{2+}}} \times 100\%$$

Porcentaje de la fracción relativa de Ni presente como Ni²⁺

$$\frac{Ni_{NiMoS}}{Ni_{Total}} (\%) = \frac{A_{Ni-Ni^{2+}}}{A_{Ni-NiMoS} + A_{Ni-NixSy} + A_{Ni-Ni^{2+}}} \times 100\%$$

Porcentaje de la fracción relativa de Mo presente como Mo⁴⁺

$$\frac{Mo^{4+}}{Mo_{Total}} (\%) = \frac{A_{Mo^{4+}}}{A_{Mo^{4+}} + A_{Mo^{6+}}} \times 100\%$$

Porcentaje de la fracción relativa de Mo presente como Mo⁶⁺

$$\frac{Mo^{6+}}{Mo_{Total}} (\%) = \frac{A_{Mo^{6+}}}{A_{Mo^{4+}} + A_{Mo^{6+}}} \times 100\%$$

- *Microscopía electrónica de transmisión (TEM)*^[12,13]

La técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM) consiste en incidir un haz de electrones sobre una muestra sólida y delgada. Las imágenes producidas por TEM son posibles gracias a que los microscopios electrónicos de transmisión detectan los electrones que no sufrieron un cambio en su dirección ni en su energía cinética (electrones transmitidos) durante su trayectoria por la muestra, figura 2.7

Con la finalidad de caracterizar la morfología de la fase activa de los catalizadores se obtuvieron micrografías por medio de un microscopio JEOL 2010 operado a 200 keV y con una resolución punto a punto de 1.9 Å.



Previo a la caracterización, el catalizador pulverizado y recién sulfurado se dispersó ultrasónicamente en n-heptano por 15 min. Posteriormente, una gota de la suspensión se depositó en una rejilla de cobre. Finalmente, la muestra se colocó en el microscopio rápidamente para evitar contacto con el aire.

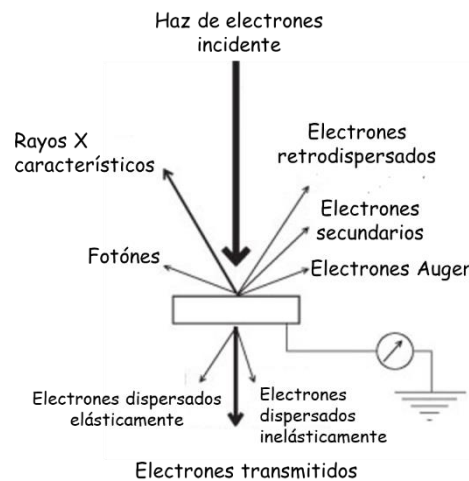


Figura 2.7. Diferentes señales detectables entre la interacción entre un haz de electrones incidente y la muestra [12].

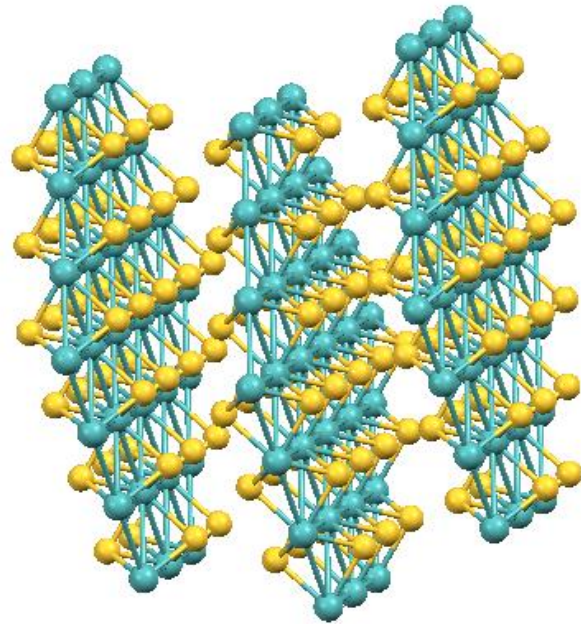


Referencias

- [1] Aline Villareal, Jorge Ramírez, Luis Cedeño Caero, Perla Castillo. Villalón, Aída Gutiérrez-Alejandre, 2015, *Catalysis Today*, Vol. 250, págs. 60-65.
- [2] Sing, K. 2009, *Colloids and surfaces A*, Vol. 188, págs. 3-9.
- [3] Condon, J.B., *Surface Area and porosity determinations by physisorption measurements and theory*, Elsevier Science, 2016.
- [4] Kenneth S.W. Sing, *Colloid and surfaces*, vol 38, págs. 113-124.
- [5] Lowell, L., Shields, J.E., Thomas, M.A., and Thommes, M., (2013), *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density*, New York, Estados Unidos de América: Springer Science business media.
- [6] Smith, W., Dent, G., (2005), *Modern Raman Spectroscopy- A practical Approach*, Chichester, Inglaterra: John Wiley Sons, Ltd.
- [7] Edit. Shareder B., (1995), *Infrared and Raman Spectroscopy*, Weinheim, Alemania: VCH Verlagsgesellschaft mbH.
- [8] M.A. Bañares and I.E. Wachs, 2002, *Journal of Raman Spectroscopy*, Vol. 33, págs. 359-380
- [9] Verman, H.R., (2007), *Atomic and Nuclear Analytical Methods*, Berlin, Alemania: Springer.
- [10] Wagner, C.D., Riggs, W.M., Davis, L.E., Moulder, J.F.F., Muilenger, G.E., Stickle, W.F., P.E. Sobol, K.D. Bomben, (1979), *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy*, Minnesota, Estados Unidos de América: Perkin Elmer Corporation.
- [11] Watts, F., Wolstenholme, J., (2015), *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*, Chichester, England: Wiley.
- [12] Fultz, F., Howe, J., (2007), *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials 3er Edtion*, Pasadena, California: Springer.



[13] Chorkendorff, I., Niemantsverdriet, J.W., (2013), *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, Weinheim, Alemania: Wiley-VCH



CAPITULO 3

Resultados Y

Discusión



RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta sección se muestra el análisis de los resultados que se obtuvieron a través de la caracterización de los catalizadores (fisisorción de nitrógeno, espectroscopía raman, microscopía electrónica de transmisión y espectroscopía de fotoelectrones de rayos X). Adicionalmente, se estudió la influencia de la morfología, el grado de sulfuración y la promoción en la hidrogenación de ciclohexeno.

Fisisorción de nitrógeno

La caracterización de sólidos porosos por fisisorción de nitrógeno permite obtener información sobre las propiedades texturales tales como: área superficial, diámetro y volumen de poro. Por consiguiente, el uso de esta técnica permitió evaluar el cambio de las propiedades texturales de los catalizadores al aumentar la carga metálica de Mo y Ni. A continuación, se presentan los resultados obtenidos de los catalizadores en fase óxido.

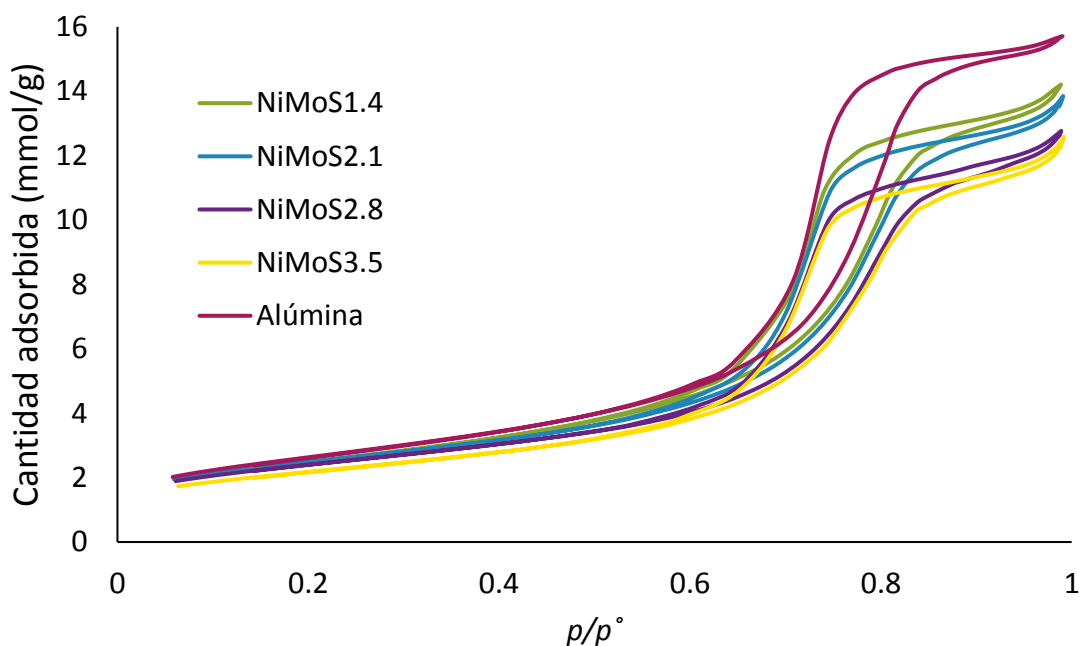


Figura 3.1. Isotermas de adsorción y desorción de nitrógeno de los catalizadores NiMoS(x); x es la carga del catalizador de Mo en átomo/nm²

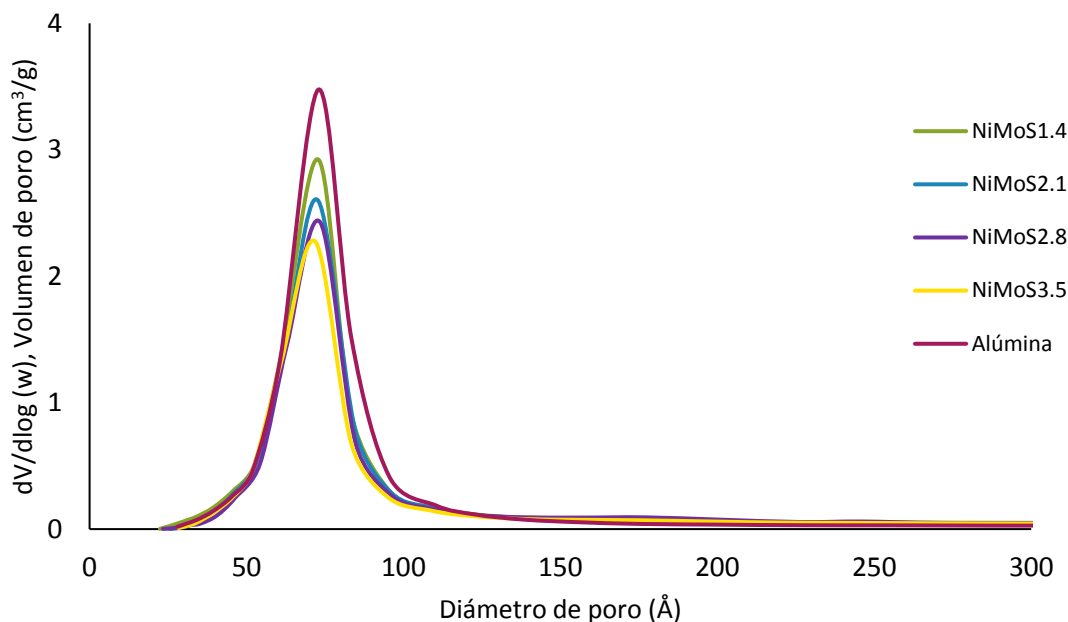


Figura 3.2. Distribución de tamaños de poro

Los resultados indican que sobre la superficie de la alúmina no cambió el tipo de las isothermas de adsorción ni la forma del ciclo de histéresis (figura 3.1) que se clasificaron como tipo IV y H1, respectivamente. Este tipo de isothermas y ciclo de histéresis son característicos de materiales mesoporosos con poros en forma de cilindros [1]. No obstante, la cantidad de N_2 que se adsorbió en los catalizadores disminuyó al aumentar la carga metálica.

Del mismo modo, acorde a la figura 3.2, los catalizadores presentaron una distribución similar del tamaño de poro con un sólo máximo, pero con un ligero desplazamiento del máximo a poros más pequeños y con un descenso en el volumen del poro al aumentar la carga de Mo y Ni. Esto indica una distribución uniforme de la carga metálica en cada uno de los catalizadores durante la síntesis que evitó el bloqueo de los poros.



Adicionalmente, en la figura 3.3 se observa que el área superficial desciende cuando la carga metálica incrementa. La exactitud del equipo ($\pm 2 \text{ m}^2/\text{g}$) corrobora la tendencia observada en la figura 3.3. Finalmente, de acuerdo con la figura 3.4, el descenso del volumen de poro promedio cuando se incrementa la carga metálica que coincide con la distribución de tamaños de poros (figura 3.2).

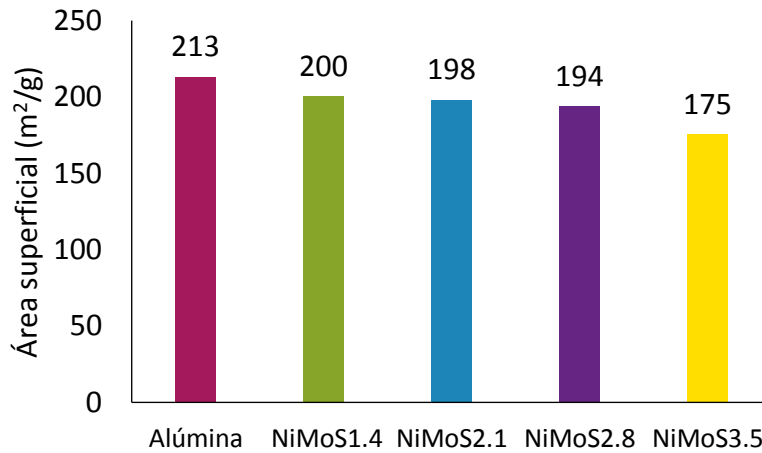


Figura 3.3. Área superficial de los catalizadores en fase óxido.

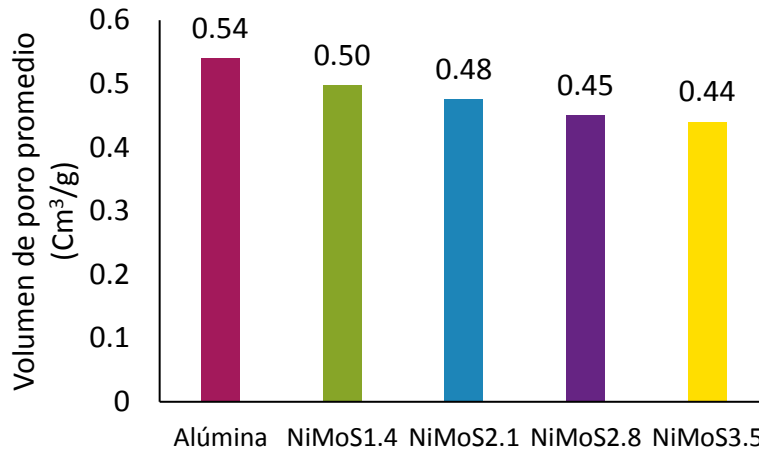


Figura 3.4. Volumen de poro de los catalizadores en fase óxido.

En resumen, el incremento de la carga metálica provoca que el área superficial y en el volumen promedio de poro desciendan sin cambiar la forma del poro ni la distribución del tamaño de poro.



Espectroscopía Raman

Se analizaron los espectros Raman de los catalizadores NiMoS(x) que se muestran en la figura 3.5 con la finalidad de conocer la distribución de especies químicas de Mo en los catalizadores en fase óxido. Las bandas en esta región corresponden a las vibraciones de estiramiento y de flexión del enlace terminal Mo=O, así como a las vibraciones de estiramiento y de flexión del puente de enlaces Mo-O-Mo.

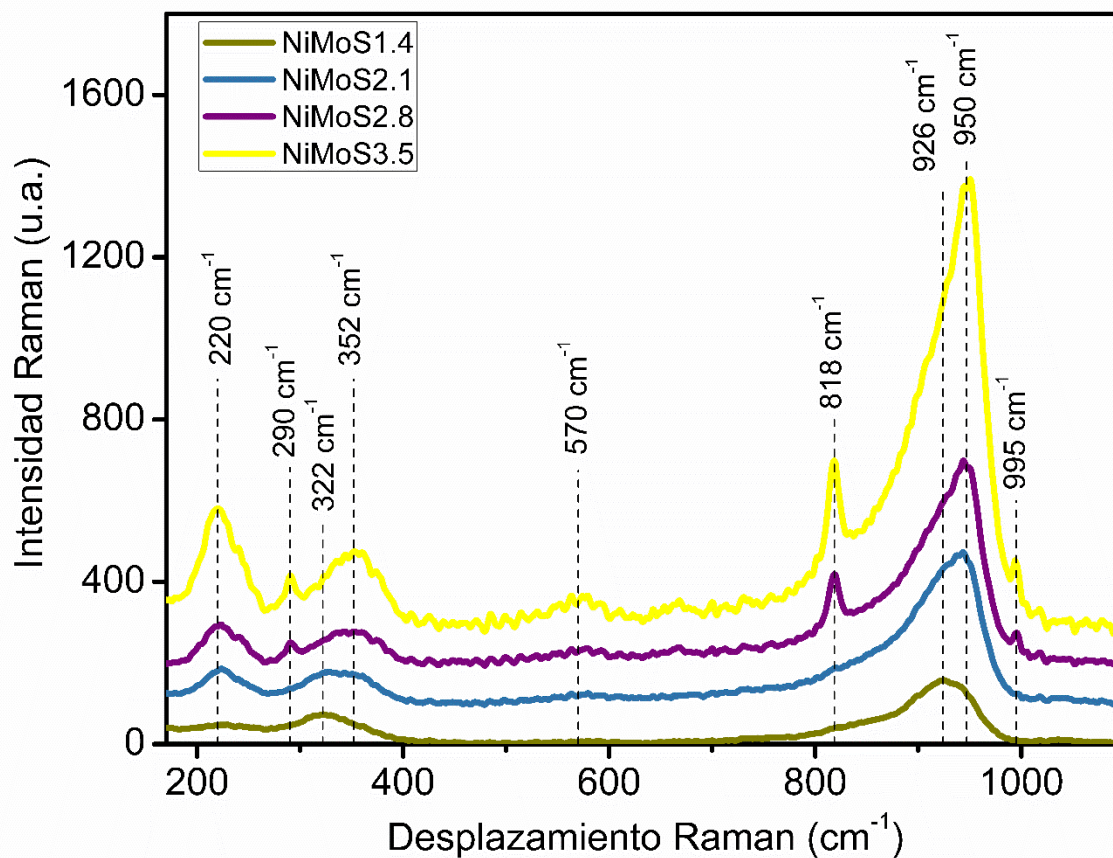


Figura 3.5. Espectros Raman de los catalizadores NiMoS(x) tomados a condiciones de humedad y temperatura ambientales.

El espectro NiMoS1.4 presentó dos bandas de baja intensidad en 926 y 322 cm^{-1} . La banda localizada en 926 cm^{-1} se asignó a la vibración de estiramiento simétrico de enlaces terminales Mo=O de especies aisladas de $[\text{MoO}_4]^{2-}$ y la banda localizada en 322 cm^{-1} se asignó la vibración de flexión de enlaces Mo=O terminales de especies aisladas de $[\text{MoO}_4]^{2-}$ [2,3].



El espectro del catalizador NiMoS2.1 mantuvo las contribuciones en 926 cm^{-1} y 322 cm^{-1} que se atribuyeron a especies aisladas de $[\text{MoO}_4]^{2-}$. Sin embargo, la contribución en 926 cm^{-1} cambió de una banda definida a un hombro. Además, en este espectro se observaron dos nuevas bandas en 950 y 220 cm^{-1} que se asignaron a la vibración de estiramiento simétrico de enlaces terminales $\text{Mo}=\text{O}$ y a la vibración de flexión de los enlaces $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$, respectivamente, de especies poliméricas de $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$. Adicionalmente, se observa un hombro localizado en 352 cm^{-1} que se asignó a la vibración de flexión de enlaces $\text{Mo}=\text{O}$ terminales de especies $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ [2,4,5].

El espectro del catalizador NiMoS2.8 presentó bandas en 950 , 352 y 220 cm^{-1} que son características de las especies $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ mientras que la contribución de especies aisladas de $[\text{MoO}_4]^{2-}$ no se observaron. Adicionalmente, en el espectro NiMoS2.8 se observaron tres bandas de baja intensidad localizadas en 995 , 818 y 290 cm^{-1} que se asignaron a la vibración de estiramiento simétrico de enlaces terminales $\text{Mo}=\text{O}$, a la vibración de estiramiento asimétrica de los enlaces $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ y a la vibración de flexión del enlace $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$, respectivamente, de trazas de MoO_3 [2,6]. La presencia de MoO_3 indica que la máxima dispersión de Mo se alcanzó, posiblemente, debido a que se superó la carga de la monocapa de la alúmina.

De manera similar al espectro NiMoS2.8, el espectro NiMoS3.5 presentó bandas de intensidad media y alta en 995 , 950 , 818 , 352 , 290 y 220 cm^{-1} que indicaron la presencia de especies de $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ y MoO_3 . Además, se observó una banda de baja intensidad en 570 cm^{-1} que indicó la vibración de flexión de enlaces $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ de especies $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ [4,6,7].

De acuerdo con la descripción de los espectros, las especies aisladas de $[\text{MoO}_4]^{2-}$ se forman a una carga metálica de 1.4 at Mo/nm^2 (NiMoS1.4). Al incrementar la carga metálica se forman especies poliméricas y dispersas mientras que las especies aisladas de $[\text{MoO}_4]^{2-}$ disminuyen (NiMoS2.1) hasta que no son detectadas en los catalizadores NiMoS2.8 y NiMoS3.5 debido a que se induce a la formación de más especies poliméricas. Al exceder la monocapa se alcanza la máxima dispersión de Mo y se forman especies cristalinas de MoO_3 (NiMoS2.8 y NiMoS3.5).



En resumen, en los espectros de los catalizadores NiMoS2.1, NiMoS2.8 y NiMoS3.5 se observaron vibraciones Mo=O y Mo-O-Mo asignada a especies de molibdeno con coordinación octaédrica las cuales pueden interactuar débilmente con el soporte, resultado en una fácil reducibilidad de estas especies durante el proceso de sulfuración. Por lo tanto, podría esperarse que los catalizadores NiMoS2.1, NiMoS2.8 y NiMoS3.5 se sulfuren mejor que el catalizador NiMoS1.4 ya que este no presentó este tipo de especies de Mo.

Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

El desempeño de los catalizadores NiMo/Al₂O₃ y su selectividad en las reacciones de hidrodesulfuración (HYD/DDS) se ven afectadas por las características morfológicas (longitud y apilamiento) de los cristales de Ni(Co)-Mo-S [8–11]. Por este motivo, la morfología de los catalizadores sulfurados se evaluó por medio de la técnica de microscopía electrónica de transmisión con la que se obtuvieron micrografías para cada uno de los catalizadores, tales como las que se presentan en la figura 3.6.

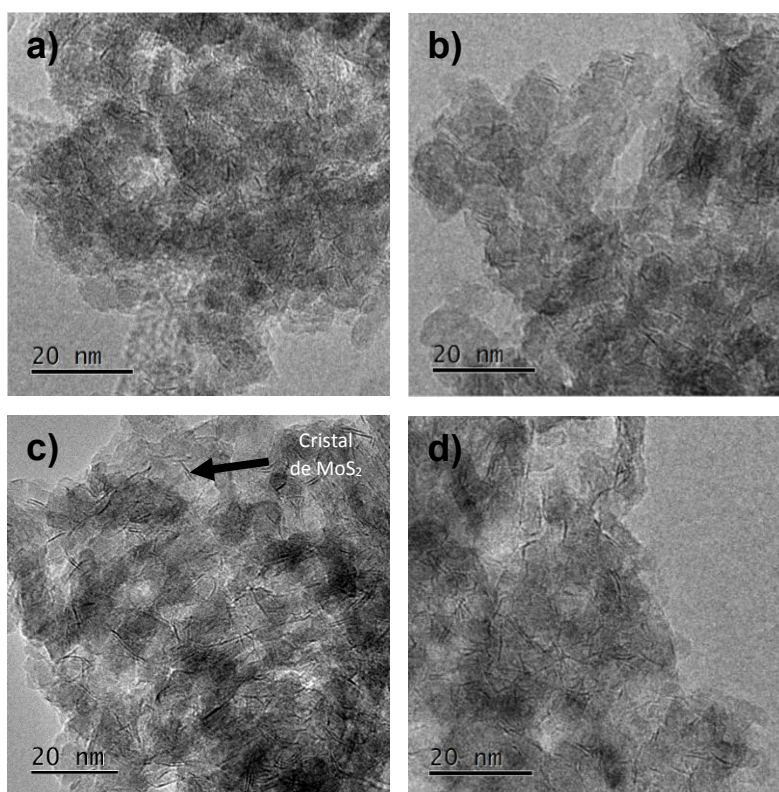


Figura 3.6. Micrografías de TEM de catalizadores sulfurados: a) NiMoS1.4, b) NiMoS2.1, c) NiMoS2.8 y d) NiMoS3.5



En las micrografías mostradas en la figura 3.6 se pueden apreciar cómo resaltan unas líneas oscuras, las cuales representan la vista lateral del cristal de MoS₂ [12,13]. El análisis de las micrografías se realizó midiendo la longitud de ~600 cristales por catalizador, procedimiento que se efectuó por medio del software Gatan Digital Micrograph, y clasificándolos conforme a su longitud y número de capas apiladas (apilamiento). Los datos de longitud y apilamiento se agruparon en las distribuciones de frecuencias de longitud y apilamiento de los cristales que se muestran en la figura 3.7.

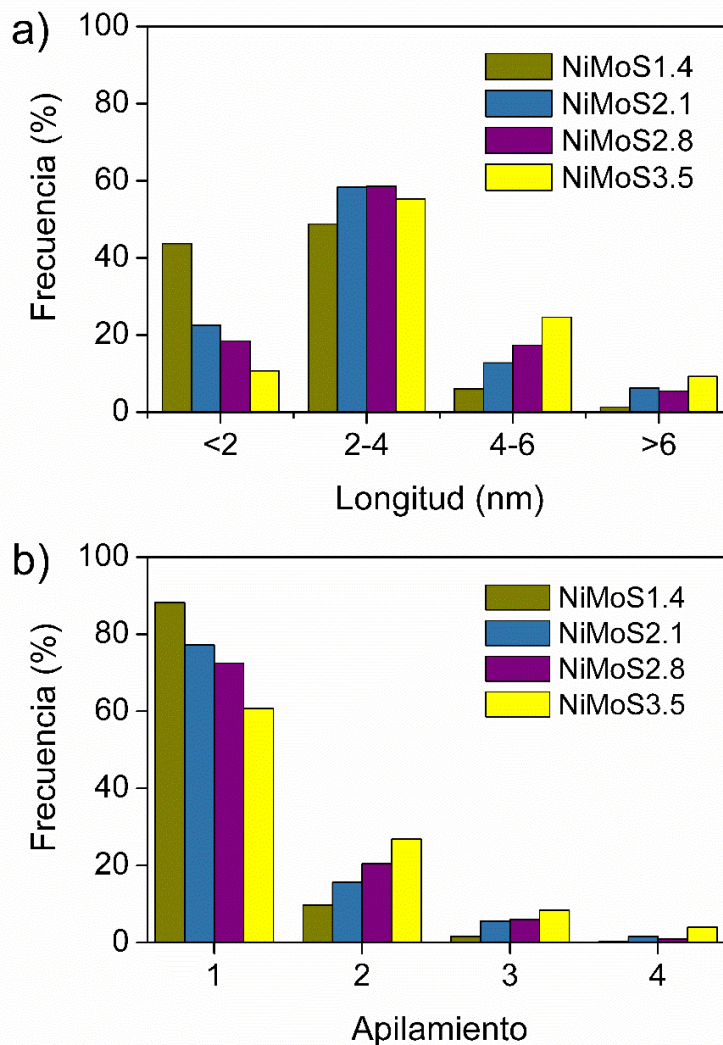


Figura 3.7 Características morfológicas de los catalizadores NiMoS(x): a) distribución de la longitud de los cristales, b) distribución del apilamiento de los cristales.



De acuerdo con la figura 3.7a, el aumento de la carga metálica (Mo y Ni) indujo a que se formaran cristales de mayor longitud (L). La frecuencia (%) de los cristales con $(L) < 2$ nm decrece al incrementar la carga metálica mientras que la frecuencia de los cristales con una $L > 4$ nm crece. No obstante, la frecuencia de los cristales con longitud entre 2 y 4 nm se encuentra entre 48-58%, lo que indica que los cristales con este rango de longitud predominan en los cuatro catalizadores sin importar la carga metálica.

La distribución del apilamiento de los cristales de Ni-Mo-S (figura 3.7b) indica que los cristales de una capa predominaron en los cuatro catalizadores, aunque los catalizadores NiMoS2.8 y NiMoS3.5 presentaron el 25% y 40% de cristales con apilamiento multicapa (2 o más capas), respectivamente, debido a que se superó la monocapa.

Las diferencias en la morfología de los catalizadores que se observaron por medio de las distribuciones de longitud y apilamiento de los cristales también se distinguieron por medio de la longitud y el apilamiento promedio que se registraron en la figura 3.8.

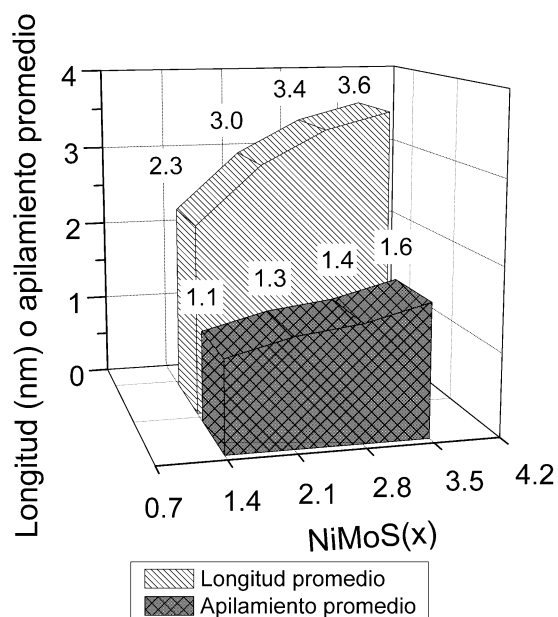


Figura 3.8. Longitud y apilamiento promedio de los cristales de sulfuro de molibdeno de acuerdo con la carga metálica.



De acuerdo con la figura 3.8, la carga metálica determina la longitud y el apilamiento de los cristales Ni-Mo-S, de tal manera que cuando la carga metálica es igual o inferior a 2.8 at Mo/nm^2 (NiMoS2.8) la longitud promedio de los cristales incrementa en mayor proporción que el apilamiento de los cristales mientras que al superar dicha carga metálica, aparentemente el apilamiento de los cristales sigue incrementando y la longitud promedio de los cristales tiende a alcanzar un máximo. Este comportamiento implica que el número de átomos de Mo expuestos en el borde del cristal sea afectado y, por consiguiente, también el desempeño del catalizador.

El modelo de sitios activos que propuso Topsøe y col. [14,15] sugiere que los sitios hidrogenantes se encuentran cerca del borde del plano basal del cristal. Así que, acorde con la referencia [16], los átomos de Mo en el borde de la capa superior (Mo-BS) pueden ser considerados proporcionales al número de sitios Brim (figura 3.9).

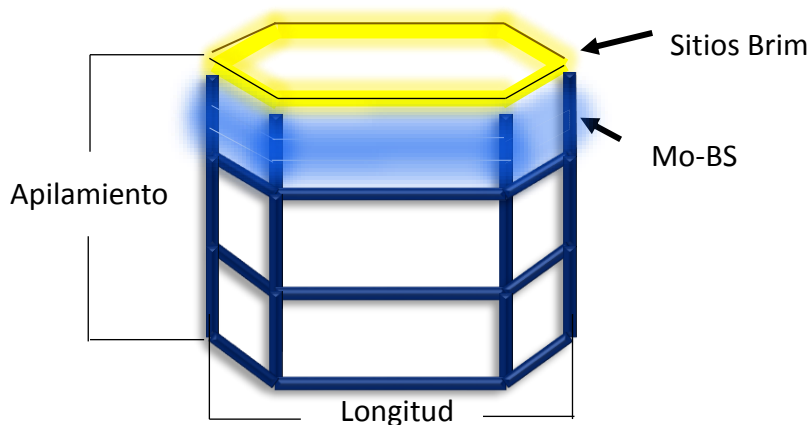


Figura 3.9. Cristal apilado de MoS_2 : proporción entre los sitios Brim y los átomos de Mo en el borde de la capa superior.

La cantidad de Mo en el borde total del cristal (Mo-BT) y Mo en el borde de la capa superior del cristal (Mo-BS) se estimaron con la finalidad de conocer como el cambio en la longitud y apilamiento de los cristales cambió la población de Mo en estas dos ubicaciones (figura 3.10). Para ello, se utilizó el modelo geométrico propuesto por Kasztelan [17] considerando que los cristales de Ni-Mo-S tienen la forma de un hexágono perfecto (la secuencia de cálculo para obtener Mo-BT y Mo-BS se muestran en el anexo C).

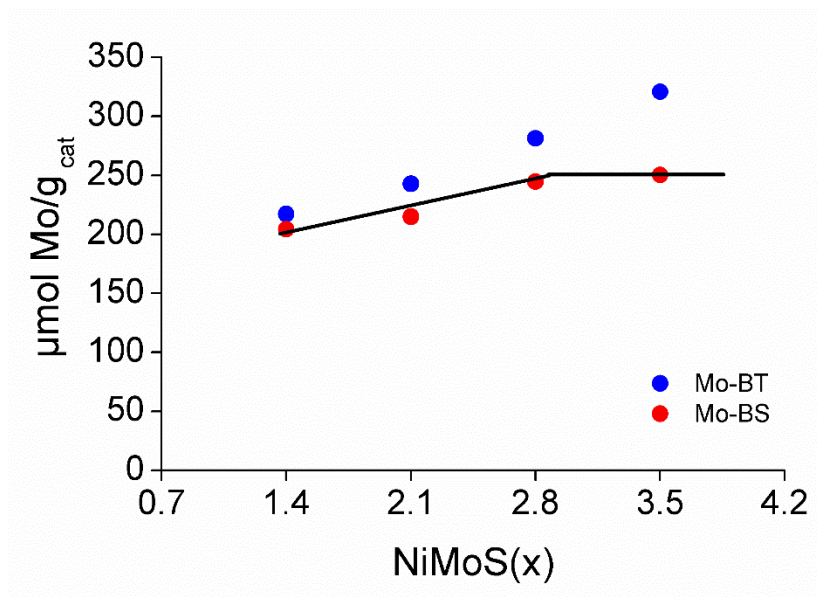


Figura 3.10. Concentración de moles de Mo en el borde y en el borde de la capa superior.

Los resultados de la estimación de Mo-BT y Mo-BS por catalizador (figura 3.10) muestran tendencias similares a baja carga metálica (de 1.4 a 2.8 átomos de Mo/nm²). Esta similitud se debe a que en los catalizadores NiMoS1.4, NiMoS2.1 y NiMoS2.8 predominan los cristales de una capa. En los cristales de una capa los Mo-BT y los Mo-BS son los mismos, por lo tanto, el hecho de que las tendencias de Mo-BT y Mo-BS sean similares implica a bajas cargas se favorece al crecimiento de los cristales sobre el apilamiento de estos.

Por otro lado, se observa que el Mo-BS del catalizador NiMoS3.5 es similar al Mo-BS del catalizador NiMoS2.8. El cambio en la tendencia de Mo-BS a partir del catalizador NiMoS 2.8 (figura 3.10) se atribuye a que el catalizador NiMoS3.5 tiene cristales con longitudes similares que el catalizador NiMoS2.8, pero con mayor apilamiento, es decir, el Mo adicional sólo incrementa el apilamiento de los cristales. Por consiguiente, la única vía para incrementar el número de Mo-BS al aumentar la carga metálica involucra que los cristales incrementen su longitud mientras que el número de Mo-BT también puede incrementar con la presencia de cristales con multicapas.



Es prudente advertir que si se pretende correlacionar la actividad catalítica con los Mo expuestos en los cristales Ni-Mo-S es necesario distinguir entre Mo-BT y Mo-BS para evitar correlaciones que se asemejen. Esta distinción entre Mo-BT y Mo-BS puede realizarse a través de la longitud y apilamiento promedio de los cristales ya que la variación de estas dos características ocasiona un cambio en la relación Mo-BS/Mo-BT.

Espectroscopía fotoeléctrica de rayos X (XPS)

XPS es una técnica que proporciona información química de las primeras capas atómicas de una muestra que la hace útil para estudiar catalizadores soportados. La información química se obtiene por la medida de las energías de enlace de los electrones (E_B), las cuales dependen de los elementos y sus números de oxidación [18]. El análisis de las energías de E_B de la fase soportada se realizó en las dos regiones del espectro con mayor resolución y que corresponden a las emisiones de fotoelectrones procedentes de Mo $3d$ y de Ni $2p$. Este análisis proporcionó información sobre la concentración elemental relativa de Mo y Ni con sus respectivos estados de oxidación en los catalizadores activados.

La deconvolución en la región del espectro de Mo $3d$ (Mo = [Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^5 5s^1$), que corresponde a energías de E_B de 215 a 245 eV (figura 3.11), diferenció la contribución de dos dobletes de Mo $2d_{5/2}$ y Mo $3d_{3/2}$ y un pico ancho asociado a fotoelectrones procedentes de S $2s$ que de acuerdo con la literatura [3,19–22] son asignados a:

- Sulfuro de Molibdeno (Mo^{4+}), especie química asociada al doblete de Mo $3d$ localizado en 228.1 eV ($\text{Mo}^{\text{IV}} 3d_{5/2}$) y 232.1 eV ($\text{Mo}^{\text{IV}} 3d_{3/2}$).
- Oxido de Molibdeno (Mo^{6+}), especie química asociada al segundo doblete de Mo $3d$ localizado a energías de enlace de 232.3 eV ($\text{Mo}^{\text{VI}} 3d_{5/2}$) y 235 eV ($\text{Mo}^{\text{VI}} 3d_{3/2}$).
- Además, el espectro exhibió un pico ancho localizado a una energía de enlace de 225.8 eV, el cual fue asignado a especies químicas de MoS_2 (S^{-2}).



En la deconvolución del espectro de Mo 3d (figura 3.11) se observa que el aumento de la carga metálica generó una mayor resolución del doblete del Mo^{IV} 3d debido a que aumentan los fotoelectrones detectados. Por otro lado, se observa que la intensidad de los picos de Mo^{VI} 3d disminuyen en el orden de NiMoS1.4 > NiMoS2.1 > NiMoS3.5 > NiMoS2.8 al comparar con la intensidad de los picos de Mo^{IV} 3d. Posiblemente, esta tendencia está relacionada a una mejor sulfuración de Mo durante el proceso de activación de los catalizadores.

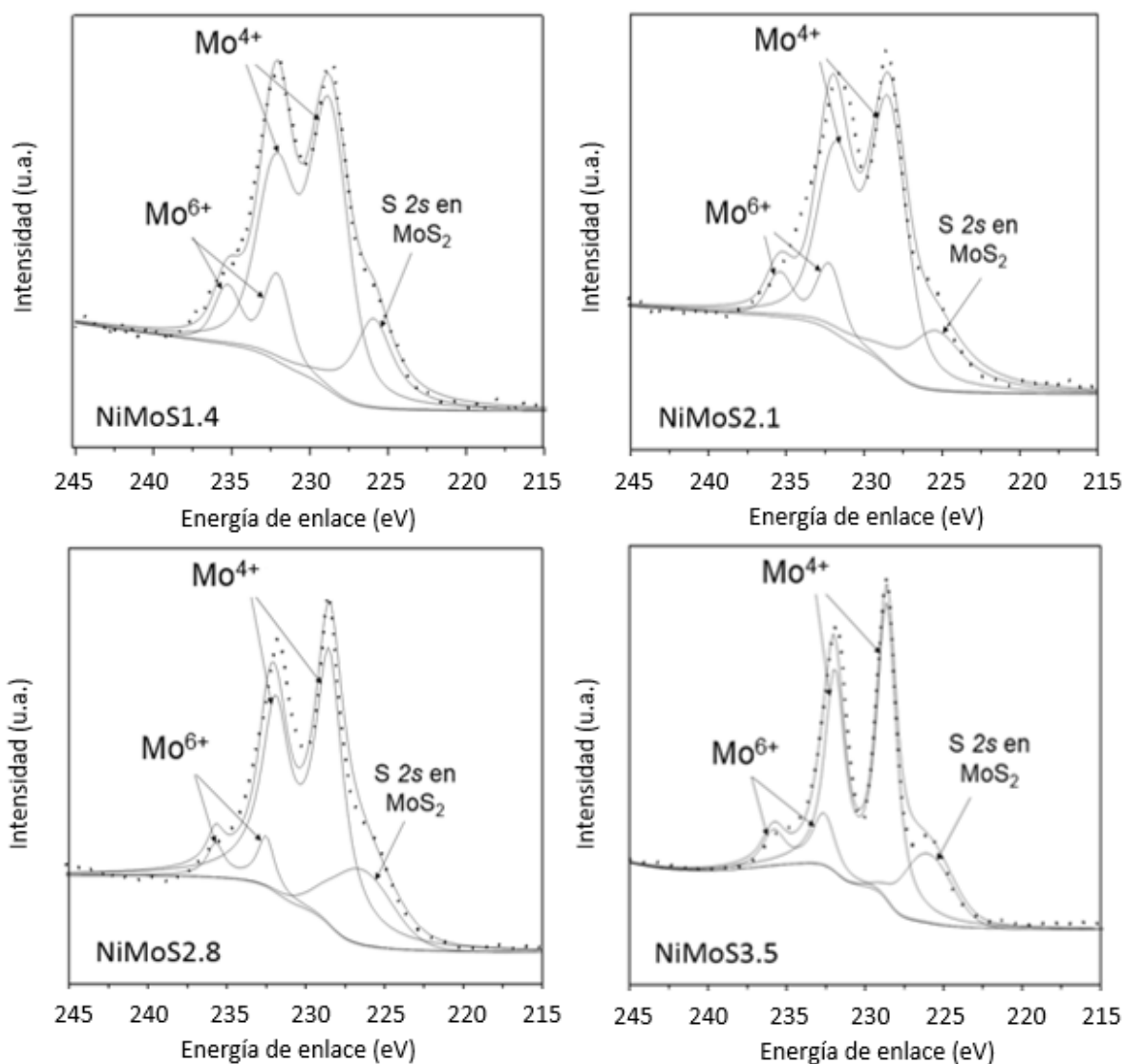


Figura 3.11 Deconvolución de los espectros Mo 3d para cada uno de los catalizadores



Cabe recalcar que en ninguno de los espectros se observó el doblete característico de especies químicas parcialmente sulfuradas o Mo^{5+} [3,20]. La ausencia de señales correspondientes a Mo^{5+} (MoO_xS_y) en el espectro se atribuyó a que la rampa de calentamiento ($1^\circ\text{C}/\text{min}$) utilizada durante la etapa de sulfuración del catalizador permitió la conversión completa de los oxisulfuros a sulfuros. En consecuencia, se espera que todas las partículas Ni-Mo-S sean fase tipo II debido a que no se observaron señales de Mo^{5+} que se relacionen a los enlaces del tipo S-Mo-O [23,24].

Por otro lado, el seguimiento de las especies químicas asociadas al Ni (Ni: $[\text{He}] 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$) se realizó a través de la deconvolución de la región del espectro 845-880 eV. Como se observa en la figura 3.12, la deconvolución de la región del espectro de Ni $2p$ es difícil de analizar debido a que presenta picos satélites y tres dobletes de Ni $2p_{3/2}$ y Ni $3p_{1/2}$, dos de ellos con picos anchos que son provocados por la detección de fotoelectrones que provienen de átomos de Ni con ligandos y/o estados de oxidación similares. Para facilitar la deconvolución y el análisis de esta amplia región del espectro de Ni $2p$, las especies con un entorno químico similar se agruparon.

El doblete localizado en 856.1 y 873 eV se asignó a Ni con un número de oxidación de 2+ que puede contener la contribución de fotoelectrones provenientes de NiO y de NiAl_2O_4 debido a que sus energías de E_B tienen valores similares [25,26]. La detección de fotoelectrones procedentes de NiAl_2O_4 se debe a que los fotoelectrones con energías de E_B cercana a 800 eV pueden recorrer hasta una distancia libre media de 2 nm de la muestra [27]. Por lo tanto, cabe la posibilidad de que la técnica de XPS detecte fotoelectrones provenientes de átomos de Ni en NiAl_2O_4 y que se encuentren cerca de la superficie de la muestra. Por otro lado, en los espectros de los catalizadores NiMoS2.8 y NiMoS3.5 se aprecia que los picos asignados a especies de Ni^{2+} son más definidos que los que presentan los espectros de los catalizadores NiMoS2.1 y NiMoS1.4, posiblemente, debido a que la contribución de NiO es mayor, permitiendo una mejor resolución de los picos.



La presencia de NiO sobre la superficie de la alúmina se atribuyó a la formación de partículas NiO durante la etapa de calcinación y que durante la etapa de activación sólo se sulfuraron externamente por problemas de difusión del H₂S en la partícula. Un efecto similar de partículas NiO sulfuradas externamente se reportó en la referencia [28] donde se realizaron experimentos de sulfuración a temperatura programada.

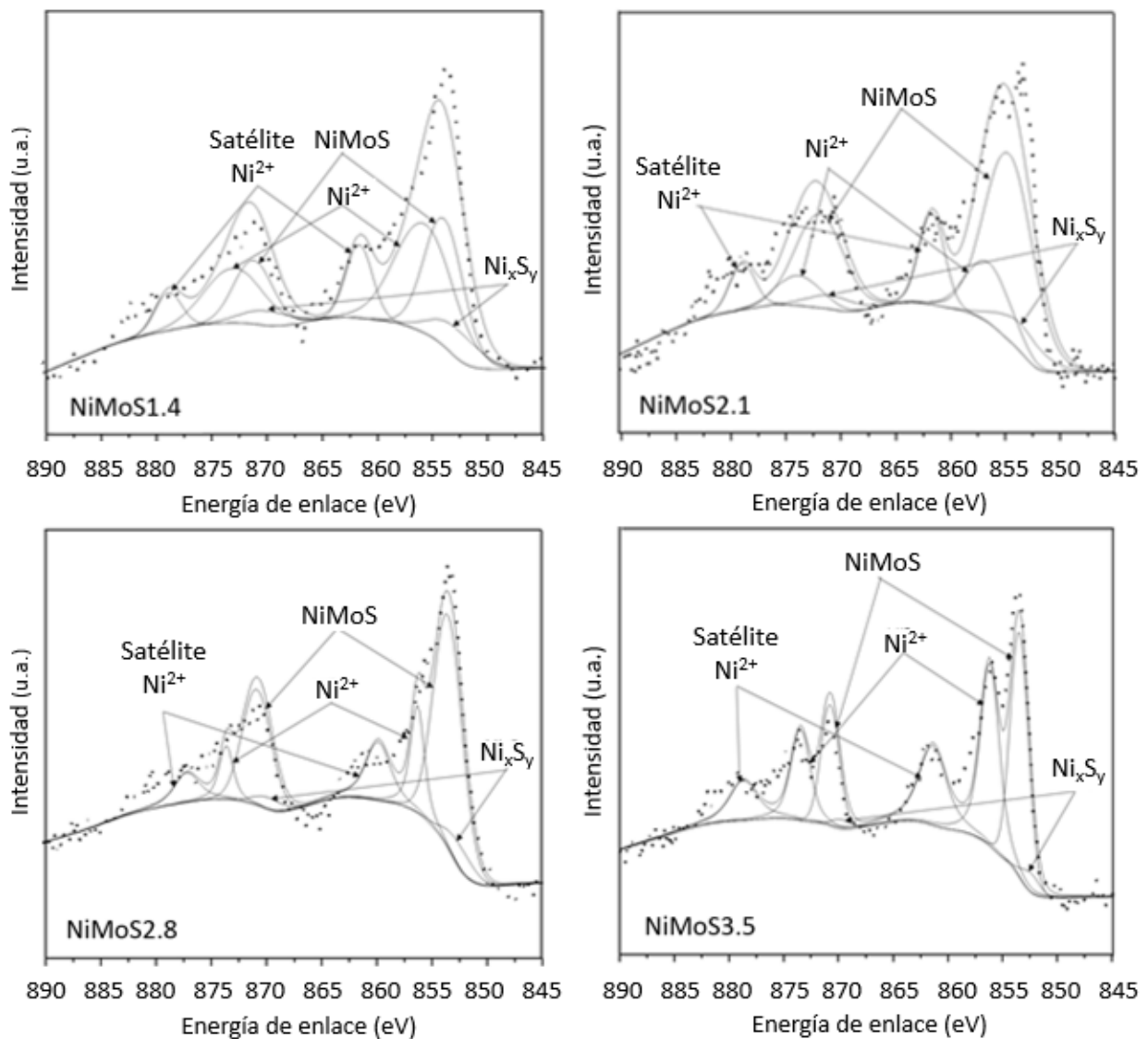


Figura 3.12. Deconvolución de los espectros Ni 2p para cada uno de los catalizadores



El segundo par de picos localizado en 852.8 y 870.6 eV se asignó a Ni en una fase sulfuro como NiS y Ni₃S₂. Estas especies químicas fueron agrupadas como Ni_xS_y. Por último, el tercer doblete localizado en 854.1 y 871.3 eV presentó picos definidos en todos los espectros y se asoció a Ni incorporado en la fase NiMoS.

En la región del espectro de Ni 2p se observaron dos picos satélites de Ni²⁺ localizados en energías de enlace de 861.6 y 878.6 eV [22,29–31]. Estos picos se asignan a fotoelectrones que, durante su emisión, transfieren energía a electrones que se encuentran en un nivel energético ocupado y por la excitación transitan a un nivel de energía más alto desocupado. La pérdida de energía del fotoelectrón se ve reflejado con la presencia de picos desplazados a energías de E_B ligeramente más altas que las de los picos primarios [32,33].

En resumen, la deconvolución del espectro en la región de Ni 2p (Ni 2p_{3/2} y Ni 3p_{1/2}) permitió distinguir la contribución de 3 tipos de especies de Ni [3,19,22,31,34]:

- Ni²⁺, estas especies presentaron un doblete localizado en energías de enlace de E_B 856.1 y 873 eV asignadas a Ni 2p_{3/2} y Ni 3p_{1/2}, respectivamente.
- Sulfuros de Níquel (Ni_xS_y), especies asociadas al doblete localizado en energías de E_B de 852.8 (Ni 2p_{3/2}) y 870.6 eV (Ni 2p_{1/2}).
- Ni incorporado a la fase activa (Ni-Mo-S), especie que presentó un doblete localizado en energías de E_B de 854.1 eV (Ni 2p_{3/2}) y 871.3 eV (Ni 2p_{1/2}).

La deconvolución de los espectros permitió obtener las concentraciones relativas de Mo y Ni referenciadas a Al (ver anexo D). El análisis de las concentraciones de Mo y Ni se enfoca en el porcentaje de las fracciones relativas de las especies que se asignaron a los picos de las regiones de Mo 3d y Ni 2p. El porcentaje de las fracciones relativas (tabla 3.1) se obtuvieron dividiendo el área del doblete asignada a una especie que contiene al Mo o al Ni entre la suma de las áreas de los dobletes asignados a diferentes especies que contenían el mismo elemento y multiplicando por 100 %. El cálculo de las fracciones relativas se muestra en el capítulo 2.



NiMoS(x)	Especies Mo		Especies Ni		
	Mo ⁴⁺ /Mo _{Total} (%)	Mo ⁶⁺ /Mo _{Total} (%)	Ni(NiMoS)/Ni _{Total} (%)	Ni _x S _y /Ni _{Total} (%)	Ni ²⁺ /Ni _{Total} (%)
1.4	82	18	34	9	57
2.1	86	14	59	9	32
2.8	90	10	61	6	33
3.5	83	17	43	3	54

Tabla 3.1 Fracciones relativas de las especies químicas en la superficie del catalizador

De acuerdo con la tabla 3.1, la variación de la carga metálica modificó las fracciones relativas de las especies de Mo y Ni, por ejemplo, el grado de sulfuración ($\text{Mo}^{4+}/\text{Mo}_T$) y la fracción de Ni incorporado a la fase activa ($\text{Ni}_{\text{NiMoS}}/\text{Ni}_T$) incrementaron respecto a la carga metálica hasta alcanzar la carga de 2.8 at Mo/nm² (NiMoS2.8). No obstante, el grado de sulfuración y la fracción $\text{Ni}_{\text{NiMoS}}/\text{Ni}_T$ disminuyeron al seguir incrementando la carga metálica.

El aumento del grado de sulfuración en los catalizadores NiMoS2.1, NiMoS2.8 y NiMo3.5 comparado con el catalizador NiMoS1.4 se atribuye a que, de acuerdo con los espectros raman, el aumento de la carga metálica induce a que se formen especies bidimensionales de Mo, $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, que se sulfuran fácilmente. A su vez, al incrementar la carga metálica disminuyen las especies de Mo aisladas, $[\text{MoO}_4]^{2-}$, lo que provoca que el $\text{Mo}^{6+}/\text{Mo}_T$ se reduzca en los catalizadores sulfurados. Sin embargo, el incremento de la fracción $\text{Mo}^{6+}/\text{Mo}_T$ en el catalizador NiMoS3.5 respecto al catalizador NiMoS2.8 se atribuye a la presencia significativa de aglomeraciones de MoO_3 que no son sulfuradas a las condiciones de la etapa de activación.

En resumen, de acuerdo con los espectros de raman y XPS es conveniente que en la superficie del catalizador en fase óxido predominen las especies bidimensionales y no las especies de Mo aisladas para que se alcance un alto grado de sulfuración.



Por otro lado, el incremento de la carga metálica favorece a la incorporación del Ni en la fase Ni-Mo-S, posiblemente, debido a que las especies bidimensionales de Mo reducen la cantidad de Ni que se difunde en el soporte y que tiende a formar NiAlO_4 , el cual es muy difícil de sulfurar [35,36]. Esto se reflejó al incrementar la fracción $\text{Ni}_{\text{NiMoS}}/\text{Ni}_T$ mientras disminuyó la fracción NiO_x/Ni_T . No obstante, de acuerdo con la tabla 3.2, el Ni en NiO_x en el catalizador NiMoS3.5 incrementó respecto al catalizador NiMoS2.8. El aumento de la fase NiO_x puede explicarse si el Ni forma parte de partículas NiO que se sulfuraron externamente y que se forman por un exceso de carga metálica sobre la superficie de la alúmina.

Por último, de acuerdo con la tabla 3.2 la fracción $\text{Ni}_x\text{S}_y/\text{Ni}_T$ disminuye al incrementar la carga metálica, por lo tanto, la efectividad del níquel que se sulfura y que se incorpora a la fase Ni-Mo-S incrementó al aumentar la carga metálica.

Como se estableció anteriormente, de acuerdo con los resultados de XPS, los catalizadores están conformados por partículas Ni-Mo-S tipo II, pero con diferencias en la fracción $\text{Ni}_{\text{NiMoS}}/\text{Ni}_T$. Por este motivo se obtuvo el nivel de sustitución de Mo por Ni en las partículas Ni-Mo-S y se muestran en la figura 3.13

El nivel de sustitución se definió como la relación entre los átomos de Ni en el borde de la capa del cristal y el número de átomos de Mo que pueden ser sustituidos por el Ni. El cálculo del nivel de sustitución se muestra en la ecuación 1 y se realizó conforme a las referencias [37,38].

$$\text{Nivel de sustitución (\%)} = \frac{\text{Ni}(\text{NiMoS})}{\text{MoS}_2} \times \frac{1}{\frac{\text{Mo}_{\text{Borde, capa}}}{\text{Mo}_{\text{Total, capa}}}} \times 100\% \quad \text{ecuación (1)}$$

Donde $\text{Ni}(\text{NiMoS})$ y MoS_2 son las concentraciones relativas de $\text{Ni}(\text{NiMoS})/\text{Al}$ y Mo^{4+}/Al , respectivamente, obtenidas por la cuantificación de las especies y que se muestran en el anexo C.

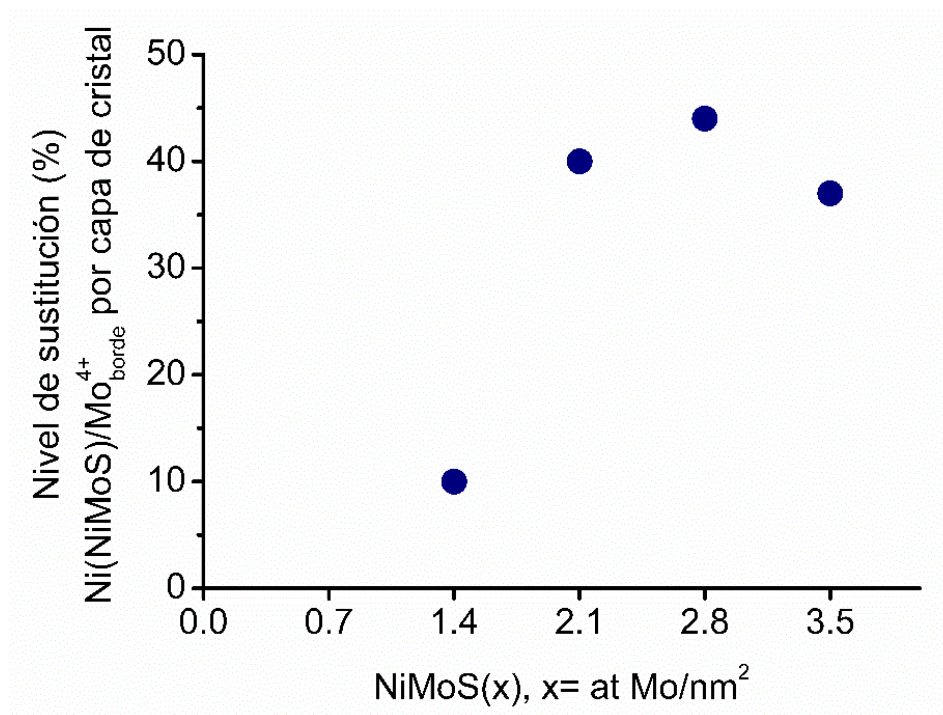


Figura 3.13. Nivel de sustitución vs carga metálica

De acuerdo con la figura 3.13, los catalizadores NiMoS2.1, NiMoS2.8 y NiMoS3.5 exhiben un nivel de sustitución cercano al 40 %. Mientras que el catalizador NiMoS1.4 presenta un nivel de promoción más bajo (10 %) que podría influir en la capacidad de hidrogenación de los sitios activos.

Actividad catalítica

Los catalizadores se evaluaron catalíticamente a través de la hidrogenación de ciclohexeno bajo las condiciones descritas en el capítulo 2. Para el análisis de la evaluación catalítica se consideró el esquema de reacción que se muestra en la figura 3.14 y una cinética de pseudo primer orden debido a que el H₂ se alimentó en exceso (7 mol de hidrógeno/mol de ciclohexeno). Con base a lo anterior, los coeficientes cinéticos (mostrados en la figura 3.15) fueron calculados por medio del método de mínimos cuadrados, tal como se muestra en el apéndice D.

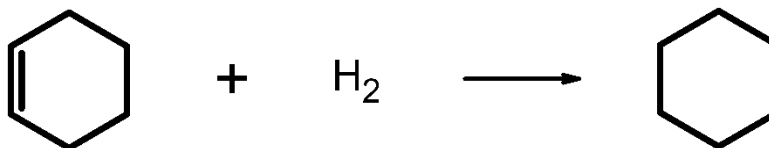


Figura 3.14. Esquema de la reacción de hidrogenación de ciclohexeno a 200 °C y 1150 psi usando catalizadores NiMo/Al₂O₃

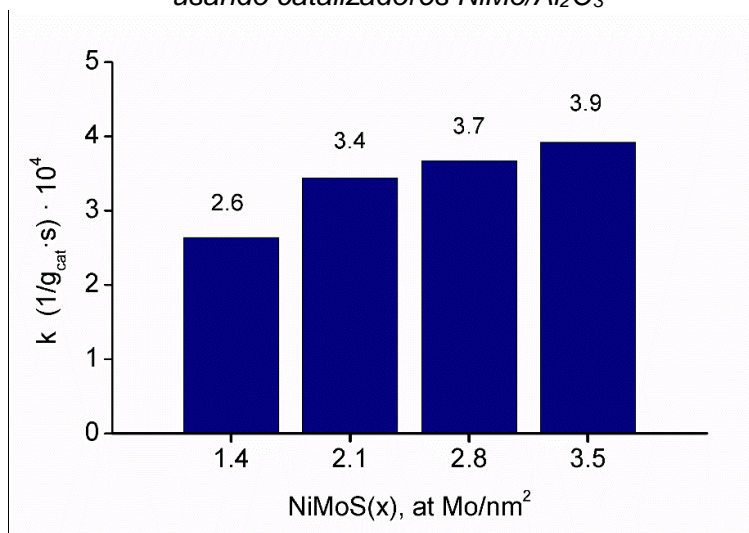


Figura 3.15. Coeficiente de cinético para la reacción de hidrogenación de ciclohexeno para los catalizadores NiMoS(x)

La actividad catalítica incrementó con la carga metálica en los catalizadores NiMoS(x) (figura 3.15). No obstante, el coeficiente cinético no aumentó proporcionalmente a la carga metálica, posiblemente, debido a que los sitios donde ocurre la hidrogenación del ciclohexeno no incrementan equitativamente en la serie de catalizadores NiMoS(x).

De acuerdo con los modelos *Brim sites* [39,40] y *Rim-Edge* para partículas soportadas [41] los sitios hidrogenantes se encuentran únicamente en la capa del cristal que su plano basal se encuentre expuesto. Por consiguiente, el apilamiento de los cristales no favorece al incremento de los sitios hidrogenantes. No obstante, Alejandro Ayala y Eva Schantl [16,42] sugirieron que las reacciones de hidrogenación de naftaleno y fenantreno, respectivamente, se realizan en los sitios coordinativamente insaturados de Mo (Mo-CUS) que se encuentran en el borde del cristal y en los sitios Brim por lo que este tipo de hidrogenaciones no estaría limitada por el apilamiento del cristal.



Relación estructura-actividad

Considerando los modelos de sitios activos y los trabajos experimentales se realizó un análisis de la relación entre la hidrogenación del ciclohexeno y la influencia de los sitios activos de los catalizadores NiMoS(x).

Los sitios (Mo-CUS) han sido propuestos como los responsables de las reacciones de hidrogenación. Por esta razón, el coeficiente cinético de la hidrogenación de ciclohexeno se relacionó con el de número moles de sitios Mo-CUS de cada catalizador para conocer si este tipo de sitios influyen en la hidrogenación, ver figura 3.16. El número de sitios Mo-CUS de cada catalizador se obtuvo de la referencia [16].

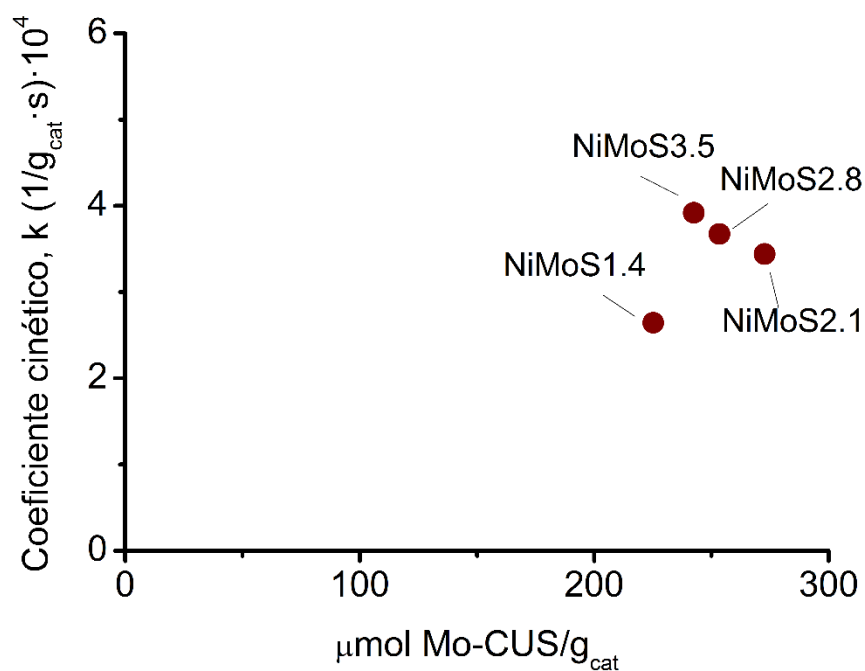


Figura 3.16. Relación de Coeficiente cinético vs número de moles de Mo-CUS/g_{cat}

De acuerdo con la figura 3.16, el coeficiente cinético de la hidrogenación del ciclohexeno no correlaciona linealmente con los sitios Mo-CUS localizados en el borde del cristal. Sin embargo, esta correlación no permite descartar que los sitios Mo-CUS localizados en el borde superior del cristal participen en la hidrogenación de ciclohexeno.



Como se mencionó anteriormente, los Mo-BT y Mo-BS incrementan de manera similar hasta la carga de 2.8 at Mo/nm² (figura 3.10). Por consiguiente, se requiere hacer una distinción entre Mo-BT y Mo-BS para correlacionarlos con la actividad catalítica.

Los Mo-BT y Mo-BS dependen de la longitud y el apilamiento promedio de los cristales. Por un lado, la longitud del cristal determina los átomos de Mo que se encuentran en el borde de una capa del cristal con apilamiento de i capas ($i=1,2,3$, etc.), lo que será igual a Mo-BS y proporcional a Mo-BT mientras que el apilamiento dicta la totalidad de Mo-BT que hay en un cristal con longitud L . Por lo tanto, el coeficiente cinético se correlacionó con la longitud y el apilamiento promedio para deducir si los sitios de hidrogenación se encuentran en Mo-BT o Mo-BS (figura 3.17).

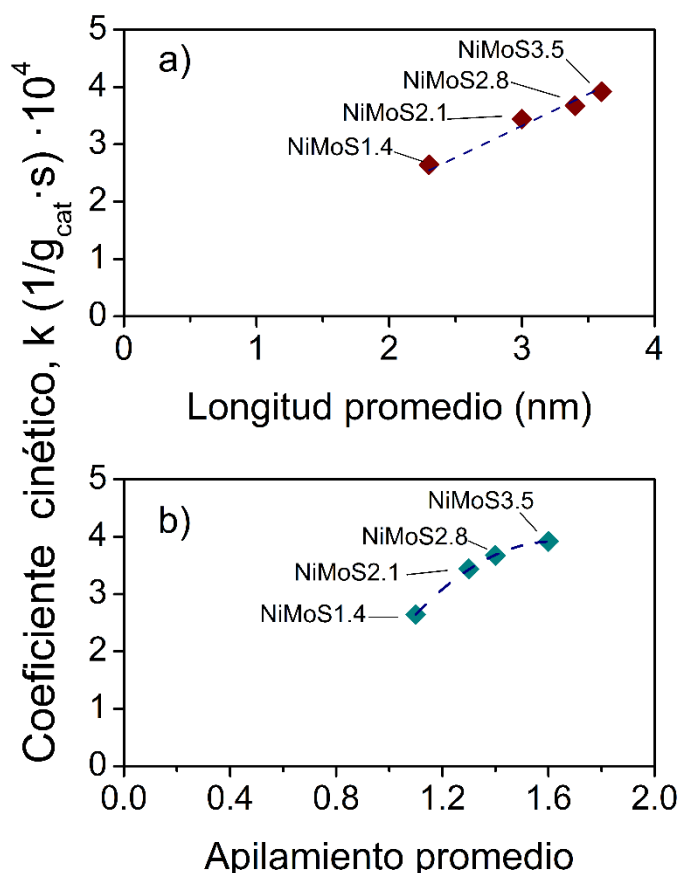


Figura 3.17 Relación de Coeficiente cinético vs la longitud a) o el apilamiento b)



De acuerdo con la figura 3.17, el coeficiente cinético es dependiente de la longitud del cristal mientras que el coeficiente cinético parece estar limitado por el incremento del apilamiento del cristal. Este comportamiento se puede explicar si, para las moléculas de ciclohexeno, el número de sitios hidrogenantes está limitado a los localizados en el borde de la capa superior que sólo incrementan cuando el cristal crece.

El hecho de que el valor del coeficiente cinético de la hidrogenación de ciclohexeno se limite con el apilamiento sugiere que los sitios hidrogenantes pueden estar en el plano basal de la capa del cristal y que al aumentar la carga de Mo los sitios queden bloqueados como resultado de un incremento en el apilamiento. Esto concuerda con la propuesta de Topsoe y col. que dice que los sitios hidrogenantes están conformados por estados metálicos presentes en el plano basal cerca del borde del cristal (sitios Brim).

La relación entre el coeficiente cinético, el apilamiento y longitud promedio del cristal llevó a que los sitios hidrogenantes se encuentran en la capa superior del cristal y por lo tanto pueden ser proporcionales a los Mo-BS, sin embargo, no se distingue entre los sitios Brim o los Rim. Tomando en cuenta esta consideración en la figura 3.18 se presenta la relación entre el coeficiente cinético y los Mo-BS de los cristales Ni-Mo-S.

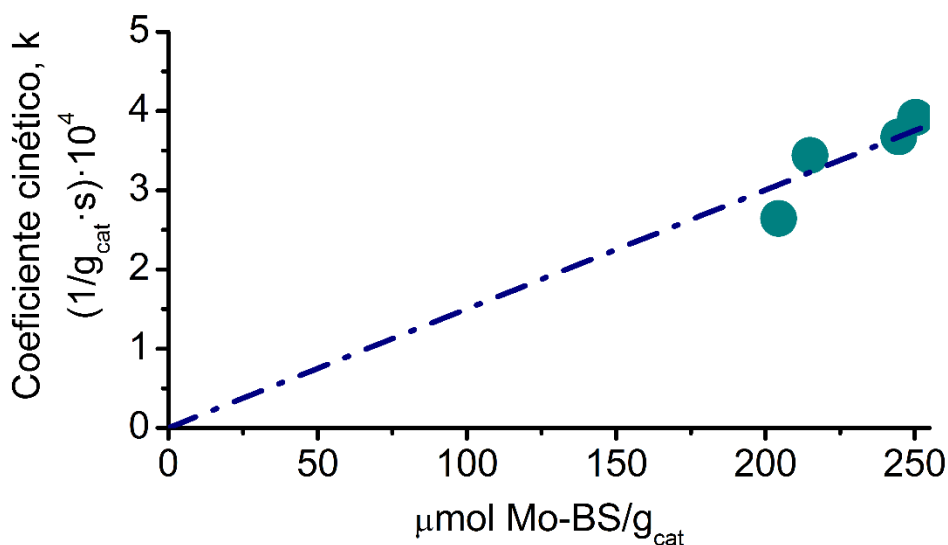


Figura 3.18 Correlación de actividad catalítica con los moles de Mo en borde de la capa superior del cristal de Ni-Mo-S/g de catalizador.



De acuerdo con la figura 3.18, es evidente que existe una correlación lineal que parte del origen entre el coeficiente cinético y los moles de Mo-BS. Esto indica que los sitios localizados en la capa superior (sitios Mo-BS) son responsables de la hidrogenación de ciclohexeno.

Alejandro Ayala [16] estudió la hidrogenación de naftaleno y relacionó la actividad catalítica con el número de sitios activos. Por un lado, en dicho trabajo se observó que el coeficiente de cinético de la hidrogenación de naftaleno a tetralina correlacionó con los sitios Mo-CUS y los sitios Mo-BS, mientras que el coeficiente de cinético de la hidrogenación consecutiva de tetralina a decalina (una molécula difícil de hidrogenar) correlaciona únicamente con sitios Mo-BS.

En este contexto, se esperaba que la hidrogenación de una molécula más reactiva que el naftaleno, en este caso el ciclohexeno, ocurriera en los sitios Mo-CUS y Mo-BS como lo hace la hidrogenación de naftaleno a tetralina ya que la hidrogenación de ciclohexeno sobre catalizadores NiMo/Al₂O₃ ($E_a = 16$ kcal/mol, [43]) requiere de menor energía de activación que la hidrogenación de naftaleno a tetralina ($E_a = 25$ kcal/mol,[44]). No obstante, el hecho de que la hidrogenación de ciclohexeno sólo esté relacionada con los sitios Mo-BS permite especular que se requiere de los sitios Mo-BS para que el naftaleno se adsorba inicialmente sobre la superficie catalítica.

Si bien, se plantea que el naftaleno se adsorbe inicialmente en los sitios Mo-BS, la molécula de naftaleno puede desplazarse antes de ser hidrogenada hacia un sitio Mo-CUS debido a una baja interacción entre el sitio Mo-BS y la molécula de reactividad media. Mientras que el ciclohexeno, que es una molécula más reactiva, se transforma rápidamente en los sitios localizados en la capa superior antes de poder migrar a un sitio Mo-CUS. Esta propuesta concuerda con Signe S. Grønberg [45] que reportó que la molécula de 4,6-DMDBT puede adsorberse y desplazarse libremente a lo largo del sitio Brim. Además, esta explicación sugiere que la hidrogenación de ciclohexeno y naftaleno están asociadas a diferentes sitios debido a la intervención de tres variables: la reactividad de la molécula, la fuerza de adsorción de la molécula en el sitio Mo-BS y la capacidad hidrogenante de los sitios activos de las partículas Ni-Mo-S, de tal



manera que estos tres parámetros determinan en que sitio ocurre la reacción de hidrogenación de naftaleno y ciclohexeno.

Finalmente, el hecho que la hidrogenación del segundo anillo del naftaleno (tetralina a decalina) sólo se hidrogena en sitios Mo-BS sugiere que la molécula de tetralina puede migrar de un sitio Mo-BS a un sitio Mo-CUS, pero el sitio Mo-CUS tiene una capacidad hidrogenante menor que la del sitio Mo-BS.

- *Estudio cinético de la hidrogenación de ciclohexeno*

Las ecuaciones cinéticas del tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) ayudan a comprender el mecanismo de las reacciones que se realizan en un medio heterogéneo. Se obtuvo una ecuación LHHW general que considera un mecanismo de reacción con dos tipos de sitios activos: el sitio Mo-BS para la adsorción de ciclohexeno y otro tipo de sitio localizado en el borde del cristal para la adsorción-disociación del hidrogeno.

De acuerdo con la literatura [46,47], la disociación del hidrógeno puede dar paso a la formación de especies S-H, Ni-H o Mo-H. Sin embargo, la discusión de la naturaleza de los sitios de adsorción y el tipo de disociación del hidrógeno no son analizados en este trabajo, por lo tanto, se consideró que los sitios de adsorción-disociación del hidrógeno son iguales entre sí.

La ecuación (2) reprodujo con exactitud los datos experimentales de la reacción de hidrogenación de ciclohexeno que tiene por etapa limitante la reacción superficial. El mecanismo de reacción propuesto y las consideraciones para llegar a la ecuación (2) se encuentran en el apéndice E. Los parámetros de la ecuación (2) obtenidos se muestran en la tabla 3.3.

$$-\frac{dC_{CHE}}{dt} = \frac{k_{app} \cdot C_{CHE(l)}}{(1 + K_{CHE} C_{CHE(l)})}, \text{ ecuación (2)}$$

Donde: k_{app} es el coeficiente cinético aparente, en $1/g_{cat} \cdot s$, K_{CHE} es la constante de equilibrio de adsorción de ciclohexeno en cm^3/mol y $C_{CHE(l)}$ es la concentración molar de ciclohexeno en mol/cm^3 .



De acuerdo con los resultados que se muestran en la tabla 3.2, los catalizadores NiMoS2.1, NiMoS2.8 y NiMoS3.5 tienen constantes de equilibrio de adsorción del ciclohexeno (K_{CHE}) similares mientras que el catalizador NiMoS1.4 tiene una constante K_{CHE} más baja que el resto de los catalizadores. Por lo tanto, de acuerdo con la tendencia que presentó K_{CHE} , el ciclohexeno se adsorbe mejor en los sitios de los catalizadores NiMoS2.1, NiMoS2.8 y NiMoS3.5 que en los sitios del catalizador NiMoS1.4. Además, el cambio en K_{CHE} podría depender del nivel de sustitución del Ni en la partícula Ni-Mo-S que mostró una tendencia similar al aumentar la carga metálica.

$NiMoS(x)$	1.4	2.1	2.8	3.5
K_{CHE} (L/mol)	5.6	7.2	7.4	7.7
k_{app} (1/g _{cat} ·s) · 10 ⁵	7.0	7.8	8.2	8.6

Tabla 3.2 Parámetros de la ecuación LHHW del sistema de hidrogenación de ciclohexeno

El coeficiente cinético aparente (k_{app}) incrementa al aumentar la carga metálica, tal como la tendencia que presentó el coeficiente cinético mostrado a inicios de esta sección debido a que k_{app} depende del número de sitios Mo-BS y, además, de la constante K_{CHE} .

Por último, de acuerdo con la extrapolación a 200 °C de los datos cinéticos de la hidrogenación de naftaleno sobre catalizadores NiMoS2.8/Al₂O₃ la constante de equilibrio de adsorción de naftaleno sobre el sitio activo es menor que la constante K_{CHE} , 4.2 L/mol [48] y 7.4 L/mol, respectivamente. Por consiguiente, el hecho que la constante de equilibrio de adsorción de naftaleno sea menor a la constante K_{CHE} podría ratificar que el ciclohexeno no migra a un sitio Mo-CUS debido a que se adsorbe, relativamente, con mayor fuerza sobre el sitio Mo-BS que la molécula de naftaleno.

Cabe aclarar que las propuestas realizadas en esta sección (estudio cinético) deben tomarse con cautela a fin de que se realicen estudios teóricos que comprueben los supuestos planteados.



- *Efecto del nivel de promoción sobre la actividad catalítica*

Una vez establecido que los sitios Mo-BS son los únicos responsables de hidrogenación de ciclohexeno y que existe una posible mejora en el coeficiente cinético aparente debido a una mejor adsorción del ciclohexeno se analizó el número de moléculas convertidas por sitio activo en una unidad de tiempo o TOF (turnover frequency) [49], ecuación 3. La cuantificación de la actividad catalítica por el TOF tiene la ventaja de que toma en consideración el número de sitios de manera que es posible conocer la eficiencia del sitio activo. Cabe aclarar que el TOF calculado es un promedio de sitios promovidos y no promovidos, ya que no es posible discriminar uno del otro. El TOF de los catalizadores se muestra en la figura 3.19.

$$TOF = \frac{kC_{CHE0}V}{N_{sitios}} \text{ ecuación (3)}$$

Donde

k , coeficiente cinético ($1/(\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s})$)

C_{CHE0} , concentración inicial de ciclohexeno (mol/cm^3)

V , volumen de reacción (cm^3)

N_{sitios} , sitios de Mo-BS ($\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}$)

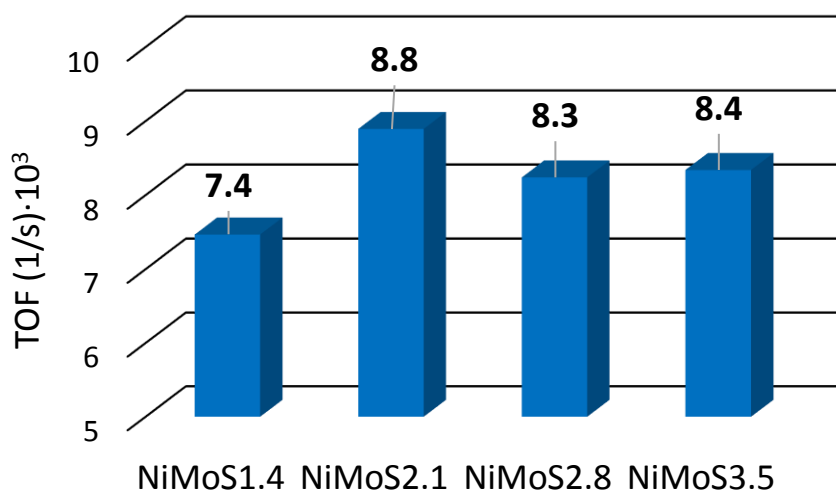


Figura 3.19 Turnover Frequency (TOF) de los catalizadores NiMoS(x)



De acuerdo con la figura 3.19, el TOF no es igual para todos los catalizadores e incrementa en el siguiente orden: NiMoS1.4<NiMoS2.8~NiMoS3.5<NiMoS2.1.

De acuerdo con los resultados de XPS, los cuatro catalizadores exhibieron un alto grado de sulfuración (82-90%) y su fase activa se clasificó como fase Ni-Mo-S tipo II. No obstante, los catalizadores presentan diferencias en el nivel de sustitución de Mo por Ni en el borde de la capa del cristal que pueden influir en el TOF de los catalizadores. Por este motivo, se graficó el TOF vs el nivel de sustitución de Mo por Ni (%) en la figura 3.20.

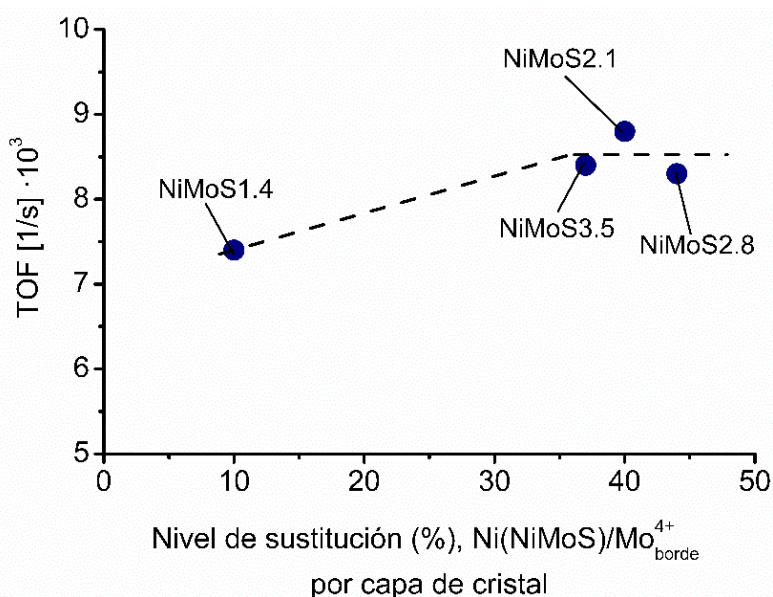
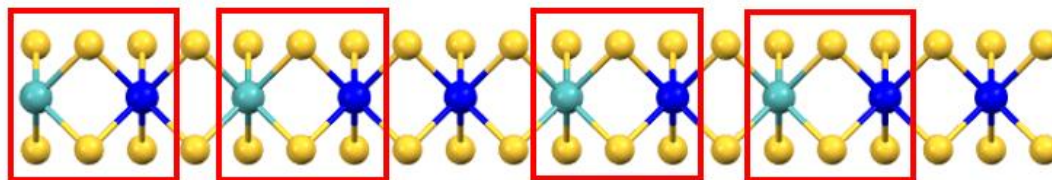


Figura 3.20 Relación TOF vs el nivel de sustitución

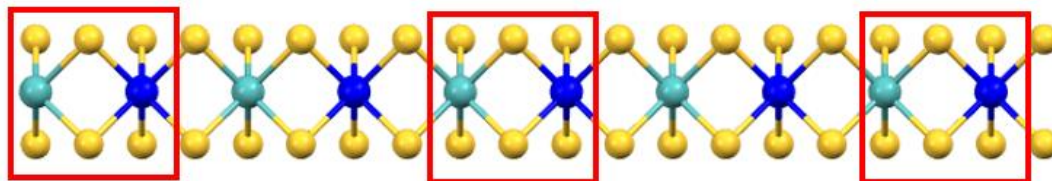
De acuerdo con la figura 3.20, el nivel de sustitución de Ni afecta el TOF de tal modo que el catalizador NiMoS1.4 presentó el TOF y nivel de sustitución de Ni más bajo. En cambio, cuando los catalizadores obtuvieron un nivel de sustitución cercano a 40% el TOF no tiene variaciones significativas. La tendencia que se observa del TOF al aproximarse al 40 % de sustitución de los átomos de Mo por Ni en el borde del cristal puede explicarse si este nivel de sustitución se acerca a un arreglo Ni-Mo-Ni-Mo que correspondería al nivel sustitución del 50 % de sustitución, así como se ilustra en la figura 3.21, el cual podría ser un nivel de sustitución óptimo.



Nivel de sustitución: 40%



Nivel de sustitución: 50%



● Molibdeno ● Azufre ● Níquel

Figura 3.21 Ilustración de la sustitución de Mo por Ni en el borde de una capa del cristal.

Como se mencionó anteriormente, el nivel de sustitución de Mo por Ni del 50% puede corresponder a un arreglo Ni-Mo-Ni-Mo en el borde de la capa del cristal. En esta arreglo cada átomo de Ni mejora a un átomo de Mo por la donación de electrones del Ni dentro del orbital $4d$ del Mo, cambiando su configuración de d^2 (MoS_2) a d^4 (Ni-Mo-S) [50].

El nivel óptimo de sustitución de Ni propuesto para la hidrogenación de ciclohexeno coincide con el estudio de Gandubert [51] donde se analizó cómo la morfología y la promoción de partículas Co-Mo-S soportadas en alúmina afectaba la hidrogenación de tolueno. A través de XPS se encontró que la actividad catalítica por sitio activo no incrementa después alcanzar una relación Co/Mo en el borde del cristal del 50 %.

Cabe aclarar que el comportamiento observado entre el TOF y el nivel de sustitución (%) no puede discriminar si los sitios Mo-BS son sitios Brim o Rim. Si bien, el arreglo Ni-Mo-Ni-Mo podría dar paso únicamente a la formación de sitios Mo-CUS promovidos en la capa superior del cristal (equivalente al modelo Rim-Edge) lo que permitiría alcanzar el máximo número de sitios Mo-CUS promovidos, de acuerdo con el grupo de colaboración de Topsoe, el traslape de los orbitales d de los átomos de Mo de la



primera fila del cristal contribuye a un estado metálico que conforma el sitio Brim [52,53]. Así que, posiblemente, la incorporación del Ni optimice el carácter metálico del sitio a través de la intercalación Ni-Mo. Por lo tanto, es necesario realizar cálculos teóricos que esclarezcan la ubicación del Ni en el cristal y ayude a discernir si los sitios Mo-BS corresponden a sitios Brim o Rim.

En resumen, como resultado del análisis de estructura-actividad de los catalizadores NiMoS(x) se encontró que los sitios Mo-BS intervienen en la hidrogenación de ciclohexeno, sin embargo, no es posible discriminar si los sitios Mo-BS son sitios Rim o Brim. Además, se encontró que la sustitución de Mo y Ni en las partículas Ni-Mo-S puede mejorar la adsorción del ciclohexeno, aunque no se requiere sustituir todo el borde del cristal para mejorar el TOF de la hidrogenación del ciclohexeno.



Referencias

- [1] J. B. Condon, Surface Area and porosity Determinations bu Physisorption, measurements and Theory, Elsevier, 2013.
- [2] H. Hu, I.E. Wachs, Journal of Physical Chemistry. 99 (1995) 10897–10910.
- [3] A. López-Benítez, G. Berhault, A. Guevara-Lara, Journal of Catalysis. 344 (2016) 59–76.
- [4] H. Tian, Charles A. Roberts, I.E. Wachs, Journal of Physical Chemistry. 144 (2010) 14110–14120.
- [5] A. Hrabar, J. Hein, O.Y. Gutiérrez, J.A. Lercher, Journal of Catalysis. 281 (2011) 325–338.
- [6] D.S. Kim, K. Segawa, T. Soeya, I.E. Wachs, Journal of Catalysis. 136 (1992) 539–553.
- [7] F.D. Hardcastle, I.E. Wachs, Journal of Raman Spectroscopy. 21 (1990) 683–691.
- [8] L. LIU, D. LIU, B. LIU, G. LI, Y. LIU, C. LIU, Journal of Fuel Chemistry and Technology. 39 (2011) 838–843.
- [9] M. Li, H. Li, F. Jiang, Y. Chu, H. Nie, Catalysis Today. 149 (2010) 35–39.
- [10] P.A. Nikulshin, V.A. Salnikov, A. V. Mozhaev, P.P. Minaev, V.M. Kogan, A.A. Pimerzin, Journal of Catalysis. 309 (2014) 386–396.
- [11] Y. Fan, G. Shi, H. Liu, X. Bao, Applied Catalysis B: Environmental. 91 (2009) 73–82.
- [12] J.G. E. Payen, R. Hubaut, S. Kasztelan, O. Poulet, Journal of Catalysis. 147 (1994) 123–132.
- [13] Y. Li, A. Li, F. Li, D. Liu, Y. Chai, C. Liu, Journal of Catalysis. 317 (2014) 240–252.
- [14] P.G. Moses, B. Hinnemann, H. Topsøe, J.K. Nørskov, Journal of Catalysis. 248 (2007) 188–203.
- [15] J. V. Lauritsen, M. Nyberg, R.T. Vang, M. V. Bollinger, B.S. Clausen, H. Topsøe, K.W. Jacobsen, E. Lægsgaard, J.K. Nørskov, F. Besenbacher, Nanotechnology. 14 (2003) 385–389.
- [16] A. Ayala-Arroyo, Estudio de la relación hidrogenación/desulfuración en catalizadores NiMo/Al₂O₃ y NiMo/SiO₂/Al₂O₃, Tesis de Maestría, UNAM, 2016.
- [17] S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, Appl. Catal. 13 (1984)



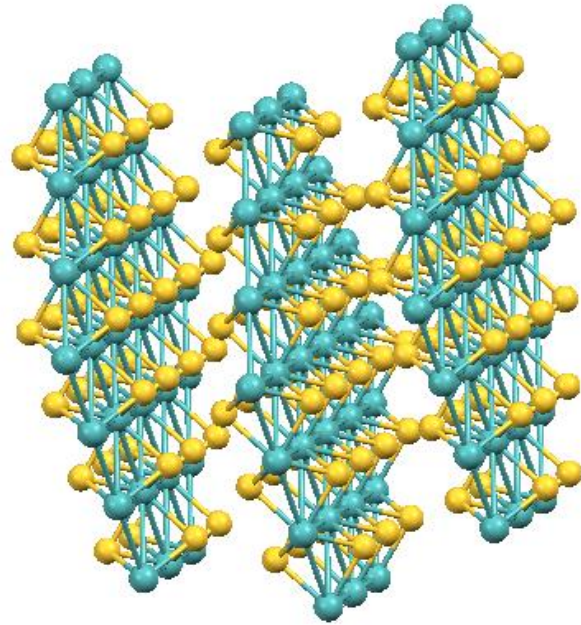
- 127–159.
- [18] H.R. Verma, *Atomic and Nuclear Analytical Methods*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.
- [19] K. Kobayashi, M. Nagai, *Catalysis Today*. 292 (2017) 74–83.
- [20] W. Lai, W. Song, L. Pang, Z. Wu, N. Zheng, J. Li, J. Zheng, X. Yi, W. Fang, *Journal of Catalysis*. 303 (2013) 80–91.
- [21] P.A. Nikulshin, A. V. Mozhaev, K.I. Maslakov, A.A. Pimerzin, V.M. Kogan, *Applied Catalysis B: Environmental*. 158–159 (2014) 161–174.
- [22] C.E. Scott, M.J. Perez-Zurita, L.A. Carbognani, H. Molero, G. Vitale, H.J. Guzmán, P. Pereira-Almao, *Catalysis Today*. 250 (2015) 21–27.
- [23] B. Hinnemann, J.K. Nørskov, H. Topsøe, *The Journal of Physical Chemistry B*. 109 (2005) 2245–2253.
- [24] E.J.M. Hensen, V.H.J. de Beer, J.A.R. van Veen, R.A. van Santen, *Catalysis Letters*. 84 (2002) 59–67.
- [25] S.R. Kirumakki, B.G. Shpeizer, G.V. Sagar, K.V.R. Chary, A. Clearfield, *Journal of Catalysis*. 242 (2006) 319–331.
- [26] S.T. Hong, D.R. Park, S.-J. Yoo, J.-D. Kim, H.S. Park, *Research on Chemical Intermediates*. 32 (2006) 857–870.
- [27] P. Beccat, P. Da Silva, Y. Huiban, S. Kasztelan, *Oil and Gas Science and Technology*. 54 (1999) 487–496.
- [28] B. Scheffer, P.J. Mangnus, J.A. Moulijn, *Journal of Catalysis*. 121 (1990) 18–30.
- [29] B.M. Vogelaar, P. Steiner, T.F. van der Zijden, A.D. van Langeveld, S. Eijsbouts, J.A. Moulijn, *Applied Catalysis A: General*. 318 (2007) 28–36.
- [30] L. Díaz-García, V. Santes, T. Viveros-García, A. Sánchez-Trujillo, J. Ramírez-Salgado, C. Ornelas, E. Rodríguez-Castellón, *Catalysis Today*. 282 (2017) 230–239.
- [31] H.R. Reinhoudt, E. Crezee, A.D. Van Langeveld, P.J. Kooyman, J.A.R. Van Veen, J.A. Moulijn, *Journal of Catalysis*. 196 (2000) 315–329.
- [32] M.L. Pichardo Hernandez, L. Cedeño Caero, *Caracterización de Catalizadores*, Academia Mexicana de Catálisis, Mexico, 2014.
- [33] F. Watts, J. Wolstenholme, *An introduction to Surface analysis by XPS and AES*, Wiley, 2015.
- [34] X. Wang, Z. Zhao, P. Zheng, Z. Chen, A. Duan, C. Xu, J. Jiao, H. Zhang, Z. Cao, B. Ge, *Journal of Catalysis*. 344 (2016) 680–691.



- [35] B. Scheffer, P.J. Mangnus, J.A. Moulijn, *Journal of Catalysis*. 121 (1990) 18–30.
- [36] R. ZHAO, L. ZENG, J. LIANG, C. LIU, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. 44 (2016) 564–569.
- [37] P.A. Nikulshin, D.I. Ishutenko, A.A. Mozhaev, K.I. Maslakov, A.A. Pimerzin, *Journal of Catalysis*. 312 (2014) 152–169.
- [38] P. Nikulshin, D. Ishutenko, Y. Anashkin, A. Mozhaev, A. Pimerzin, *Fuel*. 182 (2016) 632–639.
- [39] J. V. Lauritsen, F. Besenbacher, *Journal of Catalysis*. 328 (2015) 49–58.
- [40] H. Topsøe, R.G. Egeberg, K.G. Knudsen, H.T.A. S, D.- Lyngby, *American Chemical Society Division of Fuel Chemistry*. 49 (2004) 568–569.
- [41] G. Berhault, M. Perez De la Rosa, A. Mehta, M.J. Yácaman, R.R. Chianelli, *Applied Catalysis A: General*. 345 (2008) 80–88.
- [42] E. Schachtl, J.S. Yoo, O.Y. Gutiérrez, F. Studt, J.A. Lercher, *Journal of Catalysis*. 352 (2017) 171–181.
- [43] Z. Vít, D. Gulková, L. Kaluža, M. Zdražil, *Journal of Catalysis*. 232 (2005) 447–455.
- [44] E.M. Morales-valencia, C.O. Castillo-araiza, S.A. Giraldo, V.G. Baldovino-medrano, *ACS Catalysis*. 8 (2018) 3926.
- [45] S.S. Grønberg, M. Šarić, P.G. Moses, J. Rossmeisl, J. V. Lauritsen, *Journal of Catalysis*. 344 (2016) 121–128.
- [46] C. Sattayanon, S. Namuangruk, N. Kungwan, M. Kunaseth, *Fuel Processing Technology*. 166 (2017) 217–227.
- [47] S. Cristol, J.F. Paul, E. Payen, D. Bougeard, S. Clémendot, F. Hutschka, *The Journal of Physical Chemistry B*. 104 (2000) 11220–11229.
- [48] F. Sánchez-Minero, Modelamiento cinético del sistema de reacción 4,6DMDBT-naftaleno-carbazol utilizando catalizadores NiMoAl₂O₃-SiO₂.pdf, Universidad Nacional Autónoma de México, 2009.
- [49] M. Boudart, *Chemical Review*. 95 (1995) 661–666.
- [50] R.R. Chianelli, *Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP*. 61 (2006) 503–513.
- [51] A.D. Gandubert, E. Krebs, C. Legens, D. Costa, D. Guillaume, P. Raybaud, *Catalysis Today*. 130 (2008) 149–159.
- [52] J. V. Lauritsen, M. Nyberg, J.K. Nørskov, B.S. Clausen, H. Topsøe, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, *Journal of Catalysis*. 224 (2004) 94–106.



- [53] M. V. Bollinger, J. V. Lauritsen, K.W. Jacobsen, J.K. Nørskov, S. Helveg, F. Besenbacher, *Physical Review Letters*. 87 (2001) 3–6.



Conclusiones

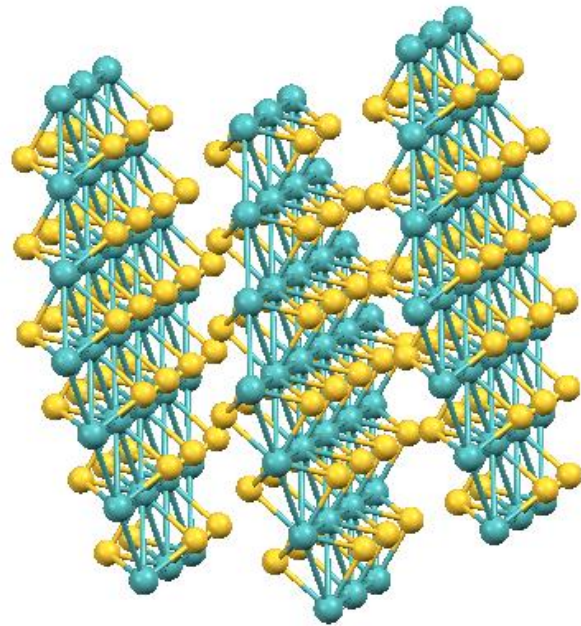


CONCLUSIONES

- La carga de Mo y Ni afecta la longitud y el apilamiento de los cristales Ni-Mo-S soportados en γ -alúmina de tal manera que a bajas carga metálica la longitud promedio de los cristales incrementa 30 % (NiMoS1.4 a NiMoS2.1) mientras que a altas cargas metálicas la longitud promedio incrementa el 6 % (NiMoS2.8 a NiMoS2.1). A diferencia de la longitud promedio, el apilamiento promedio aumentó constantemente (alrededor del 13 %) sin importar la carga metálica.
- El incremento de la carga metálica induce que se formen especies poliméricas de Mo mientras que las especies tetraédricas de Mo disminuyen. Estos cambios en la distribución de especies de Mo permiten que el catalizador se sulfure mejor.
- De acuerdo con los resultados de XPS y de TEM, el apilamiento no es un requisito esencial para obtener partículas Ni-Mo-S tipo II, ya que los cristales de una capa predominaron en los cuatro catalizadores y no se detectó la presencia de enlaces S-Mo-O.
- Los sitios Mo-BS están localizados en el borde o cerca de este de la capa del cristal que su plano basal se encuentre expuesto, ya que el coeficiente cinético de la hidrogenación de ciclohexeno está relacionado con la longitud del cristal, pero limitado por el apilamiento de los cristales.
- El número de sitios hidrogenantes del ciclohexeno (sitios Mo-BS) es proporcional a la cantidad de Mo-BS del cristal Ni-Mo-S debido que existe una buena correlación entre el coeficiente cinético y los moles Mo-BS. Por el contrario, el coeficiente cinético no es proporcional a las vacantes de azufre (sitios Mo-CUS) localizados en el borde del cristal.



- Si bien, los sitios localizados en la capa superior y los sitios Mo-CUS localizados en el borde del cristal tienen la capacidad de hidrogenar, tres variables determinan en qué sitio reacciona el ciclohexeno: la reactividad de la molécula, la fuerza de adsorción de la molécula en el sitio de la capa superior y la capacidad hidrogenante de los sitios.
- De acuerdo con los resultados de TOF sólo se requiere sustituir el 50 % del Mo de borde de la capa del cristal por Ni para que la hidrogenación del ciclohexeno en el sitio Mo-BS sea eficaz. Esto puede deberse a que la sustitución del 50 % cada Mo en el borde de la capa del cristal tiene un Ni adyacente que puede generar el máximo número de sitios Mo-CUS promovidos en la capa superior o alcanzar el carácter metálico suficiente para que el sitio Brim opere adecuadamente en la hidrogenación de ciclohexeno.



Apéndices



Apéndice A: Preparación de catalizadores

Los catalizadores fueron preparados por el método de impregnación incipiente. Para ello, a partir de la carga metálica nominal se obtuvo la masa requerida de heptamolibdato de amonio (HMA) y nitrato de níquel (NN) por gramo de soporte de la forma siguiente:

$$\frac{g \text{ HMA}}{g \text{ soporte}} = C_{Mo} \times A_{sup} \times \frac{1}{N_A} \times \frac{mol \text{ HMA}}{7 mol \text{ Mo}} \times PM_{HMA} \quad \text{Ecuación AE. 1}$$
$$[=] \frac{at \text{ Mo}}{nm^2} \times \frac{nm^2}{g \text{ soporte}} \times \frac{mol \text{ Mo}}{at \text{ Mo}} \times \frac{mol \text{ HMA}}{mol \text{ Mo}} \times \frac{g \text{ HMA}}{mol \text{ HMA}}$$

Donde:

C_{Mo} : La carga metálica, at Mo/nm²,

A_{sup} : área superficial del soporte, nm²/g soporte

N_A , número de Avogadro, at/mol

PM_{HMA} , peso molecular del HMA, en g/mol

Un cálculo similar fue realizado para el contenido de níquel utilizando la relación:

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

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

$$\frac{g \text{ NN}}{g \text{ soporte}} = C_{Ni} \times A_{sup} \times \frac{1}{N_A} \times \frac{mol \text{ NN}}{7 mol \text{ Mo}} \times PM_{NN} \quad \text{Ecuación AE. 2}$$

Donde:

C_{Ni} : La carga metálica, at Mo/nm²,

PM_{NN} , peso molecular del nitrato de níquel, en g/mol



Una vez obtenida la concentración en la superficie del soporte en gramos de la sal precursora, se preparó la solución de impregnación utilizando el volumen de poro del soporte (1.39 ml/g soporte). Finalmente, se calculó la concentración de heptamolibdato de amonio y nitrato de níquel en la solución de impregnación para obtener las cargas nominales.

$$\frac{\text{masa de la sal precursora}}{\text{ml de solución}} = \frac{\text{masa (g) de la sal}}{\text{g soporte}} \times \frac{1}{\text{volumen de poro } \left(\frac{\text{cm}^3}{\text{g soporte}}\right)}$$

Cabe aclarar que, los catalizadores con las cargas nominales de 2.8 y 3.5 at Mo/nm² se prepararon por medio de impregnaciones simultaneas de las sales precursoras con la mitad de la carga metálica. A continuación, se muestra la concentración de las soluciones de impregnación usadas en este trabajo.

Catalizador, NiMoS(x)	Contenido de HMA en la solución, g HMA/ml solución	Contenido de nitrato de níquel en la solución, g NN/ml solución
1.4	0.061	0.043
2.1	0.092	0.065
2.8*	0.061	0.043
3.5*	0.076	0.054

Tabla A.1 Contenido de sales precursoras en la solución de impregnación.

*Dos soluciones de impregnación fueron aplicadas.



Apéndice B: Análisis de las constantes de rapidez de reacción

El estudio cinético de la hidrogenación de ciclohexeno se realizó bajo el esquema D.1. Para ello, se propuso una cinética de pseudo primer orden para el ciclohexeno y de orden cero para el hidrógeno debido a que el hidrógeno fue alimentado en exceso.

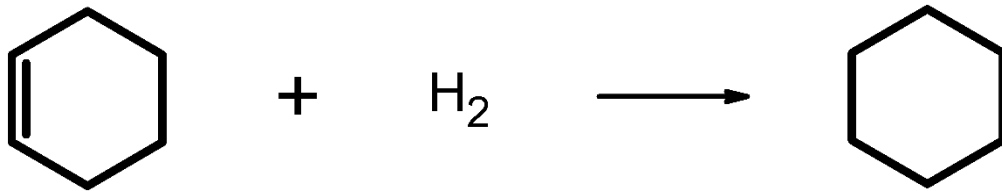


Figura B.1 Esquema de la reacción de hidrogenación de ciclohexeno a 200 °C y 1150 psi usando catalizadores NiMo/Al₂O₃

De esta forma, se resolvió la ecuación diferencial DE.1 que describe el avance de la reacción y los datos experimentales fueron graficados en función de la solución de la ecuación diferencial DE.1 para corroborar el orden de reacción propuesto (un ejemplo de la regresión lineal se muestra en la figura D.1)

$$\frac{dC_{CHE}}{dt} = -kC_{CHE} \therefore -\ln\left(\frac{C_{CHE}}{C_{CHE0}}\right) = kt \quad \text{Ecuación BE.1}$$

$$C_{CHE} = C_{CHE0} \cdot e^{-kt} \quad \text{Ecuación BE.2}$$

Donde

C_{CHE} = Concentración de ciclohexeno en el tiempo t , mol/cm³

C_{CHE0} = Concentración inicial de ciclohexeno, mol/cm³

t = tiempo de reacción, horas

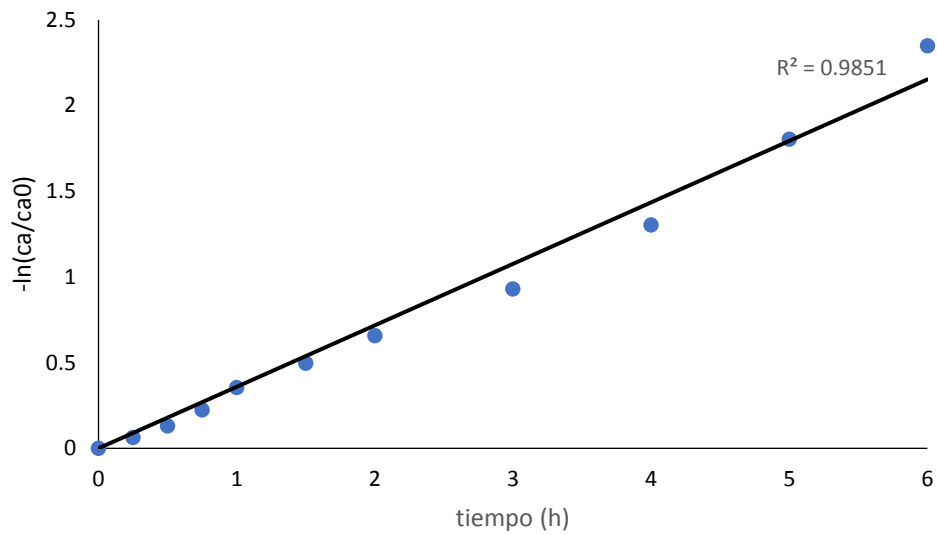


Figura B.1 Ajuste de datos experimentales a la ecuación diferencial a través de la regresión lineal.

Posterior a ello, fueron ajustados los datos experimentales a la ecuación B.E2 a través del método de mínimos cuadrados para conocer el coeficiente cinético de la reacción. Los ajustes de cada uno de los catalizadores se muestran a continuación:

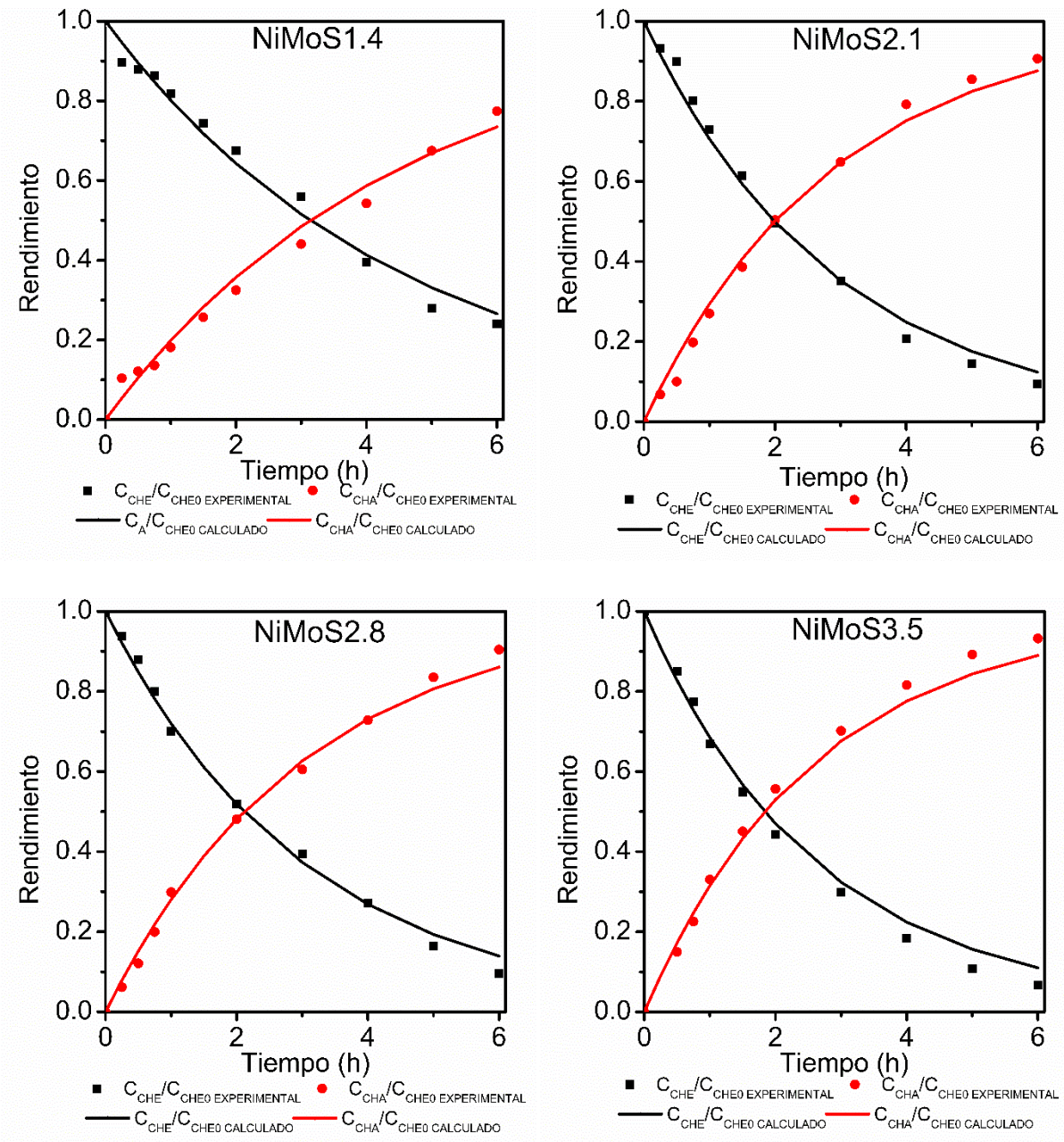


Figura B.2 Ajuste de datos experimentales de la hidrogenación de ciclohexeno, donde C_{CHE} es la concentración de ciclohexeno y C_{CHA} es la concentración de ciclohexano.



Apéndice C: Análisis de micrografías obtenidas por TEM

El análisis de las micrografías obtenidas vía HR-TEM se realizó a partir del conteo de ~600 cristales por cada catalizador, con el que se obtuvo la longitud promedio y el apilamiento promedio:

$$\text{Longitud promedio, } \bar{L} = \frac{\sum L_i}{\sum n}$$

$$\text{Apilamiento promedio, } \bar{A} = \frac{\sum n_i A_i}{\sum n}$$

Donde:

L_i es la longitud del cristal i , n_i es el número de cristales con apilamiento A_i y n es el número total de cristales.

Una vez obtenido la longitud promedio y el apilamiento promedio, se calcularon los átomos de Mo en el borde y en el borde de la capa superior del cristal. Para ello, se utilizó el modelo geométrico propuesto por Kasztelan, tomando como consideración que la forma del cristal era un hexágono perfecto. Las ecuaciones empleadas se muestran a continuación:

$$n = \frac{L}{6.4} + 0.5, \quad L \text{ en } \text{Å} \quad \text{Ecuación CE.1}$$

n = número de átomos de Mo en un lado del hexágono.

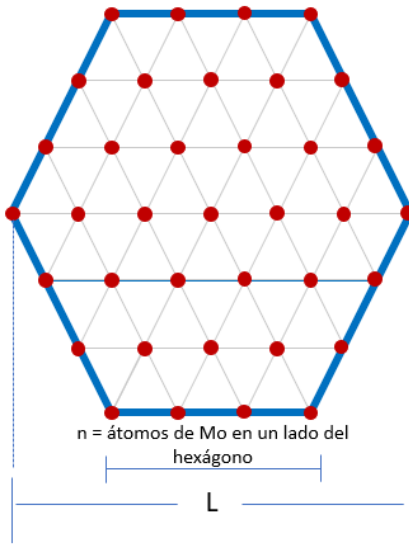


Figura C.1 Modelo geométrico propuesto por Kasztelan

Posteriormente, se calculó el número de átomos de Mo que conforman una capa del cristal y los átomos de Mo que se encuentran en el borde de esta.

$$Mo_{Total} = 3n^2 - 3n + 1 \quad \text{Ecuación CE.2}$$

$$Mo_{Borde} = 6n - 6 \quad \text{Ecuación CE.3}$$

$$\text{Dispersión (D)} = \frac{Mo_{Borde}}{Mo_{Total}} \quad \text{Ecuación CE.3}$$

Una vez determinado el número de átomos de Mo que conforman una capa del cristal y los átomos de Mo en su borde, se prosiguió con el cálculo de capas de cristal, los átomos de Mo en el borde y en el borde de la capa superior por gramo de catalizador. Para ello se realizaron los siguientes cálculos:

$$\frac{\# \text{ capas}}{g \text{ catalizador}} = \frac{\% \left(\frac{g \text{ Mo}}{g \text{ catalizador}} \right) \times N_A}{(100\% * PM_{Mo} * Mo_T)} [=] \frac{\frac{\text{masa Mo}}{\text{masa catalizador}} \times \frac{\text{átomos Mo}}{\text{mol Mo}}}{\frac{\text{masa Mo}}{\text{mol Mo}} \times \frac{\text{átomos Mo}}{\text{capa}}}$$

$$\text{Ecuación CE.4}$$

$$\frac{\# \text{ cristales}}{g \text{ catalizador}} = \frac{\# \text{ capas}}{g \text{ catalizador}} \times \left[f_1 \text{ capa}/_1 + f_2 \text{ capas}/_2 + f_3 \text{ capas}/_3 + f_4 \text{ capas}/_4 \right]$$



Ecuación CE.5

Donde $f_{x\text{ capa}}$ es la frecuencia de apilamiento obtenida de los datos estadísticos.

$$\frac{\mu\text{moles } Mo_{\text{Borde}}}{g \text{ catalizador}} = \frac{\# \text{ capas}}{g \text{ catalizador}} \times Mo_{\text{Borde}} \frac{1 \times 10^6}{N_A} \quad \text{Ecuación CE.6}$$

Debido a que un cristal apilado sólo tiene una capa superior, el número de átomos de Mo en el borde de la capa superior se puede calcular:

$$\frac{\mu\text{moles } Mo_{\text{Borde superior}}}{g \text{ catalizador}} = \frac{\text{cristales}}{g \text{ catalizador}} \times Mo_{\text{Borde}} \frac{1 \times 10^6}{N_A} \quad \text{Ecuación CE.7}$$

En las siguientes tablas se muestran los resultados obtenidos para cada paso de la secuencia de cálculo.

NiMoS(x)	L (nm)	N	Mo total	Mo de borde
1.4	2.38	4.2	41.74	19.31
2.1	3.09	5.3	70.18	25.97
2.8	3.43	5.8	86.42	29.16
3.5	3.63	6.1	96.76	31.03

Tabla C.1 Aplicación del modelo geométrico.

NiMoS(x)	% peso Mo/catalizador, SEM	Frecuencia 1 capa	Frecuencia 2 capa	Frecuencia 3 capa	Frecuencia 4 capa
1.4	4.18	88.18%	9.78%	1.63%	0.41%
2.1	6.13	77.22%	15.66%	5.52%	1.60%
2.8	7.96	72.50%	20.50%	6.00%	1.00%
3.5	9.56	60.77%	26.84%	8.41%	3.98%

Tabla B.2 Resultados SEM y frecuencia de apilamiento obtenidos por las mediciones de las micrografías



NiMoS(x)	# capas/g catalizador	# cristales/g catalizador	$\mu\text{mol Mo}$ borde/ g cat	$\mu\text{mol Mo}$ borde sup/ g cat
1.4	6.29E+18	5.89E+18	201.60	188.93
2.1	5.48E+18	4.79E+18	236.42	206.37
2.8	5.78E+18	4.91E+18	279.92	237.93
3.5	6.23E+18	4.86E+18	320.90	250.77

Tabla C.3 Cristales, moles de Mo de borde y borde superior presentes en las reacciones.



Apéndice D: Composición elemental relativa de Mo y Ni y cálculo del nivel de sustitución de Ni.

La composición elemental relativa al Al 2p se obtuvo después de la deconvolución de los espectros mediante el software Casa XPS empleando un factor de Sensibilidad Relativo (RSF) como se muestra en la ecuación DE.1. La composición elemental relativa se presenta en la tabla D.1

$$N_A = \frac{I_A K_A}{\frac{\delta\sigma_{cA}}{\delta\Omega} \lambda_A} \text{ Ecuación DE.1}$$

Donde:

N_A , Densidad atómica del elemento A

I_A , Número de fotoelectrones de la especie A por segundo

K_A , energía cinética del fotoelectrón

$\frac{\delta\sigma_{cA}}{\delta\Omega}$, sección transversal fotoeléctrica del átomo

λ_A , camino libre medio del fotoelectrón

Donde el término $\frac{1}{\frac{\delta\sigma_{cA}}{\delta\Omega} \lambda_A}$ es definido como factor sensibilidad relativo

Catalizador NiMoS(x)	Mo _T /Al	Ni _T /Al	S/Mo _T + Ni _T
1.4	0.026	0.003	1.43
2.1	0.056	0.012	1.52
2.8	0.064	0.014	1.7
3.5	0.078	0.018	1.42

Tabla D.1 Concentración elemental relativa de Mo y Ni respecto a Al



El nivel de sustitución del Ni en la fase activa se obtuvo a partir de los resultados de XPS junto con la dispersión de los átomos de Mo obtenida por TEM. Para ello se usaron las concentraciones de Ni y Mo (Ni_{total}/Al y Mo_{total}/Al) de la tabla C1, las concentraciones de NiMoS y Mo^{4+} relativas a Al (Ni en NiMoS/ Ni_{total} y (Mo^{4+}/Mo_{total})) de la tabla C2 y la dispersión de Mo por capa del cristal (D) que se obtuvo por medio de microscopía electrónica de transmisión.

La ecuación utilizada para el cálculo del nivel de sustitución es la siguiente:

$$Nivel\ de\ sustitución\ (\%) = \frac{C_{Ni(NiMoS)}}{C_{MoS_2}} \times \frac{1}{D} \times 100\% \quad Ecuación\ DE.1$$

Donde:

$$C_{Ni(NiMoS)} = concentración\ \frac{Ni(NiMoS)}{Al} = \frac{Ni_{total}}{Al} \times \frac{Ni(NiMoS)}{Ni_{total}}$$

$$C_{MoS_2} = concentración\ \frac{Mo^{4+}}{Al} = \frac{Mo_{total}}{Al} \times \frac{Mo^{4+}}{Mo_{total}}$$

$$D = \frac{MO_{Borde, capa}}{MO_{Total, capa}}, \text{ se obtiene por TEM y el modelo geométrico de Kasztelan}$$

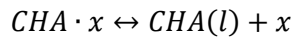
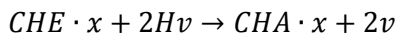
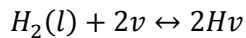
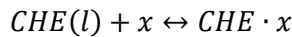
El cálculo del nivel de sustitución de Ni es una aproximación debido a que el término $\frac{1}{D}$ de la ecuación DE.1 asume que los átomos metálicos en el borde del cristal Ni-MoS está conformado exclusivamente por átomos de Mo.



Apéndice E: Desarrollo de la ecuación LHHW para la hidrogenación de ciclohexeno.

Siguiendo el enfoque LHHW, se desarrolló una ecuación cinética para cada etapa del mecanismo de reacción propuesto. Posteriormente, se ajustaron los parámetros de cada ecuación LHHW a los datos experimentales para conocer la etapa controlante del mecanismo de reacción.

Mecanismo de reacción



Donde:

$CHE(l)$: ciclohexeno en la fase líquido

x : sitios de adsorción de CHE

$CHE \cdot x$: ciclohexeno adsorbido en el sitio x

$H_2(l)$: hidrógeno en la fase líquido

v : sitio de disociación del hidrógeno

Hv : átomo de hidrógeno adsorbido en el sitio v

$CHA \cdot x$: ciclohexano adsorbido en el sitio x

$CHA(l)$: ciclohexano en la fase líquido

Número de ecuación	Etapla controlante	Ecuación LHHW
1	Adsorción de ciclohexeno	$-\frac{dC_{CHE}}{dt} = \frac{k_{adsorción-CHE}[C_{CHE(l)} - K_{CHA} \cdot C_{CHA(l)} / (K_{eq} \cdot K_{CHE} \cdot K_{H_2} \cdot C_{H_2(l)})]}{[1 + K_{CHA} \cdot C_{CHA(l)} (1 + \frac{1}{K_{eq} \cdot K_{H_2} \cdot C_{H_2(l)}})]}$
2	Adsorción-disociación de H_2	$-\frac{dC_{CHE}}{dt} = \frac{k_{adsorción-H_2}[C_{H_2(l)} - K_{CHA} \cdot C_{CHA(l)} / (K_{eq} \cdot K_{CHE} \cdot K_{H_2} \cdot C_{CHE(l)})]}{[1 + \frac{K_{CHA} \cdot C_{CHA(l)}}{K_{eq} \cdot K_{CHE} \cdot C_{CHE(l)}}]^2}$
3	Reacción Superficial	$-\frac{dC_{CHE}}{dt} = \frac{k_{app} \cdot K_{CHE} \cdot K_{H_2} \cdot C_{CHE(l)} \cdot C_{H_2(l)}}{[1 + \sqrt{K_{H_2} \cdot C_{H_2(l)}}]^2 [1 + K_{CHE} C_{CHE(l)} + K_{CHA} C_{CHA(l)}]}$
4	Desorción del ciclohexano	$-\frac{dC_{CHE}}{dt} = \frac{k_{adsorción-CHA}[K_{eq} \cdot K_{H_2} \cdot K_{CHE} \cdot C_{CHE(l)} \cdot C_{H_2(l)} / K_{CHA} - C_{CHA(l)}]}{[1 + K_{CHE} \cdot C_{CHE(l)} (1 + \frac{1}{K_{eq} \cdot K_{H_2} \cdot C_{H_2(l)}})]}$

Tabla E.1. Ecuaciones LHHW para cada etapa controlante.



Tomando en cuenta que durante el experimento la presión de operación del reactor no varió significativamente (menos de 100 psi), la presión del reactor y la fracción del hidrógeno en la fase líquido se consideró constantes. Por lo tanto, las ecuaciones LHHW que contengan la concentración de hidrógeno en la fase líquido ($C_{H_2(l)}$), la constante de equilibrio de adsorción-disociación del hidrógeno (K_{H_2}) y/o la constante de equilibrio de reacción (K_{eq}) se simplificaron en un constante.

Número de ecuación	Etapas controlante	Ecuación LHHW	
1.A	Adsorción de ciclohexeno	$-\frac{dC_{CHE}}{dt} = \frac{k_{adsorción-CHE}[C_{CHE(l)} - A \cdot K_{CHA} \cdot C_{CHA(l)} / (K_{CHE})]}{[1 + K_{CHA} \cdot C_{CHA(l)}(1 + A)]}$	$A = \frac{1}{K_{eq} \cdot K_{H_2} \cdot C_{H_2(l)}}$
2.A	Adsorción-disociación de H ₂	$-\frac{dC_{CHE}}{dt} = \frac{k_{adsorción-H_2}[C_{H_2(l)} - K_{CHA} \cdot C_{CHA(l)} / (K_{eq} \cdot K_{CHE} \cdot K_{H_2} \cdot C_{CHE(l)})]}{[1 + \frac{K_{CHA} \cdot C_{CHA(l)}}{K_{eq} \cdot K_{CHE} \cdot C_{CHE(l)}}]^2}$	
3.A	Reacción Superficial	$-\frac{dC_{CHE}}{dt} = \frac{k \cdot K_{CHE} \cdot C_{CHE(l)}}{[1 + K_{CHE}C_{CHE(l)} + K_{CHA}C_{CHA(l)}]}$	$k = \frac{k_{app} \cdot K_{H_2} \cdot C_{H_2(l)}}{[1 + \sqrt{K_{H_2} \cdot C_{H_2(l)}}]^2}$
4.A	Desorción del ciclohexano	$-\frac{dC_{CHE}}{dt} = \frac{k_{adsorción-CHA}[B \cdot K_{CHE} \cdot C_{CHE(l)} / K_{CHA} - C_{CHA(l)}]}{[1 + K_{CHE} \cdot C_{CHE(l)}(1 + \frac{1}{B})]}$	$B = K_{eq} \cdot K_{H_2} \cdot C_{H_2(l)}$

Tabla E.2. Ecuaciones LHHW para cada etapa controlante y simplificada

De acuerdo con los ajustes de los parámetros de la ecuación LHHW, la ecuación 3.A reprodujo con exactitud los datos experimentales de la reacción de hidrogenación de ciclohexeno que tiene por etapa limitante la reacción superficial. Los perfiles de concentración experimentales y los calculados por la ecuación 3.A se muestra en la figura. Para todos los casos, los ajustes de K_{CHA} fueron igual a cero, esto se debe posiblemente a que la constante de adsorción ciclohexano durante el mecanismo es muy pequeña comparada con la constante de desorción del ciclohexeno, por lo tanto, en el mecanismo de reacción el sitio activo se libera rápidamente después de hidrogenar al ciclohexeno. Cabe aclarar que los datos experimentales no son los suficientes para determinar un mecanismo de reacción.



Apéndice F: Seguimiento a la hidrogenación de ciclohexeno

Para seguir el avance de reacción se utilizó cromatografía de gases en donde se identificó el reactivo y el producto de reacción. Para ello, se empleó un cromatógrafo de gases HP 6890, equipado con un detector FID. En la figura F.1 se muestra dos cromatogramas de muestras obtenidas a diferente tiempo de reacción.

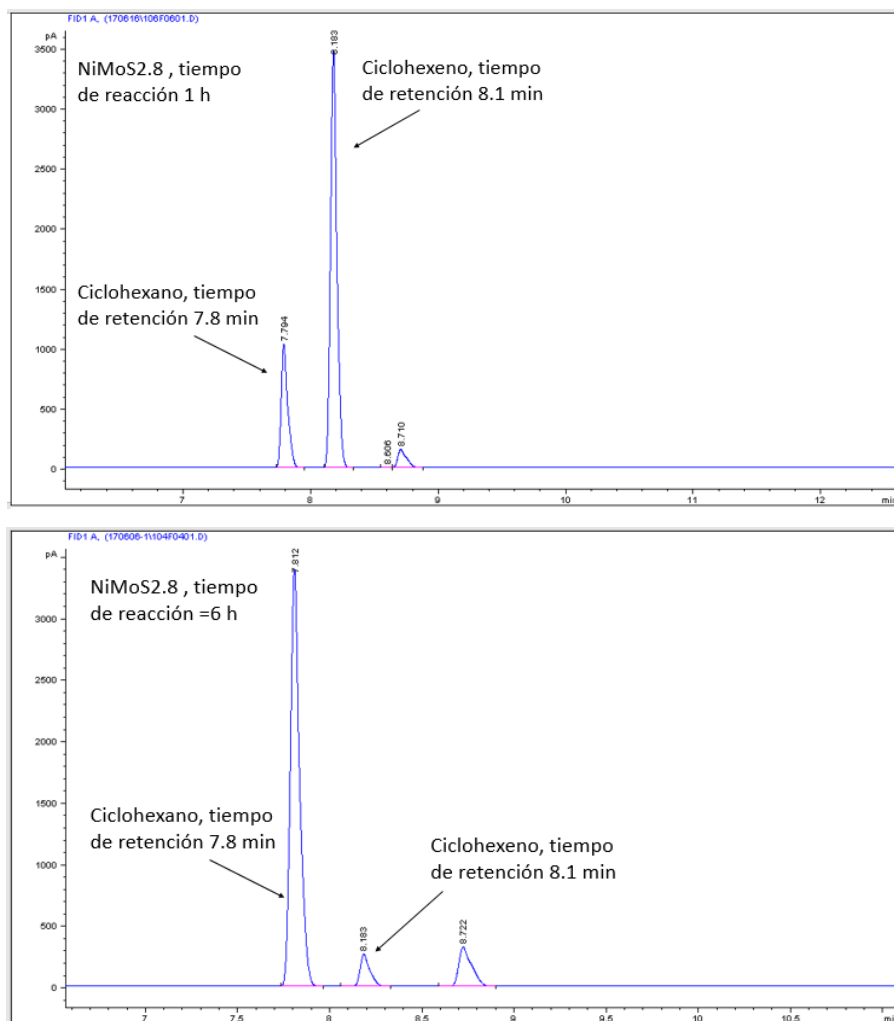


Figura F.1 Seguimiento a la hidrogenación de ciclohexeno por cromatografía de gases.