



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“HIDROGENACIÓN E
HIDRODESULFURACIÓN SOBRE
CATALIZADORES NiMo Y NiW
SOPORTADOS EN ÓXIDOS MIXTOS
Al₂O₃-TiO₂”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERA QUÍMICA
PRESENTA:
GABRIELA MACÍAS ESQUIVEL



MÉXICO, D.F.



2002

EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUÍMICA

TESIS CON
CARTA DE ORIGEN



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	Prof. Jorge Ramírez Solís
Vocal	Prof. Luis Cedeño Caero
Secretario	Prof. Rafael Herrera Nájera
1er. Suplente	Prof. Rogelio Cuevas García
2º. Suplente	Prof. Horacio González Rodríguez

Sitio donde se desarrolló el tema:

Unidad de Investigación en Catálisis,
Facultad de Química,
UNAM.

Asesor:



Dr. Jorge Ramírez Solís

Supervisor Técnico:



M. en C. Rogelio Cuevas García

Sustentante:



Gabriela Macías Esquivel

AGRADECIMIENTOS

A Dios por todo lo que me ha dado y por haberme permitido lograr esta meta.

A mis Padres, Jesús y Blanca, por todo su amor, por su apoyo incondicional en todo momento de mi vida y por haberme enseñado a luchar por lo que quiero. ¡Mil gracias!

A mis hermanos, Hilda, Blanca, Jesús y Alfonso por su apoyo y ejemplo.

A Luis Felipe, por su paciencia, su cariño y su ayuda en todo momento.

A Marifer y Lalo, mis dos grandes amores, por todo su cariño y compañía.

A mis abuelitos Ana, Teresa, Juan y Vicente, a mis tíos y primos por el apoyo y cariño que me han brindado siempre.

Al Dr. Jorge Ramírez, por haber confiado en mí y por haberme ayudado a lograr este sueño.

A la Dra. Aída Gutiérrez, al M. en C. Rogelio Cuevas, a la I.Q. Perla Castillo, al Dr. Luis Cedeño, a la Dra. Tatiana Klimova y al M. en C. Horacio González, por sus consejos y por su paciencia.

A todos mis compañeros de la UNICAT: Roberto, Alejandra, Javier, Argelia, Adriana, Karina, Elizabeth, Pablo, Azenet, Erick, Juan Carlos, Rubén, Luis Carlos y Dora, por los momentos tan agradables que pasé con ellos y por su apoyo y ayuda que me brindaron siempre.

...a todos los que creyeron que lo lograría.

INDICE

CAPÍTULO 1.

Introducción	3
--------------------	---

CAPÍTULO 2.

Antecedentes	10
2.1 Objetivo	16

CAPÍTULO 3.

Desarrollo experimental	17
3.1 Resumen	18
3.2 Síntesis de catalizadores	19
3.2.a Preparación de soportes	19
3.2.b Preparación de catalizadores	20
Catalizadores NiMo	21
Catalizadores NiW	22
3.3 Evaluación de actividad catalítica	25
3.3.a Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno	25
3.3.b Hidrogenación de naftaleno	27
3.3.c Hidrodesulfuración de 4,6 dimetildibenzotiofeno	30

3.4	Caracterización de catalizadores.....	31
3.4.a	Fisorción de N ₂	31
3.4.b	Espectroscopía UV-Vis-DRS.....	37
3.4.c	Difracción de rayos X.....	41
3.4.d	Espectroscopía Raman.....	44
3.4.e	Reducción a temperatura programada.....	45

CAPÍTULO 4.

Resultados y discusión48
4.1 Actividad Catalítica49
4.2 Caracterizaciones65

DISCUSIÓN GENERAL Y CONCLUSIONES.....80

APÉNDICES.

Apéndice A. Cálculos para la preparación de catalizadores.....	i
Apéndice B. Cálculos de rapidez de reacción.	ix
Apéndice C. Caracterizaciones.	xviii
C.1 UV-Vis-DRS. Cálculo de Energía del Gap.	xix
C.2 Fisorción de N₂. Distribución de tamaño de poro.....	xxi

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....xxviii

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1. Introducción.

El propósito de esta sección es dar una breve visión de los efectos del azufre como contaminante ambiental. Los contaminantes del aire son sustancias que, cuando están presentes en la atmósfera, afectan la salud de humanos, animales, plantas o vida microbiana; dañan materiales, o interfieren con el disfrute de la vida. En todo el mundo, se ha puesto énfasis en el control de las concentraciones atmosféricas ambientales de contaminantes a niveles en los cuales no se observen efectos en la salud. En Estados Unidos, los niveles establecidos para proteger la salud humana se describen como estándares primarios de calidad del aire. Los estándares secundarios se establecen con base en los efectos que ocurren en plantas y animales o también en el daño a materiales.

El control de la contaminación del aire no siempre es fácil, porque no es práctico eliminar todas las fuentes de emisiones de un contaminante específico. Por otra parte, es razonable esperar un control de las emisiones hasta el nivel más bajo posible congruente con la tecnología disponible y dentro de los límites de un costo razonable. En la práctica suelen establecerse límites o estándares de control en lugar de estándares de calidad del aire ambiental, porque para un organismo gubernamental de control es más fácil hacerlos respetar, aunque en realidad son deseables los segundos.

La lluvia ácida se mira en la actualidad como un problema regional o continental, más que global. Se considera que los precursores más significativos de la lluvia ácida son SO_x y NO_x , los cuales se oxidan e hidrolizan para formar H_2SO_4 y HNO_3 . El dióxido de carbono (CO_2) también contribuye a la acidez del agua de lluvia, pero es más importante el hecho de que el CO_2 es transparente a la radiación de longitud de onda corta del Sol y opaco a las longitudes de onda más largas que se irradian de regreso al espacio desde la Tierra. De esta manera, un aumento en la concentración de CO_2 puede dar por resultado un calentamiento de la atmósfera de la Tierra y del planeta mismo. Otros gases que absorben fuertemente la radiación de longitud de onda larga son el metano y los clorofluorocarbonos (CFC). Se estima que sólo el CO_2 causa alrededor del 50% del calentamiento atmosférico, el metano el 18% y los CFC el 14% aproximadamente.

Los CFC, y en particular los freones, químicamente son muy estables (esto es, persisten por décadas en la atmósfera). En consecuencia, estas sustancias se mezclan de manera uniforme con las capas inferiores de la atmósfera, hasta alcanzar en último término la capa alta de ozono entre 25 y 50 km sobre la superficie de la Tierra. La capa de ozono alta se forma por fotodisociación de moléculas de oxígeno, un proceso enteramente distinto a aquel que da origen a la formación de ozono en la superficie terrestre mediante el smog fotoquímico. El ozono nos protege de la radiación ultravioleta de longitud de onda muy corta, la cual causa cáncer en la piel. Los CFC experimentan reacciones fotoquímicas a

gran altitud que reducen la concentración de ozono, un efecto indeseable. Se han aprobado leyes en muchos países para restringir la producción y uso de estas sustancias químicas.

Los compuestos de azufre, en especial el bióxido de azufre (SO_2), se consideran un serio peligro para la salud, especialmente para las personas con dificultades respiratorias. Los estudios médicos realizados a grandes sectores de la población mundial han mostrado que quienes viven en las partes más contaminadas de las ciudades, presentan mayor incidencia de enfermedades respiratorias y menor expectativa de vida.

El dióxido de azufre es un gas incoloro con un umbral al sabor de 0.3ppm y un umbral de olor de 0.5ppm. Los efectos principales en la salud incluyen efectos en la respiración, afecciones respiratorias, debilitamiento de las defensas pulmonares, agravamiento de enfermedades respiratorias y cardiovasculares ya existentes, y muerte (figura 1.1). Entre las personas sensibles están los asmáticos y quienes padecen enfermedades pulmonares crónicas y afecciones cardiovasculares. Los ancianos y los niños son los más afectados. ^[1]

Sin embargo, no todo el daño es causado por el SO_2 ; este compuesto puede oxidarse a SO_3 por varias vías, dependiendo de las condiciones particulares de la atmósfera. Una vez formado el SO_3 se disuelve en las pequeñas gotas de agua presentes en la atmósfera, formando así el ácido sulfúrico (H_2SO_4).

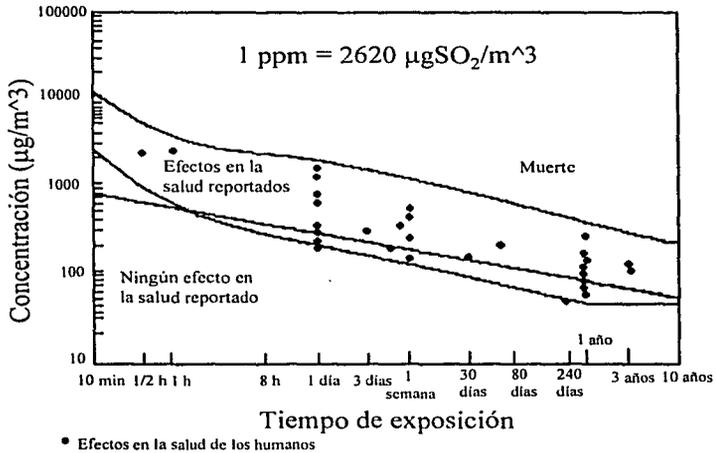
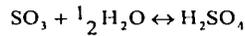
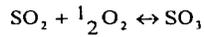


Figura 1.1. Efectos del SO₂ en la salud

Las reacciones que se presentan en la atmósfera para la formación del ácido sulfúrico son las siguientes:



Hace unos 200 años, la precipitación pluvial poseía un pH entre 6 y 7.6, sin embargo, actualmente es común que en muchas regiones se tenga un pH de entre 4 y 4.5. [2]

El pH de las aguas naturales más productivas (en aquellas donde habitan una gran variedad de seres vivos) se encuentra entre 6.5 y 8.5; a pH's inferiores a 4 son destruidos todos los vertebrados, la mayoría de los invertebrados y una gran cantidad de microorganismos. La lluvia ácida también corroe muchos metales y materiales para construcción. El mármol y la piedra caliza que están constituidos principalmente por CaCO_3 son atacados fácilmente por la lluvia ácida, por lo que muchos monumentos históricos han sido casi destruidos en su totalidad.

De acuerdo al Balance Nacional de Energía, la estructura de participación de las diferentes fuentes de energía en el total de la producción primaria del país, es la siguiente:

Hidrocarburos	90%
Petróleo	69% de Hidrocarburos
Biomasa	3.6%
Hidroenergía	2.7%
Carbón	2.1%
Nuclear	1.0%
Geotermia	0.6%
Eólica	n.s.
Solar	n.s.

Los combustibles fósiles (hidrocarburos y carbón) son y seguirán siendo la principal fuente de energía (Figura 1.2), como consecuencia de su menor costo y mayores eficiencias en su transformación. Sin embargo, el impacto ambiental por la emisión de gases con efecto invernadero como consecuencia de su combustión, pueden limitar su utilización en el futuro.

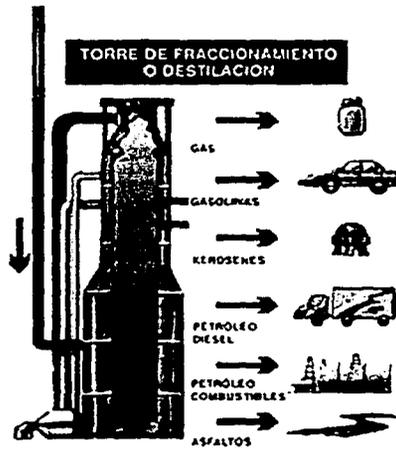


Figura 1.2. Principales aplicaciones de los productos obtenidos de una torre de fraccionamiento de petróleo

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES

CAPÍTULO 2. **Antecedentes.**

En este capítulo se hablará de la importancia de los procesos de Hidrotratamiento para la eliminación del azufre en los combustibles derivados del petróleo y de los catalizadores empleados para este fin. El azufre presente en el diesel está contenido en compuestos orgánicos. Cerca del 60% de ellos han sido identificados como derivados del benzotiofeno y del dibenzotiofeno (DBT). Para disminuir la contaminación por motores de combustión interna, el contenido máximo de azufre permitido en diesel se ha disminuido en ciertos países, lo cual obliga a obtener un diesel prácticamente hidrodesulfurado en su totalidad. Este objetivo es muy difícil de alcanzar con los catalizadores usados en el presente en las unidades hidrodesulfuradoras de la industria, a menos de que sean usadas condiciones muy severas de reacción, lo cual podría significar una menor calidad de los combustibles y una pérdida del rendimiento líquido por el rompimiento de moléculas promovido a altas temperaturas. La dificultad en obtener una hidrodesulfuración (HDS) intensiva del diesel parece ser debida a la presencia de moléculas resistentes a la HDS, como el 4,6 dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). Mientras el DBT es fácilmente convertido, este no es el caso para 4,6-DMDBT. La mayoría de los otros dialquildibenzotiofenos son tan reactivos como el DBT, aunque algunos de ellos lo son aún más. Es posible incrementar la conversión de 4,6-DMDBT al transformarlo en una molécula más reactiva, por ejemplo a través de la isomerización. Esta reacción es posible mediante el empleo de catalizadores ácidos. Otra opción es mediante la hidrogenación de

uno de los anillos aromáticos, lo que vuelve a la molécula más flexible y permite que el átomo de azufre acceda al sitio activo del catalizador^{[4], [5], [6], [7]}.

La hidrodesulfuración (HDS) profunda requiere remover los compuestos de azufre poliaromáticos, sustituidos en la posición 4 y/o 6 del dibenzotiofeno (DBT) que tienen una velocidad de HDS mucho menor que el DBT sobre catalizadores convencionales de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Se ha mostrado que si se aumenta la actividad de la hidrogenación (HYD) de aromáticos en los catalizadores de sulfuros mixtos aumenta también la actividad de la HDS de 4-M- y 4,6- DMBDT vía la ruta de hidrogenación, pero hay una menor actividad de la HDS vía la ruta de corte directo del enlace S-C (desulfuración directa). Así que los catalizadores con una actividad de hidrogenación mejorada pueden tener un mejor desempeño en HDS profunda de gasóleos comparados con catalizadores $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, sin embargo, también se ha demostrado que los catalizadores NiMo son más sensibles a la

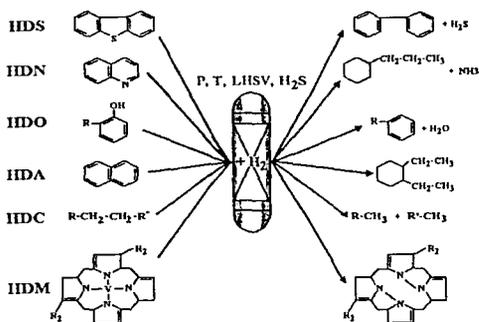


Figura 2.1. Principales procesos de Hidrotratamiento

presencia de H_2S . [8],[9],[10]

Los principales procesos de Hidrotratamiento están representados en la figura 2.1 y se puede decir, en general, que se emplean para eliminar azufre, nitrógeno, oxígeno, aromáticos, metales y para el rompimiento de moléculas.

Dado que los combustibles derivados del petróleo requieren de la desulfuración profunda para la protección del ambiente, todas las corrientes generadas durante la refinación del petróleo crudo reciben algún tipo de Hidrotratamiento, como se observa en la figura 2.2.

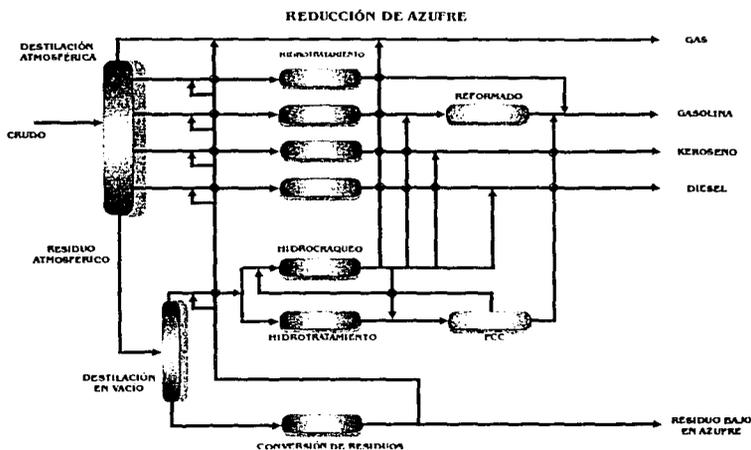


Figura 2.2. Reducción de azufre en las corrientes generadas durante la refinación de crudo

En la actualidad se están realizando esfuerzos de investigación para obtener catalizadores para desulfuración de mejor desempeño y así alcanzar el

contenido de azufre requerido bajo condiciones de operación (P,T) convencionales en la industria, incluyendo la desulfuración de moléculas refractarias como el 4,6-dimetildibenzotiofeno.

Por otro lado, en la refinación del petróleo cada vez es más necesario el empleo de los cortes pesados, aproximadamente el 50% de las reservas mexicanas de petróleo son de crudo pesado tipo Maya. Por ello es importante el producir catalizadores capaces de eliminar moléculas cada vez más complejas que contienen azufre, cuya constante de rapidez es muy pequeña, y por lo tanto son poco reactivas (figura 2.3).

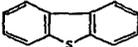
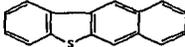
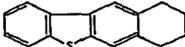
Reactivo	Estructura	Constantes de Velocidad Pseudo-primer-orden (L/s * gcat)
Tiofeno		1.38×10^{-3}
Benzotiofeno		8.11×10^{-4}
Dibenzotiofeno		6.11×10^{-5}
Benzo[<i>b</i>]nafto- [2,3- <i>d</i>]tiofeno		1.61×10^{-4}
7,8,9,10-Tetrahidro- benzo[<i>b</i>]nafto- [2,3- <i>d</i>]tiofeno		7.78×10^{-5}

Figura 2.3. Constantes de velocidad de compuestos de azufre presentes en combustibles

Se ha encontrado que la actividad de los catalizadores de hidrotratamiento se ve fuertemente afectada por la composición del soporte catalítico. En general, los

catalizadores comerciales actuales son sulfuros de Mo o W promovidos con Ni o Co y soportados en alúmina. Una manera de mejorar estos catalizadores sería encontrar un mejor soporte que la alúmina.^{[11]. [12]}

Debido a la alta actividad intrínseca en HDS exhibida por los catalizadores de molibdeno soportados en titania, en los últimos años la preparación y caracterización de óxidos mixtos conteniendo titania ha atraído considerablemente la atención como soporte con gran potencial para catalizadores de hidrotratamiento. La combinación Al_2O_3 - TiO_2 parece ser un soporte prometedor, debido a que permite superar las desventajas de la baja área específica de la titania, la baja estabilidad térmica de la anatasa activa, y la sulfuración relativamente pobre de las fases activas de los catalizadores soportados en alúmina. Así que, con la finalidad de obtener titania altamente dispersa sobre alúmina, diferentes métodos de preparación han sido usados en el pasado ^{[13]. [14]}. Su objetivo ha sido el incrementar el área específica y la estabilidad térmica de la titania, alcanzando una alta eficiencia para la titania como soporte en muchas reacciones catalíticas. La coprecipitación de isopropóxidos de titania y alúmina es uno de los métodos usados para este propósito. Este método permite estabilizar los óxidos mixtos alúmina - titania con altas áreas específicas aún para las composiciones ricas en titania. También ha sido sugerido que el incremento de la acidez de Lewis de los soportes favorece la dispersión de molibdeno, una menor interacción con el soporte, y una mejor sulfuración de la fase Mo y consecuentemente, una actividad intrínseca alta de

HDS de los catalizadores de Mo soportados ^[15]. Se ha propuesto que el papel de la titania es el de promover la formación de compuestos de polimolibdeno con coordinación octaédrica de molibdeno, lográndose un incremento en la actividad catalítica en la hidrodesulfuración de compuestos orgánicos con azufre como el tiofeno.^{[16]. [17]}

2.1. Objetivo.

El Objetivo de la presente Tesis es el determinar la influencia de la composición del soporte sobre la actividad catalítica en las reacciones de Hidrodesulfuración (HDS) e Hidrogenación (HYD) de aromáticos sobre catalizadores NiMo y NiW soportados en óxidos mixtos Al₂O₃-TiO₂. Como reacciones modelo se utilizaron la Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno (DBT) y de 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), así como la Hidrogenación de naftaleno. Con el fin de cumplir dicho objetivo se llevó a cabo la síntesis, caracterización y estudio de la actividad catalítica de 12 catalizadores de NiMo y NiW soportados en óxidos mixtos de alúmina-titania.

CAPÍTULO 3
DESARROLLO EXPERIMENTAL

CAPÍTULO 3. Desarrollo experimental.

3.1. Resumen del trabajo experimental realizado.

Con el fin de cumplir los objetivos establecidos en la presente Tesis se llevó a cabo la síntesis, caracterización y estudio de la actividad catalítica de catalizadores de NiMo y NiW soportados en óxidos mixtos de alúmina-titania.

SÍNTESIS. Los soportes fueron preparados por el método sol-gel y el precursor de la fase activa y el promotor se impregnaron por el método de impregnación sucesiva sobre los soportes.

CARACTERIZACIÓN. Los catalizadores fueron caracterizados mediante las siguientes técnicas:

- Reducción a temperatura programada (TPR)
- Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa (UV-Vis-DRS)
- Difracción de rayos X (DRX)
- Fisisorción de Nitrógeno
- Espectroscopia RAMAN

ESTUDIO DE ACTIVIDAD CATALÍTICA. La actividad catalítica se evaluó en las reacciones:

- Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno (DBT) en un reactor de flujo continuo.
- Hidrogenación de naftaleno en un reactor por lotes (batch).
- Hidrodesulfuración de 4,6-Dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) en un reactor por lotes (batch).

3.2. Síntesis de catalizadores.

3.2.a. PREPARACIÓN DE SOPORTES.

Se prepararon seis soportes de óxidos mixtos alúmina-titania con una relación

molar $\frac{TiO_2}{TiO_2 + Al_2O_3}$ de 0, 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 y 1. El procedimiento empleado fue el

siguiente:

- Agregar isopropóxido de aluminio (IPA), a 547.12 ml de n-propanol con agitación rápida hasta disolución total del IPA (cuando la solución se vea transparente).
- Adicionar isopropóxido de titanio (IPT) a la disolución anterior y dejar en agitación una hora.
- Hidrolizar con agua desmineralizada agregada gota a gota (solución blanca→gel).
- Agitar lentamente 24h. Apagar y dejar asentar (se separa el alcohol).
- Filtrar con vacío y lavar con agua (aproximadamente 300ml) y secar a temperatura ambiente.

- Secar en la estufa a 100°C durante 24h y calcinar a 500°C durante 24h.

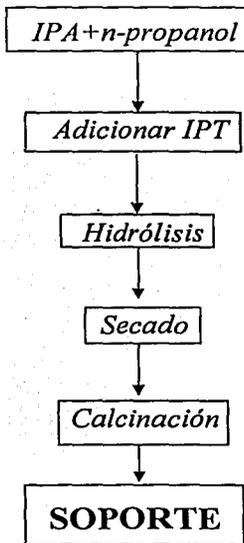


Figura 3.1. Diagrama de flujo para la preparación de soportes

3.2.b. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES.

Los soportes preparados se impregnaron con Mo(W) y Ni de tal forma que cada catalizador tuviera una carga de 2.8 átomos de Mo(W) por nm^2 de soporte y que

la fracción atómica de Ni respecto al Mo(W) fuera igual a 0.3, es decir,

$$\frac{Ni}{Ni + Mo(W)} = 0.3$$

Para la preparación de los catalizadores se empleó el método de impregnación incipiente y secuencial el cual consistió en la impregnación, en primera instancia, del precursor de la fase activa (Mo ó W) con su respectivo proceso de maduración, secado y calcinación seguida de la impregnación del promotor Ni, siendo finalmente madurado, secado y calcinado cada uno de los catalizadores.

CATALIZADORES NiMo

- Impregnar el soporte con la cantidad adecuada de solución acuosa de heptamolibdato de amonio tetrahidratado $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (HMA).
- Madurar durante 2h a temperatura ambiente.
- Secar a 100°C durante 24h.
- Calcinar a 500°C durante 3h.
- Impregnar con la cantidad adecuada de solución acuosa de nitrato de níquel hexahidratado $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$.

- Madurar durante 2h a temperatura ambiente.
- Secar a 100°C durante 12h.
- Calcinar a 500°C durante 3h.

CATALIZADORES NiW

- Impregnar el soporte con la cantidad adecuada de solución acuosa de metatungstato de amonio hidratado $(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{40}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (MTA).
- Madurar durante 2h a temperatura ambiente.
- Secar a 100°C durante 24h.
- Calcinar a 500°C durante 3h.
- Impregnar con la cantidad adecuada de solución acuosa de nitrato de níquel hexahidratado $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
- Madurar durante 2h a temperatura ambiente.
- Secar a 100°C durante 12h.

- Calcinar a 500°C durante 3h.



Figura 3.2. Diagrama de flujo para la preparación de catalizadores

En la tabla 3.1 se presentan las claves con las que se designará a cada uno de los 12 catalizadores preparados,

Tabla 3.1. Claves asignadas a los catalizadores preparados

Catalizador	Clave
<i>Soporte de Al₂O₃</i>	<i>Soporte 00</i>
<i>Soporte de Al₂O₃(70%)-TiO₂(30%)</i>	<i>Soporte 30</i>
<i>Soporte de Al₂O₃(50%)-TiO₂(50%)</i>	<i>Soporte 50</i>
<i>Soporte de Al₂O₃(30%)-TiO₂(70%)</i>	<i>Soporte 70</i>
<i>Soporte de Al₂O₃(10%)-TiO₂(90%)</i>	<i>Soporte 90</i>
<i>Soporte de TiO₂</i>	<i>Soporte 100</i>
<i>NiMo soportado en Al₂O₃</i>	<i>NiMo00</i>
<i>NiMo soportado en Al₂O₃(70%)-TiO₂(30%)</i>	<i>NiMo30</i>
<i>NiMo soportado en Al₂O₃(50%)-TiO₂(50%)</i>	<i>NiMo50</i>
<i>NiMo soportado en Al₂O₃(30%)-TiO₂(70%)</i>	<i>NiMo70</i>
<i>NiMo soportado en Al₂O₃(10%)-TiO₂(90%)</i>	<i>NiMo90</i>
<i>NiMo soportado en TiO₂</i>	<i>NiMo100</i>
<i>NiW soportado en Al₂O₃</i>	<i>NiW00</i>
<i>NiW soportado en Al₂O₃(70%)-TiO₂(30%)</i>	<i>NiW30</i>
<i>NiW soportado en Al₂O₃(50%)-TiO₂(50%)</i>	<i>NiW50</i>
<i>NiW soportado en Al₂O₃(30%)-TiO₂(70%)</i>	<i>NiW70</i>
<i>NiW soportado en Al₂O₃(10%)-TiO₂(90%)</i>	<i>NiW90</i>
<i>NiW soportado en TiO₂</i>	<i>NiW100</i>

3.3. Evaluación de la actividad catalítica.

3.3.a. Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno (DBT) en un reactor de flujo continuo.

La HDS de DBT se llevó a cabo en un micro-reactor tubular de alta presión ISRI HP-100 automatizado.

El procedimiento experimental seguido fue el siguiente:

- 1) Pesar 0.15 g de catalizador.
- 2) Se le midió el volumen al catalizador pesado y a la fibra de vidrio que se colocaba en el fondo del reactor y sabiendo que el volumen total del reactor era de 4.5 cm^3 se calculaba el volumen necesario de carborundum para ocupar el volumen requerido del reactor (figura 3.3).

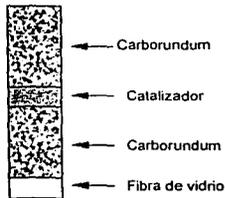


Figura 3.3. Distribución de materiales dentro del reactor de flujo continuo

El catalizador se activó mediante sulfuración con 0.1 ml/min de una solución consistente en 3.1ml de disulfuro de carbono en 300ml de ciclohexano durante 4 horas a 300°C con un flujo de hidrógeno de 104 ml/min.

Una vez activado el catalizador se procedió a evaluar su actividad catalítica con una mezcla de reacción de dibenzotiofeno con 5000 ppm de azufre en n-hexadecano a razón de 0.2 ml/min a 280 y 300°C con una presión de 800 psia y un flujo de hidrógeno de 104 ml/min. Cada reacción fue seguida durante 4 horas tomando muestras cada hora. Todas las muestras fueron analizadas en un Cromatógrafo de gases HP 6890 con detector FID (detector de ionización de flama) e inyector automático con una columna capilar de 50m de longitud X 0.2mm de diámetro X 0.5µm de espesor de película.

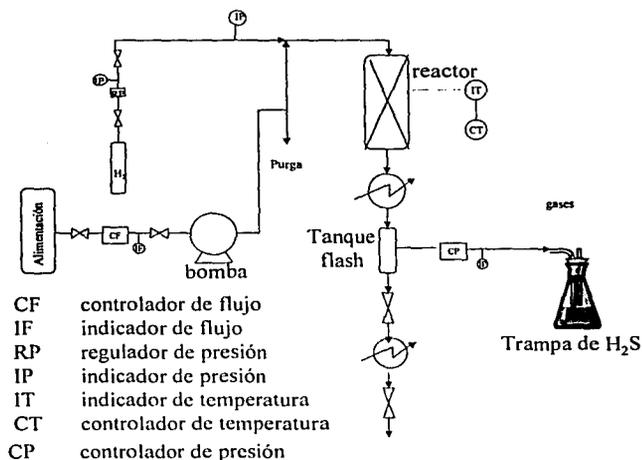
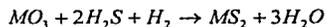


Figura 3.4. Equipo de HDS a flujo continuo

3.3.b. Hidrogenación de naftaleno en un reactor por lotes ("batch").

ACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES.

Debido a que el catalizador se encuentra en estado oxidado a condiciones ambientales y que éste trabaja en su forma sulfurada, es necesario llevarlo a su consiguiente fase activa por medio de la siguiente reacción:



donde M es el metal (Mo ó W).

El proceso de activación fue llevado a cabo en un reactor de vidrio, operado en el modo continuo y equipado con un sistema de calentamiento y control de temperatura automáticos; así como un medidor de flujo con válvulas de aguja para el control de los flujos de gases (H_2S , H_2 , N_2). El reactor es un tubo de vidrio en forma de U con un plato poroso, donde el catalizador es depositado.

La secuencia experimental para la activación del catalizador se presenta a continuación:

- Depositar 0.15g de catalizador en el plato poroso del reactor.
- Colocar el termopar en el termopozo del reactor .

- Hacer fluir una corriente de N_2 por el reactor con un flujo aproximado de 25 ml/min.
- Calentar el reactor con un horno a una velocidad de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar la temperatura de sulfuración de 400°C .
- Cuando el reactor haya alcanzado una temperatura de 80°C cambiar el flujo de N_2 por el de una mezcla que contenía 14.99% de H_2S y el resto de Hidrógeno a razón de 40 ml/min. Al llegar la temperatura a 400°C , la sulfuración se mantiene isotérmica por 4 horas a presión atmosférica.
- Al término del tiempo de sulfuración, la muestra es enfriada lentamente en la mezcla de sulfuración hasta alcanzar 80°C y después en una corriente de N_2 hasta alcanzar temperatura ambiente.

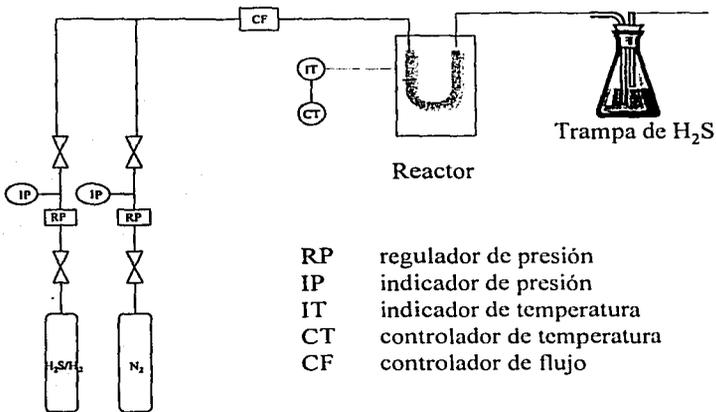


Figura 3.5. Equipo de sulfuración empleado para la activación de catalizadores evaluados en reactor por lotes

EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA.

La reacción se llevó a cabo en un reactor con capacidad de 0.3 litros marca Parr de acero inoxidable tipo 316 diseñado para trabajar a una presión máxima de 3000 psi. Se contó con un manómetro con bourdon de acero inoxidable con lecturas de 0 a 2000 psi, disco de ruptura de inconel con presión de relevo de 2000 psi, válvula de acero inoxidable para suministro de gases de alimentación, válvula de acero inoxidable para la toma de la muestra líquida, válvula de acero inoxidable para la descarga y purga del gas de reacción, sistema de agitación magnética para mantener la concentración y la temperatura homogéneas y un sistema indicador y de control de la temperatura DIP basado en un termocople de hierro constantano (tipo J).

Para evitar su oxidación, el catalizador sulfurado se transvasaba al reactor batch en atmósfera inerte de Argón y eran adicionados 40 ml de n-hexadecano y 1 gramo de Naftaleno (solución 3% en peso de Naftaleno). La reacción se llevaba a cabo a 300°C y una presión de 1000 psia durante 6 horas siendo tomada una muestra cada hora.

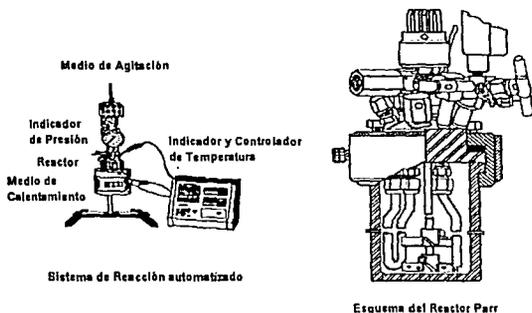


Figura 3.6 Reactor por lotes.

□ **3.3.c. Hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno en un reactor por lotes (batch).**

Para esta reacción, 0.2g de catalizador fueron activados mediante sulfuración en el mismo equipo y bajo las mismas condiciones en que se llevó a cabo la sulfuración de los catalizadores evaluados en la Hidrogenación de naftaleno.

La reacción de Hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT se llevó a cabo en el mismo equipo de reacción por lotes descrito para la Hidrogenación de naftaleno.

El catalizador sulfurado se transvasaba al reactor batch en atmósfera inerte de Argón y eran adicionados 40 ml de n-hexadecano y 0.2g de 4,6-DMDBT (solución 0.1% en peso de azufre). La reacción se llevó a cabo a 300°C y una presión de 1000 psia durante 6 horas siendo tomada una muestra cada hora.

3.4. Caracterización de catalizadores.

Las caracterizaciones fueron realizadas en las instalaciones de la Unidad de Investigación en Catálisis (UNICAT) a excepción de la difracción de rayos X, que fue realizada en la USAI (Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación) en la Facultad de Química.

3.4.a. Fisisorción de N₂.

Los catalizadores dependen para su actividad, cuando menos en parte, de la extensión de su área específica. El método más común para la medición de áreas específicas se basa en la adsorción física de un gas en la superficie sólida. Generalmente se determina la cantidad de nitrógeno gaseoso adsorbido en equilibrio al punto de ebullición normal (-195.8°C) en un intervalo de presiones inferiores a la presión de saturación. Bajo estas condiciones, se pueden adsorber consecutivamente varias capas de moléculas de N₂ sobre la superficie. Para poder medir el área es necesario identificar la cantidad adsorbida que corresponde a una capa monomolecular.

Uno de los métodos más empleados para la determinación del área específica es el desarrollado por Brunauer, Emmett y Teller^[19]. Puede existir alguna incertidumbre con relación a si los valores obtenidos con este método corresponden con exactitud al área específica. Sin embargo, esto tiene poca

importancia relativa, pues el proceso está normalizado y los resultados son reproducibles. Cabe aclarar que el área específica medida de esta manera puede no ser la efectiva para la catálisis. Por ejemplo, sólo algunas partes de la superficie, esto es, los centros activos, pueden ser efectivos para una quimisorción de un reactante, mientras que el nitrógeno puede ser físicamente adsorbido en una extensión superficial mucho mayor.

Además cuando el catalizador está dispersado en un portador o soporte de área considerable, es posible que sólo una parte del área del portador esté recubierta con átomos catalíticamente activos. Por tanto, los átomos activos pueden estar juntos en grupos, de modo que la superficie catalítica sea menor que si los átomos estuvieran completamente dispersos o separados. Sería muy útil conocer las áreas específicas para quimisorción del reactante en las condiciones de la reacción. Sin embargo, esto requeriría la medición de cantidades de quimisorción relativamente pequeñas, a diferentes y a veces difíciles condiciones (alta temperatura y/o presión), para cada sistema reaccionante. En contraste, el nitrógeno puede adsorberse fácil y de manera rápida en forma rutinaria con equipo normal.

En el método clásico para determinar áreas específicas se usa un aparato para medir el volumen del gas adsorbido en una muestra de material sólido. El aparato opera a presiones bajas que pueden variarse desde casi cero hasta 1 atm. La temperatura de operación es del orden de magnitud del punto de

ebullición normal. Los datos obtenidos son volúmenes de gas a una serie de presiones en la cámara de adsorción. Los volúmenes observados se corrigen a centímetros cúbicos a 0 °C y 1 atm (temperatura y presión normales) y se grafican en función de la presión en milímetros, o en forma de la relación entre la presión y la presión de saturación a la temperatura de operación.^[18]

Los poros se clasifican en diferentes categorías dependiendo de su tamaño:

1. microporos (tamaño < 2 nm), ultramicroporos (tamaño < 0.7 nm),
2. mesoporos (2 nm < tamaño < 50 nm),
3. macroporos (tamaño > 50 nm).

Los poros pueden tener una forma regular o, más comúnmente, irregular. Las formas geométricas usadas para representar la forma del poro son la cilíndrica (en algunos óxidos como alúmina y magnesia), hendedura (en carbones activados y arcillas) y huecos entre esferas sólidas conectadas (en sílica y muchos sólidos obtenidos a partir de geles).

Estos modelos asumen que cada poro tiene un diámetro uniforme a todo lo largo, pero muy a menudo hay con forma de botella (el cuerpo del poro es mayor que la boca) o forma de embudo (lo contrario). Los poros pueden estar cerrados (no son accesibles desde el exterior), tapados (abiertos en uno solo de sus extremos), o directo (abierto en sus dos extremos). Cada poro puede estar

aislado o, más frecuentemente, conectado con otros poros para formar una red porosa.

El conocimiento de los parámetros morfológicos es útil para comprender el comportamiento catalítico en el medio de reacción. Por un lado, los procesos catalíticos tienen lugar sobre la superficie del catalizador, por lo tanto, su área afecta fuertemente la actividad catalítica. Por otro lado, para alcanzar la superficie, las moléculas reactivas deben correr a través del sistema poroso, del mismo modo que los productos de reacción tienen que abandonar el catalizador. También los fenómenos de desactivación son grandemente afectados por el tamaño de poro. La deposición de carbono bloqueando las bocas de los micro y mesoporos y cubriendo las paredes de los meso y macroporos son ejemplos típicos.

El modelo matemático empleado para el tratamiento de los datos obtenidos por esta técnica es la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller^[19], la cual se presenta a continuación:

$$\frac{p}{v(p^0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{(c-1)p}{c v_m p^0}$$

Donde p^0 es la presión de vapor a la temperatura de ebullición normal, c es una constante para cada temperatura y cada sistema gas-sólido, p es la presión

parcial del gas, v es el volumen adsorbido a la presión p y v_m es el volumen de gas necesario para formar una monocapa sobre la superficie del sólido.

De acuerdo con la ecuación anterior, una gráfica de $\frac{p}{v(p^0 - p)}$ en función de $\frac{p}{p^0}$ es una línea recta. Con los valores de la pendiente y la ordenada al origen se obtiene el valor de v_m , con lo cual se calcula el valor del área específica del sólido, a partir de la siguiente ecuación:

$$s = \left[\frac{v_m N_0}{V} \right] \alpha$$

Donde N_0 es el número de Avogadro, $6.023 \cdot 10^{23}$ moléculas/mol, V es el volumen que ocupa un mol de gas en condiciones normales de presión y temperatura, $22400 \text{ cm}^3/\text{mol}$, α es el área ocupada por una molécula de N_2 .

Las características morfológicas de interés son el área específica, el volumen de poro y las distribuciones de tamaño de área y poro. La desorción, después de que la saturación es alcanzada, es lo opuesto a la adsorción, pero la evaporación a partir de los mesoporos usualmente tiene lugar a menor presión que la condensación capilar generándose una histeresis. Esto se debe a la forma del poro y se han reconocido 4 tipos de histeresis, de acuerdo a la clasificación de la IUPAC (figura 3.7)^[19].

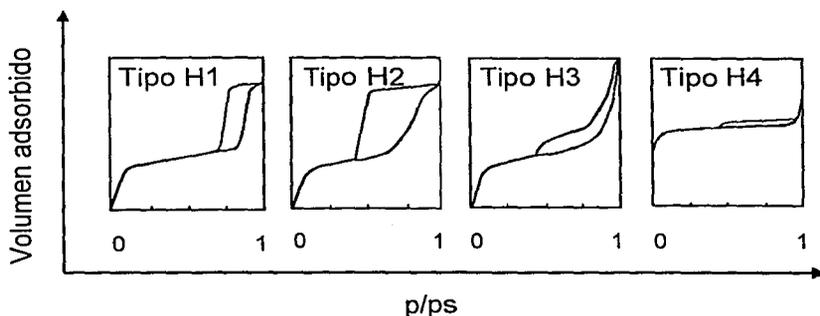


Figura 3.7 Las cuatro formas de histeresis de las isothermas de adsorción usualmente encontradas por adsorción de nitrógeno.

Las isothermas que se esperaría obtener para todos los sistemas aquí evaluados son del tipo H1. Esta clase de histeresis es característica de sólidos conformados por partículas cruzadas por canales casi cilíndricos o formados por agregados o aglomerados de partículas esféricas. En ambos casos los poros tienen forma y tamaño uniformes. La histeresis se atribuye usualmente a la tensión superficial y a tamaños diferentes de la boca y del cuerpo del poro (este es el caso de los poros en forma de cuello de botella) o a un comportamiento diferente en la adsorción y en la desorción en poros casi cilíndricos. En los poros con forma de cuello de botella la condensación tiene lugar en cada sección a una presión de vapor dada por la ley de Kelvin ($\ln \frac{P_0}{P} = \frac{2\gamma V}{rRT}$ donde P_0 es la

presión de vapor saturado, P la presión sobre el líquido, γ la tensión superficial del líquido, V el volumen molar del líquido, r el radio de la gota de líquido, R la constante universal de los gases y T la temperatura del sistema; el líquido formado a baja presión en la boca del poro provee el vapor para la adsorción y condensación a lo largo del cuerpo del poro), pero la evaporación desde el cuerpo del poro no puede ocurrir mientras la boca del poro permanezca llena. En el caso de poros cilíndricos el menisco es cilíndrico durante la condensación y hemisférico durante la evaporación.

El área específica de BET, el volumen de poro y el tamaño de poro de los soportes y de los catalizadores fueron obtenidos de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno medidas a 77K (temperatura de ebullición del nitrógeno líquido) con un analizador automático Micromeritics ASAP 2000. Previo a las mediciones de fisisorción, todas las muestras fueron desgasificadas por 2h a 270°C.

3.4.b. Espectroscopía ultravioleta visible de reflectancia difusa (UV-Vis-DRS).

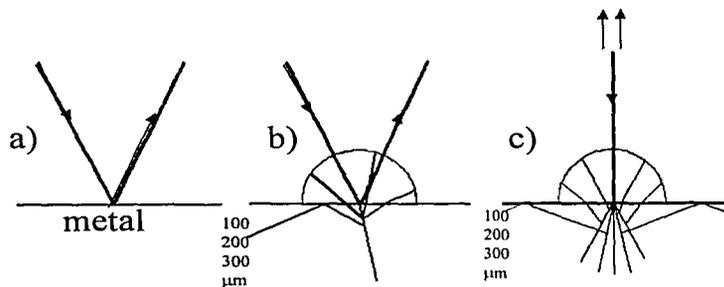
Esta técnica mide la señal óptica resultado del espectro de luz (UV) dispersado por una muestra de catalizador. Las frecuencias de adsorción son características de ciertos arreglos de moléculas y del ambiente que las rodea. Desafortunadamente, aún los espectros de compuestos puros producen bandas

demasiado anchas para su estudio y en los catalizadores encontramos a menudo este problema. Para este estudio, la información que se espera obtener al utilizar esta técnica son los ambientes de coordinación del Mo, W y Ni en las muestras preparadas así como la Energía de banda prohibida, "band gap", (Eg) que es la diferencia de energía entre la banda de valencia y la de conducción de los soportes y de los catalizadores y que indica si el material se comportará como un aislante o un conductor.

La espectroscopía de reflectancia difusa, también conocida como espectrofotometría de luz reflectada difusa es el método en el cual la luz emitida desde la muestra lleva información de las especies absorbentes.

Una explicación sencilla de su principio es la siguiente: la reflexión debida a una superficie metálica (figura 3.8 a), también llamada reflexión especular, involucra únicamente unas pocas capas atómicas y explica el color de ciertos metales como el oro y el cobre. El espectro reflectado es también interesante en la construcción de aparatos ópticos, en los cuales se desea el mayor grado de reflexión posible, como en regiones selectas del infra rojo. De acuerdo con las leyes de la óptica, el rayo analizador que cae diagonalmente sobre la superficie de un material transparente (figura 3.8 b) es parcialmente reflejado (reflexión especular) y parcialmente refractado dentro del material. Esta última fracción de luz es la importante, porque debido a reflexiones internas, es atenuada por la absorción de algunas de las especies en la muestra cuando el rayo que escapa

lleva la importante información de la absorción a longitudes de onda particulares, que es la que se busca. En un tercer caso (figura 3.8 c), se puede representar el rayo vertical de luz analizada. El rayo reflejado de manera especular escapa en la misma ruta que el rayo incidente. El rayo que penetra la muestra causa un fenómeno similar al caso del rayo diagonal, es decir, produce luz perdida reflectada, conteniendo información sobre nuevos compuestos y/o destrucción de los existentes en la muestra.



Película de dosímetro casi opaca

Figura 3.8. Gráfico simplificado del origen de la espectroscopía de reflectancia difusa.

La figura 3.8 muestra que la cantidad de luz que escapa es pequeña, y las pérdidas son sustanciales, debido en parte a las reflexiones internas totales. Es por eso que se hace un gran esfuerzo para coleccionar la mayor cantidad posible de luz emitida, por ejemplo, al colocar los detectores en los lugares donde la emisión es mayor, aunque la distribución de la luz depende de muchos factores

involucrados, no sólo de las propiedades del material, sino también de la longitud de onda.^[20]

La teoría de la espectroscopía de reflectancia difusa data del primer cuarto del Siglo XX. Kubelka y Munk desarrollaron el tratamiento teórico del fenómeno, empleando ecuaciones relacionadas con las tradicionales de extinción, conocidas como la ley de Lambert-Beer.

La $F(R_\infty)$ es $\frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty}$ donde R_∞ es la reflectancia definida de la siguiente manera:

$$R_\infty = \frac{\text{intensidad de la luz reflejada de la muestra}}{\text{intensidad de la luz reflejada de la referencia}}$$

$F(R_\infty)$ es proporcional a la concentración de las especies absorbentes a una longitud de onda definida sólo si las propiedades ópticas de la matriz no cambian con la variación de la concentración de las especies absorbentes.

Los espectros de reflectancia difusa UV-Vis fueron tomados a condiciones ambientales en un espectrómetro Cary 5E UV-VIS-NIR usando politetrafluoroetileno como referencia.

3.4.c. Difracción de rayos X.

La difracción de rayos X (DRX), es una técnica espectroscópica que permite identificar fases cristalográficas del material en estudio. La identificación se realiza por comparación del espectro o difractograma obtenido del compuesto químico con las tarjetas de la American Society for Testing Materials (ASTM) que se encuentran en la base de datos del equipo de difracción.

Se ha convenido en llamar rayos X a la radiación electromagnética cuya longitud de onda se encuentra entre 0.1 y 100 Å. La radiación X se produce generalmente bombardeando materia con electrones de alta energía. Al hacer incidir un haz de electrones acelerado por una diferencia de potencial, sobre un trozo de metal, este emite radiación X por efecto del bombardeo electrónico.

Los rayos X interactúan con la materia de tal manera que un rayo incidente en un material cristalino será difractado en varias direcciones por los átomos o iones del material. Si los centros de difracción se encuentran separados por distancias comparables a la longitud de onda de los rayos X puede ocurrir interferencia entre los rayos X difractados por algún átomo. Debido a un arreglo ordenado de los centros difractores se puede alcanzar interferencia máxima o mínima. Las distancias entre los átomos o iones en los sólidos son típicamente de unos pocos cientos de picómetros (equivalente a pocos Angströms), que son comparables con la longitud de onda producida por el bombardeo de metales

con electrones. La difracción de rayos X de un sólido cristalino se puede ver al considerar la difracción de los puntos de una familia de planos, como se muestra en la figura 3.9:

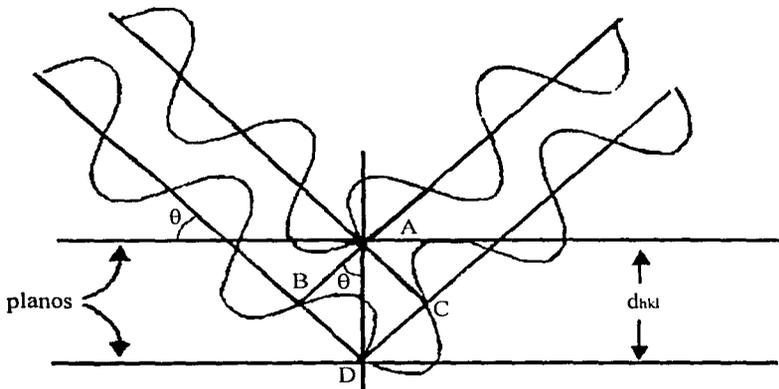


Figura 3.9. Derivación de la Ley de Bragg

La difracción del rayo incidente a partir de los puntos A y D en los planos vecinos produce una difracción en fase (interfase constructiva) si la distancia adicional recorrida por el fotón difractado de D es un múltiplo entero de la longitud de onda. Esta diferencia de trayectoria $BD+DC$ dependerá de la distancia interplanar d_{hkl} , donde hkl son los índices de Miller de los planos en consideración, y también esta relacionado con el ángulo de incidencia θ del rayo X. Para una diferencia de trayectoria que sea un múltiplo entero de la longitud de onda se puede obtener la siguiente relación entre θ y d_{hkl} :

$$BD + DC = 2 * d_{hkl} * \text{sen } \theta = n\lambda$$

donde n es un entero y λ es la longitud de onda de los rayos X. La expresión $2 * d_{hkl} * \text{sen } \theta = n\lambda$ se conoce como la ley de Bragg. Esta ecuación expresa el requerimiento de que los rayos difractados aparezcan sólo a ciertos ángulos discretos, cuando la radiación de una longitud de onda fija incide sobre los planos de un cristal cuyas distancias interplanares están dadas por d_{hkl} .^[21]

El análisis DRX se realiza de la siguiente forma: en el equipo de DRX se monta una muestra en el sistema rotatorio. Sobre esta muestra se hace incidir un haz de rayos X. Cuando los rayos X inciden en un plano, a un determinado ángulo, éstos se difractan y entonces aparece un pico en el difractograma. Cada compuesto posee ciertos planos característicos asociados a determinados ángulos, dados por las tarjetas ASTM; por lo tanto, si los picos de la muestra sintetizada coinciden con los planos asignados al compuesto, se puede decir que se obtuvo el compuesto deseado.

Los espectros de rayos X fueron medidos en un rango de $3^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ en un difractómetro Phillips PW 1050/25, usando una radiación Cu K α con Fe filtrado ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) y una velocidad de goniómetro de $1^\circ (2\theta) \text{ min}^{-1}$.

3.4.d. Espectroscopía Raman.

El efecto Raman se basa en la dispersión inelástica de una radiación electromagnética debido a su interacción con vibraciones moleculares. Cuando la radiación incide en una muestra, parte de los fotones son dispersados debido a los momentos dipolares inducidos a través de la polarizabilidad estática de los electrones. Esta es la dispersión elástica o Rayleigh. Sin embargo, una pequeña parte de los fotones es dispersada a través de la modulación de la polarizabilidad por movimientos electrónicos, vibracionales o rotacionales, dando lugar a la dispersión Raman o inelástica. La dispersión Raman es resultado de colisiones inelásticas entre fotones y moléculas. Supóngase que un fotón de una energía dada (y longitud de onda) colisiona con una muestra. Cuando la energía es transferida de la molécula al fotón, la luz de más alta energía (menor longitud de onda) será dispersada por la muestra (dispersión anti-Stokes). Cuando la energía es transferida del fotón a la molécula, la luz de menor energía (mayor longitud de onda) será dispersada por la muestra (dispersión Stokes). La cantidad de energía intercambiada entre la molécula y el fotón cambia los estados vibracional y rotacional de la molécula. De esta forma, la espectroscopía Raman da información sobre la naturaleza y estructura de las moléculas.^[22]

Los espectros Raman fueron tomados en condiciones atmosféricas con un instrumento Nicolet 950 FT equipado con un detector InGaAs y una fuente láser Nd:YAG con una resolución de 4cm^{-1} y 200 barridos.

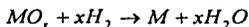
3.4.e. Reducción a temperatura programada (TPR).

El uso del análisis térmico en la caracterización de materiales sólidos se basa en el hecho de que, en un intervalo de temperatura escogido apropiadamente, un sólido experimentará cambios físicos y/o químicos. Los intercambios de materia y/o energía con los alrededores están siempre involucrados en tales transformaciones y el análisis térmico permite detectarlos.

La temperatura característica a la cual ocurrirá un cambio en una muestra dada depende de la naturaleza del sistema en estudio (composición de la muestra y de la atmósfera que lo rodea), y de factores que afectan la cinética de la transformación. Tales factores están relacionados con el arreglo usado para el análisis térmico (flujo de los reactivos gaseosos, efectividad de la transferencia de masa y de calor entre el sólido y los alrededores, programa de temperatura, etc.), mientras otros están relacionados con la muestra sólida (tamaño de partícula, estructura porosa, grado de dispersión de un material inerte, presencia de impurezas, cristalinidad, etc.).

En el campo de la catálisis heterogénea, el análisis térmico se usa como una herramienta para investigar cambios en la reactividad de la superficie y/o en el seno de la muestra con los alrededores, como un resultado de las variaciones en composición, método de preparación o tratamiento preliminar.

La idea básica de esta técnica es monitorear la reducción de la superficie de reacción del catalizador al ponerla en contacto con un gas reductor usando una rampa lineal de temperatura, por medio de un análisis continuo de la fase gaseosa, lo que implica un estudio del comportamiento del catalizador dentro de un perfil de temperaturas lineal, controlado y constante. La reducción del óxido metálico (MO_x) a metal (M) por la hidrogenación está representada por la ecuación:



Es una técnica de caracterización sencilla que nos permite obtener información acerca del número de especies reducibles, en qué cantidad están presentes en el catalizador y a qué temperatura se reducen, y así se puede evaluar la reducibilidad de las diferentes especies y tener una idea de la facilidad de activación del catalizador en HDS.

Un detector de conductividad térmica consiste de dos filamentos gemelos montados axialmente en espacios que contienen el gas a analizar. Los espacios se encuentran en un bloque metálico, en contacto con la línea de gas. Uno de los filamentos está en contacto con una corriente de gas de referencia (un gas no reactivo en TPR, generalmente He), mientras el segundo está en contacto con el gas por analizar. Los filamentos están montados en un puente de Wheatstone y son calentados con una corriente eléctrica constante. La

conductividad térmica del gas que rodea cada filamento es un factor que determina su temperatura y consecuentemente también su resistencia. Así una pequeña diferencia dx (fracción molar o fracción volumen) entre la referencia y los gases analizados resultará en una diferencia de resistencia en el puente de Wheatstone; se medirá una diferencia de potencial, la cual esta dada por

$$v = K_s * dx$$

donde K_s es la sensibilidad de katarómetro.

La reducción a temperatura programada (TPR) de las muestras fue realizada en un sistema de caracterización automatizado ISRI RIG-100, equipado con una celda de conductividad térmica. El pretratamiento de las muestras (150 mg en todos los casos) consistió en una calcinación in situ a 500°C bajo un flujo de aire (30ml min⁻¹, 2h). Las muestras se enfriaron en una corriente de Argón. El paso de la reducción fue realizada con una mezcla Ar/H₂ (30/70 v/v, 25ml min⁻¹), con una rapidez de calentamiento de 10°C min⁻¹. Después de alcanzar 1000°C la muestra fue mantenida a esta temperatura hasta que la señal regresó a la línea base.

CAPÍTULO 4
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Este capítulo tiene como fin el presentar todos los resultados experimentales obtenidos para su interpretación y discusión.

4.1. Actividad Catalítica.

Para la interpretación de los resultados obtenidos mediante la evaluación de la actividad catalítica es necesario el conocimiento de las propiedades texturales de los catalizadores, es por esto que se resumen en la tabla 4.1.

Tabla 4.2. Características de catalizadores

% titania	NiMo		NiW	
	Área específica (m ² /g)			
0	205		161	
30	221		160	
50	200		157	
70	165		154	
90	122		119	
100	20		21	

Hidrodesulfuración de DBT

Los resultados obtenidos de la medición de la actividad catalítica a 280 y 300°C después de estabilizar el reactor por cuatro horas se presentan en la tabla 4.2.

Tabla 4.2. Conversión de DBT

%Titania	NiMo		NiW	
	XA (280°C)	XA (300°C)	XA (280°C)	XA (300°C)
0	4.77	7.22	1.69	2.19
30	6.36	8.31	1.95	2.53
50	5.32	7.52	2.72	3.07
70	4.17	6.69	3.22	5.41
90	5.75	6.51	3.19	5.5
100	1.15	1.8	0.91	1.14

Donde X_A representa la conversión del dibenzotiofeno [$X_A = (\text{moles DBT iniciales} - \text{moles DBT finales}) \cdot 100 / \text{moles iniciales DBT}$]. Estos resultados se pueden visualizar mejor en las figuras 4.1 y 4.2.

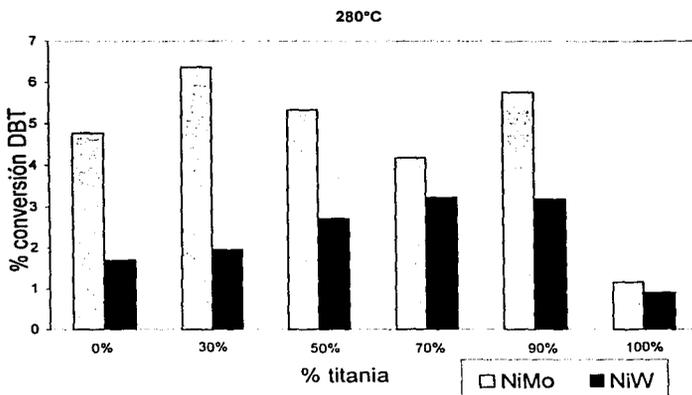


Figura 4.1. Conversión de DBT a 280°C

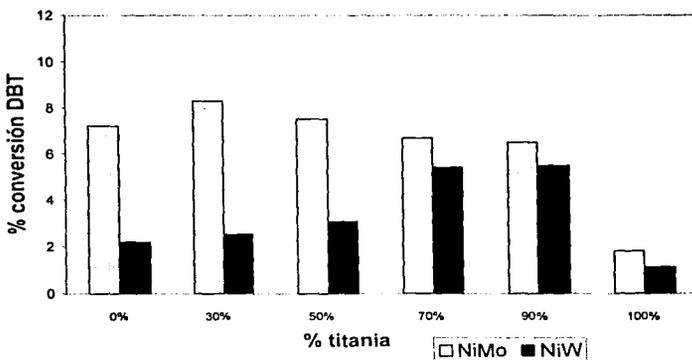


Figura 4.2. Conversión de DBT a 300°C

En la serie de reacciones a 280°C y a 300°C salta a la vista que la actividad catalítica de los catalizadores de NiMo es mayor comparados con los catalizadores NiW soportados en el mismo óxido mixto. En los catalizadores NiMo tanto a 280°C como a 300°C, el máximo de conversión se alcanza con el catalizador NiMo30 mientras que para los catalizadores NiW para ambas temperaturas se encuentra en NiW90. Desde el punto de vista industrial, NiMo30 y NiW90 serían los mejores catalizadores para esta reacción, ya que aquí lo que importa es que la cantidad de catalizador empleada para alcanzar la máxima conversión posible sea mínima. Sin embargo, no se puede pasar por alto la gran diferencia que existe entre el área específica de la alúmina y la de la titania, así como de la cantidad de metal por gramo de catalizador.

Típicamente, una de las propiedades de la titania es que tiene un área específica muy pequeña (50 m²/g), es decir que el número de sitios activos que puede generar por gramo de catalizador es mucho menor que los que puede generar la alúmina (218 m²/g). Por esto fue que se recurrió como caracterización a la medición del área específica y determinación del tamaño de poro de los catalizadores cuyos resultados se analizan más adelante. Al analizar el área específica de todos los catalizadores (tabla 4.1) es evidente que el área específica decrece con el aumento en contenido de titania del catalizador, llegando a ser el área específica de uno soportado sólo en titania hasta 10 veces menor que el de uno soportado en sólo alúmina. Como se utilizó una carga de metal (Mo o W) de 2.8 átomos/nm², la cantidad total de metal depende del área

específica de cada catalizador. Por ello, para normalizar la comparación de actividades catalíticas estas se comparan por metro cuadrado de catalizador.

Para el caso de la Hidrodesulfuración de DBT los valores de rapidez de reacción por metro cuadrado de catalizador se presentan en la tabla 4.3 y en la figura 4.3.

Tabla 4.3. Rapidez de reacción de DBT

	NiMo 280°C	NiMo 300°C	NiW 280°C	NiW 300°C
% Titanía	RA *10 ⁷ (mol DBT/h*m ²)			
0	4.9	7.4	2.2	2.6
30	5.9	7.8	2.6	3.4
50	5.6	8	3.7	4.2
70	5.4	8.7	4.4	7.4
90	10.1	11.5	5.7	10
100	12.4	19.5	9.2	11.6

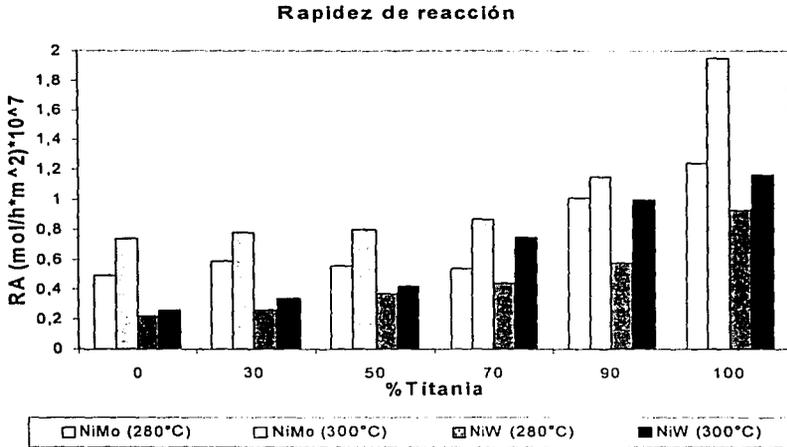


Figura 4.3 Rapidez de reacción de DBT

En todos los casos, la rapidez de reacción aumentó con la temperatura además de que la mayor rapidez de reacción intrínseca es la de los catalizadores soportados en titania pura. Esto confirma que un átomo de metal (Mo o W) es más reactivo en HDS cuando se soporta sobre TiO_2 que sobre Al_2O_3 , como ya se encuentra reportado en la literatura.

En los productos de reacción de la HDS del DBT se identifican dos productos principales, el fenilciclohexano y el difenilo. Según el esquema planteado para esta reacción (figura 4.4)^{[23], [24], [25]}, pueden presentarse dos rutas de reacción. La presencia del fenilciclohexano indica que la reacción se llevó a cabo por la ruta de la Hidrogenación, mientras que cuando aparece el difenilo fue por la ruta

conversión obtenida para cada uno de los catalizadores a la hora 3 y a la hora 6 (conversión final) de reacción se presentan en la tabla 4.6.

Tabla 4.6. Conversión de naftaleno

% Titania	% conversión en NiMo		% conversión en NiW	
	Final	Hora 3	Final	Hora 3
0	98,07	74,33	98,1	77,32
30	97,58	79,81	98,38	83,62
50	97,83	84,72	97,86	81,73
70	97,41	84,43	97,19	84,63
90	96,75	86,63	96,83	82,76
100	97,98	87,71	97,35	83,99

La conversión indicada en la tabla es la del naftaleno. Estos resultados se representan en las figuras 4.5 y 4.6

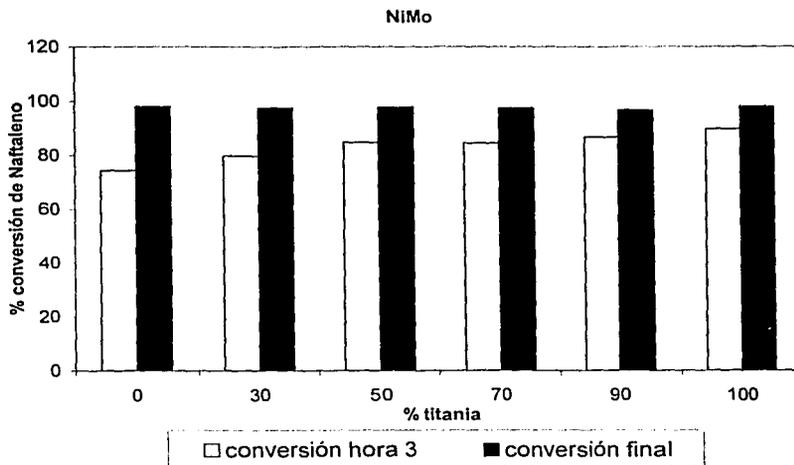


Figura 4.5. Conversión de naftaleno

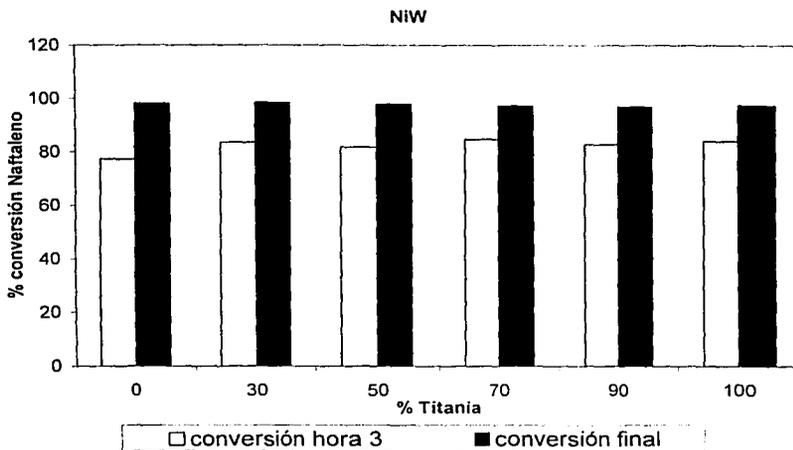


Figura 4.6. Conversión de naftaleno

Para el caso de la Hidrogenación de naftaleno, en la última hora de reacción (6 horas) todos los catalizadores alcanzaron prácticamente la misma conversión por lo que es más representativo el análisis de los resultados a una hora intermedia, que en este caso será la hora 3. En el caso de los catalizadores NiMo el valor máximo de actividad catalítica se alcanzó con el catalizador NiMo100. Para los catalizadores NiW el máximo pertenece al catalizador NiW70. Nuevamente, para un análisis equitativo de los datos obtenidos es necesario el considerar el área específica de cada uno de los catalizadores.

En la Hidrogenación de Naftaleno, los valores obtenidos de rapidez de reacción por metro cuadrado de catalizador se presentan en la tabla 4.7

Tabla 4.7. Rapidez de reacción de HYD de naftaleno

RA (mol/m ² *h)*10 ⁶		
% titania	NiMo	NiW
0	3.2	4.1
30	3.5	3.6
50	3.6	4.5
70	5.0	5.6
90	7.9	8.0
100	34.2	41.7

Estos resultados se encuentran representados gráficamente en la figura 4.7

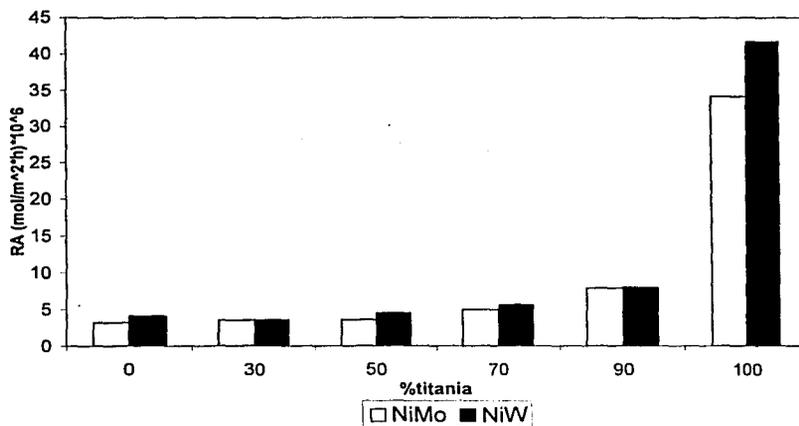


Figura 4.7. Rapidez de reacción de HYD de naftaleno

Los productos principales de la hidrogenación de naftaleno (A) son la tetralina (B) y la cis y trans decalinas (C) (figura 4.8).

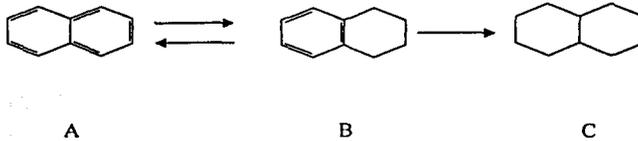


Figura 4.8. Esquema simplificado de reacción de la HYD de naftaleno

El por ciento mol de tetralina y decalinas en los productos de reacción de la última hora de muestreo son los reportados en la tabla 4.8

Tabla 4.8. Productos de reacción de la HYD de naftaleno

%titania	NiMo		NiW	
	%tetralina	%decalinas	%tetralina	%decalinas
0	2.20343	0.27339	2.37691	0.46896
30	2.31025	0.29558	2.18693	0.45242
50	2.37944	0.2408	2.23867	0.32815
70	2.21723	0.2495	2.31773	0.37934
90	2.44037	0.26337	2.40916	0.50781
100	2.12765	0.05972	2.240805	0.477785

Los resultados indican que hay una tendencia en el aumento de la rapidez de reacción conforme el soporte del catalizador contiene más titanio. Cabe mencionar que para esta reacción la actividad catalítica de la serie NiW fue siempre mayor a la de NiMo. En cuanto a los productos de reacción, el principal en todos los casos fue la tetralina, ya que las decalinas son la décima parte de la concentración de la tetralina (la reacción de tetralina a decalina con estos catalizadores casi no se ve favorecida).

HIDRODESULFURACIÓN DE 4,6-DMDBT

Debido a que el 4,6-DMDBT es un reactivo sumamente costoso, se tomó la decisión de evaluar la actividad catalítica únicamente de los 6 catalizadores más representativos en base a los resultados obtenidos en la Hidrodesulfuración de DBT y en la Hidrogenación de naftaleno. Estos catalizadores fueron NiMo00, NiMo90 y NiMo100 así como NiW00, NiW90 y NiW100.

Las rutas de reacción de la hidrodesulfuración propuestas para el 4,6-DMDBT son las mostradas en la figura 4.9

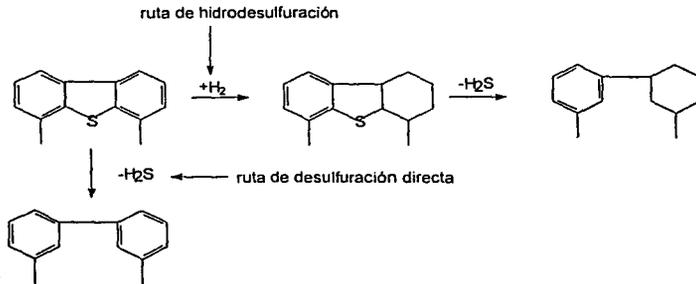


Figura 4.9. Esquema de reacción para la HDS de 4,6-DMDBT

Los resultados obtenidos para la Hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT a la hora 6 de reacción son los reportados en la tabla 4.9

Tabla 4.9. Conversión de 4,6-DMDBT

% titania	% conversión	
	NiMo	NiW
0	37.75	40.1
90	48.18	26.99
100	12.27	33.14

Se puede ver que la conversión sobre titania pura es la menor para ambas series de catalizadores, como se puede observar en la figura 4.10

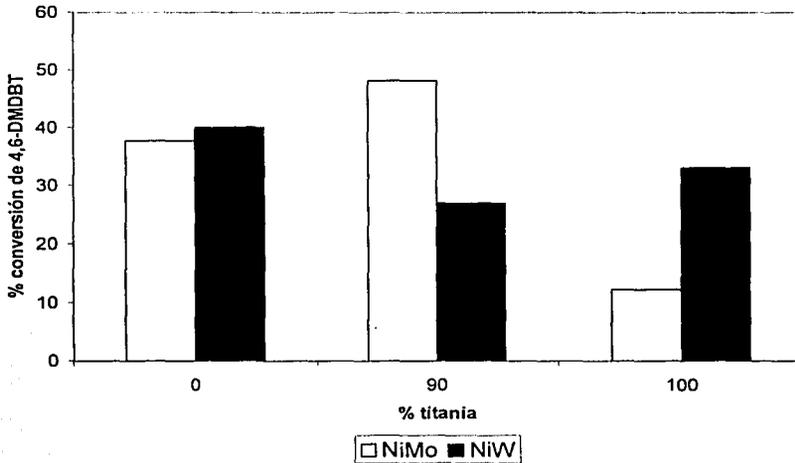


Figura 4.10. Conversión de 4,6-DMDBT

Todas las conversiones (X_A) están referidas a la concentración de 4,6 DMDBT, definiéndose X_A como la diferencia de la fracción mol de 4,6 DMDBT a la hora cero menos la fracción mol de dicho compuesto a la hora analizada, dividida entre su fracción mol inicial. Se calculó la rapidez de reacción para cada uno de los 6 catalizadores empleados, obteniéndose los resultados de la tabla 4.10

Tabla 4.10. Rapidez de reacción de HDS de 4,6-DMDBT

% titania	RA (mol/m ² *h)*10 ⁶	
	NiMo	NiW
0	1.13	1.52
90	2.19	1.53
100	4.51	10.56

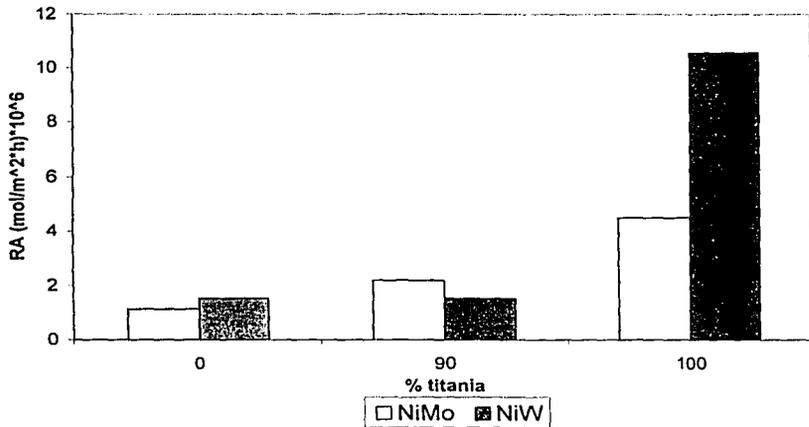


Figura 4.11. Rapidez de reacción de HDS de 4,6-DMDBT

De estos resultados se observa que la rapidez de reacción aumenta con la presencia de titanía, obteniéndose sus valores máximos sobre los soportes constituidos en su totalidad por este óxido (figura 4.11).

Según las rutas de reacción propuestas para este caso (figura 4.9) se analizaron los principales productos de esta reacción y se encontraron los datos reportados en la tabla 4.11.

Tabla 4.11 Productos de reacción de HDS de 4,6-DMDBT

NiMo					
% titania	DMDCH	DMCHB	D MDF	THDMDBT	Φ
0	0,14376	0,1355	0,4953	0,02127	0,273572
90	0,10404	0,1278	0,4906	0,01048	0,260497
100	0,13937	0,1427	0,521	0,01002	0,273896

NiW					
% titania	DMDCH	DMCHB	D MDF	THDMDBT	Φ
0	0,11837	0,1236	0,4711	0,01275	0,262365
90	0,14276	0,1362	0,5113	0,01998	0,26638
100	0,12598	0,1239	0,5113	0,01575	0,242323

DMDCH dimetildiciclohexilo
 DMCHB dimetilciclohexilbenceno
 D MDF dimetildifenilo
 THDMDBT tetrahidrodimetildibenzotiofeno
 Φ (dimetilciclohexilbenceno/dimetildifenilo) al 12% de conversión de 4,6 DMDBT

La Φ de dimetilciclohexilbenceno respecto al dimetildifenilo representa en cierta forma la relación de productos de la ruta de Hidrodesulfuración y los de la ruta de Desulfuración directa. Se puede observar que para el caso de los catalizadores NiMo la Φ es menor para el catalizador soportado sobre el óxido mixto 10% alúmina con 90% de titania que para los catalizadores soportados sobre alúmina o titania puras, siendo mayor la Φ correspondiente a NiMo100. En el caso de los catalizadores NiW, es al contrario, ya que la Φ es mayor en el caso del catalizador NiW90 que en el de los soportes puros, teniendo su valor más bajo con el catalizador NiW100. Para ambos casos la Φ es menor a uno, por lo tanto la ruta favorecida por ambos catalizadores es la de Desulfuración directa.

4.2. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.

Para tratar de explicar el comportamiento obtenido en las pruebas de actividad catalítica en cada uno de los sistemas estudiados, se utilizaron las siguientes técnicas de caracterización.

FISISORCIÓN DE NITRÓGENO.

Al observar las gráficas de distribución de tamaño de poro (Apéndice C.2) se puede determinar que todos los catalizadores empleados son monomodales (la mayoría de los poros son de un mismo tamaño), a excepción de los sistemas con un 70% de titania, donde se tiene un comportamiento bimodal bien definido.

Los datos de área específica y tamaño de poro se reportan en la tabla 4.12 y se representan gráficamente en la figura 4.12

Tabla 4.12. Propiedades texturales de catalizadores

% Titania	Área Específica (m ² /g)					Tamaño de poro promedio (Å)				
	soporte	Mo	NiMo	W	NiW	soporte	Mo	NiMo	W	NiW
0	218	175	205	171	161	79	59	63	74	73
30	245	200	221	187	160	60	77	50	59	59
50	290	197	200	192	157	54	57	51	53	56
70	290	177	165	177	154	58	75	73	65	69
90	160	136	122	140	119	57	57	60	55	57
100	23	22	20	22	21	94	88	91	86	91

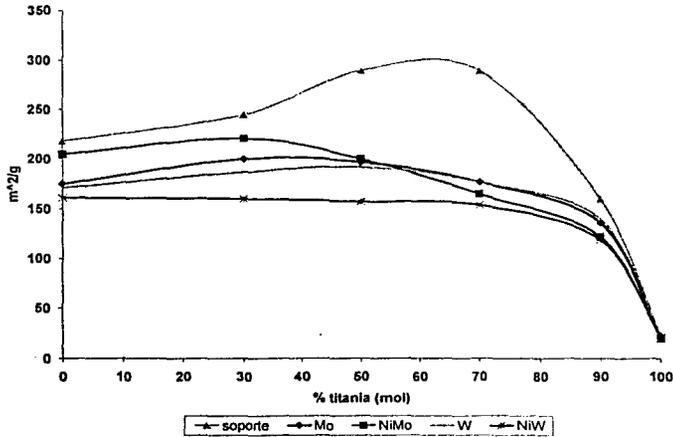


Figura 4.12. Área específica de catalizadores y soportes

Con estos datos se puede observar que los catalizadores con mayor área específica son NiMo30 y NiW00 y que no hay ninguna disminución importante del área específica después de la impregnación de Mo ó W y de Ni. En los catalizadores NiMo00y NiMo30 se puede suponer que la impregnación del Ni ayudó a la mejor distribución del Mo sobre la superficie del soporte ya que aumentó el área específica de los catalizadores con la impregnación del promotor. Los datos de distribución de volumen promedio de poro (tabla 4.12) indican que no hay obstrucciones importantes en ninguno de los catalizadores. Las isothermas obtenidas para todos los catalizadores aquí evaluados son del tipo H1. Esta histeresis se atribuye usualmente a la tensión superficial y a tamaños diferentes de la boca y del cuerpo del poro o a un comportamiento diferente en la adsorción y en la desorción en poros casi cilíndricos

ESPECTROSCOPIA UV-Vis DE REFLECTANCIA DIFUSA.

Esta técnica mide la señal óptica resultado del espectro de luz (UV) dispersado por una muestra de catalizador. Las frecuencias de absorción son características de ciertos arreglos moleculares y del ambiente que los rodea. Los espectros obtenidos mediante esta técnica de los soportes así como de los catalizadores son los presentados en las figuras 4.13, 4.14 y 4.15

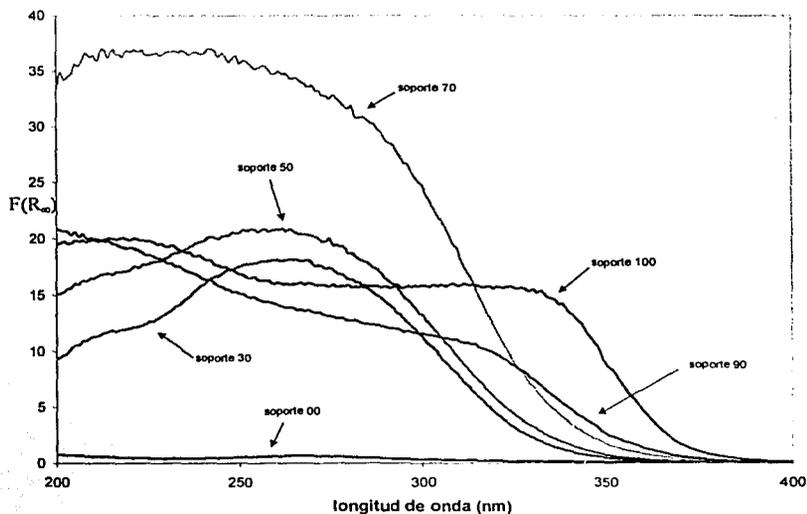


Figura 4.13. Espectros DRS de soportes

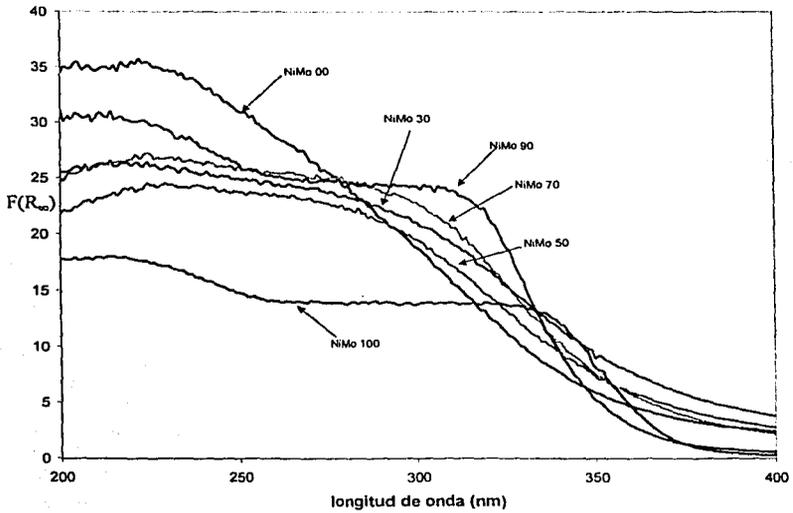


Figura 4.14. Espectros DRS de catalizadores NiMo

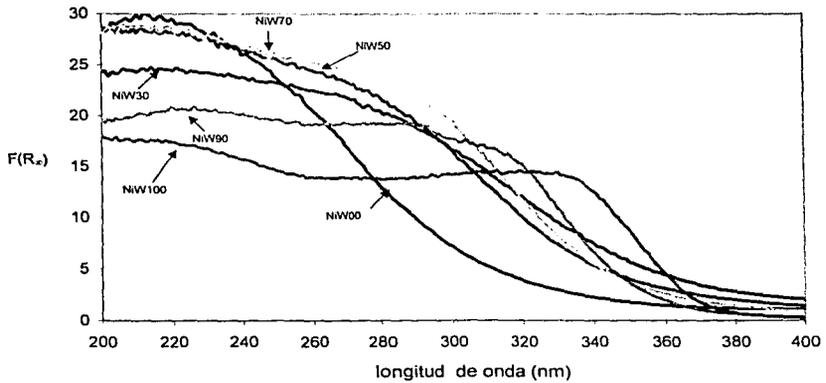


Figura 4.15. Espectros DRS de catalizadores NiW

Para la interpretación de los resultados aportados por la técnica UV-VIS-DRS se calculó para cada uno de los catalizadores la energía de gap E_g (energía necesaria para hacer pasar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción), sabiendo que la energía (E) se puede expresar como $E=hc/\lambda$, donde h es la constante de Planck, c la velocidad de la luz en el vacío y λ las diferentes longitudes de onda a las que se midió la señal $F(R_w)$. De este modo se pudieron obtener las E_g a partir del borde de absorción de cada espectro (Apéndice C.1). Estos valores se presentan a continuación:

Tabla 4.13. Energía de la banda prohibida en eV

% Titania	Soporte (eV)	NiMo (eV)	NiW (eV)
00	7.4	4	4.3
30	3.9	3.5	3.7
50	3.9	3.6	3.8
70	3.8	3.5	3.2
90	3.7	3.6	3.6
100	3.4	3.4	3.4

Esto se esquematiza mejor en la siguiente gráfica:

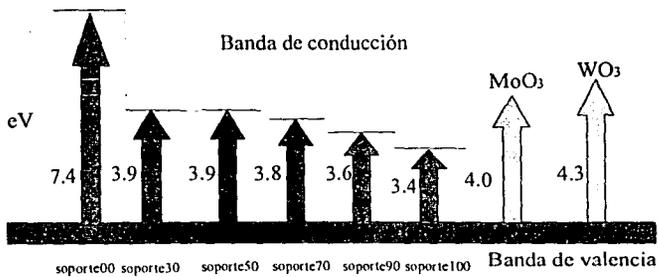


Figura 4.16. Energía de la banda prohibida E_g

Debido a que los óxidos de molibdeno y tungsteno entran en la banda de conducción de todos los catalizadores que contienen titania, existe la posibilidad de intercambio electrónico titania-metal, creándose de esta manera la presencia de ciclos redox. Esto indica que las propiedades redox de los óxidos de Mo y W se deben alterar con la presencia de titania en el soporte.

Con los resultados anteriores se puede pensar que la reducibilidad y la sulfurabilidad se aumentan y también que se forman un mayor número de vacantes (sitios activos) con el contenido de titania, lo cual de ser cierto se verá confirmado con los resultados obtenidos mediante la técnica de caracterización de reducción a temperatura programada, teniendo concordancia con lo reportado en la literatura.^{[12], [26], [27], [28]}

La posibilidad de tener más sulfurado y tal vez un mayor número de vacantes aniónicas en los catalizadores ricos en titania, lleva a pensar que esto puede deberse a un efecto promotor del titanio^[12]. Este efecto promotor es electrónico y surge cuando en una atmósfera reductora como la que se encuentra bajo condiciones de reacción el Ti^{4+} se reduce a Ti^{3+} . Dada su estructura electrónica, el Ti^{3+} tiene la habilidad de donar su electrón. La transferencia de carga electrónica del Ti^{3+} al W^{4+} (en el WS_2) da como resultado un debilitamiento en los enlaces metal - azufre e incrementa con esto la posibilidad de generar más vacantes aniónicas que en el caso de los catalizadores donde el titanio está ausente.^[28]

Esta propuesta está de acuerdo con los resultados de UV-Vis-DRS. Se observa al hacer los cálculos de la energía de la banda prohibida (E_g) que ésta es menor para los catalizadores que para los soportes siendo esta diferencia cada vez más pequeña entre mayor es el contenido de titania hasta que el valor de esta energía llega a ser igual para soporte y catalizadores en el caso de titania pura. Esto lleva a pensar que los orbitales del Ti 3d en las muestras ricas en titanio se encuentran en la banda de conducción del orbital W5d haciendo con esto factible la transferencia del electrón de las especies de Ti^{3+} producidas por la reducción del Ti^{4+} hacia las especies de W^{4+} . [25],[26]

De acuerdo con esta caracterización se puede decir que en los catalizadores que contienen titania, las partículas de óxido de Mo o W están eléctricamente conectadas por medio del soporte, no así los catalizadores soportados en alúmina pura.

La asignación de bandas a especies presentes en los catalizadores no es posible debido a que la absorción de la titania es demasiado intensa y cubre las bandas correspondientes a Mo, W y Ni.

DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

La técnica de difracción de rayos X permite determinar el tipo de fases cristalinas presentes. Los difractogramas obtenidos para los soportes y los catalizadores empleados se presentan a continuación,

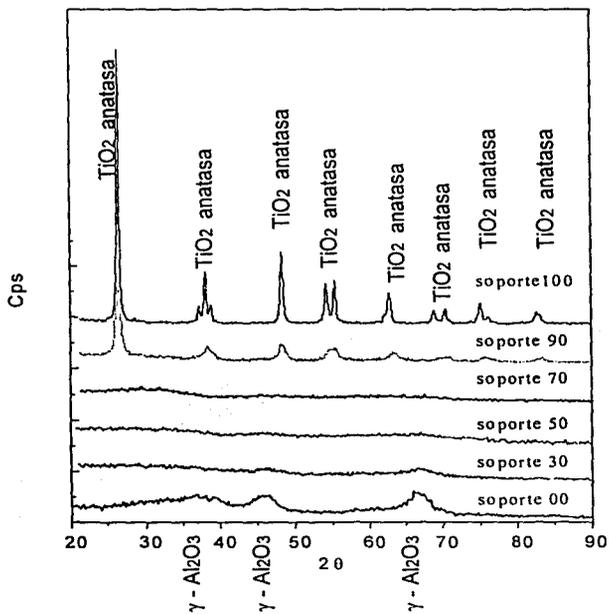


Figura 4.17. Difractogramas de soportes

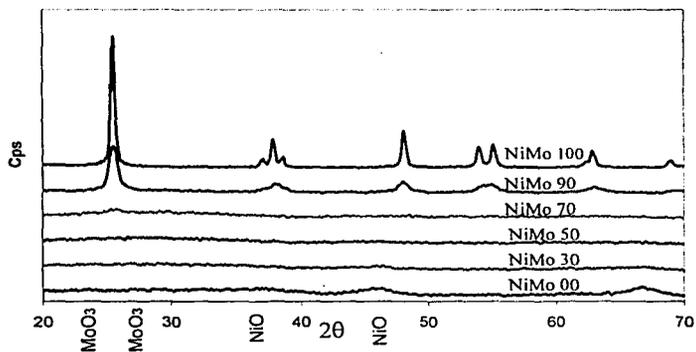


Figura 4.18. Difractogramas catalizadores NiMo

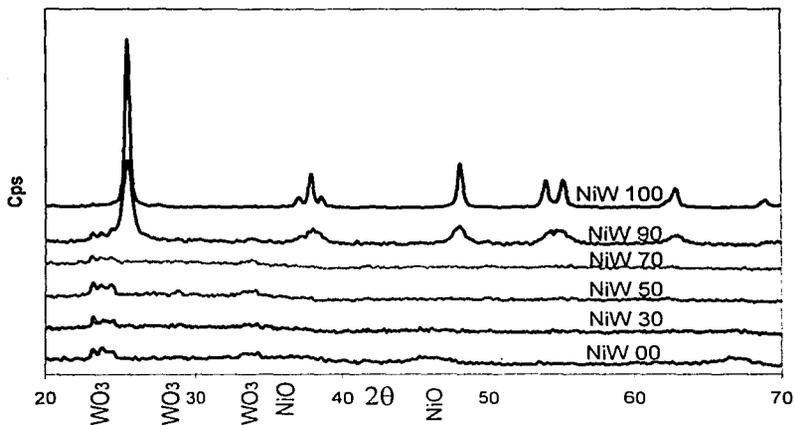


Figura 4.19. Difractogramas catalizadores NiW

La presencia de MoO_3 es escasa en todos los catalizadores NiMo. En los catalizadores NiW se puede determinar la presencia de WO_3 cristalino en todos los catalizadores. Esto indica que el W no está bien disperso sobre la superficie del catalizador. Claramente se debe optimizar el método de impregnación de W sobre los soportes.

El promotor impregnado (Ni en este caso) se coordina en los bordes de los cristales del óxido y del sulfuro metálico (Mo ó W), impidiendo que los cristales crezcan ^[35]. Para que un cristal sea detectado en la técnica de difracción de rayos X debe ser mayor a 40 Å, por lo que al analizar estos resultados es evidente que muy pocos cristales de óxido de los metales (Mo o W) se aglomeraron en presencia del promotor.

ESPECTROSCOPIA RAMAN

Los espectros obtenidos mediante esta técnica para los soportes y catalizadores son los que se presentan en las figuras 4.20, 4.21 y 4.22. La única señal que se distingue en los catalizadores y en los soportes ricos en titania es la de la titania, ya que en esta técnica la alúmina presenta un problema de fluorescencia. En los catalizadores la señal del níquel es tan intensa que oculta la de los demás

metales presentes (Mo y W). Así pues, esta técnica no fue capaz de aportar información sobre la naturaleza y la estructura de las moléculas presentes .

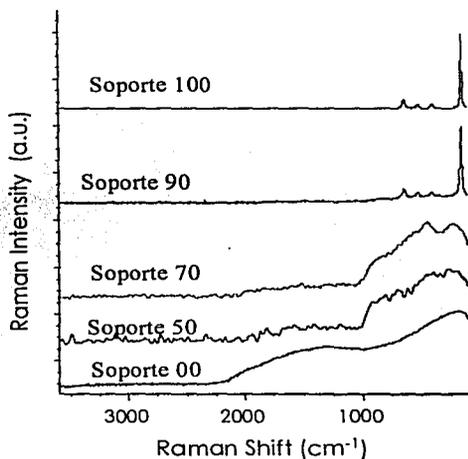


Figura 4.20. Espectros RAMAN de soportes

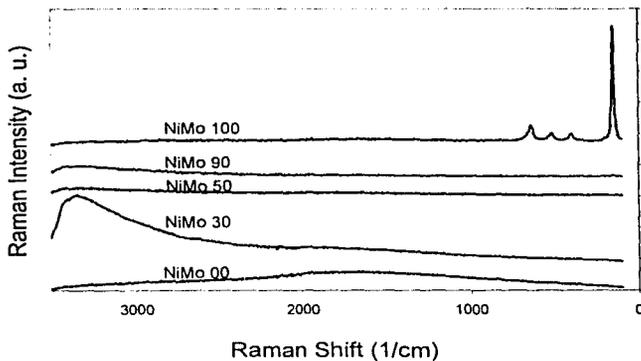


Figura 4.21. Espectros RAMAN de catalizadores NiMo

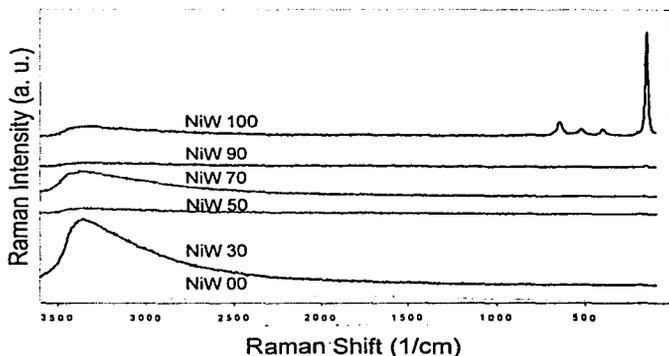


Figura 4.22. Espectros RAMAN de catalizadores NiW

REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

En los experimentos de TPR, los gases efluentes se monitorean usando un detector de conductividad térmica (TCD), también llamado katarómetro. El principio básico del método es que el calor es transferido de un alambre caliente, situado en un gas, a una velocidad proporcional a la conductividad térmica del gas, manteniendo otros factores constantes.^{[29]. [30]}

Para la elaboración de los termogramas se grafica la señal del detector de conductividad térmica (SDCT) contra la temperatura. Se calcula el área bajo la curva de los termogramas y posteriormente la cantidad de H₂ consumida por el sistema mediante la siguiente relación que se obtuvo por calibración del equipo con la reducción de pentóxido a trióxido de Vanadio, sabiendo que en esta

reacción a un área bajo la curva de 107,794.18 unidades cuadradas corresponde un consumo de 540.95 μmol de H_2 :

$$\frac{\mu\text{mol de H}_2}{\text{g de catalizador}} = \frac{(\text{área bajo la curva}) * 540.95}{107,794.18}$$

Finalmente, los μmol de H_2 consumidos por gramo de catalizador fueron divididos entre el área superficial del catalizador en cuestión para obtener de esta manera las μmol de H_2 consumidas por m^2 de catalizador. Los termogramas obtenidos de todos los catalizadores empleados se presentan a continuación:

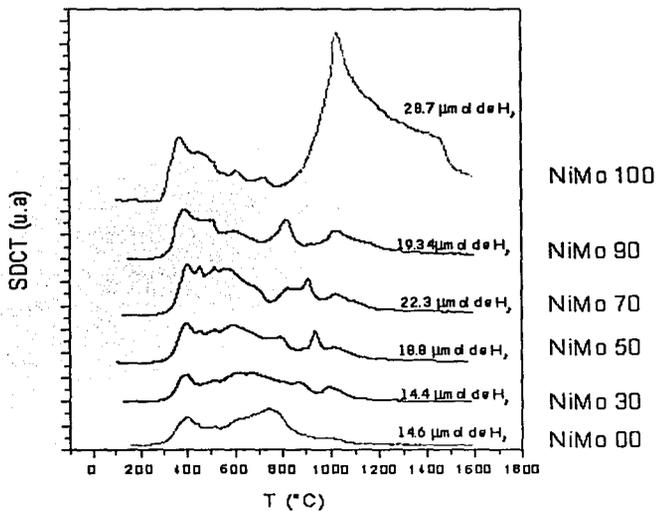


Figura 4.23 Consumo de H_2 en catalizadores NiMo por m^2

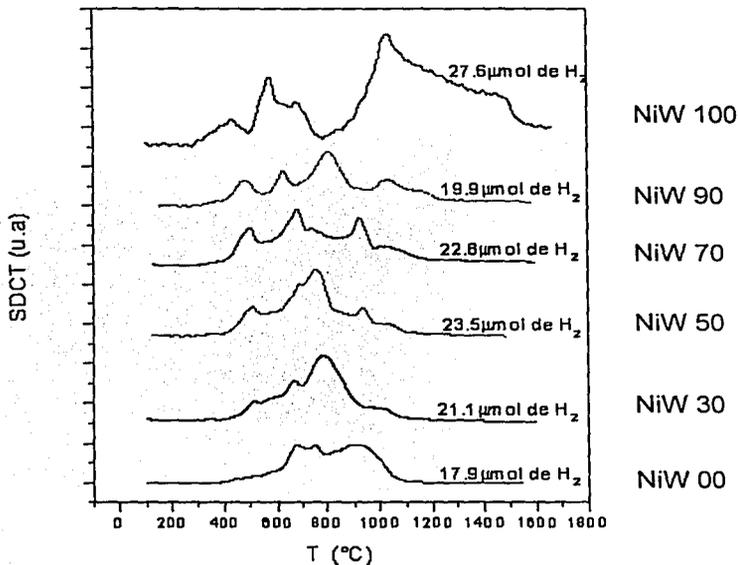


Figura 4.24 Consumo de H_2 en catalizadores NiW por m^2

La fase activa de los catalizadores aquí estudiados se obtiene al sulfurar los óxidos de Mo y W (figura 4.25).

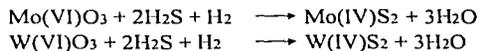


Figura 4.25 Reacciones de sulfuración de óxidos de Mo y W

Donde hay una reducción del Mo y W de 6+ a 4+. Para estudiar estas especies reducibles es que se hace el análisis de reducción a temperatura programada.

Como puede apreciarse del número de picos en los termogramas de las figuras 4.23 y 4.24, el sistema es muy complejo como para hacer la asignación de cada pico obtenido en los termogramas de TPR a cada una de las especies presentes en los catalizadores, por lo que la información que se empleó de esta técnica de caracterización es el consumo total de H_2 para la reducción de los catalizadores.

De los resultados de reducción a temperatura programada (Figuras 4.23 y 4.24) se puede decir que entre mayor es el contenido de titania, mayor es la cantidad de especies reducibles presentes en el catalizador y además que las especies superficiales presentes se reducen a menor temperatura, es decir, es más fácil reducirlas. Las únicas muestras fuera de esta tendencia son NiMo90 y NiW70 y NiW90 que presentan una pequeña caída en su consumo total de H_2 por m^2 de catalizador.

Cabe mencionar que la titania también se reduce en estos sistemas y no es posible asignar el consumo de hidrógeno que corresponde al soporte.

**DISCUSIÓN GENERAL Y
CONCLUSIONES**

DISCUSIÓN GENERAL Y CONCLUSIONES

El número de coordinación del Mo y del W en sus sulfuros (MoS_2 y WS_2) es 6. Las moléculas de sulfuro que permanecen en la superficie del catalizador de TiO_2 ó Al_2O_3 pueden perder uno de los S coordinados con el metal por acción del H_2 presente en el medio de reacción, generándose de este modo una vacante de azufre (vacante aniónica).

La titania en un ambiente reductor, como el que se tiene en el medio de reacción de todos los catalizadores, se reduce posiblemente pasando de Ti^{4+} a Ti^{3+} . Esta reducción genera un electrón lábil que al interactuar con los sulfuros de molibdeno y tungsteno debilita los enlaces metal-azufre, liberándose éste último y dando lugar a la formación de una vacante aniónica (Figura 5.1).

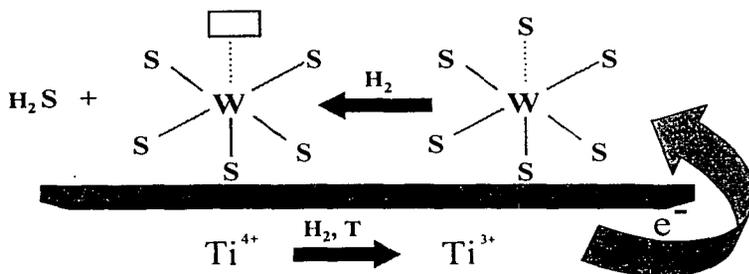


Figura 5.1. Mecanismo propuesto para la formación de la vacante aniónica

Esta vacante es el sitio activo y en ella se adsorbe el azufre del DBT, a continuación se rompen los enlaces C-S y por la acción del H_2 se regenera la vacante produciéndose H_2S y una molécula desulfurada. En el caso de la Hidrogenación de naftaleno el número de vacantes requeridas en el sitio activo es mayor ya que se debe estabilizar la adsorción del anillo aromático^[5] (Figura 5.2).

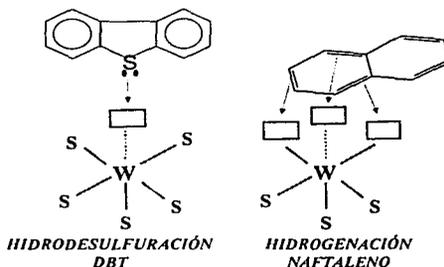


Figura 5.2. Mecanismo de acción propuesto de la vacante aniónica

En el caso de la HDS de 4,6-DMDBT, se obtienen conversiones relativamente bajas, esto se debe en parte a la complejidad de la molécula. Los 2 grupos metilo presentes en esta molécula que la hacen diferente al DBT provocan un cierto impedimento estérico para que el azufre presente en esta molécula pueda acceder a la vacante aniónica generada en el catalizador^[5] (Figura 5.3).

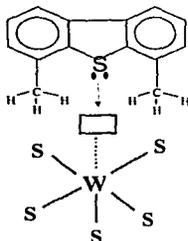


Figura 5.3 Mecanismo de acción propuesto para la vacante aniónica

Todo lo aquí mencionado se puede resumir en los siguientes puntos:

- La composición del soporte influye fuertemente en la actividad catalítica de los catalizadores NiMo y NiW soportados en óxidos mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$.
- Las propiedades electrónicas muestran que la titania facilita los procesos redox. Incrementa el número de especies reducibles y les permite reducirse a menor temperatura. Debido a que los óxidos de Mo y W entran en la banda de conducción de todos los catalizadores que contienen titania, existe la posibilidad de intercambio electrónico titania - metal, creándose de esta manera la presencia de ciclos redox. La presencia de titania en el soporte también incrementa el número de las especies reducibles presentes en los catalizadores y les permite reducirse a menor temperatura.

CONCLUSIONES

- El W favorece las reacciones de Hidrogenación, mientras el Mo tiene mejores resultados para la Hidrodesulfuración.

- Los mejores catalizadores preparados son NiMo90 y NiW90 ya que presentan alta actividad catalítica por gramo, así como una alta área específica con un alto contenido de metal por gramo de catalizador.

- Los catalizadores con mayor actividad intrínseca (por metro cuadrado o por átomo de metal) son los soportados en titania.

APÉNDICE A

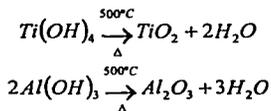
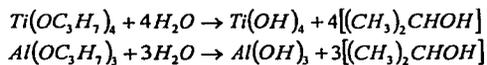
**CÁLCULOS PARA LA
PREPARACIÓN DE
CATALIZADORES**

APÉNDICE A. CÁLCULOS PARA LA PREPARACIÓN DE
CATALIZADORES.

El cálculo de las cantidades requeridas para la preparación de cada uno de los catalizadores empleados en esta tesis fue el siguiente:

PREPARACIÓN DE SOPORTES.

Reacción estequiométrica



Datos

IPA $\rho = 1.035 \text{ g/cm}^3$

PM = 204.25 g/mol

Pureza = 98%

IPT $\rho = 0.955 \text{ g/cm}^3$

PM = 284.26 g/mol

Al_2O_3 PM = 101.96 g/mol

TiO_2 PM = 79.9 g/mol

$$R = \frac{\text{TiO}_2}{\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3} \quad \text{base: 1 ml de IPT}$$

$$1\text{ml IPT} \left(\frac{0.955\text{g}}{1\text{ml}} \right) \left(\frac{97\text{g IPT puro}}{100\text{g IPT impuro}} \right) \left(\frac{1\text{mol IPT}}{284.26\text{g}} \right) \left(\frac{1\text{mol TiO}_2}{1\text{mol IPT}} \right) \left(\frac{79.9\text{g TiO}_2}{1\text{mol TiO}_2} \right) = 0.2604\text{g TiO}_2$$

$$0.2604\text{g TiO}_2 \left(\frac{1\text{mol TiO}_2}{79.9\text{g TiO}_2} \right) \left(\frac{1000\text{mmol TiO}_2}{1\text{mol}} \right) = 3.259 \approx 3.26\text{mmol TiO}_2$$

$$R = \frac{\text{TiO}_2}{\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{3.26}{3.26 + \text{Al}_2\text{O}_3}$$

$$\text{mmol Al}_2\text{O}_3 = \frac{3.26(1 - R)}{R}$$

La secuencia de cálculo para todos los soportes fue la siguiente:

$$\frac{3.26(1 - R)}{R} = \text{mmol Al}_2\text{O}_3$$

$$\text{mmol Al}_2\text{O}_3 \left(\frac{101.96\text{mg Al}_2\text{O}_3}{1\text{mol Al}_2\text{O}_3} \right) \left(\frac{1\text{g}}{1000\text{mg}} \right) = \text{g Al}_2\text{O}_3$$

$$\text{g Al}_2\text{O}_3 + 0.2604\text{g TiO}_2 = \text{g producto}$$

Para 10g de producto

$$10\text{g} \left(\frac{\text{g Al}_2\text{O}_3}{\text{g producto}} \right) \left(\frac{1\text{mol Al}_2\text{O}_3}{101.96\text{g Al}_2\text{O}_3} \right) \left(\frac{2\text{mol IPA}}{1\text{mol Al}_2\text{O}_3} \right) \left(\frac{204.25\text{g IPA puro}}{1\text{mol IPA}} \right) \left(\frac{100\text{g IPA impuro}}{98\text{g IPA puro}} \right) = \text{g IPA}$$

Para cada lote de 2.5g

$$\frac{gIPA}{4} = gIPA_{lote}$$

$$10g \left(\frac{0.2604gTiO_2}{g \text{ producto}} \right) \left(\frac{1molTiO_2}{79.9gTiO_2} \right) \left(\frac{1molIPT}{1molTiO_2} \right) \left(\frac{284.26g IPT \text{ puro}}{1molIPT} \right) * \\ * \left(\frac{100g IPT \text{ impuro}}{97g IPT \text{ puro}} \right) \left(\frac{1mlIPT}{0.955g IPT \text{ impuro}} \right) = mlIPT$$

Para cada lote

$$\frac{mlIPT}{4} = mlIPT_{lote}$$

El resumen de los datos de preparación de los 6 soportes es el siguiente:

	Al ₂ O ₃ - TiO ₂ (00)	Al ₂ O ₃ - TiO ₂ (30)	Al ₂ O ₃ - TiO ₂ (50)	Al ₂ O ₃ - TiO ₂ (70)	Al ₂ O ₃ - TiO ₂ (90)	Al ₂ O ₃ - TiO ₂ (100)
IPA (g/lote)	10.22	7.6525	5.7325	3.6125	1.2686	-----
n-propanol (ml/lote)	547.12	547.12	547.12	547.12	547.12	547.12
IPT (ml/lote)	-----	2.4125	4.215	6.205	8.4096	9.6
agua desmineralizada (ml/lote)	91.8	91.8	91.8	91.8	91.8	96
rendimiento (g)	12.94	12.7	11.17	10.77	10.18	10

Tabla A.1 Cantidades usadas en la preparación de soportes

Preparación de Catalizadores NiMo.

La carga de Mo en todos los catalizadores es de 2.8 átomos/nm² y la del níquel guarda la siguiente relación con el Mo:

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

$$Ni = 0.4286Mo$$

$$\left(\frac{2.8atMo}{nm^2} \right) \left(\frac{nm^2}{1gsoporte} \right) \left(\frac{1molMo}{6.023 \cdot 10^{23}atMo} \right) \left(\frac{1molHMA}{7molMo} \right) \left(\frac{1235.86HMA}{1molHMA} \right) = \frac{gHMA}{gsoporte}$$

$$ml\ solución\ preparados \left(\frac{1}{volumen\ poro} \right) \left(\frac{gHMA}{gsoporte} \right) = gHMA$$

$$g\ soporte\ impregnados \cdot volumen\ poro = ml\ solución\ a\ impregnar$$

Para la impregnación de níquel se llevó a cabo la siguiente secuencia de cálculo:

$$\left(\frac{2.8atMo}{nm^2} \right) \left(\frac{nm^2}{g\ catalizador} \right) \left(\frac{1}{volumen\ poro} \right) \left(\frac{1molMo}{6.023 \cdot 10^{23}atMo} \right) \left(\frac{.04286molNi}{1molMo} \right) * \\ \left(\frac{1molNi(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{1molNi} \right) \left(\frac{291gNi(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{1molNi(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} \right) = \frac{gNi(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{mlsolución}$$

APÉNDICE A
CÁLCULOS PARA LA PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

$$ml\ solución\ preparados \left(\frac{gNi(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{mlsolución} \right) = gNi(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$$

*g catalizador impregnados * volumen poro = ml solución a impregnar*

El resumen de los datos de preparación de los 6 catalizadores de Mo promovidos por Ni es el siguiente:

	Al ₂ O ₃ - TiO ₂ (00)	Al ₂ O ₃ - TiO ₂ (30)	Al ₂ O ₃ - TiO ₂ (50)	Al ₂ O ₃ - TiO ₂ (70)	Al ₂ O ₃ - TiO ₂ (90)	Al ₂ O ₃ - TiO ₂ (100)
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ •4H ₂ O (g)	1.3	1.4357	1.4875	1.2020	0.8363	0.1048
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ •4H ₂ O (ml disolución)	5	5	5	5	10	5
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ •4H ₂ O (ml impregnados)	3.2	2.8	3.2	3.96	6.28	3.6
Ni(NO ₃) ₂ •6H ₂ O (g)	0.786	1.0146	1.051	0.849	0.5910	0.074
Ni(NO ₃) ₂ •6H ₂ O (ml disolución)	5	5	5	5	10	5
Ni(NO ₃) ₂ •6H ₂ O (ml impregnados)	3.2	2.8	3.2	3.96	6.28	3.6

Tabla A.2 Cantidades usadas en la preparación de catalizadores NiMo

Preparación de Catalizadores NiW.

La carga de W en todos los catalizadores es de 2.8 átomos/nm² y la del níquel guarda la siguiente relación con el W:

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

$$Ni = 0.4286W$$

$$\left(\frac{2.8atW}{nm^2}\right)\left(\frac{nm^2}{1gsoporte}\right)\left(\frac{1molW}{6.023 \cdot 10^{23}atMo}\right)\left(\frac{1molMTA}{12molW}\right)\left(\frac{3296.4gMTA}{1molMTA}\right) = \frac{gMTA}{gsoporte}$$

$$ml\ solución\ preparados\left(\frac{1}{volumen\ poro}\right)\left(\frac{gMTA}{gsoporte}\right) = gMTA$$

$$gsoporte\ impregnados * volumen\ poro = ml\ solución\ a\ impregnar$$

Para la impregnación de níquel se llevó a cabo la siguiente secuencia de cálculo:

$$\left(\frac{2.8atW}{nm^2}\right)\left(\frac{nm^2}{g\ catalizador}\right)\left(\frac{1}{volumen\ poro}\right)\left(\frac{1molW}{6.023 \cdot 10^{23}atMo}\right)\left(\frac{.04286molNi}{1molW}\right) * \\ \left(\frac{1molNi(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{1molNi}\right)\left(\frac{291gNi(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{1molNi(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}\right) = \frac{gNi(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{mlsolución}$$

$$ml\ solución\ preparados\left(\frac{gNi(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{mlsolución}\right) = gNi(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$$

$$g\ catalizador\ impregnados * volumen\ poro = ml\ solución\ a\ impregnar$$

El resumen de los datos de preparación de los 6 catalizadores de W promovidos por Ni se presenta en la tabla A.3

	Al ₂ O ₃ - TiO ₂ (00)	Al ₂ O ₃ - TiO ₂ (30)	Al ₂ O ₃ - TiO ₂ (50)	Al ₂ O ₃ - TiO ₂ (70)	Al ₂ O ₃ - TiO ₂ (90)	Al ₂ O ₃ - TiO ₂ (100)
(NH ₄) ₆ W ₁₂ O ₄₀ •H ₂ O (g)	1.7393	2.2343	2.3144	1.8702	1.3013	0.1633
(NH ₄) ₆ W ₁₂ O ₄₀ •H ₂ O (ml disolución)	5	5	5	5	10	5
(NH ₄) ₆ W ₁₂ O ₄₀ •H ₂ O (ml impregnados)	3.2	2.8	3.2	3.96	6.28	3.6
Ni(NO ₃) ₂ •6H ₂ O (g)	0.79	1.0145	1.051	0.849	0.591	0.074
Ni(NO ₃) ₂ •6H ₂ O (ml) disolución)	5	5	5	5	10	5
Ni(NO ₃) ₂ •6H ₂ O (ml) impregnados)	3.2	2.8	3.2	3.96	6.28	3.6

Tabla A.3 Cantidades usadas en la preparación de catalizadores NiW

APÉNDICE B

**CÁLCULOS DE RAPIDEZ DE
REACCIÓN**

APÉNDICE B. CÁLCULOS DE RAPIDEZ DE REACCIÓN.

RAPIDEZ DE REACCIÓN DE HIDRODESULFURACIÓN DE DBT.

Como las conversiones obtenidas en todas las reacciones de HDS de DBT en condiciones isotérmicas fueron bajas (menores al 10%), se puede considerar que este reactor opera en régimen diferencial, por lo que la rapidez de reacción se calculó de la siguiente manera:

$$\frac{W}{F_{A_0}} = \frac{X_A}{R_A A}$$

W = gramos de catalizador

F_{A0} = moles DBT/hora

X_A = conversión de DBT

R_A = moles DBT convertidos / (hora * m² de catalizador)

A = m² catalizador / gramo de catalizador

De los datos experimentales y de las condiciones de operación del reactor se tiene que

$$\rho_{5000 \text{ ppmS}} = 0.892 \text{ g/ml}$$

$$Q_0 = 0.2 \text{ ml / min}$$

$$Q_0 * \rho_{5000 \text{ ppmS}} = \frac{\text{gramos de mezcla de reacción}}{\text{min}}$$

$$\frac{0.2 \text{ ml mezcla}}{\text{min}} * \frac{0.892 \text{ g mezcla}}{\text{ml mezcla}} = \frac{0.1784 \text{ g mezcla}}{\text{min}}$$

La mezcla de reacción se preparó disolviendo 22.32g de DBT en un litro de hexadecano para tener una concentración de 5000ppm de azufre. Con estos datos es posible calcular el por ciento en peso de DBT en dicha mezcla de la siguiente manera:

$$\frac{22.32gDBT}{22.32gDBT + \left(1000ml \text{ hexadecano} * \frac{0.773g \text{ hexadecano}}{1000ml \text{ hexadecano}}\right)} = 2.81\%W \text{ de DBT}$$

entonces

$$\frac{0.1784g \text{ mezcla}}{min} * \frac{2.81g \text{ DBT}}{100g \text{ mezcla}} = \frac{5 * 10^{-3} g \text{ DBT}}{min}$$

$$F_{A_0} = \frac{5 * 10^{-3} g \text{ DBT}}{min} * \frac{1mol \text{ DBT}}{184.26g \text{ DBT}} * \frac{60min}{1h} = \frac{1.63 * 10^{-3} mol \text{ DBT}}{h}$$

La F_{A_0} aquí calculada es la misma para todas las reacciones de HDS de DBT y

con la ecuación $R_A = \frac{X_A F_{A_0}}{W_A}$ se calculó R_A para todas ellas.

Estos datos se presentan en la tabla B.1

APÉNDICE B
CÁLCULOS DE RAPIDEZ DE REACCIÓN

NiMo (280°C)	XA	RA *10 ⁷ (mol DBT/h*m ²)
0	4.77	4.9
30	6.36	5.9
50	5.32	5.6
70	4.17	5.4
90	5.75	1.01
100	1.15	1.24
NiMo (300°C)	XA	RA *10 ⁷ (mol DBT/h*m ²)
0	7.22	7.4
30	8.31	7.8
50	7.52	8
70	6.69	8.7
90	6.51	11.5
100	1.8	19.5
NiW (280°C)	XA	RA *10 ⁷ (mol DBT/h*m ²)
0	1.69	2.2
30	1.95	2.6
50	2.72	3.7
70	3.22	4.4
90	3.19	5.7
100	0.91	9.2
NiW (300°C)	XA	RA *10 ⁷ (mol DBT/h*m ²)
0	2.19	2.6
30	2.53	3.4
50	3.07	4.2
70	5.41	7.4
90	5.5	10
100	1.14	11.6

Tabla B.1 Resumen hidrodesulfuración de DBT

RAPIDEZ DE REACCIÓN EN LA HIDROGENACIÓN DE NAFTALENO.

Para la hidrogenación de naftaleno se ha propuesto una reacción de pseudo primer orden en presencia de H₂ en exceso^[31]. Por lo tanto, en un reactor por lotes, el balance de materia es:

$$R_A = -\frac{dC_N}{dt} = k_1 C_N$$

$$\frac{dC_T}{dt} = k_1 C_N - k_2 C_T$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_2 C_T$$

que es un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias que con las condiciones iniciales $C_{T0}=0$ y $C_{D0}=0$ se resuelve fácilmente para obtener:

$$C_N = C_{N0} e^{-k_1 t}$$

$$C_T = \frac{C_{N0} k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

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

de estas ecuaciones se puede concluir que

$$k_1 = \frac{\ln C_{N0} - \ln C_N}{t}$$

Donde C_{N0} es la concentración inicial de naftaleno, que para todos los casos fue de 0.195M. Este dato se obtuvo de la siguiente manera:

$$C_{No} = \frac{\frac{1 \text{ gramo de naftaleno}}{128.17 \frac{\text{gramos de naftaleno}}{\text{mol de naftaleno}}}}{0.04 \text{ litros de solución}} = 0.195 \frac{\text{moles}}{\text{litro}}$$

C_N es la concentración de naftaleno a la hora a analizar.

Una vez que se contaba con el valor de k_1 se calculaba la rapidez de reacción R_A mediante la ecuación

$$R_A = k_1 C_N$$

Esta R_A tiene unidades de mol de naftaleno/(litro*hora), así que al multiplicarla por 0.04litros/0.15 gramos de catalizador y después dividirla entre el área específica de cada catalizador se obtiene una R_A en mol de naftaleno/(m²*hora), que es la que se presenta a continuación. Los valores reportados son los correspondientes a la rapidez de reacción a la hora 6 de cada catalizador analizado.

El resumen de los datos obtenidos para la hidrogenación de naftaleno se presenta en la tabla B.2

NiMo	X _A	CN (M)	K (1/h)	RA*10 ⁶ (mol DBT/h*m ²)
0	0,98	0,004	0,66	3,22
30	0,976	0,005	0,62	3,53
50	0,978	0,004	0,64	3,6
70	0,974	0,005	0,61	4,97
90	0,968	0,006	0,57	7,91
100	0,98	0,004	0,65	34,17
NiW	X _A	CN (M)	K (1/h)	RA*10 ⁶ (mol DBT/h*m ²)
0	0,981	0,004	0,66	4,13
30	0,984	0,003	0,69	3,62
50	0,979	0,004	0,64	4,54
70	0,972	0,005	0,6	5,65
90	0,968	0,006	0,58	8,04
100	0,974	0,005	0,61	41,7

Tabla B.2 Resumen hidrogenación de naftaleno

RAPIDEZ DE REACCIÓN EN LA HIDRODESULFURACIÓN DE 4,6-DMDBT.

La ecuación de diseño para un reactor por lotes isotérmico se puede expresar de la siguiente manera:

$$\frac{t}{C_{A0}} = \int \frac{dX_A}{R_A}$$

Si se considera una cinética de pseudoprimer orden respecto al reactivo limitante 4,6-DMDBT^{[32], [33], [34]}, entonces se puede decir que:

$$\frac{t}{C_{A0}} = \int \frac{dX_A}{kC_{A0}(1-X_A)}$$

que integrando con límites desde X_{A0} (conversión de 4,6-DMDBT inicial) hasta X_A (conversión de 4,6-DMDBT en el tiempo a analizar) nos da:

$$k = -\frac{\ln(1 - X_A)}{t}$$

La X_A es la conversión de 4,6-DMDBT a la hora analizada. Con esta ecuación se puede calcular la k de cada reacción y a su vez, mediante $R_A = kC_{A0}(1 - X_A)$, la rapidez de reacción.

C_{A0} para todos los casos fue de 0.0235M y se obtuvo de la siguiente manera:

$$C_{A0} = \frac{\frac{0.2 \text{ gramo de 4,6 - DMDBT}}{212.32 \frac{\text{gramos de 4,6 - DMDBT}}{\text{mol de 4,6 - DMDBT}}}}{0.04 \text{ litros de solución}} = 0.0235 \frac{\text{moles}}{\text{litro}}$$

Esta R_A tiene unidades de mol de 4,6-DMDBT/(litro*hora), así que al multiplicarla por 0.04litros/0.2 gramos de catalizador y después dividirla entre el área específica de cada catalizador se obtiene una R_A en mol de 4,6-DMDBT/(m²*hora), que es la que se presenta a continuación.

NiMo	XA	K (1/h)	RA*10 ⁶ (mol DBT/h*m ²)
0	0,38	0,079	1,13
90	0,48	0,11	2,19
100	0,12	0,022	4,5
NiW	XA	K (1/h)	RA*10 ⁶ (mol DBT/h*m ²)
0	0,4	0,085	1,53
90	0,27	0,052	1,53
100	0,33	0,067	10,56

Tabla B.3 Resumen hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT

La rapidez de reacción aquí presentada corresponde a la de la hora 6 de cada uno de los catalizadores analizados.

APÉNDICE C
CARACTERIZACIONES

APÉNDICE C. CARACTERIZACIONES

C.1. UV-Vis-DRS. CÁLCULO DE LA ENERGÍA DE LA ZONA PROHIBIDA.

EL Band Gap es la energía necesaria para hacer pasar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. Dicha energía se calculó en todos los casos a partir de los datos obtenidos mediante la técnica de caracterización de Espectroscopía UV-Vis de Reflectancia Difusa.

Si $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$, entonces si se quiere calcular la energía en eV se emplea la siguiente ecuación:

$$E = \left(\frac{1239.6}{\lambda} \right)$$

Se elabora una gráfica donde la energía en eV representa el eje de las X, mientras el de las Y corresponde al factor :

$$\left(F(R_{\infty}) \frac{hc}{\lambda} \right)^2$$

donde h es la constante de Planck y c es la velocidad de la luz en el vacío. En estas nuevas gráficas se prolonga la tangente del borde de absorción hasta cruzar con el eje x, obteniéndose así la Energía Gap.

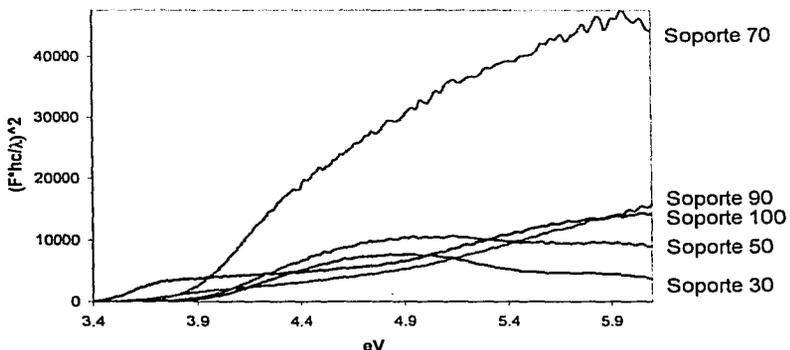


Figura C.1. Soportes

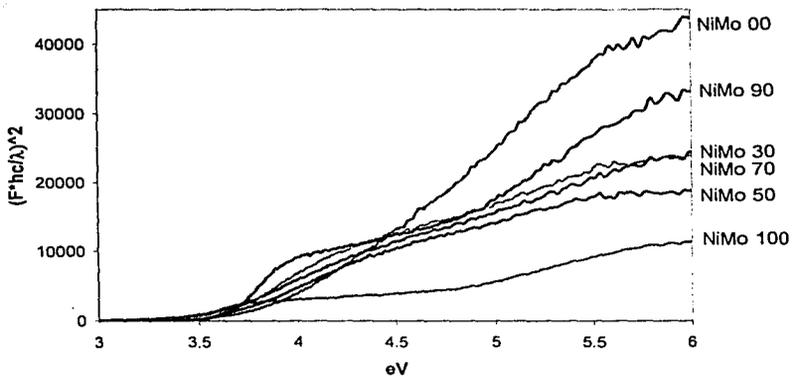


Figura C.2. Catalizadores NiMo

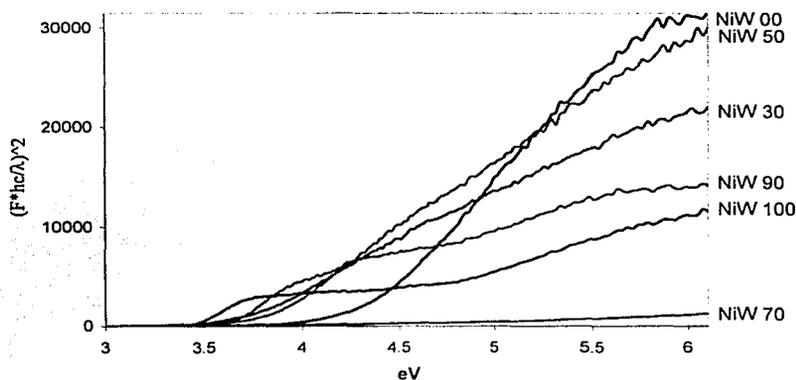


Figura C.3. Catalizadores NiW

C.2. FISISORCIÓN DE NITRÓGENO. DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PORO.

Para las reacciones catalíticas es de gran importancia conocer la distribución del tamaño de poros de un catalizador, ya que no sólo depende de la cantidad de espacios vacíos sino también del tamaño de estos. Este es un problema difícil puesto que los poros de una determinada partícula no son uniformes en cuanto a tamaño, forma y longitud y por lo general están interconectados. El volumen de espacios vacíos o volumen de poros de una partícula catalítica se estima con base en la cantidad total de N_2 adsorbido sobre la muestra a presión cercana a saturación. El volumen de los diferentes poros se determina por la desorción del N_2 contenido en ellos a diversas presiones relativas (P/P_0). La diferencia de la curva para un volumen de poros acumulativo en función del radio proporciona la

distribución de tamaños de poro. Los gráficos de distribución de tamaño de poro son los siguientes:

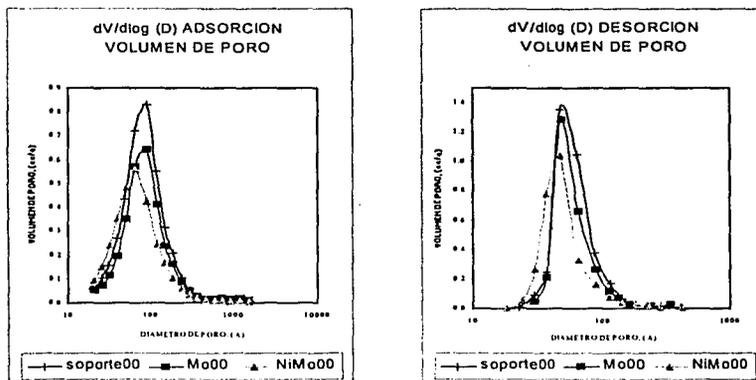


Figura C.4 Adsorción – Desorción NiMo00

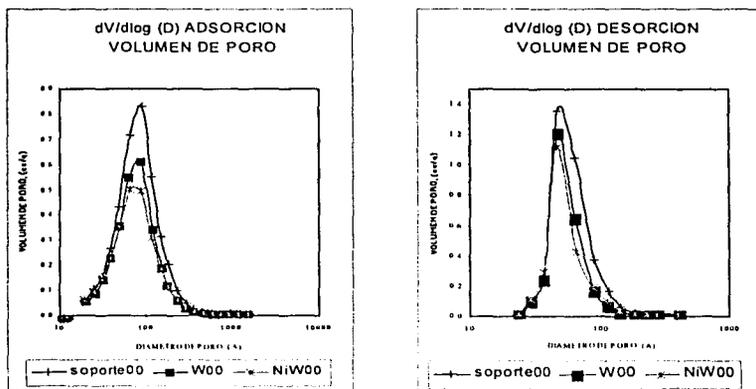


Figura C.5 Adsorción – Desorción NiW00

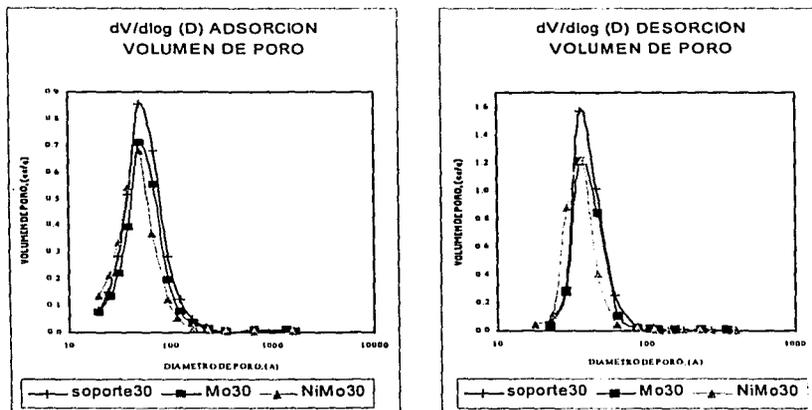


Figura C.6 Adsorción – Desorción NiMo30

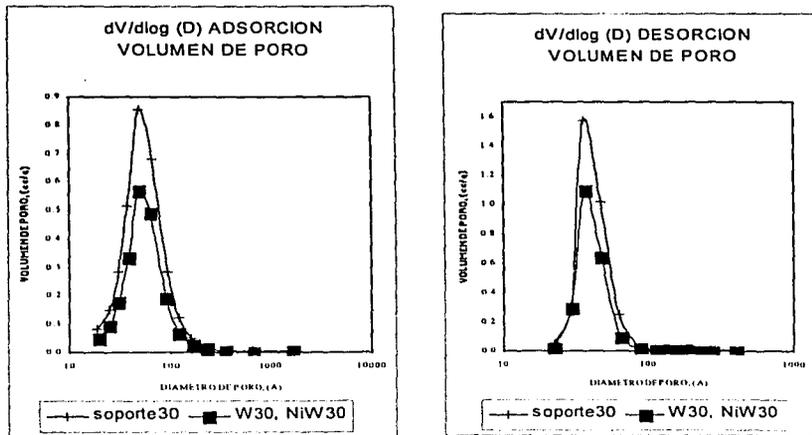


Figura C.7 Adsorción – Desorción NiW30

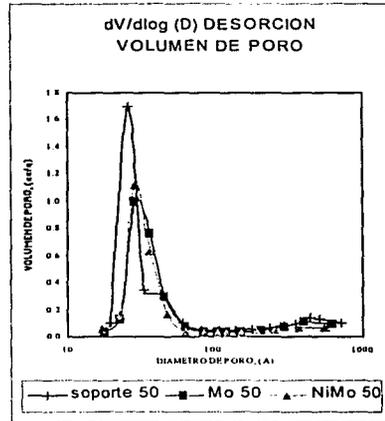
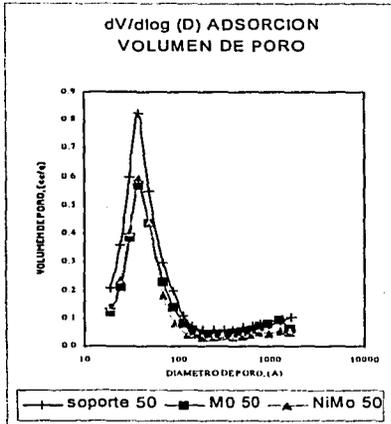


Figura C.8 Adsorción – Desorción NiMo50

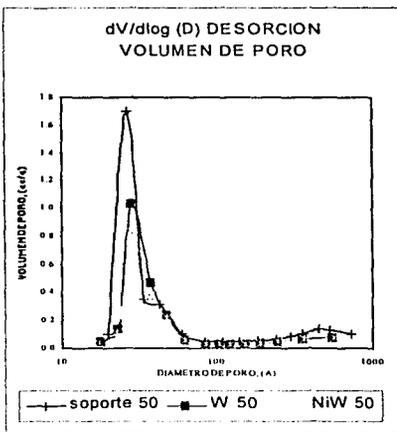
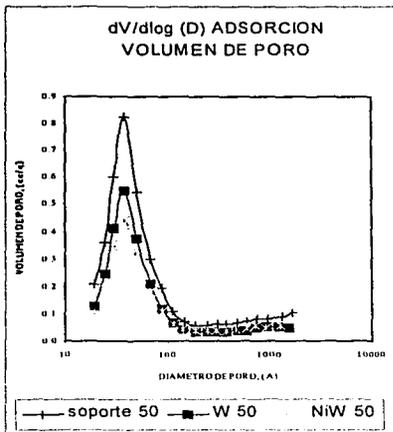


Figura C.9 Adsorción – Desorción NiW50

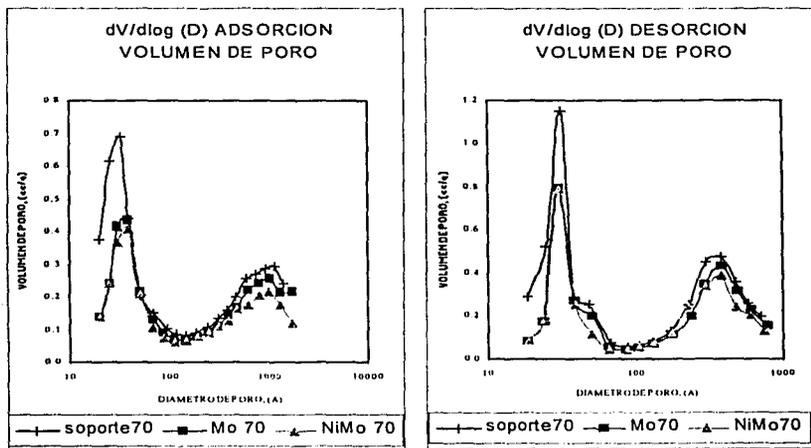


Figura C.10 Adsorción – Desorción NiMo70

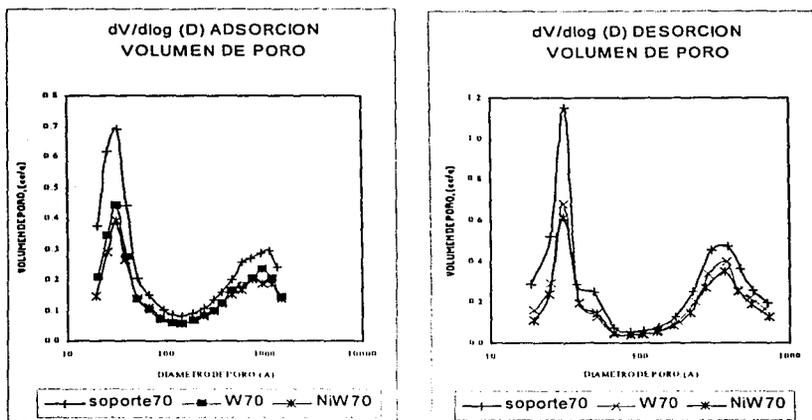


Figura C.11 Adsorción – Desorción NiW70

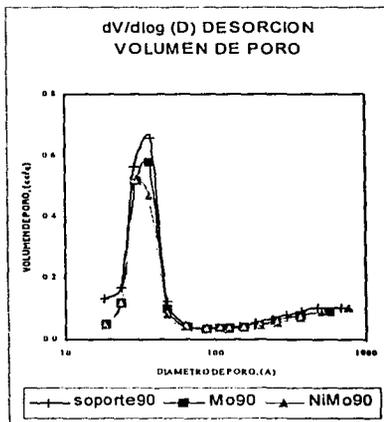
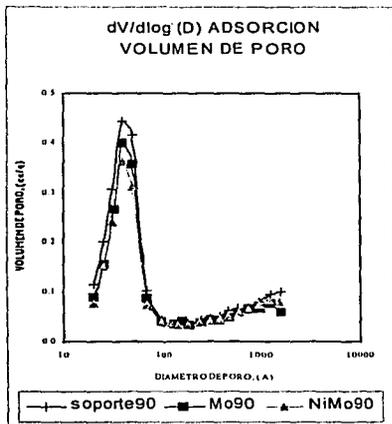


Figura C.12 Adsorción – Desorción NiMo90

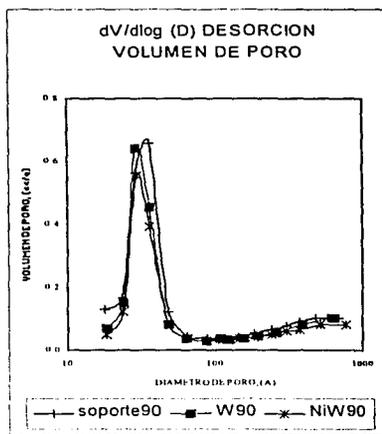
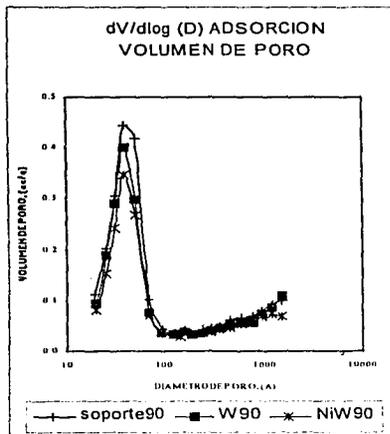


Figura C.13 Adsorción – Desorción NiW90

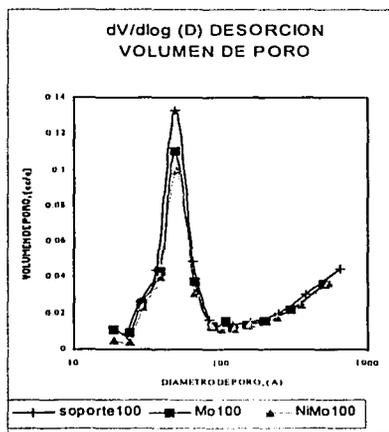
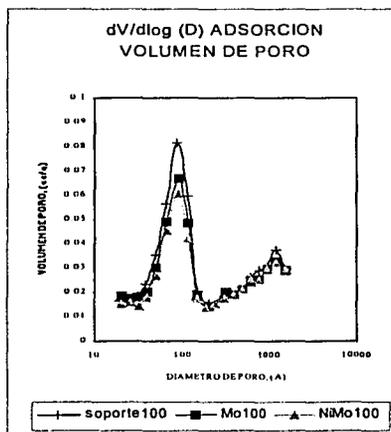


Figura C.14 Adsorción-Desorción NiMo100

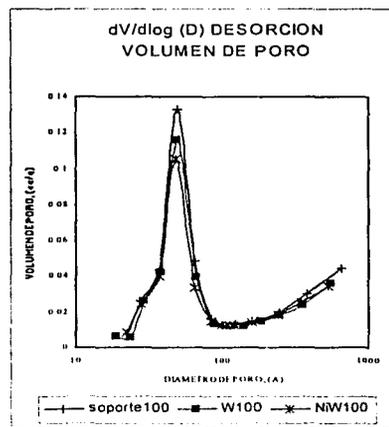
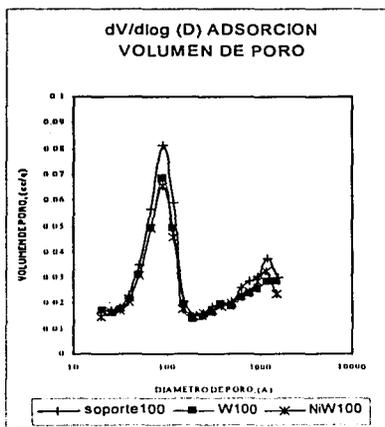


Figura C.15 Adsorción - Desorción NiW100

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1] Henry, J.G., Heinke, G. W., Ingeniería Ambiental, Pearson, México, 2000.

- [2] Apaud. Cap 18, "Química de la Tropósfera". Mc Graw Hill. México, 1998.

- [3] Balance Nacional de Energía 1999. Secretaría de Energía, México, 2000.

- [4] P. Michaud, J.L. Lemberon, G. Pérot. Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene: effect and acid component on the activity of a sulfided NiMo on alumina catalyst. Applied Catalysis A: General 169 (1998) 343-353.

- [5] F. Bataille, J.L. Lemberon, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schultz, M. Breyse, S. Kaztelan. Alkyldibenzothiophenes Hydrodesulfurization-promoter effect, reactivity and reaction mechanism. Journal of Catalysis 191 (2000) 409-422.

- [6] V. Meille, E. Schulz, M. Lemaire, M. Vrinat. Hydrodesulfurization of 4-methyl-dibenzothiophene: a detailed mechanistic study. Applied Catalysis A: General 187 (1999) 179-186.

- [7] B. C. Gates y Henrik Topsøe, Pergamon, Reactivities in deep catalytic hydrodesulfurization: challenges, opportunities, and the importance of 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene. Polyhedron 16 (1997) 3213-3217.

- [8] T. Kabe, K. Akamatsu, A. Ishihara, S. Otsuki, M. Godo, Q. Zhang, W. Deep Hydrodesulfurization of Light Gas Oil. Kinetics and Mechanisms of dibenzothiophene hydrodesulfurization. Qian. Ind. Eng. Chem. Res. 36 (1997) 5146-5152.

- [9] M. Vrinat, M. Breyse, C. Geantet, J. Ramirez, F. Massoth. Effect of MoS₂ morphology on the HDS activity of hydrotreating catalysts. Catalysis Letters. Enero 1994. 223-245.

- [10] Emmanuel Lecrenay, Kinya Sakanishi, Isao Mochida, Catalytic hydrodesulfurization of gas oil and model sulfur compounds over commercial and laboratory-made CoMo and NiMo catalysts: activity and reaction scheme. Catalysis Today 39 (1997) 13-20.

- [11] Y. Xi-yao, Z. Kai, X. Lou, J. He. Influence of TiO₂ on surface properties of Al₂O₃. React. Kinet. Catal. Lett. 46 (1992) 179-186.

- [12] Jorge Ramírez, Aída Gutiérrez-Alejandre. Relationship between hydrodesulfurization activity and morphological and structural changes in NiW hydrotreating catalysts supported on Al₂O₃-TiO₂ mixed oxides. Catalysis Today, 43 (1998) 123-133.

- [13] F.J. Gil Lliambas, L. Bouyssieres, A. López Agudo. Preparation and characterization by electrophoretic migration of TiO₂-Al₂O₃ catalytic supports. Applied Catalysis, 65 (1990) 45-52.

- [14] W. Xin Qin, G. Xiexian, E.L. Sham, P. Grange, B. Delmon. Titania-Modified Hydrodesulfurization catalysis. Effect of preparation techniques on morphology and properties of TiO₂-Al₂O₃ carrier. Applied Catalysis 63 (1990) 305-317.

- [15] M. P. Borque, A. López-Agudo, E. Olguín, M. Vrinat, L. Cedeño, J. Ramírez., Catalytic activities of Co(Ni)Mo/TiO₂-Al₂O₃ catalysts in gasoil and thiophene HDS and pyridine HDN: effect of the TiO₂-Al₂O₃ composition. Applied Catalysis A: General 180 (1999) 53-61.

- [16] S. Damyanova, A. Spojakina, K. Jiratova. Effect of mixed titania-alumina supports on the phase composition of NiMo/ TiO₂-Al₂O₃ catalysts. Applied Catalysis A: General 125 (1995) 257-269.

- [17] B. Kelly, S. Martin, S. Affrossman, C.E. Snape. Effect of composition on the Hydrotreating activity of Ni/Mo hydrous titanium oxides. Symposium on Advances in Hydrotreating Catalysis Presented before the Division of Petroleum Chemistry, Inc. Agosto 1994.

- [18] J.M. Smith, Ingeniería de la Cinética Química, CECSA, México, 2000, pp 385-391.

- [19] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli. Surface area and pore texture of catalysts. Catalysis Today 41 (1998) 207-219.

- [20] Z. P. Zagórski, A. Rafalsky. Diffuse reflectance spectroscopic (DRS) quantification of absorbed radiation dose indicated by labels. Radiation Physics and Chemistry 57 (2000) 725-730.

- [21] Mark T. Welle, Inorganic Materials Chemistry, Oxford University Press, Gran Bretaña, 1994 pp 1-25.

- [22] Guido Busca, The use of vibrational spectroscopies in studies of heterogeneous catalysis by metal oxides: an introduction. Catalysis Today 27 (1996) 323-352.

- [23] E. Olguin, M. Vrinat, L. Cedeño, J. Ramirez, M. Borque, A. López Agudo. The use of $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ binary oxides as supports for Mo-based catalysts in hidrodesulfurization of thiophene and dibenzothiophene. Applied Catalysis A: General 165 (1997) 1-13.

- [24] Z.B. Wei, Weihong Yan, Hui Zhang, Tieli Ren, Qin Xin, Zhongcheng Li, Hydrodesulfurization activity of $\text{NiMo/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts. Applied Catalysis A: General 167 (1998) 39-48.

- [25] C. Pophal, F. Kameda, K. Hoshino, S. Yoshinaka, K. Segawa. Hydrodesulfurization of debenzothiophene derivates over $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ supported sulfided molybdenum catalysts. Catalysis Today 39 (1997) 21-32.

- [26] J. Ramirez and A. Gutiérrez-Alejandre, Characterization and Hydrodesulfurization activity of W-based catalysts supported on $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ mixed oxidesJournal of catalysis 170 (1997) 108-122.

- [27] J. Ramirez, L. Ruiz- Ramirez, L. Cedeño, V. Harle, M. Vrinat, M. Breyse. Titania-alumina mixed oxides as supports for molybdenum hydrotreating catalysts. Applied Catalysis A: General 93 (1993) 163-180.

- [28] A. Gutiérrez-Alejandre, J. Ramírez, G. Busca. The electronic structure of oxide-supported tungsten oxide catalysts as studied by UV spectroscopy. Catalysis Letters 56 (1998) 29-33.

- [29] B. Sheffer, N. J. J. Dekker, P. J. Mangnus, and J. A. Moulijn., A Temperature-Programmed Reduction Study of Sulfided Co-Mo/Al₂O₃ Hydrodesulfurization Catalysts. Journal of catalysis 121 (1990) 31-46.

- [30] P. J. Mangnus, A. Bos, and J. A. Moulijn. Temperature-Programmed Reduction of Oxidic and Sulfidic Alumina-Supported NiO, WO₃, and NiO-WO₃ Catalysts., Journal of Catalysis 146 (1994) 437-448.

- [31] Sapre A. V., B. C. Gates Hydrogenation of aromatic Hydrocarbons by sulfided CoO-MoO₃/γ-Al₂O₃. Reaction Kinetics, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev. (1982), 21, 86-94.

- [32] L. Vradman, M. V. Landau, M. Herskowitz, Deep desulfurization of diesel fuels: kinetic modeling of model compounds in trickle-bed. Catalysis Today 48 (1999) 41-48.

- [33] J.R. Grzechowiak, J. Rynkowski, I. Wereszczako-Zielińska. Catalytic hidrotreatment on alumina-titania supported NiMo sulphides. Catalysis Today 65 (2001) 225-231.

- [34] J.W. Parker, J.A. King, R.L. McCormick, H. W. Haynes Jr. Evaluation of titania-alumina supported hydrogenation catalysts for coal liquefaction applications. Energy & Fuels 3 (1989) 350-356.

- [35] H. Topsøe, B. S.. Clausen, F. E. Massoth. Hydrotreating Catalysis. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Alemania. 1996.

- [36] Gutiérrez Alejandre Aida, Tesis Doctoral, Caracterización de Catalizadores de W y NiW soportados en óxidos mixtos Al₂O₃- TiO₂. Facultad de Química, UNAM. México, 2000.