



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**HDS DE 4,6 DMDBT EN PRESENCIA DE CARBAZOL CON
CATALIZADORES NiMoP/Al₂O₃ PREPARADOS A PARTIR DE
HETEROPOLICOMPUESTOS REDUCIDOS**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA**

PRESENTA

MARA CINDY CAMPOS GARCÍA



MÉXICO, D.F.

2010



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Martín Guillermo Hernández Luna

VOCAL: Profesor: Rafael Herrera Nájera

SECRETARIO: Profesor: Aída Gutiérrez Alejandre

1er. SUPLENTE: Profesor: Rogelio Cuevas García

2° SUPLENTE: Profesor: María Rafaela Gutiérrez Lara

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**UNICAT. LABORATORIO 225. CONJUNTO E. FACULTAD DE QUÍMICA.
CIUDAD UNIVERSITARIA.**

ASESOR DEL TEMA:

SUSTENTANTE:

DRA. AÍDA GUTIÉRREZ ALEJANDRE

MARA CINDY CAMPOS GARCÍA

A Dios y a mi familia. . .

Agradecimientos

A Dios por ser la fuerza que guía mi camino.

A mi Padre que trabaja día, noche y fines de semana para ayudarme a salir adelante, por haberme enseñado que no hay nada más importante en la vida que estudiar y superarse.

A mi Madre por su incondicional apoyo y cariño, por haber creído siempre en mí y por enfrentar conmigo toda serie de obstáculos.

A mi hermano Julián que siempre me ha apoyado, por su sinceridad, su complicidad, sus regaños, sus consejos y por pretender que mis chistes químicos son graciosos.

A Yamin Arzola por haberme acompañado durante la etapa más importante de mi carrera, por ser la única persona capaz de responder mis preguntas, por su incondicional apoyo en momentos difíciles, por enseñarme sus experiencias y ayudarme a aprender de ellas; eres de las mejores personas que he conocido en mi vida, gracias.

A mis mejores amigos, Raquel, Natalia, Juan e Irene con quienes he compartido momentos inolvidables en las diferentes etapas de mi vida, incluyendo nuestro cambio a lo largo de los años, a pesar de todo, siguen siendo parte fundamental de mi vida y mi corazón, los quiero.

A David, Omar, Rocío, Pamela, Giovani Ulises y David Romualdo por haberme hecho la experimentación de este proyecto mucho más amena y divertida, por su apoyo, su compañía, sus bromas y todo aquello que compartimos y aprendimos juntos en el laboratorio.

A Ángel por que se que siempre has creído en mi.

A mis amigos Luis Ángel, Raúl, Manuel, Ayú, Isabel, Gaby Mariscal, Samantha, y a mis compañeros IQ's con los que he aprendido y compartido muchísimas experiencias.

A la máxima casa de estudios UNAM, por haberme brindado el orgullo de tener la sangre azul y la piel dorada.

A la Facultad de Química por haberme formado profesionalmente como Ingeniera Química.

A la Dra. Aída Gutiérrez Alejandre por haberme brindado la oportunidad de formar parte de su equipo de trabajo, por su gran apoyo en la realización de este proyecto, por compartir conmigo sus amplios conocimientos y por ser una maravillosa persona.

Al I.Q. Iván Puente Lee por su apoyo en la realización de las pruebas SEM- EDX y HRTEM.

Al Dr. Pablo Torres por su apoyo en la realización de la prueba de adsorción de CO.

A la M. en C. Cecilia Salcedo por su apoyo en la realización de la prueba de difracción de rayos X.

Al Dr. Rogelio Cuevas por haberme compartido sus conocimientos y por su ayuda en la realización de este trabajo.

A los Doctores que conforman la UNICAT por su experiencia y apoyo.

A los Doctores Martín Hernández y Rafael Herrera por ayudar a la mejora de este trabajo.

Al apoyo recibido por los proyectos DGAPA- UNAM- 102709 y CONACYT- SENER 116003.



Índice

	Pág.
Nomenclatura	
Resumen.	1
Introducción.	2

Capítulo I

Marco teórico

1.1 Diseño de catalizadores de hidrotratamiento.	8
1.1.1 Fase activa.	9
1.1.1.1 Naturaleza de la fase activa.	10
1.1.2 Soporte	11
1.1.3 Promotor	12
1.1.4 Aditivo	13
1.1.4.1 El fósforo como aditivo	14
1.2 Heteropolicompuestos	15
1.3 Hidrotratamiento HDT.	18
1.3.1 Hidrodesulfuración HDS.	20
1.3.1.1 Reactividad de moléculas azufradas	20
1.3.1.2 Hidrodesulfuración de la molécula de 4,6 DMDBT	21
1.4 Hidrodenitrogenación HDN.	24

Capítulo II

Antecedentes

2.1 Antecedentes.	27
---------------------------	----

Capítulo III

Objetivo e hipótesis

3.1 Objetivos	
3.1.1 Objetivo general	32
3.1.1.1 Objetivos particulares	32





Capítulo IV

Desarrollo Experimental

4.1. Síntesis.	34
4.1.1. Heteropoliácido.	34
4.1.2. Heteropolicompuesto.	35
4.1.3. Impregnación.	35
4.1.4. Prueba catalítica.	37
4.1.4.1. HDS de 4,6 DMDBT	37
4.1.4.2. HDS de 4,6 DMDBT y HDN de carbazol	38
4.2. Caracterización.	38
4.2.1. Microscopía electrónica	38
4.2.1.1. Microscopía electrónica de transmisión TEM	40
4.2.1.2. Microscopía electrónica de barrido SEM.	41
4.2.1.3. Análisis elemental SEM- EDX.	43
4.2.2. Fisisorción de nitrógeno. Método BET	43
4.2.3. Difracción de Rayos X. DRX..	45
4.2.4. Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier FTIR	47
4.2.4.1. Determinación de la acidez. Adsorción de piridina	48
4.2.4.2. Adsorción de CO.	49

Capítulo V

Resultados y discusión

5.1. Evaluación catalítica.	51
5.1.1. HDS de 4,6 DMDBT	51
5.1.1.1. Análisis de productos de reacción	54
5.1.1.2. Determinación de la ruta preferente de reacción.	61
5.1.2. HDS de 4,6 DMDBT en presencia de carbazol	62
5.1.2.1. Análisis de productos de reacción	66
5.1.2.2. Determinación de la ruta preferente de reacción.	72





5.2. Pruebas de caracterización	73
5.2.1. Propiedades texturales. Fisisorción de N ₂ . Método BET	73
5.2.2. Difracción de rayos X. DRX	76
5.2.3. Microscopía de alta resolución HRTEM	77
5.2.4. Análisis FTIR.	84
5.2.4.1. Adsorción de piridina	84
5.2.4.2. Adsorción de CO	89
Capítulo VI Conclusiones	
6.1. Conclusiones.	97
BIBLIOGRAFÍA	99
APÉNDICES	105





Nomenclatura

3,3' DMDFL	3,3' Dimetildifenilo
4 MDBT	4, metildibenzotiofeno
4,6 DMDBT	4,6 dimetildibenzotiofeno
4,6 MEDBT	4,6 metiletildibenzotiofeno
Al ₂ O ₃	Óxido de aluminio, alúmina
atm	Átomo
BET	Brunauer- Emmet- Teller
BJH	Barrett- Joyner- Halenda
BPy	Piridina protonada en un sitio Brønsted
BT. . . .	Benzotiofenos
CUS	Sitios coordinativamente insaturados
DBT. . . .	Dibenzotiofenos
DDS. . . .	Desulfurización directa o desulfuración directa
DHDMDBT	Dodecahidrodimetildibenzotiofeno
DM	Demetilación
DMBCH	Dimetilbiciclohexilo
DMBP	Dimetilbifenilo
DMCHB	Dimetilciclohexilbenceno
DRX	Difracción de rayos X
EDX	Análisis de energía dispersiva de rayos X
ev	Evacuado
FTIR	Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier
HDA	Hidrodesaromatización
HDM	Hidrodemetalación
HDN	Hidrogenitrogenación





HDS	Hidrodesulfuración
HDO	Hidrodesoxigenación
HDT	Hidrotratamiento
HHDMDBT	Hexahidrodimetildibenzotiofeno
HPA	Heteropoliácido
HPC	Heteropolicompuesto
HPy	Piridina enlazada por puente de hidrógeno
HRTEM	Microscopía Electrónica de Transmisión
HYD	Hidrogenación
IR	Espectroscopia de Infrarrojo
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
LPy	Piridina coordinada a un sitio Lewis
MCH	Metilciclohexano
MCHT	Metilciclohexiltolueno
NO _x	Óxidos de nitrógeno
OH	Grupos hidroxilo
PEMEX	Petróleos Mexicanos
PPy	Piridina fisisorbida
Py	Piridina
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
SEMARNAT	Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales
SENER. . . .	Secretaría de energía
sev	Sin evacuar
T _{amb}	Temperatura ambiente
THDMDBT	Tetrahidrodimetildibenzotiofeno
ULSD	Diesel ultra bajo azufre



Resumen

En el presente trabajo se llevó a cabo la síntesis, caracterización y evaluación catalítica de catalizadores NiMoP/Al₂O₃ preparados con heteropolícompuestos reducidos de Ni, P y Mo.

Para la obtención de dichos catalizadores, se sintetizó el heteropolíácido reducido H₇PMo₁₂O₄₀ y posteriormente se llevó a cabo el intercambio iónico para dar lugar a la sal precursora de los catalizadores, el heteropolícompuesto Ni_{7/2}PMo₁₂O₄₀. Esta sal fue impregnada al soporte γ -alúmina mediante impregnación incipiente variando la carga de molibdeno (2.7, 3.3, 4.0 átomos de Mo/nm²).

La prueba de actividad catalítica se llevó a cabo con la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de la molécula del 4,6 DMDBT con 1000 ppm de azufre, posteriormente se evaluó el efecto inhibitor de la reacción de HDS de un compuesto nitrogenado (carbazol) y su reacción de hidrogenitrogenación (HDN) a partir de 100 ppm de nitrógeno. Ambos procesos se llevaron a cabo en un reactor por lotes a 320°C y 1400 psi de presión. Los productos de reacción obtenidos fueron analizados en un cromatógrafo de gases para la determinación de subproductos.

Con el objetivo de explicar el comportamiento catalítico de los materiales, se realizaron pruebas de caracterización fisicoquímicas de los precursores y catalizadores mediante técnicas de Fisisorción de N₂, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Difracción de rayos X, Adsorción de piridina y CO mediante el análisis por espectroscopia Infrarroja (FTIR).

Se encontró que el catalizador con 4.0 átomos de Mo/nm² es el que presenta un mejor desempeño catalítico en las reacciones de HDS y HDN, esto debido a la buena dispersión lograda durante la preparación del mismo; resultó que a pesar de tener una carga de molibdeno mayor a la monocapa y media no hay evidencia de aglomeración de las especies impregnadas. Otro hecho interesante es que la presencia de carbazol sólo inhibe 10% la conversión de HDS de 4,6 DMDBT para el catalizador NiMo(2.7)P y al aumentar la carga de Mo, no se observa el efecto inhibitor por parte del mismo.

Introducción

En la actualidad, el 80% de la energía consumida en todo el mundo proviene de combustibles fósiles y en México éstos se utilizan para el 92% del consumo energético del país.

La mayor demanda de diesel en México se utiliza para el parque automotriz, que representa el 75% del consumo y el resto es utilizado en otras actividades como la industria.

Los motores de diesel son entre 25 y 40% más eficientes que los de gasolina; sin embargo, son los responsables de diversas emisiones contaminantes al ambiente que son dañinas para el ser humano, la atmósfera y la calidad del aire.

La Figura A. representa el consumo de los diversos tipos de combustibles que se utilizan en México.

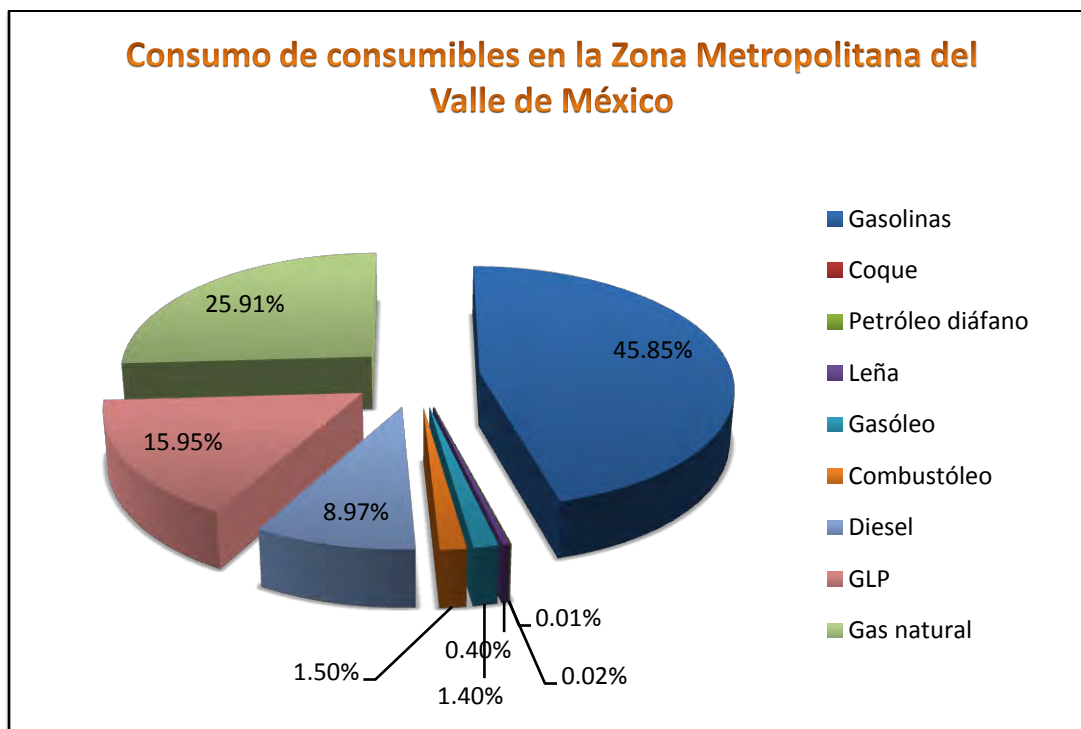


Figura A. Consumo de combustible en la Zona Metropolitana del Valle de México en el año 2000.

Aproximadamente el 55% de la contaminación de las ciudades es causada por vehículos, emiten el 34% de los óxidos de nitrógeno (NO_x) y dióxidos de azufre (SO_x)

además de contar con la presencia de CO y partículas volátiles. Por ello, los niveles de contaminación atmosférica en el área metropolitana son mucho más altos y la inminente emisión de gases contaminantes es un severo problema que ha ido en aumento a lo largo de los años.

El azufre, por ejemplo, es un componente natural del petróleo, la presencia de trazas en el mismo, provoca envenenamiento de catalizadores de oxidación en el sistema de control de emisiones y reduce la oxidación a monóxidos de carbono dañinos y materia orgánica volátil. Los óxidos de azufre al mezclarse con vapor de agua del ambiente promueven la formación de H_2SO_4 que se considera especialmente dañino por su penetrabilidad en pulmones y formación de lluvia ácida que tiene un pH de 4. Esto tiene como consecuencia la acidificación de mantos acuíferos, aceleración de problemas de corrosión en metales y la disolución de compuestos basados en carbonatos como piedra caliza y mármoles, base de diversas obras de arte y monumentos. Además se ha encontrado que los SO_x participan en el efecto invernadero.

Debido a sus implicaciones ambientales, en diversos países del mundo se han implementado normas para la manufactura de diesel ultra bajo azufre o ULSD por sus siglas en inglés. Se pretende que el contenido del azufre en el mismo sea de 10 – 15 ppm, con la intención de prevenir los diversos problemas que causa al hombre y al ambiente. En México las normas son emitidas por la Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT). La norma que se aplica en la actualidad es la **NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005**, en ella se indica que el contenido máximo de azufre en el diesel es de 15 ppm a partir de enero de 2007 [1].

Es por ello que la industria petroquímica enfrenta un reto en el que se requiere un procesamiento de petróleo más severo, además de la creciente demanda de ULSD que ha ido aumentando regularmente y que continuará durante los próximos años; sin embargo, debido al excesivo uso de combustibles, la humanidad ha consumido gran parte de las reservas de crudo tipo ligero y tiene que procesar crudo cada vez más

pesado por lo que las refinerías deberán producir combustibles más limpios de alimentaciones de más baja calidad.

En los procesos de refinación del petróleo, la remoción de azufre se realiza de dos diferentes maneras, la primera es un proceso físico en el cual el azufre se encuentra como ácido sulfídrico (H_2S) en fase gaseosa y es recuperado mediante endulzado; no obstante, cuando forma parte de una molécula orgánica se requiere una reacción para separarlo y entonces se utilizan los procesos de hidrotratamiento (HDT).

A lo largo de las dos últimas décadas se han llevado a cabo extensas investigaciones para el desarrollo de mejoras en los procesos de hidrotratamiento, con el fin de desarrollar nuevas rutas de hidrodesulfuración profunda del diesel.

El rol de los catalizadores y otros factores como las características del crudo, efectos inhibitorios, variables de proceso, cinética y efectos termodinámicos influyen en los procesos de desulfuración de las especies menos reactivas por lo que han tomado importancia en la investigación.

El diesel se compone de una compleja mezcla de moléculas de azufre que varían en su reactividad. Para obtener una desulfuración profunda se deben conocer los diferentes tipos de azufre que contiene el crudo, su reactividad, mecanismos de reacción y los factores que influyen en la reactividad de los componentes de azufre incluyendo los efectos que lo inhiben.

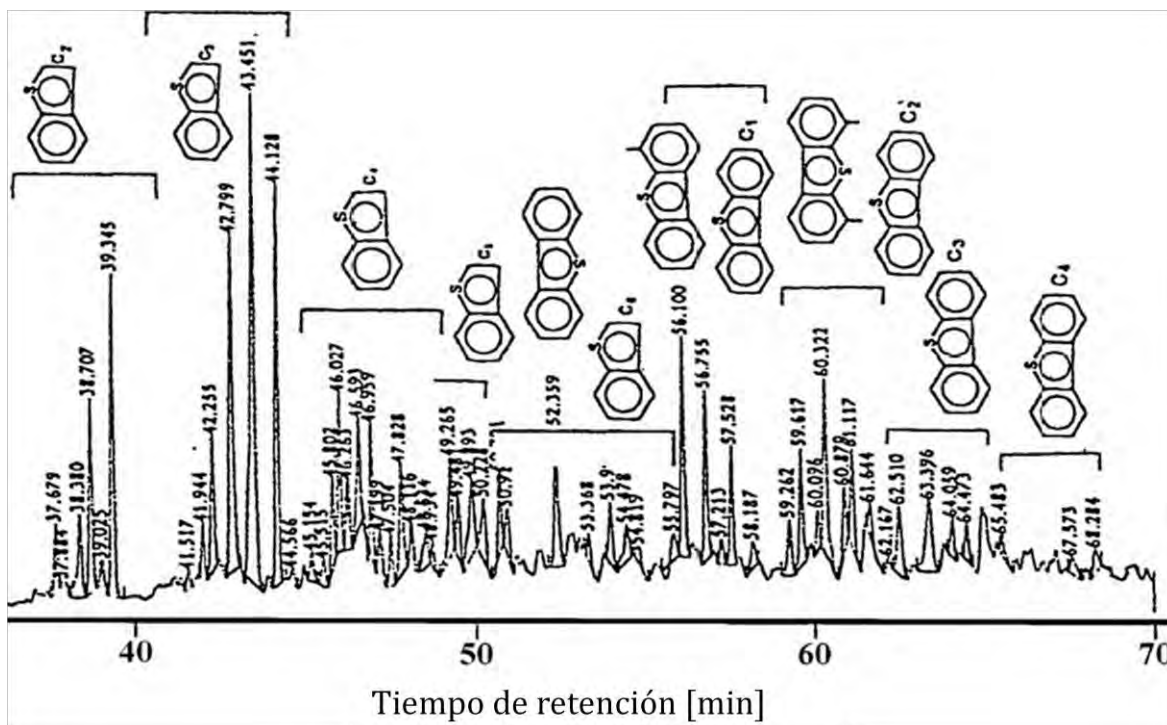


Figura B. Cromatograma que muestra la variada cantidad de moléculas azufradas de las que se compone el diesel, tomado de una muestra típica de gasóleo atmosférico de Kuwait, analizada mediante cromatografía de gases-quimiluminescencia de azufre. [4]

La mayor parte de la investigación durante los años 90's se enfocó a encontrar rutas efectivas para la desulfuración de moléculas menos reactivas por impedimento estérico como los dibenzotiofenos alquilados (alquil -DBT's).

A pesar de que existen diversos métodos para la eliminación de azufre presente en el petróleo, el más utilizado en la industria de la refinación es el hidrotreamiento (HDT), en el que se remueve por medio de la hidrodesulfuración (HDS), el nitrógeno, mediante el proceso de hidrogenitrogenación (HDN) entre otros como la hidrodemetalación (HDM) e hidrodesaromatización (HDA).

Cabe mencionar que se han realizado numerosos estudios que muestran que los catalizadores de hidrodesulfuración son severamente inhibidos por la presencia de partículas de nitrógeno orgánico debido a que existe una competencia en la adsorción de los sitios activos del catalizador entre las partículas de nitrógeno y azufre.



Es por ello que se han investigado catalizadores que permitan mejorar la actividad de HDS y HDN, mediante la modificación del soporte o uso de aditivos.

A la fecha, la mayoría de los estudios sobre el efecto inhibitor de las impurezas de nitrógeno en la HDS se han realizado utilizando catalizadores convencionales NiMo y CoMo soportados en alúmina y compuestos modelo de azufre tales como tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno. Existen menos estudios en los que se han utilizado compuestos pesados como los dibenzotiofenos sustituidos, que como se sabe son refractarios a la HDS. Por lo tanto, la investigación acerca de la influencia mutua de HDS y HDN resulta cada vez más importante.

Debido a que en la actualidad se tiene poco conocimiento acerca de catalizadores que mantengan su rendimiento frente a reacciones de hidrogenación, en el presente trabajo se estudiará el efecto de catalizadores preparados mediante heteropolicompuestos reducidos para evaluar su desempeño catalítico en las reacciones de HDS y HDN.





Capítulo I

Marco Teórico



Marco teórico

1.1 Diseño de catalizadores de hidrotratamiento.

Los catalizadores juegan un rol muy importante en la refinación de corrientes de petróleo, ya que por medio del hidrotratamiento participan en la producción de combustibles limpios.

Dichos catalizadores generalmente se componen de molibdeno soportado en γ - Al_2O_3 y son promovidos con cobalto o níquel. Su propósito es aumentar la remoción de azufre, nitrógeno y otros componentes indeseables presentes en las corrientes de refinería por medio de los procesos de hidrodesulfuración HDS, hidrogenación HDN, hidrodesaromatización HDA, etc.

Actualmente, los catalizadores convencionales de CoMo y NiMo soportados no poseen la suficiente actividad para desulfurizar corrientes de diesel a niveles ultra bajos. Es por eso que para llevar a cabo un proceso de hidrodesulfuración profunda, se requiere el desarrollo de catalizadores más activos y estables.

Algunos estudios han mostrado que se necesitan materiales aproximadamente 4 veces más activos para reducir el contenido de azufre en el diesel de 500 a 50 ppm. Por lo que se necesita de un amplio desarrollo de la actividad de los catalizadores para alcanzar niveles ultra bajos de azufre en el diesel (< 15 ppm).

Esto es posible mediante el conocimiento e investigación de los componentes claves de los catalizadores como: naturaleza, estructura de sitios activos, efectos y características texturales del soporte.

Con respecto al proceso de hidrotratamiento (HDT), la composición básica de los catalizadores no ha cambiado considerablemente desde los primeros procesos ya que generalmente se tiene un sulfuro metálico base, un metal que actúa como promotor y ciertos aditivos que se pueden agregar a la fase activa o al soporte [2].

Los principales componentes de los catalizadores se pueden dividir en cuatro: 1) fase activa, 2) soporte, 3) promotor y 4) aditivos.

En la Figura 1.1 se muestra un esquema que permite relacionar los principales componentes de los catalizadores de HDT para su mejora.

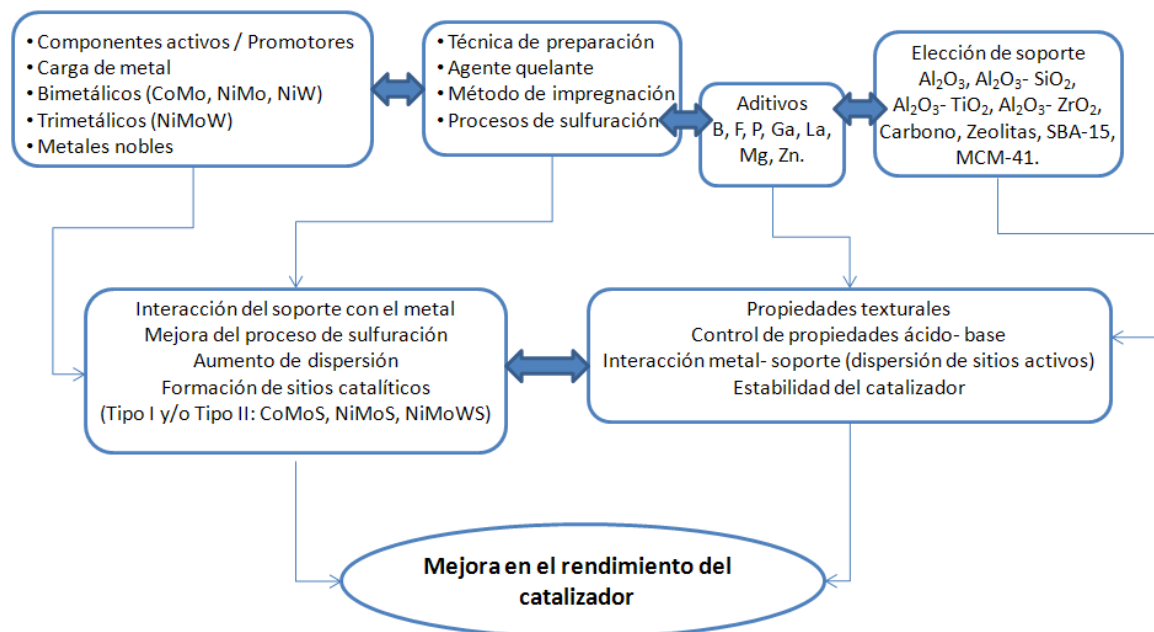


Figura 1.1. Principales componentes de catalizadores y su rol fundamental en los procesos de hidrotratamiento.

1.1.1 Fase activa.

En el diseño de catalizadores, la selección del componente activo debe ser prioritaria debido a que es el responsable de la reacción química principal.

En la Tabla 1.1 se muestra una clasificación muy general de los compuestos activos más utilizados dependiendo de la reacción en la que tengan lugar, por lo general, éstos son convenientemente clasificados por su conductividad, ya que no existe relación en cuanto al proceso catalítico; sin embargo, ambos dependen de la configuración electrónica de los catalizadores.

Tabla 1.1. Materiales típicos para reacciones comunes.

Clase	Reacciones	Ejemplos
Metales	Hidrogenación, deshidrogenación, oxidación	Fe, Ni, Pt, Pd, Cu, Ag, Au
Óxidos semiconductores o sulfuros	Desulfuración, hidrogenación, oxidación	NiO, TiO ₂ , CeO ₂ , ZnO, MnO ₂ , Cr ₂ O ₃ , MoO ₃ , WS ₂ , MoS ₂ , NiS
Óxidos inertes (no reducibles)	Deshidratación	SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , MgO
Ácidos	Polimerización, Cracking, Alquilación	Zeolitas, SiO ₂ - Al ₂ O ₃

Generalmente, los catalizadores de HDT se constituyen por un sulfuro metálico base, que puede ser sulfuro de molibdeno (MoS₂) o sulfuro de tungsteno (WS₂) como componentes activos.

En este trabajo se utilizó Mo, por lo que dicho óxido metálico pasó de su fase oxidada a fase sulfurada (MoS₂) mediante un proceso de activación, generando los sitios activos responsables de la actividad.

1.1.1.1 Naturaleza de la fase activa.

La naturaleza de los sitios activos (MoS₂) ha sido ampliamente estudiada y para catalizadores promovidos por Co o Ni, se han propuesto diversos modelos estructurales que explican el rol del promotor y su localización en el catalizador. Entre estos modelos se encuentran los Co (Ni)- Mo- S tipo I y II que han sido ampliamente aceptados [13, 24, 25]. Estos bloques de Co (Ni)- Mo- S son pequeños nanocristales de MoS₂ en el que los átomos del promotor Co o Ni se encuentran en los bordes de las capas de MoS₂ en el mismo plano que los átomos de Mo. Estudios posteriores de la

actividad de dichos modelos estructurales permitieron la identificación de los dos tipos de estructuras Co (Ni)- Mo- S. Uno de ellos mostraba mayor actividad que el otro.

Se identificó que el tipo I Co (Ni)- Mo- S en catalizadores Co(Ni)Mo/Al₂O₃ no presenta una completa sulfuración y posee un remanente de enlaces Mo- O- Al. La presencia de dichos enlaces está relacionada a una interacción entre el Mo y los grupos OH que se encuentran en la superficie de la alúmina, principalmente a los oxígenos enlazados a la monocapa. Estas estructuras son difícilmente sulfuradas por completo. Diversos estudios han probado la existencia de dichos enlaces Mo- O- Al en las estructuras de tipo I.

En la estructura Co (Ni)- Mo- S tipo II, la interacción con el soporte es débil por lo que se lleva a cabo una sulfuración completa y se tiene una mayor coordinación del sulfuro con el Mo y Co (Ni). Las capas inferiores de MoS₂ en el tipo II Co (Ni)- Mo- S están menos dispersas y consisten en múltiples bloques que no están enlazados al soporte.

1.1.2 Soporte.

En los catalizadores de hidrotratamiento, los componentes activos anteriormente mencionados (mezclas de sulfuros de Mo y Co o Ni presentes como fases de Co (Ni)- Mo- S) son colocados en un soporte; debido a que dicho material es poroso, provee de gran área superficial al catalizador para maximizar la dispersión de los componentes activos, además de que proporciona fuerza mecánica al catalizador.

Actúa como una superficie estable, sobre la cual, el componente activo se encuentra disperso de tal manera que se impide el aglomeramiento de las partículas.

La gamma alúmina (γ -Al₂O₃) es un soporte mayormente utilizado en catalizadores de hidrotratamiento, debido a que presenta prácticamente todas las características anteriormente mencionadas. Es muy estable, contiene sitios ácidos y básicos, posee alta área superficial y porosidad, puede ser fácilmente manipulado en diversas formas y es relativamente económico.

No obstante se ha presentado gran interés en el desarrollo de nuevos soportes para HDS aunado a la necesidad de crear mejores catalizadores. Es por ello que se han llevado a cabo diversos experimentos en los que se han probado mezclas de alúmina con zeolitas y diversos óxidos metálicos como SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 para obtener ventajas de las características favorables de ambos materiales. Las mezclas de dichos óxidos poseen alta área superficial y presentan propiedades ácidas y básicas benéficas para la desulfuración de alquil DBTs.

Los soportes con mayor área superficial más utilizados en la industria de la catálisis se muestran en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Soportes de gran área superficial comúnmente usados.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
SiO_2
C (activado)
$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$
arcilla diatomácea

1.1.3 Promotor.

El promotor es un agente externo que se agrega generalmente en pequeñas cantidades con el fin de mejorar la actividad catalítica de la reacción deseada, la selectividad o proporcionar estabilidad en el catalizador ya que pueden asistir tanto al soporte como al componente activo.

En las reacciones de hidrotratamiento generalmente se utilizan níquel (Ni) y cobalto (Co) como promotores, debido a que ambos elevan la actividad catalítica; sin embargo, el níquel promueve mejor la ruta de hidrogenación. La combinación de los sulfuros de metal base y promotor dan lugar a los tipos básicos de catalizadores de hidrotratamiento CoMo, NiMo y NiW.

En la Figura 1.2 se muestra la localización y estructura de los átomos de una partícula de Ni- MoS_2 .

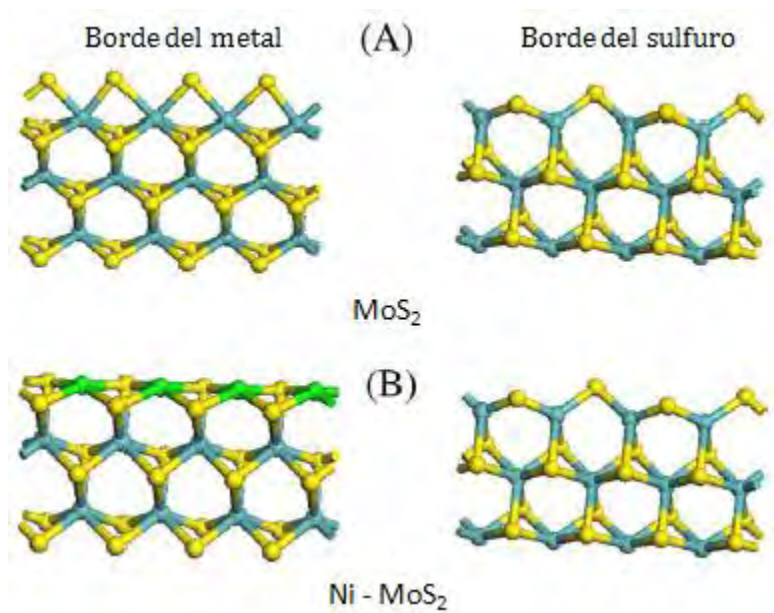


Figura 1.2. Localización y estructura de los átomos de Mo en los bordes del metal y de los sulfuros de una partícula de MoS₂ y los átomos de Ni en la orilla de de una partícula de Ni- MoS₂ ^[12].

1.1.4 Aditivo.

Diversas mejoras en la preparación de catalizadores de hidrotratamiento han sido alcanzadas mediante el uso de aditivos al soporte γ -alúmina. Por mencionar algunos ejemplos tenemos: P, F, B, Si, Mg, Zn, La, V, Ga, etc.

Las propiedades ácidas y básicas de la alúmina pueden modificarse mediante aditivos, los cuales pueden cambiar la influencia de la interacción de la solución impregnante y el soporte, la dispersión de la fase activa, la reducibilidad y sulfidabilidad del Mo y Co. La modificación del punto isoeléctrico de la superficie portadora por el aditivo puede influir en la cantidad y dispersión de la fase activa.

El fósforo ha sido uno de los modificadores más utilizados en los últimos años debido a que se ha encontrado que mejora la actividad de los catalizadores de hidrotratamiento y especialmente la actividad del proceso de HDN en catalizadores NiMo/Al₂O₃. Dicha mejora se le ha atribuido al aumento en la dispersión de la fase activa sulfurada, disminución en la formación de coque aunado a propiedades ácidas, reducción de interacción entre los óxidos precursores de Mo y Ni con la alúmina, aumento del apilamiento de MoS₂ y aumento de la longitud de los cristalitos de MoS₂.

Además, se ha propuesto que la función principal del fósforo es inhibir la formación de iones níquel o cobalto tetraédricos coordinados. Algunos estudios han mostrado que el fósforo interactúa con los componentes activos de Ni y Mo formando un heteropolícompuesto P- Ni- Mo.

Algunos estudios de adsorción de óxido nítrico (NO) utilizando espectroscopia de infrarrojo (IR) han mostrado que el fósforo no sólo cambia el número de sitios de adsorción, sino que interactúa con la fase activa dando como resultado un cambio en las propiedades de los sitios coordinativamente insaturados de Mo y Co(Ni).

1.1.4.1 El fósforo como aditivo.

Para incrementar la actividad y estabilidad de los catalizadores de hidrotratamiento, se utilizan un gran número de elementos como aditivos. Entre todos estos elementos, el fósforo es uno de los más comúnmente utilizados en catalizadores de hidrotratamiento.

Debido a la elevada cantidad de azufre y nitrógeno contenidos en el combustible, los procesos de hidrogenación e hidrodesulfuración de crudo pesado son más difíciles y menos efectivos con catalizadores convencionales NiMo/ γ - Al₂O₃; por lo que actualmente se requiere mejorar la preparación de los materiales para que muestren mayor efectividad en la remoción de azufre y nitrógeno con poca desactivación del catalizador y bajo consumo de H₂.

El fósforo es utilizado en catalizadores convencionales NiMo/ γ - Al₂O₃ para incrementar la actividad en los procesos de hidrotratamiento. Algunos estudios demuestran que el fósforo promueve la HDN y la HDS en catalizadores NiMo/ γ - Al₂O₃; sin embargo, pocos estudios reportan que la adición de fósforo no afecta la actividad de HDS al promover la HDN.

En la literatura se han reportado diversos efectos de la adición de fósforo a los catalizadores de hidrotratamiento, dentro de los cuales podemos destacar:

- I. Aumento en la dispersión de las especies metálicas activas soportadas, debido a que la solución impregnante que contiene a los precursores de Mo y Co (Ni) tiende a ser inestable sin el aditivo.
- II. Modificación de la naturaleza del níquel presente en el catalizador por la presencia del ion fosfato. Se observa un aumento en la cantidad de níquel octaédrico.
- III. Puede cambiar la estructura de la fase activa sulfurada del tipo I Ni- Mo- S a tipo II Ni- Mo-S, por lo que la actividad de HDT aumenta.
- IV. Aumento de la dispersión y reducibilidad de las especies de Mo y Co.
- V. Aumenta el tamaño de los cristales de MoS_2 así como el número de apilamientos; sin embargo, se han observado casos en los que disminuye la longitud de los mismos.

En resumen, el rol principal del fósforo es adsorberse fuertemente al soporte, con el objetivo de prevenir la interacción de los metales de la fase activa y el promotor con el soporte. Esto da como resultado la formación de especies activas bien dispersas y con ello el aumento de la actividad catalítica.

1.2 Heteropolicompuestos.

Los heteropoliácidos (HPA) son materiales inorgánicos que poseen numerosas características fisicoquímicas útiles en materia de catalizadores. Generalmente están constituidos por un átomo central X, rodeado por algunos átomos o grupos de átomos M; dichos ligandos usualmente son átomos de oxígeno, aunque pueden ser también S, F y Br. En general se tiene unidades MO_n , donde n es el número de coordinación, que puede ser 4, 5, 6 ó 7, aunque generalmente es 6.

Por definición, X es el elemento central o heteroátomo y cualquier elemento puede participar como X en la conformación de heteropoliácidos, ya que no existen limitaciones químicas para X y M. Por otro lado, M son los nombrados átomos secundarios o exteriores y sólo algunos elementos son encontrados en tales compuestos.

Generalmente se considera que los heteropoliácidos son arreglos repletos de unidades piramidales MO_5 y unidades octaédricas MO_6 (Figura 1.3).

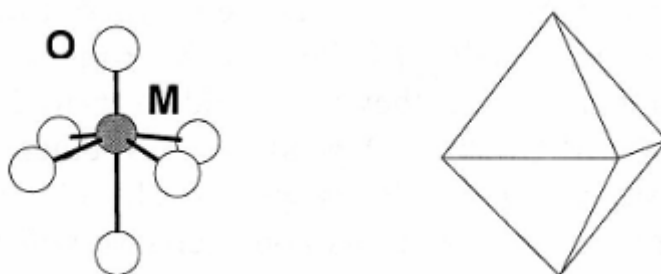


Figura 1.3. Representación de la unidad octaédrica MO_6 .

La estructura del heteropoliácido se constituye por aglomeraciones de unidades MO_6 octaédricos unidos por borde y/o esquina- compartida. Las distintas uniones posibles se representan en la Figura 1.4.

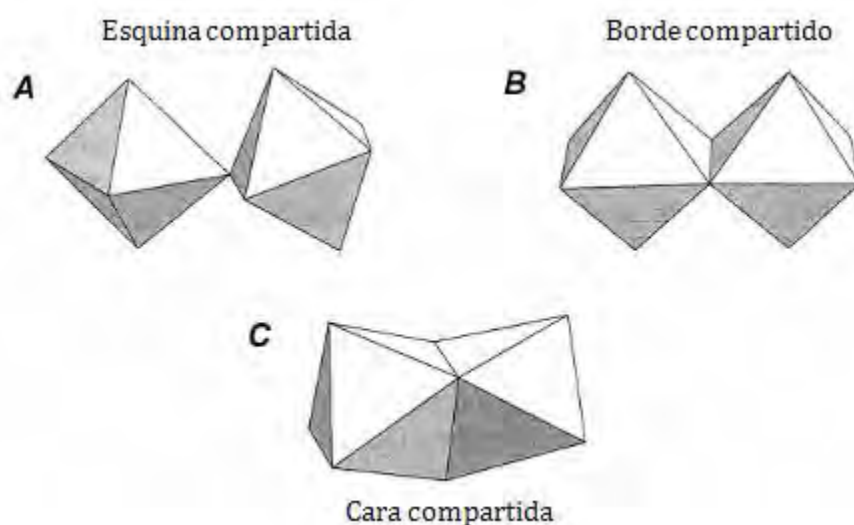


Figura 1.4. Representación de las tres posibles uniones entre dos unidades octaédricas MO_6 .

Las uniones más estables entre dos octaedros son las uniones borde compartido y esquina compartida, en los cuales los iones M^{n+} están lo suficientemente alejados uno del otro y su repulsión mutua es modesta.

Los heteropolicompuestos (HPC) son sales de una clase de heteropoliácidos de Mo y W que se forman por la asociación de molibdatos o tungstatos con estructuras como fosfatos.

Actualmente se conocen más de 100 diferentes composiciones y estructuras de heteropoliácidos; sin embargo, debido a sus propiedades fisicoquímicas, para catálisis ácida generalmente son utilizados los HPCs que poseen estructura de Keggin y que tienen la siguiente configuración:



Donde:

- $\text{X} = \text{Si}^{\text{IV}}, \text{Ge}^{\text{IV}}, \text{P}^{\text{V}}, \text{As}^{\text{V}}$
- $\text{M} = \text{Mo}^{\text{VI}}, \text{W}^{\text{V}}$

La estructura del anión Keggin se compone por un tetraedro central XO_4 rodeado de 12 MO_6 octaédricos unidos por borde y esquina- compartida.

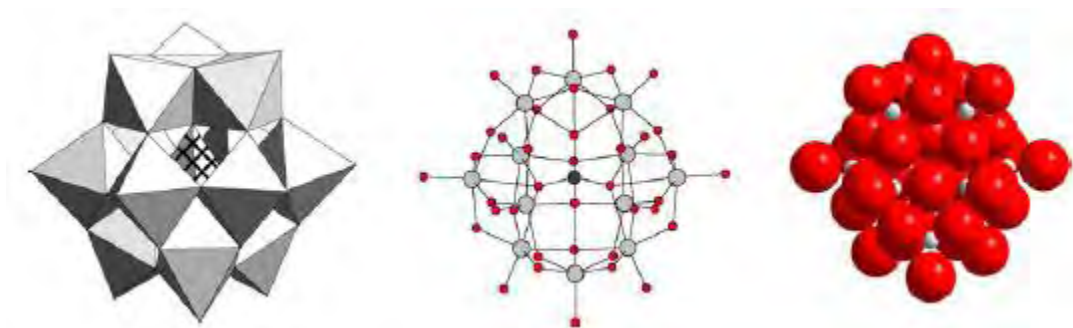


Figura 1.5. Estructura del heteropoliánion Keggin $[\alpha\text{-XM}_{12}\text{O}_{40}]^n$. Representación poliédrica (izquierda), círculos y líneas (centro), espacial (derecha) ^[20].

Es por ello que el uso de heteropolicompuestos tipo Keggin (Figura 1.5) ha sido ampliamente estudiado en años recientes. Las principales características que describen estos materiales son las siguientes:

- Acidez tipo Brønsted fuerte.
- Agentes oxidantes fuertes, propiedades redox.

- Alta solubilidad en solventes polares como agua, alcoholes, éteres y cetonas.
- Alta estabilidad en soluciones ácidas.

El uso de HPAs en catálisis heterogénea tiene diversas ventajas económicas y ecológicas. Sus propiedades ácidas son más fuertes que las de los catalizadores que actualmente se utilizan en la industria como óxidos ácidos y zeolitas.

Su nivel de acidez decrece en el orden: $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} > \text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ y poseen sitios ácidos más uniformes y fáciles de controlar que otros catalizadores ácidos sólidos.

No obstante, una desventaja del uso de catalizadores con HPAs, es su baja estabilidad térmica definida como la temperatura a la que se pierden todos los protones ácidos, ésta decrece en el mismo orden que la acidez: $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (465°C) > $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (445°C) > $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ (375°C) > $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ (350°C). Es por ello que el tratamiento térmico conduce a la degradación del heteropolicompuento y la reacción quedará limitada por la temperatura.

En general, existen ciertas características de los HPCs que los hacen atractivos para las reacciones de hidrodesulfuración:

- Los elementos que conforman la sal precursora del catalizador se encuentran asociados en una misma estructura.
- Importantes propiedades ácidas.

Actualmente se tiene poco conocimiento en cuanto a la actividad de los HPCs en los procesos de hidrotratamiento, es por ello que en el presente trabajo se prueba su eficiencia en la HDS de moléculas altamente refractarias a la desulfuración como el 4,6 DMDBT.

1.3 Hidrotratamiento. HDT.

El nombre de hidrotratamiento HDT, se debe a que las corrientes son procesadas en presencia de hidrógeno. El proceso es empleado para estabilizar catalíticamente los productos del petróleo y/o eliminar los elementos inadmisibles en las materias

primas en los productos. Además ayuda en la remoción de diversas impurezas presentes en el crudo debido a las reacciones que se realizan en el proceso.

Es por ello que cuando se lleva a cabo la remoción de azufre, el proceso se conoce como hidrodesulfuración (HDS), para la remoción de metales como níquel y/o vanadio se tiene la hidrodemetalación (HDM), en la eliminación de nitrógeno hidrogenitrogenación (HDN), para oxígeno hidrodesoxigenación (HDO), entre otros.

La tecnología de HDT se utilizó en sus inicios para mejorar la apariencia y calidad de los productos; sin embargo, desde hace más de treinta años, se ha empleado para reducir el contenido de azufre en los combustibles a niveles requeridos por la legislación en vigor, por lo que actualmente ha llegado a ser uno de los procesos catalíticos más importantes de la refinación del petróleo en términos de consumo de catalizadores y cantidades procesadas.

El HDT se aplica a un amplio sector de materias primas que abarca desde el crudo hasta las naftas. En la Figura 1.6 se muestra un esquema simplificado para ilustrar los principales procesos que se llevan a cabo en una refinería.

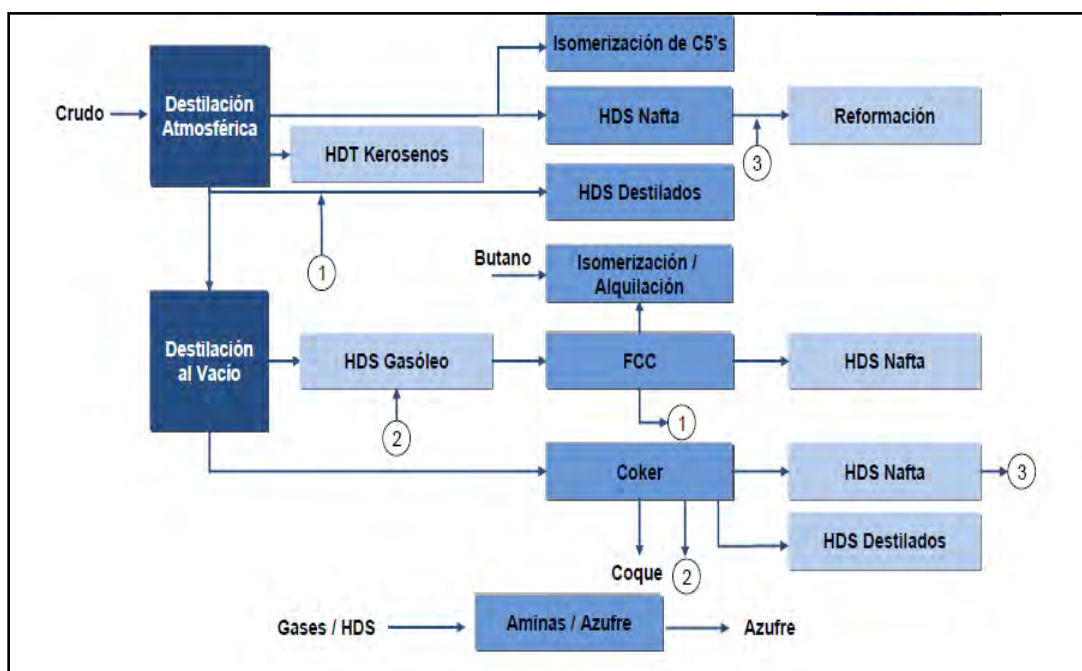


Figura 1.6. Esquema de los principales procesos de una refinería.

El presente trabajo está enfocado a una de las principales reacciones de HDT, la hidrodesulfuración (HDS).

1.3.1 Hidrodesulfuración. HDS.

La hidrodesulfuración (HDS) es una de las reacciones del hidrotratamiento en el que se elimina el azufre contenido en las corrientes de proceso de reformación del petróleo.

Para cada tipo de combustible se tienen diferentes tipos de moléculas de azufre; sin embargo se sabe que en el diesel predominan los dibenzotiofenos y alquildibenzotiofenos.

En este trabajo se seleccionó el 4,6 DMDBT como molécula modelo debido a que se considera un compuesto representativo en las corrientes de diesel ya que es de las moléculas más refractarias a la hidrodesulfuración.

1.3.1.1 Reactividad de moléculas azufradas.

Numerosos estudios han mostrado que la reactividad de las diferentes moléculas de azufre contenidas en el diesel es considerablemente diferente. Los benzotiofenos y sus derivados alquilados pueden ser desulfurizados más rápidamente que los dibenzotiofenos (DBT) y alquildibenzotiofenos (alquil-DBTs).

Entre los diferentes isómeros de los alquil- DBT's, aquellos que contienen grupos alquilo cerca del átomo de azufre conocido como β - DBTs (por ejemplo: 4, MDBT, 4,6 DMDBT, 4,6 MEDBT) son menos reactivos y más difíciles de desulfurar. La molécula de 4,6 DMDBT es de 4-10 veces menos reactiva que DBT sobre catalizadores convencionales CoMo y NiMo soportados en alúmina [5,6].

El tamaño del grupo alquilo (en las posiciones 4 y 6) cerca del átomo de azufre del DBT tiene un gran efecto en la reactividad de alquil- DBTs [7]. Se ha propuesto que la resistencia de este tipo de moléculas a la desulfuración se debe al impedimento estérico de los grupos alquilo, evitando la interacción entre el átomo de azufre y el sitio activo catalítico. Ver Figura 1.7.

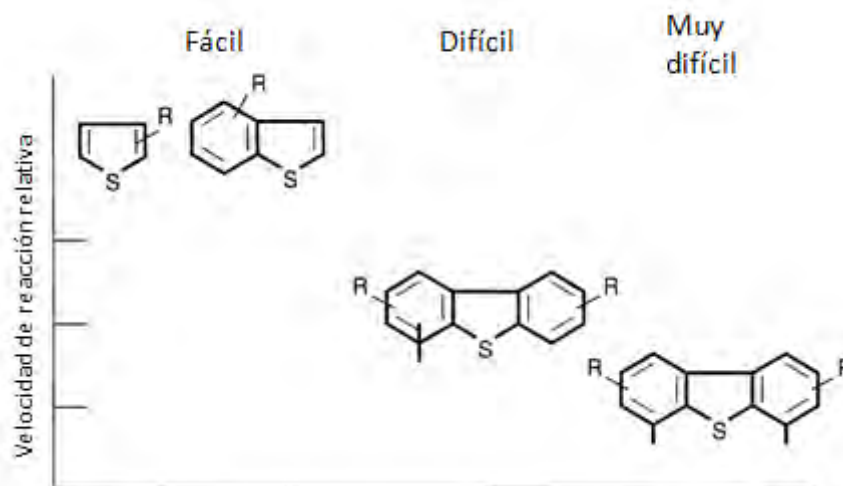


Figura 1.7. Impacto de especies sulfuradas ^[8].

La naturaleza de este impedimento estérico en las moléculas β - DBTs se ha atribuido a que retardan la adsorción en la superficie catalítica. Esto significa que el paso limitante de la reacción es la adsorción. La simulación de la geometría de algunas moléculas muestra que el átomo de azufre en DBTs es cubierto por los grupos alquilo de las posiciones 4 y 6 adyacentes. Otra alternativa puede ser que el impedimento estérico disminuye la velocidad de corte de los enlaces carbono - azufre.

Cuando el contenido de azufre en el diesel tiene que ser disminuido a niveles ultra bajos por hidrotreamiento catalítico, deben ser removidas incluso las moléculas muy refractarias a la HDS como 4,6 DMDBT. Diversos estudios cinéticos con DBT y 4,6 DMDBT han demostrado que los grupos alquilo sustituidos en las posiciones 4 y 6 no sólo reducen la reactividad global de la HDS de 4,6 DMDBT, sino que además tienen fuertes efectos en la velocidad de la ruta y mecanismo de reacción en la HDS de 4,6 DMDBT.

1.3.1.2 Hidrodesulfuración de la molécula de 4,6 DMDBT.

Los mecanismos y la cinética de HDS de DBT y alquil- DBTs han sido altamente estudiados y se han identificado dos mecanismos principales de reacción, desulfurización directa (DDS) e hidrogenación (HYD) ^[9, 10, 11] Figura 1.8.

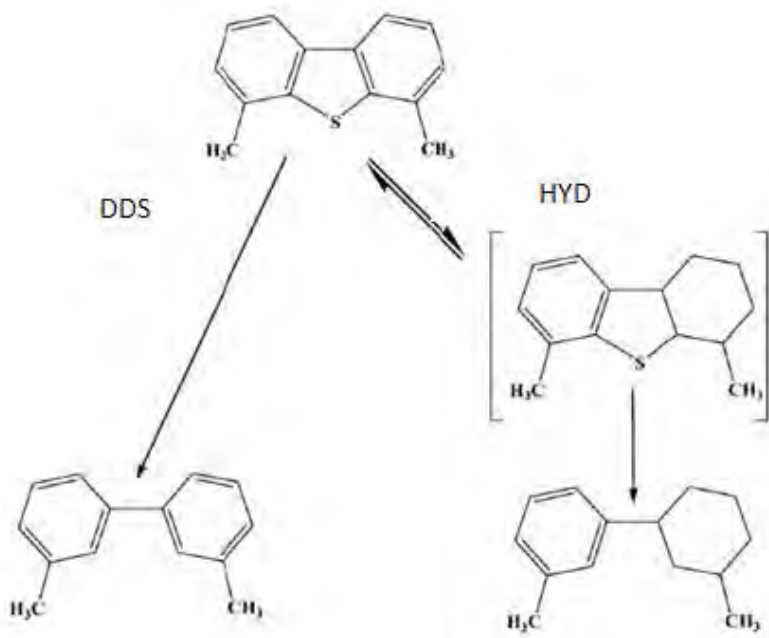


Figura 1.8. Principales rutas de reacción de la reacción de HDS de 4,6 DMDBT.

La ruta de DDS consiste en la eliminación directa del átomo de azufre de la molécula y lleva a la formación de bifenilos, mientras que la HYD se lleva a cabo mediante la hidrogenación de un anillo aromático seguido de la remoción del átomo de azufre que permite la formación de tetrahidro (TH), hexahidro (HH), dodecahído (DH) y moléculas azufradas intermediarias que finalmente son desulfurizadas a ciclohexilbenzenos (CHBs) y biciclohexilos (BCHs)^[12], tal como se muestra en la Figura 1.9.

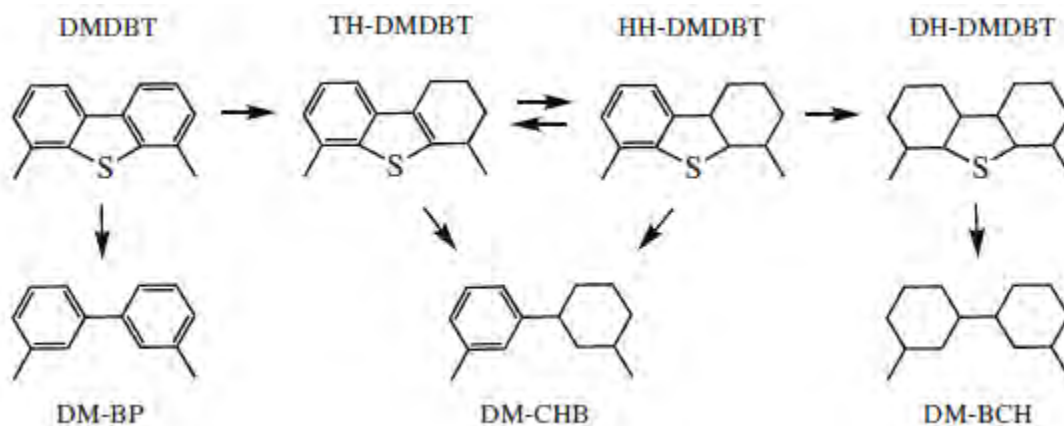


Figura 1.9. Esquema de reacción de la molécula 4,6 DMDBT ^[12].

Cabe mencionar que existen otras rutas en el esquema de HDS como la isomerización (ISOM) que consiste en la isomerización previa del 4,6 DMDBT, obteniendo una molécula más reactiva que puede seguir las rutas de DDS o HYD posteriormente. Además existe la demetilación (DM), que permite la eliminación directa del átomo de azufre.

Diversos estudios muestran que la ruta de HYD es la que predomina en la desulfuración de 4,6 DMDBT, debido a los sustituyentes alquilo que se encuentran en las posiciones 4 y/o 6 de las moléculas DBTs. Se ha reportado que la saturación parcial cambia la configuración espacial de la molécula, volviéndola más accesible para la adsorción en el sitio activo y posteriormente para la reacción. La ruta de DDS es severamente inhibida, mientras que la HYD se ve difícilmente afectada por la presencia de los grupos alquilo en las posiciones 4 y 6. Se cree que dichos grupos alquilo no juegan un rol importante en la reactividad del 4,6 DMDBT a través de la ruta de HYD [5, 11, 13].

La ruta de DDS se lleva a cabo a través de la adsorción σ de la molécula de DBT por medio del átomo de azufre mientras que la ruta de HYD ocurre por medio de la adsorción π del reactante a través del anillo aromático. Se ha demostrado que los grupos metilo efectivamente dificultan la adsorción σ perpendicular de los DBTs mientras que difícilmente afectan la adsorción π por medio del sistema aromático. La ruta de DDS es inhibida en gran medida por los grupos alquilo por lo que en la molécula de 4,6 DMDBT predominará la ruta de HYD.

Algunos estudios de HDS de DBT en catalizadores $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ promovidos y no promovidos con cobalto han mostrado que la ruta de DDS es más fácil de realizar que la HYD debido a que el Co la promueve; sin embargo, para el caso de la molécula de 4,6 DMDBT el efecto promotor del cobalto en la ruta de DDS es significativamente pequeño mientras que la HYD es prácticamente la misma que para DBT [14].

La ruta de isomerización de los grupos alquilo presentes en las posiciones 4 y 6 de las moléculas de DBTs a otras posiciones más alejadas del átomo de azufre puede reducir el impedimento estérico y mejorar la reactividad de las especies de azufre refractarias

a través de la ruta de DDS. Se ha encontrado que algunos catalizadores ácidos como las zeolitas promueven la HDS de los alquil-DBTs (4,6 DMDBT) a través de la ruta de isomerización.

1.4 Hidrodenitrogenación. HDN.

Es ampliamente reconocido científicamente que la ruta de hidrogenación de la HDS es severamente inhibida por compuestos orgánicos nitrogenados. Se ha supuesto que existe una competencia por la adsorción en los sitios activos del catalizador entre los componentes de nitrógeno y los de azufre; debido a la gran fuerza de adsorción que poseen los compuestos nitrogenados, éstos inhiben las reacciones de HDS; sin embargo, el grado de inhibición de dichos compuestos depende de su tipo y concentración [5, 15, 16, 17].

El contenido típico de nitrógeno en una corriente de alimentación de gasóleo ligero se encuentra entre el rango de 100- 300 ppm. En combustible pesado generalmente el contenido típico es mayor a las 500 ppm, por lo que la reducción del contenido de nitrógeno en el diesel se ha vuelto significativa para incrementar la reactividad de los procesos de HDS [18, 19].

Existen tres tipos principales de compuestos nitrogenados presentes en el combustible:

- No heterocíclicos; se componen por anilinas y aminas alifáticas, no son significativas debido a que llevan a cabo la HDN fácilmente.
- Heterocíclicos:
 - Cadenas con anillos de 6 miembros; como la piridina, quinolina y acridina, que se caracterizan por tener un comportamiento básico.
 - Cadenas con anillos de 5 miembros; como pirrol, carbazol e indol que son no básicos o incluso ácidos. Cabe mencionar que estos componentes son los que se encuentran en mayor cantidad en el crudo.

La remoción de nitrógeno sigue una ruta de reacción muy similar a la HDS ya que requiere un paso de pre- hidrogenación antes de la remoción del heteroátomo, por lo que compite con los DMDBTs por los sitios activos de la superficie del catalizador.

Las especies de nitrógeno, particularmente componentes básicos, se adsorben más fuertemente en la superficie del catalizador que las especies de azufre, por lo que inhiben la HDS de los componentes refractarios de azufre vía la ruta de hidrogenación.

Se han llevado a cabo estudios para conocer el efecto inhibitorio de diversos compuestos nitrogenados en las rutas de DDS y HYD para la HDS de DBTs y se ha demostrado que la ruta de HYD se ve mayormente afectada por dichos compuestos y que la ruta de DDS es sólo moderadamente afectada. Incluso en algunos casos la ruta de DDS es favorecida aunque la HDS disminuye.

Diversos estudios indican que las rutas de HYD y DDS involucran diferentes sitios activos y que en los sitios de la HYD que convierten las moléculas impedidas estéricamente (alquil- DBTs) sufren mayor envenenamiento por los compuestos nitrogenados.

En este trabajo se empleará el carbazol como molécula modelo para evaluar su efecto en las reacciones de HDS del compuesto altamente refractario 4,6 DMDBT.



Capítulo II

Antecedentes



Antecedentes

En la actualidad se ha puesto especial atención a novedosos materiales que poseen interesantes características como precursores de catalizadores, los heteropoliocompuestos (HPCs). Como se mencionó anteriormente, su importancia radica en que es posible tener los principales componentes del catalizador en un mismo compuesto, por lo que se han llevado a cabo diversos experimentos evaluando sus propiedades en las reacciones de HDS.

Aunque es poco lo que se ha investigado al respecto, Griboval y colaboradores [29, 30] han llevado a cabo una serie de estudios interesantes del uso de HPAs reducidos, no reducidos y sus respectivas sales para investigar su desempeño en la actividad catalítica de catalizadores para HDS. En uno de sus trabajos, los autores mencionados, sintetizaron las sales $\text{Co}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ $\text{Co}_2\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ a partir de los HPA no reducidos $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ y las sales $\text{Co}_{5/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Co}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Co}_{7/2}\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$ a partir de los HPAs reducidos $\text{H}_3\text{CoPMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{Co}_2\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{Co}_2\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$. Con dichos compuestos se llevó a cabo la reacción de HDS de tiofeno en la que se encontró una conversión máxima de 35%. Posteriormente llevaron a cabo otro estudio con sales de HPCs reducidos y no reducidos en el que encontraron que los HPCs no reducidos pierden su estructura durante el proceso de impregnación, mientras que el reducido la preservó hasta el proceso de calcinación.

Continuando con su investigación, Griboval y col. realizaron un estudio comparativo entre catalizadores convencionales Co-Mo-P y heteropolianiones para las soluciones impregnantes precursoras de los mismos [31]. Utilizaron diferentes heteropolianiones como: $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{6-}$, $\text{P}_2\text{Mo}_{18}\text{O}_{62}^{6-}$, además de los de tipo Keggin $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ y reducido $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{7-}$; los resultados muestran que los HPAs reducidos tipo Keggin conservan una fuerte interacción entre el promotor y los componentes del mismo, además de que su estructura se mantiene durante el proceso de impregnación.

Se han realizado además, otros estudios en cuanto al uso de HPAs en la HDS de moléculas más difíciles de sulfurar; tal es el caso del trabajo reportado por Damyanova y colaboradores [32], quienes sintetizaron molibdofosfatos (HPMo) y

tungstofosfatos (HPW) ácidos, mediante heteropoliácidos soportados en distintos materiales como sílice hexagonal mesoporosa (HMS) y HMS modificada con Ti, Zr y Zr-Al. Los catalizadores obtenidos fueron evaluados en la HDS de DBT y se encontró mayor actividad con HPMo/ZrAlHMS, además de mayor selectividad en la formación de bifenilos y una conversión máxima de 47% con HPW/ TiHMS.

En un trabajo más reciente, Klimova y col. [33] sintetizaron una serie de catalizadores de Mo(W) promovidos con Ni soportados en sílice SBA- 15 por medio de heteropoliácidos tipo Keggin ($H_3PMo_{12}O_{40}$ o $H_3PW_{12}O_{40}$) como sales precursoras de la fase activa. Dichos catalizadores fueron comparados con los convencionales NiMo(W)/SBA-15 preparados con los precursores tradicionales (heptamolibdato de amonio, metatungstato de amonio) mediante la evaluación de HDS de 4,6 DMDBT. Se encontró mejor desempeño de los catalizadores obtenidos mediante heteropoliácidos. Este comportamiento fue asignado a la estructura tipo Keggin, así como a la presencia de fósforo y a la baja interacción de la fase activa con el soporte.

No existe en la literatura especializada algún estudio de evaluación catalítica de heteropolicompuestos soportados como catalizadores para reacciones de HDN; sin embargo, diversos catalizadores se han probado con diferentes compuestos nitrogenados, debido al efecto inhibitorio que poseen dichos compuestos en las reacciones de HDS; es por ello que se ha intensificado la investigación en cuanto a catalizadores que lleven a cabo un buen desempeño tanto en HDS como HDN.

Entre las investigaciones de los efectos inhibitorios es posible mencionar a Koltai y colaboradores [34] quienes compararon la velocidad de reacción de la molécula de 4,6 DMDBT en presencia de acridina y carbazol en catalizadores NiMo soportados en alúmina utilizando una autoclave; encontraron que el efecto inhibitorio de ambos compuestos es alto aún en bajas concentraciones; sin embargo, la acridina mostró mayor incidencia en la disminución de la actividad de HDS que el carbazol debido a su fuerza de adsorción.

Por su parte Rabarihoela- Rakotovao y colaboradores [35], investigaron el efecto de compuestos nitrogenados básicos como la acridina y su principal producto

hidrogenado octadrina, en la HDS de 4,6 DMDBT sobre un catalizador comercial NiMoP/Al₂O₃ bajo las condiciones comunes de hidrodesulfuración de diesel comercial. Los resultados mostraron que las rutas de hidrogenación (HYD) y desulfurización directa (DDS) fueron inhibidas severamente en presencia de la acridina, aún en muy bajas concentraciones; sin embargo, se encontró un hecho interesante ya que después de haber alcanzado un mínimo, la actividad a través de la ruta de DDS incrementó con el aumento de la concentración de acridina y de la presión total del sistema, mientras que la ruta de HYD permaneció inhibida.

En contraste, Ho y colaboradores [36] reportaron recientemente que los compuestos de nitrógeno no básicos como el carbazol y los alquil-carbazoles son severos venenos de la HDS de moléculas refractarias a la hidrodesulfuración sobre catalizadores comerciales de HDS. Esto se atribuye a que los compuestos no básicos se transforman en fuertes componentes nitrogenados básicos por la hidrogenación en un reactor de hidrotratamiento y juegan un rol dominante en la HDS de destilados prehidratados. Además de que son las especies predominantes en el diesel.

La susceptibilidad de diferentes tipos de catalizadores al envenenamiento de los compuestos nitrogenados ha sido investigada mediante diversos estudios. Sumbogo Murti y colaboradores [37] compararon el efecto inhibitorio de especies nitrogenadas en la hidrodesulfuración de gasóleo con catalizadores Co(Ni)-Mo-S soportados en alúmina y encontraron diferencias significativas en el grado de envenenamiento. Los catalizadores que contienen sitios más ácidos sufren mayor envenenamiento por compuestos nitrogenados, además de que la HDS de las moléculas refractarias a la hidrodesulfuración también se ve severamente afectada por dichos compuestos.

En este orden de ideas podemos mencionar a Kagami y colaboradores [38], quienes realizaron un estudio comparativo entre catalizadores NiMo y CoMo mediante las reacciones simultáneas de HDS de tiofeno y HDN de carbazol. Se encontraron resultados muy interesantes ya que no sólo ambas rutas de reacción de HDS del tiofeno fueron afectadas (DDS y HYD), sino que también la reacción de HDN. Sin

embargo, cabe mencionar que la ruta de HYD fue mayormente inhibida por el carbazol.

Debido a lo expuesto anteriormente, la comunidad científica se ha dado a la tarea de llevar a cabo investigaciones sobre aditivos que ayuden a solucionar el problema del envenenamiento de los catalizadores. Hoy en día, el fósforo es el aditivo más utilizado en la industria, debido a que promueve el funcionamiento de los catalizadores de hidrotratamiento y especialmente la actividad del sistema NiMo/Al₂O₃ en las reacciones de HDN. En la literatura se encuentran diversos estudios que explican los beneficios del uso del fósforo como aditivo.

Por ejemplo, Sundaramurthy y col. [39] sintetizaron una serie de catalizadores de carburos de NiMo soportados en γ - Alúmina con la siguiente composición: 4.5% P, 13% Mo y 2.5% Ni. Las pruebas de caracterización realizadas mostraron que la adición de fósforo al sistema NiMo/ γ - Al₂O₃ incrementa la dispersión de partículas β -Mo₂C y de la fase de carburo Ni-Mo. Además, la adición de fósforo aumentó la actividad de HDN acelerando el rompimiento de los enlaces C- N; sin embargo, no mostró influencia en la HDS de gasóleo pesado (HGO).

Por otra parte Ferdous y col. [40] probaron la actividad de HDN y HDS de catalizadores NiMo/Al₂O₃ con la adición de fósforo y boro, por lo que encontraron que la adición de dichos componentes causa la formación de sitios activos extremadamente ácidos en el catalizador e incrementa la actividad de HDN. Con respecto a la conversión de azufre no se encontró ningún efecto significativo.

La información presentada anteriormente contribuirá al planteamiento del presente trabajo, en el que se considerará la problemática actual y las principales herramientas presentadas por diversos investigadores en materia de compuestos catalíticos útiles en las reacciones de HDS y HDN simultáneas.



Capítulo III

Objetivos



Objetivos

3.1 Objetivo general

Analizar el desempeño catalítico de catalizadores NiMoP/ γ -Al₂O₃ sintetizados mediante heteropoliácidos reducidos en la reacción de HDS de 4,6 DMDBT con y sin la presencia de un compuesto nitrogenado.

3.1.1 Objetivos particulares

- Síntesis de la sal precursora de los catalizadores Ni_{7/2}PMo₁₂O₄₀, partiendo del heteropoliácido reducido con estructura de Keggin H₇PMo₁₂O₄₀.
- Síntesis de catalizadores NiMoP soportados en γ - Alúmina.
- Análisis de pruebas de caracterización fisicoquímicas de los materiales obtenidos.
- Análisis del efecto de la acidez superficial de los catalizadores en la reacción de HDS de 4,6 DMDBT.
- Análisis del desempeño de los catalizadores en las reacciones simultáneas de HDS-HDN de 4,6 DMDBT y carbazol.



Capítulo IV

Desarrollo Experimental



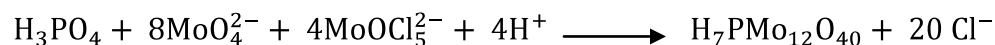
Desarrollo experimental

En este capítulo se explican los procedimientos experimentales para la síntesis de los catalizadores; además de las pruebas empleadas para su caracterización fisicoquímica.

4.1 Síntesis

4.1.1 Heteropoliácido.

Para la síntesis de este compuesto, se llevó a cabo la reacción de molibdato de sodio, ácido fosfórico y MoOCl_5^{2-} el cual se obtuvo de la hidrólisis de MoCl_5 en HCl [3M], de acuerdo a la estequiometría de la reacción:



Los reactivos utilizados fueron:

- ❖ H_3PO_4 85%
- ❖ $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 99%
- ❖ MoCl_5 95%
- ❖ HCl 37%

La Figura 4.1 muestra el procedimiento de síntesis del HPA.

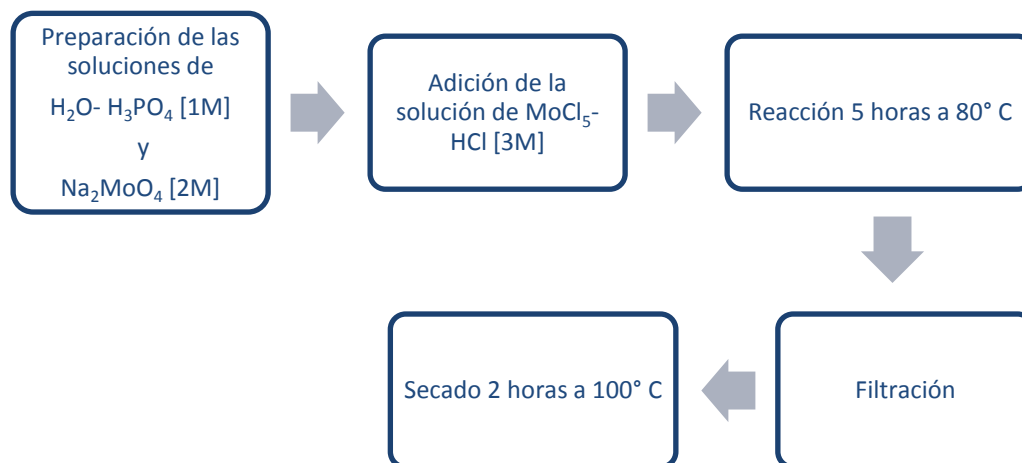


Figura 4.1. Metodología de preparación del heteropoliácido reducido $\text{H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$.

El calentamiento se efectuó utilizando una velocidad de aproximadamente $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$, esto con la finalidad de evitar la descomposición de la estructura de Keggin formada ya que ésta es sensible al tratamiento térmico.

Una vez obtenida la sal, se realizó un proceso de recristalización para eliminar Cl^- en forma de sal (cloruro de sodio) y mediante un estudio de Microscopía Electrónica de Barrido- Análisis de energía dispersiva de Rayos X (SEM -EDX) se verificó que la cantidad de cloruros fuera menor a 2% peso.

4.1.2 Heteropolicompuesto

Una vez obtenido el HPA, se llevó a cabo un intercambio iónico para obtener el HPC $\text{Ni}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ que será la sal precursora para la preparación del catalizador. El proceso se describe en la Figura 4.2.

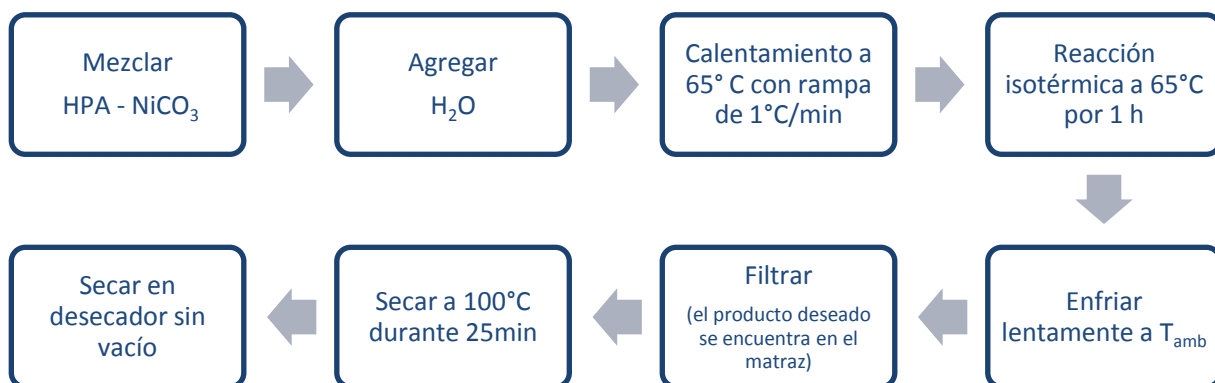


Figura 4.2. Proceso de preparación del heteropolicompuesto.

Posteriormente se realizó un análisis EDX para verificar que las relaciones atómicas de Ni, Mo, P y O corresponden a la estequiometría de la reacción.

4.1.3 Impregnación.

El soporte utilizado para los catalizadores es γ -alúmina comercial. Primeramente se llevó a cabo el cálculo del volumen de impregnación del soporte (V_p), el proceso se muestra en la Figura 4.3.



Figura 4.3. Diagrama de proceso para el método de impregnación.

El soporte fue impregnado mediante el método de impregnación incipiente utilizando una solución acuosa del heteropolicompuesto que permita tener la carga de Mo deseada. Los cálculos correspondientes se muestran en el Apéndice A.

Se prepararon 3 catalizadores NiMoP soportados en γ - Al₂O₃. La nomenclatura para su identificación está basada en la carga de Mo, NiMo(x)P, donde x=2.7, 3.3 y 4.0 átomos de Mo/nm².

La Tabla 4.1 muestra las cargas teóricas:

Tabla 4.1 Cargas teóricas de Mo en catalizadores.

Catalizador	Átomos de [Mo/nm ²]
NiMo(2.7)P	2.7
NiMo(3.3)P	3.3
NiMo(4.0)P	4.0

Una vez impregnados los catalizadores se secaron a 100°C durante 12 horas.

El resultado es un polvo azul que aumenta su intensidad de acuerdo con la carga de molibdeno; aunque se observó una coloración más intensa en las paredes de la cápsula, por lo que se deduce que cierta cantidad de metal se pierde durante el proceso de preparación. Es por esto que se realiza el análisis EDX de cada catalizador para verificar la carga real de los mismos. Ver Apéndice E.

Finalmente, se lleva a cabo un proceso de activación del catalizador previo a la prueba de actividad catalítica mediante el siguiente procedimiento:

- I. Tamizar 200 mg en malla 60.
- II. Depositar el catalizador en un reactor en forma de U, con un plato poroso.
- III. Colocar el reactor en la línea de sulfuración y hacer pasar un flujo de una mezcla al 15% peso de ácido sulfhídrico H_2S/H_2 .
- IV. Calentar a $400^{\circ}C$ (temperatura de sulfuración) con una rampa de calentamiento de $1^{\circ}C/min$. durante 4 horas.
- V. Una vez realizado el proceso de activación, mantener el catalizador en atmósfera inerte de nitrógeno.

4.1.4 Prueba catalítica

4.1.4.1 HDS de 4,6 DMDBT

El catalizador es evaluado en un reactor Batch, de 300 ml, marca Parr. El procedimiento para llevar a cabo las pruebas catalíticas es el siguiente:

- a. Preparación de la solución. Mezclar 200 mg de 4,6 DMDBT en 40 mL de decano, con el fin de tener 1000 ppm de azufre.
- b. Agregar la solución y el catalizador al reactor y sellarlo perfectamente.
- c. Presurizar el reactor con H_2 a 600 psi y verificar que no se tengan fugas.
- d. Agitar y calentar la mezcla hasta $320^{\circ}C$ en 50 min y mantener temperatura constante por 7 horas, la presión alcanzada a esta temperatura es de 1200 psi.
- e. Tomar muestra de la reacción cada hora perdiendo el menor volumen posible de reacción.
- f. Analizar los productos de reacción en un cromatógrafo de gases.

Las condiciones de la reacción se resumen en la Tabla 4.2:

Tabla 4.2. Condiciones de operación en las reacciones de HDS de 4,6 DMDBT.

Temperatura	320°C
Presión	1200 psi
Azufre	1000 ppm
Tiempo de reacción	6h

4.1.4.2 HDS de 4,6 DMDBT y HDN de carbazol

El procedimiento para evaluar el catalizador con compuestos nitrogenados es el mismo; sólo se utiliza otra mezcla de reacción en la que se agregan 100 ppm de N.

Debido a que el carbazol no es soluble en decano, se tendrá que hacer una disolución de m-Xileno y decano. La composición de la mezcla será al 70% peso de decano. El proceso de preparación de la solución es el siguiente:

- a. Disolver 40 mg de carbazol en 12 mL de m- Xileno y agitar durante 15 min.
- b. Agregar gota a gota 28 mL de decano. Si la solución se torna turbia calentar un poco, esto puede provocar que tome un tono ligeramente amarillo.
- c. Agregar poco a poco 200 mg de 4,6 DMDBT.
- d. Dejar en agitación durante aprox. 12 h.

Las condiciones de operación para llevar a cabo la reacción son exactamente las mismas que para HDS.

4.2 Caracterización

4.2.1 Microscopía electrónica

El análisis microscópico es una técnica utilizada para la caracterización de materiales debido a que permite conocer diversas características de las partículas como tamaño, forma, superficie y color.

Es un método bastante sencillo para la determinación del tamaño y forma de partículas soportadas. Además, es capaz de proporcionar información sobre la composición y la estructura interna de las partículas, mediante la interacción de los electrones con la materia por el análisis de difracción de electrones.

Los electrones poseen longitudes de onda características de menos de un angstrom por lo que es posible hacer análisis a nivel atómico. En la Figura 4.4 se esquematiza lo que ocurre con los electrones de un haz de energía del rango de 100 a 400 kV que chocan con una muestra.

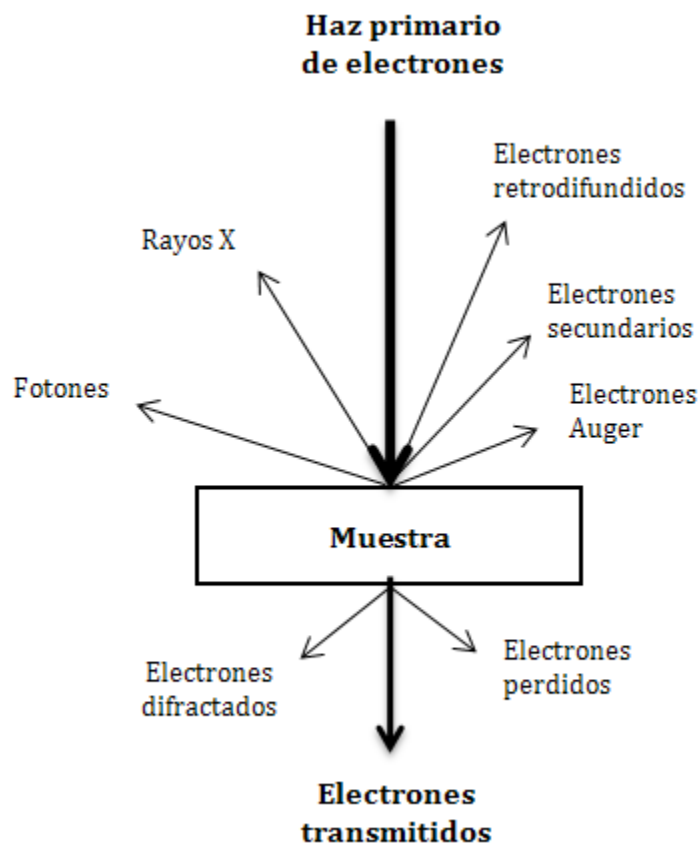


Figura 4.4 La interacción entre el haz primario de electrones y la muestra en el microscopio electrónico origina una serie de señales detectables y analizables.

Una porción de electrones pasa a través de la muestra sin pérdida de energía, debido a que la atenuación del haz depende la densidad y grosor de la misma, los electrones transmitidos forman una proyección bidimensional. Los electrones son difractados por las partículas permitiendo la obtención de imágenes así como información cristalográfica de la muestra.

Por consiguiente, la interacción de un haz de luz con una muestra proporciona una gran cantidad de información morfológica, cristalográfica y de composición química.

Dentro de estas técnicas de microscopía electrónica destacan el microscopio electrónico de transmisión (TEM) y el microscopio electrónico de barrido (SEM). Cada uno permite la obtención de diferentes características de un material y poseen diversas aplicaciones en la actividad científica; sin embargo, para este estudio se

emplean principalmente para el conocimiento de las características de los materiales obtenidos en diferentes etapas de estudio de los catalizadores, por ejemplo, por medio del TEM podemos conocer la morfología y cristalinidad de los cristalitas de MoS₂, a diferencia del análisis SEM – EDX que nos proporcionará el análisis elemental de los catalizadores.

4.2.1.1 Microscopía electrónica de transmisión TEM

La técnica de microscopía electrónica de transmisión utiliza los electrones transmitidos y difractados.

Los electrones son emitidos a través de un cañón de electrones, el cual está conformado por un cátodo o filamento y un ánodo. El filamento es calentado por el pasaje de corriente y el haz de electrones es acelerado a través de los electrodos, cátodo y ánodo. Posteriormente el haz pasa por un sistema de condensación, la muestra y un conjunto de lentes magnéticas. En la Figura 4.5 se esquematiza el microscopio electrónico de transmisión, mostrando cada uno de sus componentes más importantes.

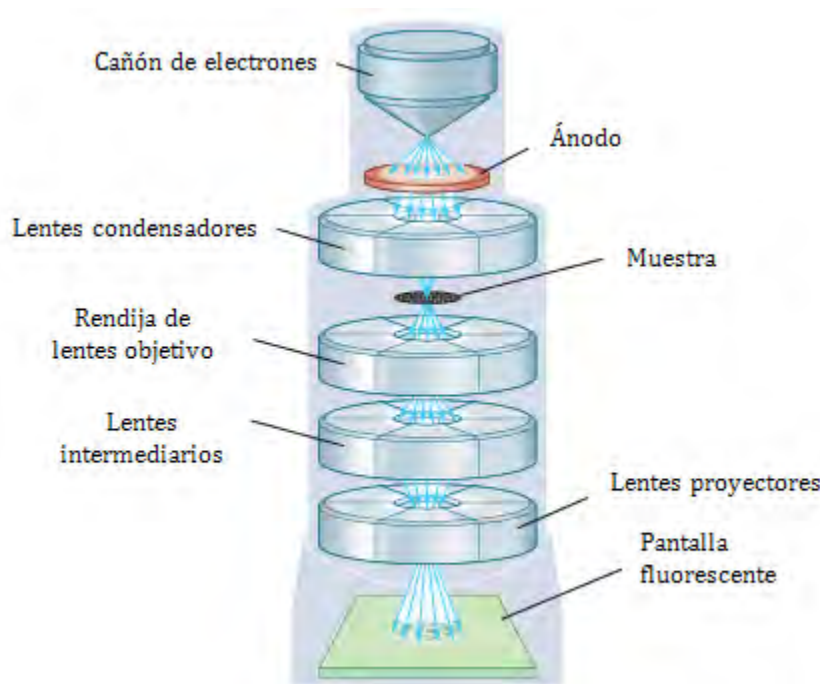


Figura 4.5. Esquema de los principales componentes del microscopio electrónico de transmisión TEM.

La atenuación del haz depende de la densidad y grosor del espécimen, los electrones transmitidos generan una proyección de dos dimensiones de la muestra, la cual es subsecuentemente ampliada por los electrones ópticos para producir una imagen de campo claro. El campo oscuro se obtiene de los haces de electrones difractados.

Para la preparación de la muestra algunos aspectos deben ser considerados:

- La muestra debe ser estable en alto vacío.
- El bombardeo de electrones puede provocar la desaparición de material volátil.
- Es probable que ciertas impurezas como polvo puedan ser incorporadas en la muestra durante la preparación.
- La estructura puede distorsionarse al tratar de hacer una muestra más delgada.

En conclusión, ésta técnica puede resultar muy útil para determinar el tamaño de metales cristalinos soportados o cambios en su tamaño, forma y posición con respecto al catalizador (dispersión).

Las condiciones típicas de operación del microscopio TEM son 100-200 kV electrones, 10^{-6} mbar de vacío, pocos angstrom de resolución (1.9 Å) y puede tener ampliación de $3 \cdot 10^5$ a 10^6 .

En el presente trabajo se llevó a cabo el análisis de los catalizadores en fase sulfurada para determinar el grado de apilamiento de los cristales de MoS_2 . Se obtuvieron imágenes de microscopía electrónica de transmisión de la fase sulfurada de los catalizadores con un microscopio marca JEOL, modelo 2010.

4.2.1.2 Microscopía electrónica de barrido SEM

La microscopía electrónica de barrido es muy similar al análisis TEM, ambos microscopios contienen los mismos componentes, la diferencia radica en que con la técnica SEM se obtienen características morfológicas de la superficie de una muestra.

Sus componentes principales son: cañón de electrones, lentes magnéticos, detectores y objetivo. En la Figura 4.6 se muestran dichos componentes.

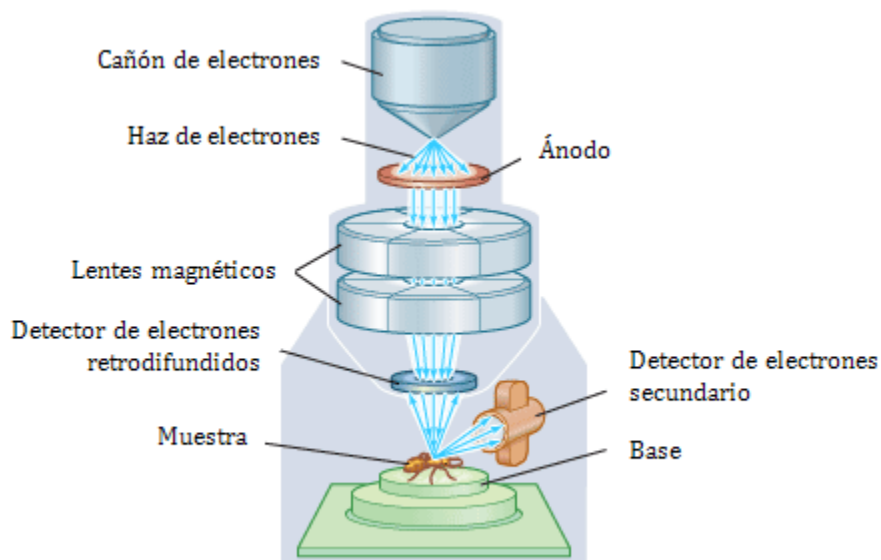


Figura 4.6. Esquema de los principales componentes del microscopio electrónico de barrido SEM.

El funcionamiento consiste en la incidencia directa de un haz de electrones a la superficie de la muestra provocando un choque y la generación de electrones secundarios y retrodifundidos. Estas señales son captadas por distintos detectores. Los electrones secundarios generalmente poseen baja energía (aproximadamente en el rango de 5-50 eV) y se originan de la superficie de la muestra. Los electrones retrodifundidos son originados de regiones más profundas y proporcionan información de la composición de la muestra debido a que los elementos más pesados son difundidos más eficientemente y aparecen más claros en la imagen.

Generalmente los instrumentos SEM poseen una resolución de 5nm. Algunas versiones sencillas de SEM con microresolución están disponibles con espectrómetros de electrones Auger, los cuales ayudan a la determinación de la posición de la muestra.

La principal diferencia entre la microscopía SEM y TEM radica en que mediante la técnica SEM es posible observar la topología y composición de la superficie, a diferencia del haz de electrones de TEM, que proyecta toda la información de la masa de la muestra en una imagen bidimensional con una resolución subnanométrica.

4.2.1.3 Análisis elemental SEM- EDX

La incidencia de un haz de electrones a una muestra causa la emisión de los electrones secundarios, retrodifundidos, Auger y otras señales como los rayos X característicos, los cuales pueden ser analizados para proporcionar información adicional acerca de la misma área de la muestra en la que se obtuvo una imagen por análisis SEM.

Es por ello que actualmente se tiene gran interés en los instrumentos que combinan diferentes métodos de análisis, debido a que es posible obtener mayor información de un mismo espécimen o de un área pequeña de la misma muestra.

Como se mencionó anteriormente, los rayos X son algunos de los subproductos de la microscopía de electrones. Se sabe que la materia emite rayos X cuando es bombardeada por electrones. Es por ello que actualmente es la base para la determinación de la composición de una muestra en escala submicrométrica. El uso de estos conceptos da lugar a la combinación de las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) y el análisis de energía dispersiva de rayos X (EDAX, EDX).

En el presente trabajo, se aplicó la técnica EDX para llevar a cabo diversos análisis elementales de los materiales, con ello se obtuvieron las cargas de metal Mo de los catalizadores y se examinó la presencia de cloruros en el heteropoliácido que dio lugar al heteropolicompuesto.

Se llevó a cabo el análisis elemental EDS de los materiales precursores de los catalizadores mediante un microanálisis realizado con un microscopio electrónico marca OXFORD, modelo ISIS.

4.2.2 Fisisorción de nitrógeno. Método BET.

El método más común para la medición del área superficial en el estudio de catalizadores es el desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller (BET) en el año de 1938.

Se basa en los estudios de la isoterma de Langmuir para capas unimoleculares, en el que no se considera la formación de capas externas fisisorbidas sobre la inicial, motivo por el que se llega a una saturación de la superficie a altas presiones.

Es por esto, que para la deducción del método BET, se toman en cuenta las siguientes consideraciones de formación de multicapas moleculares:

- Todos los centros de adsorción de la superficie son equivalentes.
- La capacidad de adsorción de un centro no depende del grado de ocupación de los centros vecinos.
- Sobre cada centro pueden adsorberse varias capas de moléculas, siendo el calor de adsorción para todas ellas equivalente, excepto para la primera.
- El calor de adsorción de la primera monocapa es constante (la superficie es uniforme).

La representación lineal de la suma de un infinito número de capas adsorbidas en una superficie es la siguiente:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)P}{V_m C P_0}$$

Donde:

V= Volumen del gas adsorbido a presión P.

V_m= Volumen del gas adsorbido en la monocapa.

P₀= Presión de saturación del gas adsorbido a la temperatura experimental.

C= Una constante para cada sistema gas-sólido.

Con esto se deduce que al realizar un gráfico de $\frac{P}{V(P_0 - P)}$ contra $\frac{P}{P_0}$ se obtendrá una línea recta que tendrá como pendiente y ordenada al origen los valores de C y del volumen de la monocapa (V_m).

Con esto se puede calcular el área específica de partículas porosas por medio de las siguientes ecuaciones:

$$S_g = \left[\frac{V_m N_0}{v} \right] \alpha$$

$$\alpha = 1.09 \left[\frac{PM_{\text{gas}}}{N_0 \rho} \right]^{2/3}$$

Donde:

$v = 22,400 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

$N_0 =$ Número de Avogadro.

$\alpha =$ Área proyectada por molécula.

$\rho =$ Para el caso de N_2 a -195.8°C (77K) se considera $16.2 * 10^{-16} \text{ cm}^2$.

Se aplicó el método de BET en un sistema de adsorción – desorción de N_2 a la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido (77K) para encontrar el área específica, volumen y distribución del tamaño de poro de los catalizadores previamente desgasificados a 270°C por un periodo de 3 horas en un equipo micromeritics Vac Prep 061. Se utilizó un analizador automático Micromeritics TriStar 3000 ASAP.

4.2.3 Difracción de rayos X. DRX.

La difracción de rayos X es una de las técnicas que goza de mayor prestigio entre la comunidad científica para dilucidar estructuras cristalinas, debido a su precisión y buenos resultados en cuanto a identificación de fases cristalográficas de materiales.

Debido a la similitud de la longitud de onda a la distancia que existe entre los átomos de la red cristalina puede ser utilizada para la exploración de la estructura de la materia.

La técnica consiste en hacer pasar un haz de rayos X a través de un cristal del material. El haz se escinde en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la ley de Bragg.

Cada tipo de cristal proporciona un patrón característico, por lo que la posición de las líneas ayuda en la determinación de la presencia de algún compuesto en particular.

En esta técnica existen algunas limitaciones como:

- 1) Se requiere cierta cantidad de material de acuerdo con la masa molecular, por lo general 1- 5% p/p.
- 2) Las líneas de difracción se ensanchan conforme el tamaño del cristal disminuye, la determinación se dificulta con cristales con diámetro menor a 5 nm.
- 3) Las líneas de diferentes componentes frecuentemente aparecen en posiciones similares, o se traslapan e interfieren unas con otras. Por lo que se dificulta la asignación de componentes.

La ley de Bragg permite estudiar las direcciones en las que la difracción de rayos X sobre la superficie de un cristal produce interferencias constructivas, dado que permite predecir los ángulos en los que los rayos X son difractados por un material con estructura atómica periódica (materiales cristalinos).

La siguiente ecuación establece la relación entre la longitud de onda de los rayos X (λ), la distancia interplanar (d) y el ángulo entre el rayo incidente y la superficie del cristal (θ).

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

donde

- θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de n es un número entero.
- λ es la longitud de onda de los rayos X.
- d es la distancia entre los planos de la red cristalina.
- dispersión.

En el presente trabajo se llevó a cabo el análisis de difracción de rayos X en un rango de $5^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ con un difractómetro Philips PW 1050/25, usando una radiación Cu $K\alpha$ con Fe filtrado ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$).

4.2.4 Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier. FTIR.

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier es una técnica de caracterización que permite la identificación de un compuesto o la composición de una muestra. Se basa en la absorción de radiación IR de las moléculas ya que trata con la parte infrarroja del espectro electromagnético.

Dicha porción infrarroja se divide en tres regiones: cercano, medio y lejano. El rango del infrarrojo medio se encuentra entre 4000 y 400 cm^{-1} y está dividido en la región de frecuencia de grupos (2.5 – 8 μm), y la región de huellas dactilares (8 - 15.4 μm) por lo que es en esta sección en la que se puede identificar el tipo de molécula analizada.

Por medio del análisis de las longitudes de onda que absorbe la muestra en esta zona de frecuencia se puede obtener información de las moléculas que componen la sustancia. Esto debido a que cada molécula posee un espectro IR característico basado en los movimientos que poseen las moléculas en diferentes frecuencias, por ejemplo de rotación, vibración o doblamiento de sus enlaces.

Es importante mencionar que las moléculas simétricas no presentan absorbancia en la región de IR, por lo que la asimetría molecular es un requisito para la excitación mediante radiación infrarroja.

Debido a la gran aplicación que tiene esta técnica en caracterización de materiales; en el presente trabajo se emplea dicho estudio en diferentes etapas de su desarrollo:

- Determinación de la estructura del heteropoliconpuesto. Con el fin de verificar la preservación de la estructura tipo Keggin después del intercambio con Ni, se tomaron los espectros correspondientes de la muestra previamente mezclada con KBr debido a la intensa coloración del compuesto.
- Determinación de acidez. Se tomaron diversos espectros del catalizador durante la prueba de adsorción de piridina para la determinación de los sitios ácidos Brønsted y Lewis del catalizador.
- Adsorción de CO. Con el objetivo de identificar el tipo de sitios activos presentes en los catalizadores.

4.2.4.1 Determinación de la acidez. Adsorción de piridina.

El monitoreo de la adsorción de piridina por espectroscopia infrarroja (IR) es una técnica ampliamente utilizada para la investigación de la acidez de catalizadores ácidos sólidos.

Ésta técnica permite observar la distribución de sitios ácidos de Brønsted (B) y Lewis (L), debido a que el espectro de IR de la piridina adsorbida muestra diferentes características para cada uno.

Generalmente se le da un pretratamiento *in situ* al catalizador para poder llevar a cabo la determinación de la fuerza ácida mediante el monitoreo de la termodesorción de la piridina, ya que los sitios ácidos fuertes son lo que se desorben a altas temperaturas.

Los sitios ácidos de Brønsted adsorben la piridina para formar el ion piridinium teniendo como referencia la banda del infrarrojo medio 1545 cm^{-1} . Sin embargo, cuando la piridina se coordina en sitios activos tipo Lewis, genera una banda en $1445\text{-}1455\text{ cm}^{-1}$. Se pueden obtener otras bandas en el rango de $1700\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ que se conocen como sitios ácidos conjugados Brønsted- Lewis. Piridina enlazada por puentes de hidrógeno (HPy) dará lugar a una banda en la región $1440\text{-}1445\text{ cm}^{-1}$ y piridina fisisorbida (PPy) en 1435 cm^{-1} .

Para este experimento se elaboraron pastillas de aproximadamente 17 mg a partir de los polvos de los catalizadores. Posteriormente se les sometió a un proceso de activación en una celda bajo las mismas condiciones que para el proceso de sulfuración de los catalizadores. En una línea de alto vacío, se llevó a cabo la prueba mediante el siguiente procedimiento:

1. Vacío a mínimo $1\text{E-}3$ Torr.
2. Calentamiento gradual de la celda a 450°C .
3. Condiciones isotérmicas a 450°C por 2 horas.
4. Enfriamiento hasta temperatura ambiente.
5. Pulsos de piridina a la pastilla y registro de los espectros IR.
6. Evacuación de piridina a T_{amb} . Registro de espectro IR.
7. Calentamiento a $100, 200$ y 300°C de manera isotérmica por 15 min.

8. Evacuación y registro de espectro IR en cada caso.

Todos los espectros fueron tomados con una resolución de 4 cm^{-1} y 100 barridos por espectro en un espectrofotómetro marca NICOLET modelo Magna FTIR 760.

4.2.4.2 Adsorción de CO.

Se llevó a cabo la prueba de adsorción de CO para los catalizadores con mayor y menor actividad catalítica NiMo(2.7, 4.0)P a condiciones de nitrógeno líquido en una línea de alto vacío y con pulsos de CO hasta 1 Torr al equilibrio.

Todos los espectros fueron tomados con una resolución de 4 cm^{-1} y 100 barridos por espectro en un espectrofotómetro marca NICOLET modelo Magna FTIR 760.



Capítulo V

Resultados y discusión



Resultados y discusión

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de las pruebas de caracterización así como de actividad catalítica de los catalizadores. Esto con el fin de explicar, analizar y comparar el comportamiento de los mismos. Se busca además justificar la realización de cada prueba con el fin de destacar la información más relevante que éstas proporcionen sobre el material.

5.1 Evaluación catalítica

Una serie de reacciones con diferentes mezclas reactivas fueron llevadas a cabo con cada catalizador. A continuación se presentan los resultados obtenidos con cada una de ellas.

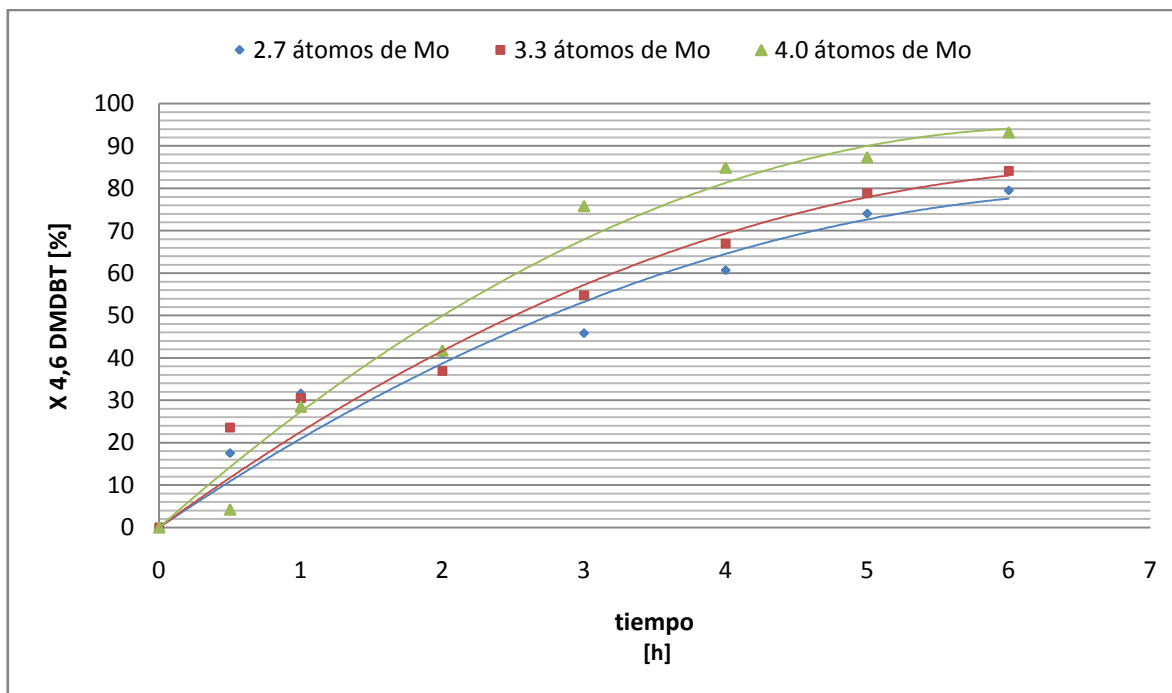
5.1.1 HDS de 4,6 DMDBT

La evaluación de los catalizadores se llevó a cabo mediante la reacción de hidrodesulfuración de la molécula 4,6 DMDBT a 320 °C y 1200 psi durante 6 horas. A partir de 1000 ppm de azufre, se calculó la conversión y la cantidad de azufre final. Para ello fue necesario elaborar una curva de calibración de la mezcla reaccionante decano- 4,6 DMDBT que permitiera obtener una relación directa de ppm de azufre y conteos obtenidos del cromatógrafo. Los detalles se muestran en el Apéndice B.

Con el objetivo de calcular y comparar la actividad catalítica entre los catalizadores sintetizados, se realizó un estudio cinético del que se obtuvieron las constantes de rapidez de reacción de cada uno de los catalizadores.

Para calcular los valores de la constante de rapidez de reacción de las reacciones de HDS de 4,6 DMDBT se comprobó que obedecen un comportamiento de pseudoprimer orden ($n \cong 1$), por lo que a partir de esta consideración se calcularon las k 's. Los detalles del método pueden ser consultados en el Apéndice C.

En la Gráfica 5.1 se puede observar la evolución de la conversión de HDS en el tiempo.



Gráfica 5. 1. Conversión de 4,6 DMDBT en el tiempo para la reacción de HDS a $T=320^{\circ}\text{C}$ y 1200 psi.

Claramente se pueden observar similitudes en el comportamiento de los catalizadores, ya que en la primera hora de reacción, la conversión en los tres casos es prácticamente la misma; sin embargo, una diferencia notable aparece al cabo de 3 horas, el catalizador con mayor carga, es el que presenta mayor conversión en menor tiempo, este comportamiento permanece hasta el final de la prueba catalítica.

La Tabla 5.1 muestra los valores de conversión, cantidad de azufre y los valores de la constante de rapidez de reacción en unidades h^{-1} y $\text{h}^{-1}(\text{atm Mo} \cdot 10^{21})^{-1}$. Ver Apéndice D.

Tabla 5.1. Partes por millón de azufre, conversión y constante de rapidez de reacción para HDS de 4,6 DMDBT.

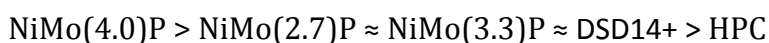
Catalizador	3 horas		6 horas		k_{promedio} [h^{-1}]	k_{promedio} [$1 / \text{h atm Mo} \cdot 10^{21}$]
	S ppm	Conversión [%]	S ppm	Conversión [%]		
HPC*	518	52	315	71	0.21	1.93
NiMo(2.7)P	578	46	219	80	0.26	2.64
NiMo(3.3)P	518	55	181	84	0.29	2.49
NiMo(4.0)P	258	76	72	93	0.43	3.17
DSD14+**	220	79	7	99	0.56	2.6

*Catalizador másico ** Catalizador comercial con 82% más fósforo, 26% más Molibdeno y 66% más de promotor Níquel.

Se puede observar que la conversión aumenta con la carga de Mo en el catalizador y las partes por millón de azufre disminuyen, por lo tanto la conversión más alta se logra con el catalizador con carga de 4.0 átomos de Mo/nm². Sin embargo, el aumento del 18% en la carga de Mo (de 2.7 a 3.3 atm Mo/nm²) se refleja sólo en un incremento del 4% de conversión de 4,6-DMDBT mientras que la actividad por sitio permanece prácticamente constante. Cuando la carga va de 2.7 a 4.0 atm Mo/nm² (32% más de Mo) se tiene un incremento en la conversión de sólo 13%. Esto indica que de la totalidad de los átomos de molibdeno impregnados, no todos muestran la misma calidad por sitio catalítico o no están disponibles para la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

Para poder comparar el desempeño catalítico, se hace uso de otro parámetro de gran importancia como lo es la constante de rapidez de reacción expresada por hora, átomo de molibdeno depositado en el catalizador. En la Tabla 5.1 se observa que la velocidad de reacción específica aumenta 1.2 veces con la carga de molibdeno (2.7 a 4.0 atm Mo/nm²). Este aumento es similar al incremento de carga entre ambos catalizadores, ya que en NiMo(2.7)P se tiene teóricamente una monocapa de molibdeno y en NiMoP(4.0) se tiene 1.4 veces la monocapa.

La tendencia observada en actividad es la siguiente:



Al comparar el desempeño de los catalizadores sintetizados con el del catalizador comercial DSD14+ vemos que NiMo(4.0)P presenta una mayor actividad por átomo de molibdeno. Esto, a pesar de que el catalizador comercial, tiene 82% más de aditivo (P) que NiMo(4.0)P.

En la industria de la refinación del petróleo para el hidrotratamiento de cortes de petróleo se utilizaba tradicionalmente un catalizador CoMo soportado en alúmina; sin embargo, debido a la necesidad de tener que procesar cortes más pesados en cuanto a contenido de azufre, la compañía Akzo (Albermale) lanzó al mercado nuevos catalizadores hasta 4 veces más activos que los convencionales, denominados STAR y

NEBuLA. Estos catalizadores a diferencia de los convencionales son no soportados, es decir son catalizadores másicos y además son trimetálicos (NiCoMo, NiMoW). Debido a lo anterior, en la presente investigación se realizó una prueba de HDS de 4,6-DMDBT utilizando la sal del heteropoliácido y a las mismas condiciones que los demás catalizadores. Los resultados muestran que en este caso, el soporte de alúmina tiene un efecto benéfico en la actividad catalítica ya que para todas las cargas utilizadas, los catalizadores soportados son más activos que el catalizador másico.

5.1.1.1 Análisis de productos de reacción

Debido a que la reacción de hidrodesulfuración de la molécula 4,6 DMDBT puede llevarse a cabo mediante diferentes rutas de reacción, es importante realizar un análisis que permita identificar la ruta preferente.

Anteriormente (ver marco teórico) se hizo mención de las rutas que podrían regir la reacción, pero además, se describieron diversos factores que influyen en la determinación de la misma, es decir, porqué se lleva a cabo una u otra.

Las rutas principales por las que se lleva a cabo la HDS de la molécula de 4,6 DMDBT son la desulfurización directa DDS e hidrogenación HYD. A continuación se presentan los productos intermediarios primarios que mediante su identificación, nos ayudarán a la determinación de la ruta que promueve el catalizador.

Desulfurización directa DDS: Mediante esta ruta se lleva a cabo la formación de la molécula 3,3 DMDFL.

Hidrogenación HYD: Mediante esta ruta se lleva a cabo la hidrogenación de 4,6 DMDBT para dar lugar a la formación de moléculas hidrogenadas como tetrahidro-TH-DMDBT, hexahidro- HH-DMDBT, y dodecahidro- DH-DMDBT como productos intermediarios primarios.

Isomerización ISOM: Esta ruta también es sugerida debido a que ayuda a reducir el impedimento estérico que sufre la molécula 4,6 DMDBT a la reacción de HDS. Consiste

en cambiar de posición a los metilos que la conforman para poder eliminar el azufre. La Figura 5.1 muestra algunos de los productos que se generan mediante esta ruta.

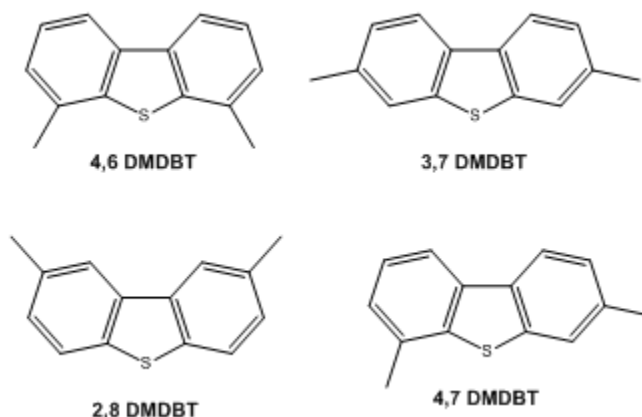


Figura 5.1. Isómeros de la molécula 4,6 DMDBT.

Diversos estudios han propuesto esquemas que ilustran las principales rutas de reacción que puede seguir la molécula 4,6 DMDBT y sus respectivos productos intermediarios (Figura 5.2), anteriormente han sido presentados algunos; sin embargo, mediante el análisis de los resultados de este trabajo se propondrá un esquema que cumpla con el comportamiento de los productos intermediarios obtenidos.

Con respecto a diversos estudios de la literatura y los resultados obtenidos se presenta el esquema de reacción de la Figura 5.4, en él se observan las posibles rutas que se llevaron a cabo en la reacción de hidrodesulfuración del presente trabajo. Posteriormente se presentan las gráficas que muestran el comportamiento de los productos intermediarios primarios durante la reacción.

En las gráficas de subproductos de reacción (Gráficas 5.2- 5.4, 5.7-5.9) únicamente se muestra el comportamiento de las moléculas 4,6 DMDBT, THDMDBT, HHDMDBT, 3,3' DMDFL y MCHT, ya que de acuerdo con el esquema de reacción presentado en la Figura 5.4, las moléculas TOL y MCH pueden venir de ambas rutas de reacción, tanto HYD como DDS, por lo que no proporcionan información acerca de la ruta que se llevó a cabo en las reacciones de HDS.

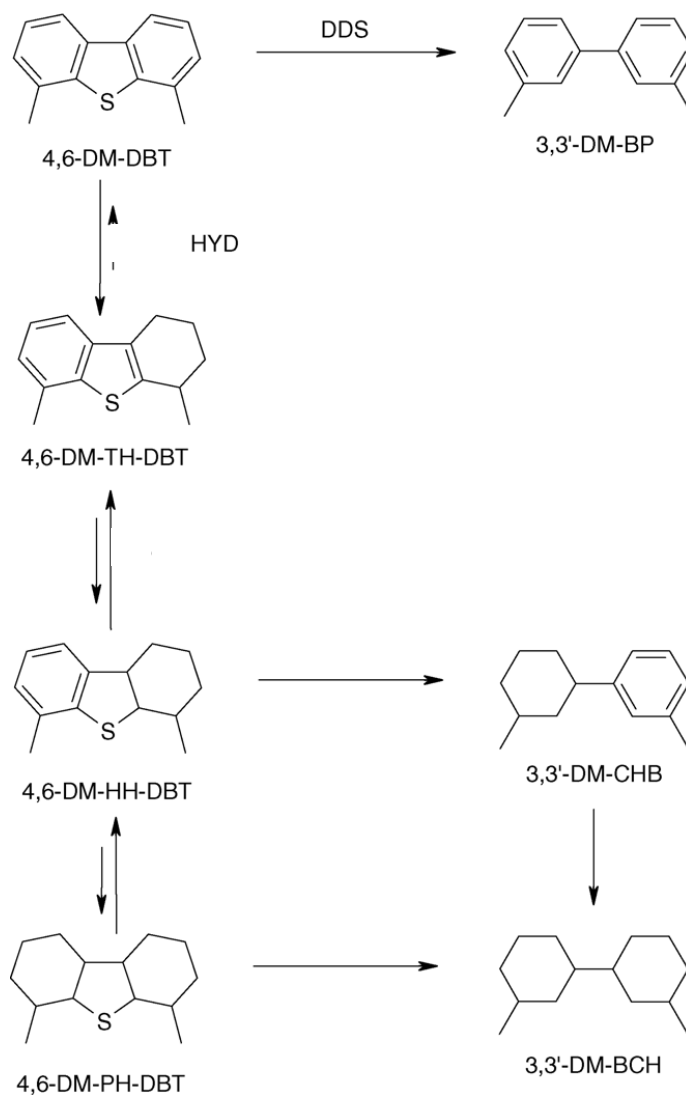
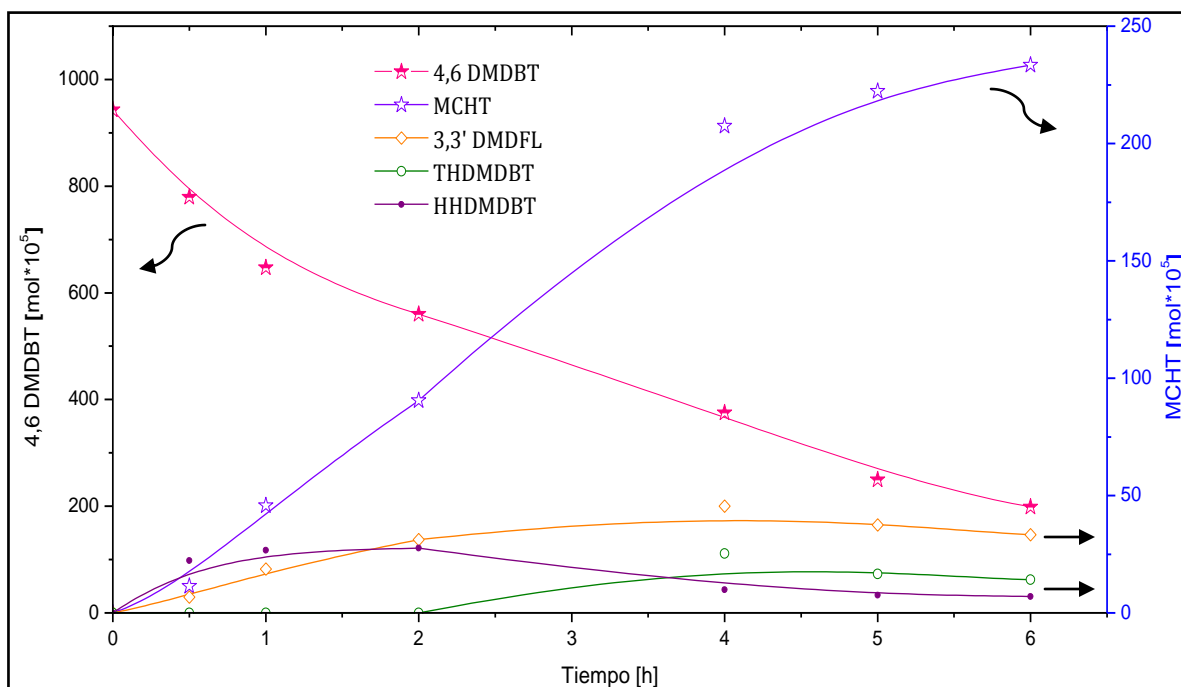
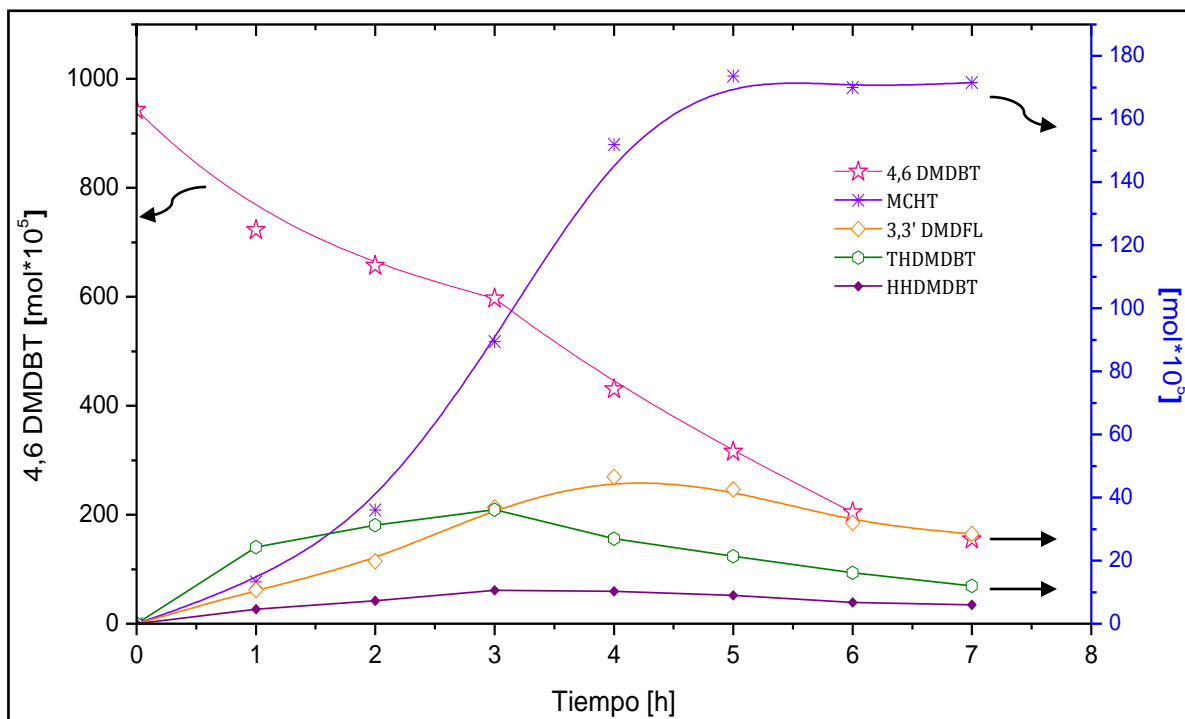


Figura 5.2. Rutas de reacción de la molécula 4,6 DMDBT ^[43].

Si se considera el impedimento estérico que caracteriza a la molécula de 4,6 DMDBT entonces se esperaría que la ruta de DDS no sea favorecida para llevar a cabo la HDS por lo que la ruta predominante será la HYD. Además se sabe que para llevar a cabo la HDS de 4,6-DMDBT mediante la ruta de isomerización se requiere de la presencia de sitios ácidos de Brønsted fuertes como los que presentan los materiales zeolíticos, por lo que se espera que la ruta predominante sea la de hidrogenación. El análisis de los productos intermediarios primarios respaldará esta hipótesis.

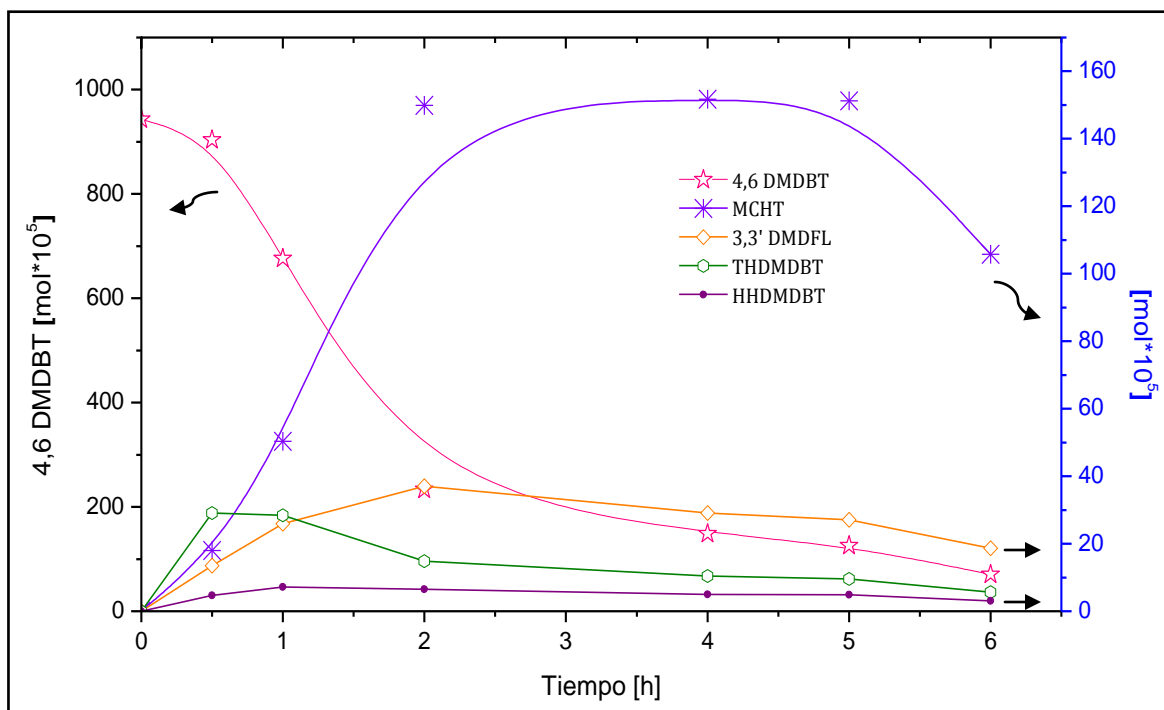


Gráfica 5.2. Gráfica de avance de reacción de productos intermedios primarios de las rutas de HYD y DDS provenientes de la reacción de HDS de 4,6 DMBDT con NiMo(2.7)P.



Gráfica 5.3. Gráfica de avance de reacción de productos intermedios primarios de las rutas de HYD y DDS provenientes de la reacción de HDS de 4,6 DMBDT con NiMo(3.3)P.

De acuerdo con el esquema de reacción de la molécula 4,6 DMDBT presentado en la Figura 5.2 se ve que el primer producto de la ruta de hidrogenación es la molécula THDMDBT; sin embargo, en la Gráfica 5.2 se observa que con NiMo(2.7)P se obtiene durante las dos primeras horas de reacción, un mayor número de moles de HHDMDBT en relación a las moles obtenidas de los productos de la ruta de DDS y al primer producto de HYD. Esto posiblemente se debe a que al inicio de la reacción, la hidrogenación de la molécula 4,6 DMDBT es muy rápida, de modo que no se observa la aparición de THDMDBT únicamente el producto intermediario proveniente de la segunda hidrogenación (HHDMDBT). Durante este periodo de tiempo, la ruta de hidrogenación se lleva a cabo de manera preferente; sin embargo, después de dos horas, se observa un claro incremento en el número de moles de THDMDBT al mismo tiempo que la disminución del número de moles de HHDMDBT. Esto podría interpretarse como que después de 2 horas de reacción la ruta principal es la DDS. Sin embargo, después de observar el producto final (MCHT) proveniente de la ruta de HYD podemos ver que ésta es la ruta preferente en el transcurso de la reacción.



Gráfica 5.4. Gráfica de avance de reacción de productos intermedios de las rutas de HYD y DDS de HDS de 4,6 DMDBT, NiMo(4.0)P.

En las Gráficas 5.3 y 5.4, se muestra el avance de los productos de reacción a través del tiempo para NiMo(3.3, 4.0)P. En estas gráficas podemos ver que en general el comportamiento de los productos de reacción es similar al obtenido con NiMo(2.7)P.

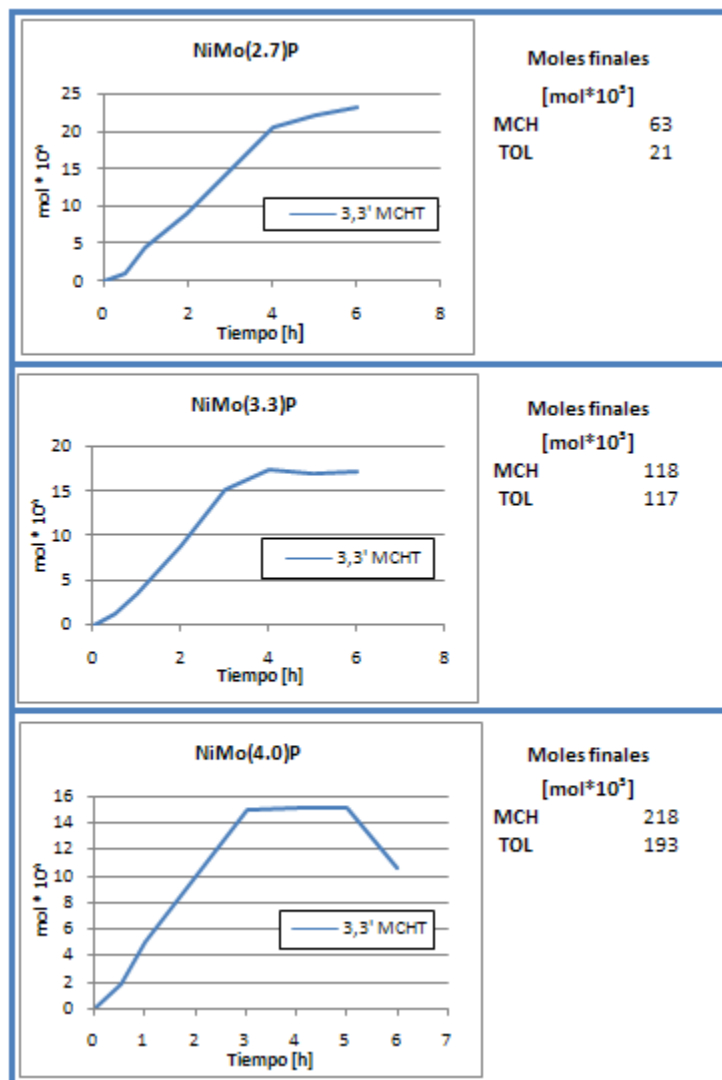


Figura 5.3. Gráficas del comportamiento del 3,3' MCHT con respecto del tiempo durante las reacciones de HDS de 4,6 DMDBT mediante los 3 catalizadores sintetizados. A la izquierda, la comparación de los moles finales obtenidos de MCH y TOL.

Un análisis más detallado de los productos de hidrogenación primarios (THDMDBT y HHDMDBT) muestra que aparentemente para NiMo(3.3)P y NiMo(4.0)P al inicio de la reacción, la hidrogenación es más lenta que en el caso de NiMo(2.7)P ya que es posible observar el primer producto de HYD primario como lo es el THDMDBT; sin embargo,

al seguir el MCHT en cada catalizador a través del tiempo de reacción, (Figura 5.3) existen diferencias en el comportamiento muy evidentes:

1°. Para NiMo(2.7)P el incremento en el número de moles de MCHT después de 6 horas de reacción continúa.

2°. Para NiMo(3.3)P, el número de moles de MCHT llega un máximo después de 4 horas de reacción y permanece constante hasta el final de la misma.

3°. Para NiMo(4.0)P, el número de moles de MCHT alcanza el máximo después de 3 horas de reacción, permaneciendo constante hasta la quinta hora para posteriormente disminuir.

Las observaciones anteriores confirman que el catalizador NiMo(4.0)P es el que hidrogena más.

Continuando con el análisis de los productos, podemos ver que para cada catalizador existe la presencia de MCH y TOL mismos que aumentan su concentración a medida que transcurre la reacción siendo mayor para el catalizador NiMo(4.0)P. Esto se muestra en la Figura 5.3.

Después del análisis de productos de reacción de HDS de 4,6-DMDBT se propone que el esquema que siguen los catalizadores sintetizados es el que se muestra en la Figura 5.4.

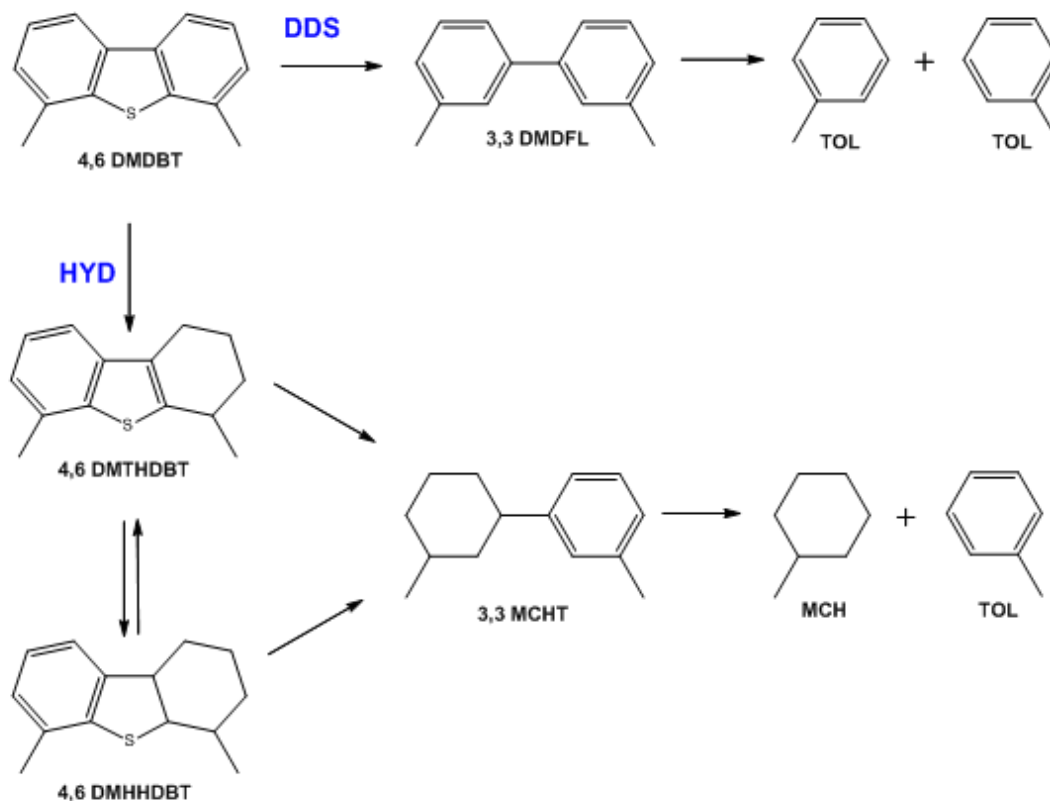


Figura 5.4. Esquema de reacción propuesto para la HDS de 4,6 DM DBT.

5.1.1.2 Determinación de la ruta preferente de reacción

Mediante el cálculo del número de moles de los productos provenientes de la ruta de HYD y DDS es posible conocer la ruta preferente que lleva a cabo la reacción de HDS de 4,6 DMDBT. Para ello, se encontró la relación entre rutas HYD/DDS a una conversión baja (20%) de 4,6 DMDBT con el objetivo de cuantificar sólo los productos primarios de hidrogenación.

Para comparar los valores de selectividad de rutas HYD/DDS se consideró un valor de 20% de conversión y se reporta el tiempo en el que se obtuvo este valor con cada uno de los catalizadores.

La Tabla 5.2 muestra los valores de selectividad HYD/DDS al 20% de conversión de 4,6 DMDBT.

Tabla 5.2. Relación HYD/DDS de los catalizadores a 20% de conversión de 4,6 DMDBT en la reacción de HDS.

Catalizador	Tiempo [min]	Relación HYD/DDS
NiMo(2.7)P	74	5.2
NiMo(3.3)P	66	3.4
NiMo(4.0)P	54	2.6

El catalizador NiMo(2.7)P alcanza la selectividad más alta al 20% de conversión de 4,6 DMDBT con un valor de 5 veces la ruta de HYD sobre la de DDS, esto respalda la hipótesis de que con este catalizador la ruta de HYD es muy rápida a diferencia del catalizador NiMo(3.3)P que muestra que la selectividad de HYD es 3.4 veces sobre la de DDS y el valor más bajo corresponde al catalizador NiMo(4.0)P en el cual la ruta de HYD es 2.6 veces mayor a la DDS.

Por otro lado, cabe mencionar que estos valores son únicamente considerando los productos intermediarios primarios de la ruta de HYD (THDMDBT y HHDMDBT) por lo que al observar los resultados obtenidos con el catalizador NiMo(4.0) (mayor conversión y menor selectividad) se confirma que este catalizador está llevando a cabo reacciones posteriores del producto de hidrogenación (3,3' MCHT) produciendo MCH y TOL (Figura 5.3).

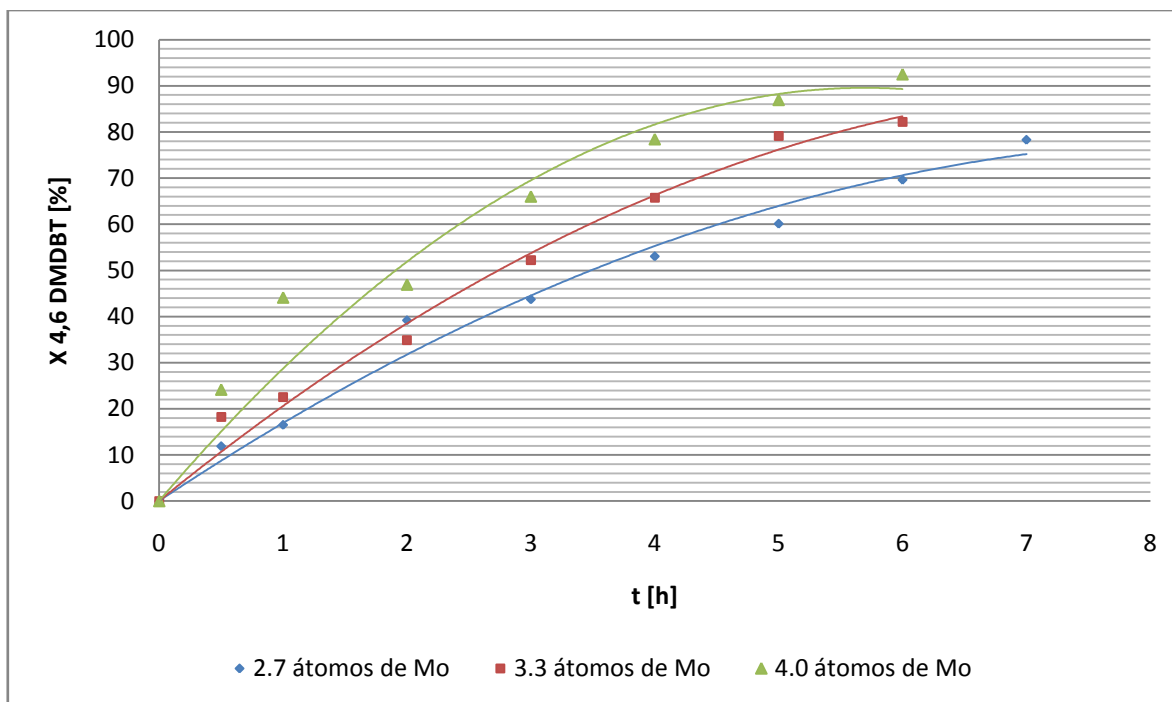
5.1.2 HDS de 4,6 DMDBT en presencia de carbazol

Como se mencionó anteriormente (ver marco teórico), los compuestos nitrogenados tienen la capacidad de inhibir las reacciones de HDS de los catalizadores debido a su capacidad de adsorberse fuertemente en los sitios activos, ejerciendo una competencia por los mismos e inhibiendo la adsorción de las moléculas azufradas.

A pesar de que las corrientes de combustible poseen pequeñas cantidades de compuestos nitrogenados, es necesaria su remoción para llevar a cabo procesos de hidrodesulfuración profunda, con el objetivo de llegar a niveles de ultra bajo azufre.

Es por esto que en el presente trabajo se estudiará el efecto que tiene la molécula de carbazol en las reacciones de HDS ya estudiadas.

Los catalizadores fueron evaluados a las mismas condiciones de operación. Las ppm de azufre y nitrógeno iniciales fueron 1000 y 100 respectivamente. En la Gráfica 5.5 se muestra la evolución de la conversión de 4,6 DMDBT con respecto del tiempo en presencia de carbazol.



Gráfica 5.5. Conversión de la molécula 4,6 DMDBT durante el proceso de HDS en presencia de carbazol.

Es interesante observar que el comportamiento es prácticamente el mismo que sin la presencia del compuesto nitrogenado, ya que con el catalizador NiMo(4.0)P se obtiene la misma conversión del 93%, aunque con los catalizadores NiMo(2.7, 3.3)P se tiene una pequeña disminución en la conversión del 10% y 2% respectivamente; sin embargo, esta disminución es mínima ya que comparando estos valores con los reportados en otros estudios de efectos inhibitorios de compuestos nitrogenados, se han encontrado caídas en la conversión de HDS de hasta 40%.

Por otro lado, el catalizador NiMo(2.7)P se probó durante una hora más en la reacción; el resultado muestra un importante aumento en la conversión de casi 10% y si se continúa la reacción se puede inferir que el catalizador NiMo(3.3)P tendrá un

comportamiento similar, a diferencia de NiMo(4.0)P que muestra que a las 6 horas de reacción ya se ha llegado a un valor constante de conversión.

En la Tabla 5.3 se presentan los valores de cantidad de azufre, conversión a 3 y 6 horas de reacción y constantes de rapidez promedio de cada uno de los catalizadores.

Tabla 5.3. Partes por millón de azufre, conversión y constante de rapidez de reacción para HDS de 4,6 DMBT en presencia de carbazol.

Catalizador	3 horas		6 horas		k_{promedio} [h ⁻¹]	k_{promedio} [1 / h atmMo*10 ²¹]
	S ppm	Conversión [%]	S ppm	Conversión [%]		
NiMo(2.7)P	573	44	309	70	0.20	2.09
NiMo(3.3)P	504	52	188	82	0.28	2.44
NiMo(4.0)P	365	66	80	93	0.40	2.97

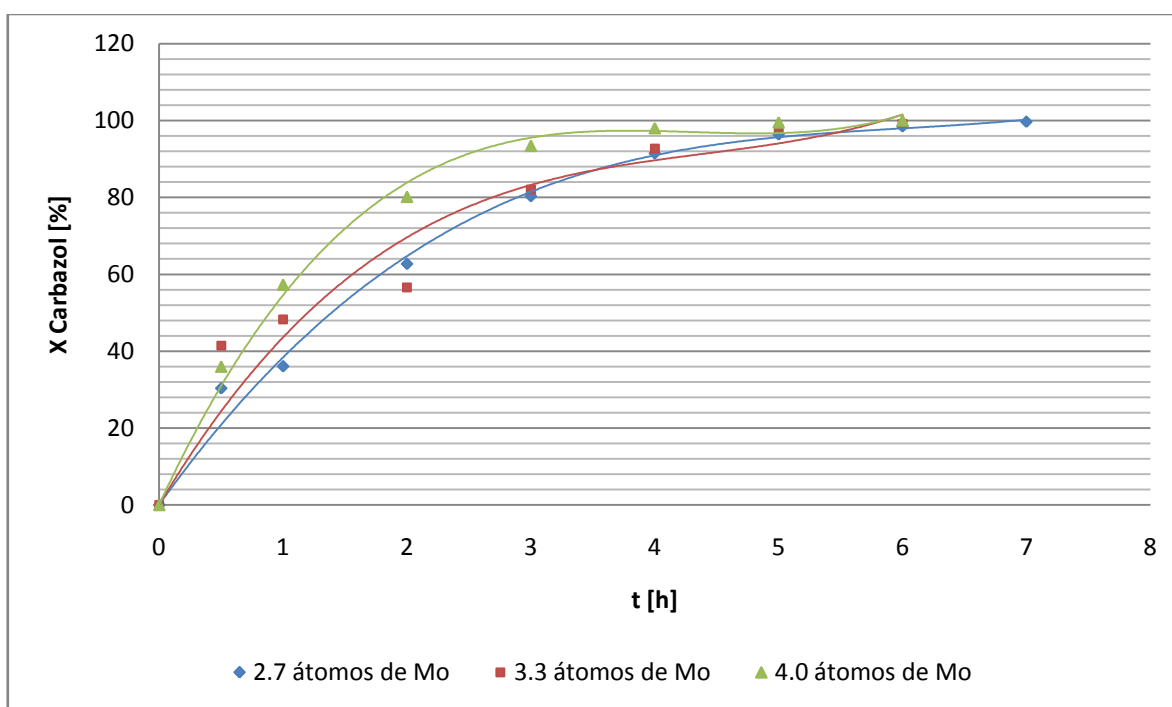
Los resultados muestran que con el incremento de la carga de molibdeno del 18% en el catalizador, de 2.7 a 3.3 atm Mo/ nm² se tiene una mejora del 12% en la conversión, lo cual es más representativo que el 4% observado en la reacción de HDS sin la presencia del compuesto nitrogenado. Por otra parte, el incremento del 32% en la carga de 2.7 a 4.0 atm Mo/ nm² representa el 23% de aumento de la conversión, lo cual de igual manera es más representativo que lo observado sin envenenamiento que es sólo del 13%.

Con respecto a la actividad, se puede observar que el mejor resultado lo arroja el catalizador NiMo(4.0)P, que es 30% más alto que el obtenido con NiMo(2.7)P. En el caso de 2.7 a 3.3 atm Mo/ nm² la actividad mejora 14%; sin embargo, en estas reacciones con envenenamiento, los valores de la constante de rapidez de reacción son en general más bajos que los obtenidos sin la presencia de carbazol lo cual indica que la actividad catalítica se ve afectada por la presencia de compuestos nitrogenados. También en este caso el valor de k más alto se obtiene con el catalizador NiMo(4.0)P.

Un hecho interesante es que durante las 3 primeras horas de reacción (que es cuando se elimina la mayor parte del carbazol) no se observan disminuciones significativas en la conversión de HDS con los catalizadores NiMo(2.7, 3.3)P en comparación con las pruebas realizadas sin el compuesto nitrogenado. Por otra parte, con el catalizador

NiMo(4.0)P se observa una caída en la conversión de 10% durante las 3 primeras horas de reacción; sin embargo, durante las últimas horas (que ya no tiene compuesto nitrogenado) pareciera que la reacción de HDS se vuelve más rápida de tal manera que alcanza una conversión muy alta durante este período de tiempo, al grado que llega al mismo valor que si no tuviese nitrógeno. Este comportamiento es visible si se comparan las gráficas 5.1 y 5.5. En la primera, se observa que a las 3 horas la pendiente de la curva disminuye de manera que la conversión no cambia considerablemente hasta el final de la reacción, a diferencia de la Gráfica 5.5 en la que se observa que la conversión continúa aumentando después de la 3^{era} hora.

El comportamiento del carbazol a lo largo de la reacción de HDS se muestra en la Gráfica 5.6.



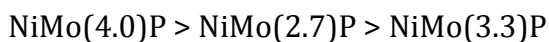
Gráfica 5.6. Conversión de la molécula carbazol durante el proceso de HDS de 4,6 DMDBT hasta 30% de conversión.

Se puede observar que los catalizadores sintetizados presentan buena actividad catalítica de HDN ya que después de 3 horas de reacción se tienen conversiones entre 80-93%; y al final de la reacción se ha eliminado prácticamente todo el nitrógeno procedente de la alimentación (100 ppm).

Tabla 5.4. Partes por millón de nitrógeno, conversión después de 3 h de reacción y constante de rapidez de reacción para HDN de carbazol.

Catalizador	3 horas		6 horas		k_{promedio} [h ⁻¹]	k_{promedio} [1 / h atmMo*10 ²¹]
	N ppm	Conversión [%]	N ppm	Conversión [%]		
NiMo(2.7)P	17	80	1	100	0.66	6.84
NiMo(3.3)P	16	82	1	99	0.70	6.13
NiMo(4.0)P	6	93	0	100	0.92	6.92

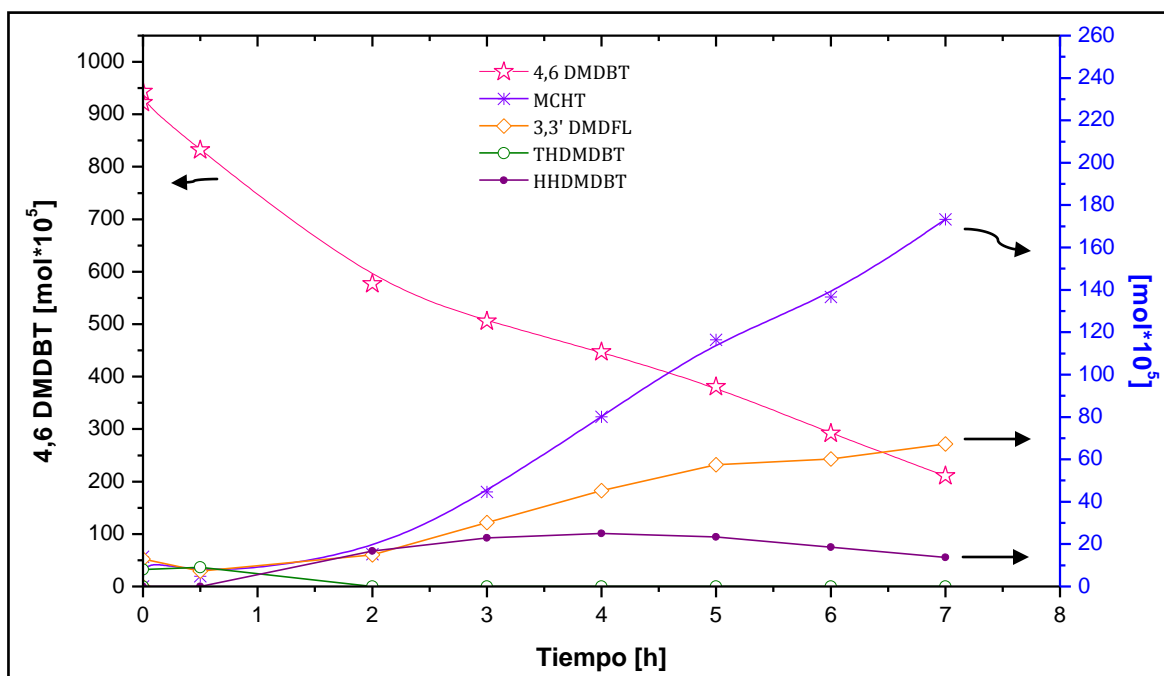
Con respecto a la rapidez de reacción, se obtienen valores más altos que los del proceso de HDS, esto respalda la teoría de que las partículas nitrogenadas se adsorben más rápida y fuertemente a los sitios activos que las partículas azufradas. La tendencia observada en los valores de actividad catalítica de la reacción de HDN es la siguiente:



El mejor resultado se obtiene con NiMo(4.0)P.

5.1.2.1 Análisis de productos de reacción

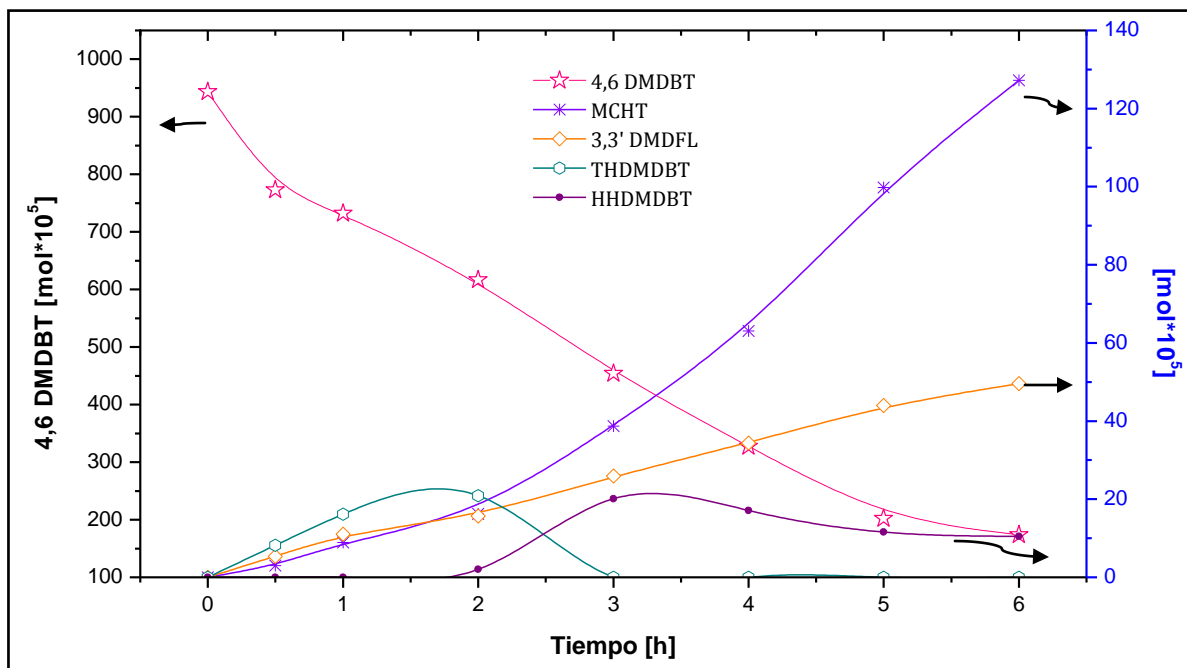
En las Gráficas 5.7, 5.8, 5.9 se muestra el análisis de los productos intermedarios de las reacciones de HDS en presencia de carbazol. Los productos analizados son los mismos que se presentaron en la sección de HDS de 4,6-DMDBT sin la presencia del compuesto nitrogenado.



Gráfica 5.7. Gráfica de avance de reacción de productos intermedios de las rutas de HYD y DDS de HDS de 4,6 DMDBT, NiMo(2.7)P, en presencia de carbazol.

En la Gráfica 5.7 se presenta el comportamiento de los productos intermedios de reacción con el catalizador NiMo(2.7)P. En este caso se puede observar la formación del primer producto de la ruta de HYD, THDMDBT el cual comienza a desaparecer al cabo de 30 min y deja de observarse a las 2 horas de reacción, al mismo tiempo se observa la aparición de la subsecuente hidrogenación de esta molécula, el HHDMDBT.

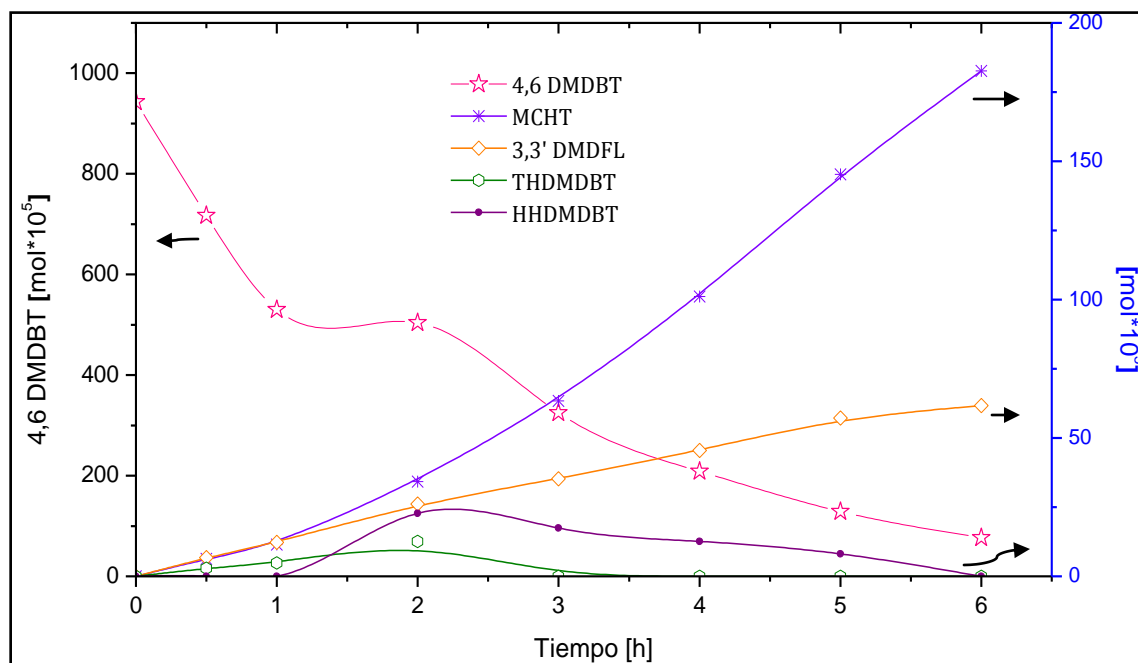
Con respecto a la ruta de DDS, se observa el aumento del producto 3,3' DMDFL a lo largo de toda la reacción lo que indica que esta ruta tiene una importante contribución en la reacción.



Gráfica 5.8. Gráfica de avance de reacción de productos intermedios de las rutas de HYD y DDS de HDS de 4,6 DMDBT, NiMo(3.3)P, en presencia de carbazol.

En la Gráfica 5.8 se observa que el catalizador NiMo(3.3)P tiene un comportamiento parecido con NiMo(2.7)P. El producto intermediario de HYD, THDMDBT, se forma durante las dos primeras horas de reacción para posteriormente hidrogenarse a HHDMDBT.

El producto proveniente de la ruta de DDS incrementa durante las primeras 4 horas de reacción para disminuir después de dos horas.



Gráfica 5.9. Gráfica de avance de reacción de productos intermedios de las rutas de HYD y DDS de HDS de 4,6 DMDBT, NiMo(4.0)P, en presencia de carbazol.

El catalizador NiMo(4.0)P muestra un comportamiento diferente a los materiales NiMo(2.7, 3.3)P, debido a que se observa poca formación de THDMDBT y al cabo de una hora de reacción se genera una cantidad considerable de HHDMBT para después disminuir y finalmente desaparecer al cabo de las 6 horas de reacción. En contraste, la ruta de DDS mantiene una tendencia creciente a lo largo de la reacción.

Es evidente, además, que el producto de la ruta de HYD MCHT tiene un comportamiento creciente durante toda la reacción para todos los catalizadores y a diferencia de las reacciones de HDS sin nitrógeno, no se observa para ningún material, la caída en el número de moles de este producto, por lo que se puede decir que este producto de HYD se está generando durante toda la reacción para todos los catalizadores, aunque, cabe mencionar que con los catalizadores NiMo(2.7, 3.3)P a las 5 horas de reacción se está llegando a un valor constante en el número de moles de MCHT; sin embargo, con NiMo(4.0)P se muestra un comportamiento creciente en la generación de este producto aún cuando se ha llegado al final de la reacción.

Una diferencia notable entre el análisis de subproductos de reacción de HDS y HDS con HDN es la cantidad de moles generada durante las 3 primeras horas de reacción. Como se puede ver en la Gráfica 5.6, al cabo de 3 horas se ha eliminado la mayor parte de nitrógeno, por lo que durante este periodo, las moles generadas de subproductos de reacción de HDS es mucho menor a las generadas en las reacciones de HDS sin carbazol. Esto evidencia que la reacción de HDS es lenta mientras se tienen compuestos nitrogenados en la mezcla reaccionante ya que ocupan los sitios catalíticos de la ruta de HYD del catalizador.

Numerosos estudios han evidenciado los efectos negativos que los compuestos nitrogenados tienen en los catalizadores para HDS de 4,6 DMDBT; sin embargo, se ha encontrado que compuestos no básicos como el carbazol, tienen poco efecto en las reacciones de HDS de moléculas estéricamente impedidas. Tal es lo reportado por Turaga y col. ^[46] quienes llevaron a cabo una interesante investigación acerca del efecto inhibitorio que tienen los compuestos nitrogenados básicos como la quinolina y los no básicos como el carbazol en las reacciones de HDS de 4,6 DMDBT sobre catalizadores CoMo soportados en dos diferentes materiales, alúmina y MCM- 41. Sus resultados arrojan que el carbazol tiene poco efecto en la reacción de HDS de 4,6 DMDBT sobre el catalizador soportado en alúmina. Lo cual concuerda con lo encontrado en este estudio.

Para dar una explicación a los resultados obtenidos en su investigación, Turaga y col. utilizaron un modelo molecular para estimar el orden de enlace y la carga electrónica neta de los heteroátomos de las moléculas azufradas y nitrogenadas. El orden de enlace y la carga electrónica neta del heteroátomo han sido relacionados con la actividad de hidrogenación e hidrogenólisis respectivamente.

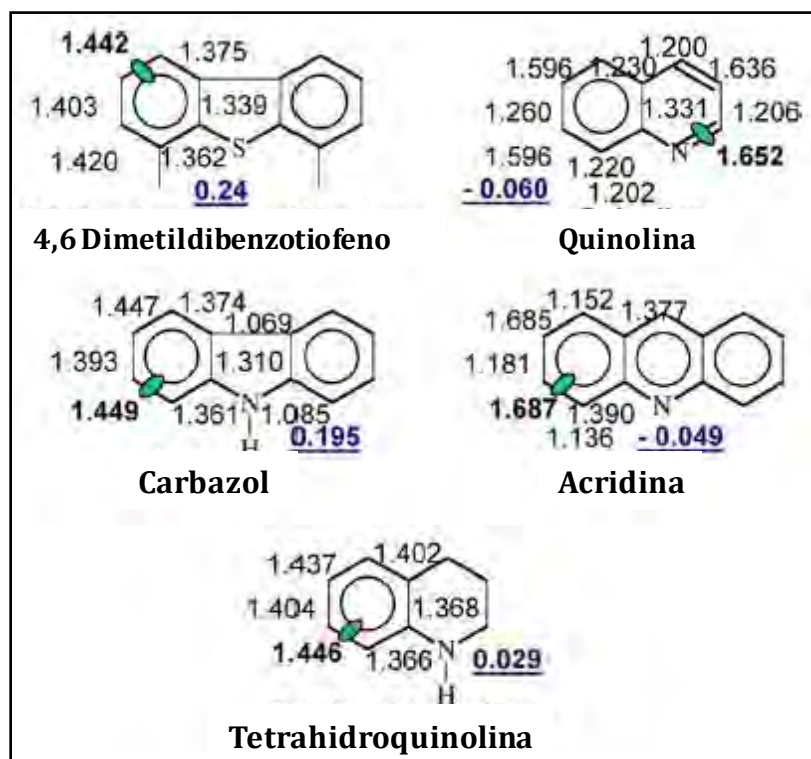
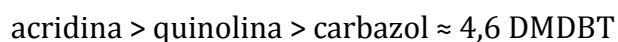


Figura 5.5. Resultados de la modelación molecular de diferentes moléculas de azufre y nitrógeno. El valor del mayor orden de enlace se indica en negritas junto a un óvalo en verde, mientras que el número subrayado indica la carga electrónica neta del heteroátomo de la molécula dada.

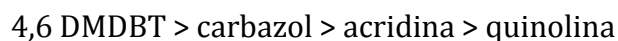
El orden de enlace de las moléculas mostradas en la Figura 5.5 es el siguiente:



De acuerdo a lo anterior, la acridina, comparada con el carbazol presenta la mayor actividad de hidrogenación, por lo que se adsorberá más rápida y fuertemente en los sitios de hidrogenación de los catalizadores causando un envenenamiento más pronunciado que cuando se tiene en la alimentación carbazol.

Por otra parte, el carbazol presenta un orden de enlace parecido al de la molécula de 4,6 DMDBT por lo que la competencia por los sitios de hidrogenación será mucho menor que la acridina. Además, el nitrógeno de la molécula de carbazol está impedido estéricamente por el hidrógeno vecino, lo que dificulta la adsorción de dicha molécula en los sitios de hidrogenación, es por ello que no muestra un efecto inhibitorio representativo a los catalizadores.

Otro parámetro a considerar, es la carga electrónica neta del heteroátomo, la cual está relacionada con la actividad de hidrogenólisis de los catalizadores de HDS. A mayor carga electrónica neta, mayor será la tendencia de la molécula a interactuar con los sitios de hidrogenólisis. El orden de las moléculas presentadas es el siguiente:



Como se puede observar, la molécula de 4,6 DMDBT posee mayor carga electrónica neta en el átomo de azufre por lo que en la presencia de las moléculas nitrogenadas tendrá mayor tendencia a llevar a cabo la ruta de DDS. Estos resultados son consistentes con lo encontrado en esta investigación.

5.1.2.2 Determinación de la ruta preferente de reacción

En la Tabla 5.5 se presentan los valores obtenidos de la relación HYD/DDS al 25% de conversión.

Tabla 5.5. Relación HYD/DDS de los catalizadores al 25% de conversión de 4,6 DMDBT en el proceso de HDS en presencia de carbazol.

Catalizador	Tiempo [min]	Relación HYD/DDS
NiMo(2.7)P	93	2.0
NiMo(3.3)P	73	2.4
NiMo(4.0)P	50	1.4

Se puede observar que el catalizador NiMo(3.3)P presenta mayor selectividad para la ruta de HYD, seguido de NiMo(2.7)P y por último NiMo(4.0)P. Estos valores son considerablemente menores a los obtenidos sin la presencia del compuesto nitrogenado, lo cual indica que durante las primeras horas de reacción los sitios están siendo ocupados para llevar a cabo la HDN, por lo que los productos intermediarios primarios de la ruta de HYD no están presentes en grandes concentraciones en la reacción.

Es importante aclarar que a pesar de que la carga de los catalizadores es muy influyente en la conversión y actividad de los mismos, también existen otras propiedades como la dispersión de los sitios, acidez, fases cristalinas, tamaño y

distribución de poro, entre otros, que inciden en dichos resultados. Es por ello que se llevarán a cabo los estudios correspondientes para profundizar en el comportamiento y naturaleza de los catalizadores.

5.2 Pruebas de caracterización

5.2.1 Propiedades texturales. Fisisorción de N₂. Método BET.

El método más común para la medición del área superficial en el estudio de catalizadores es el desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller (BET) en el año de 1938.

La distribución de tamaño de poro para los materiales sintetizados de acuerdo con el método de Barrett - Joyner - Halenda (BJH) es monomodal y con la mayor distribución dentro del rango de 50 a 90 Å y con un máximo en diámetro de poro de aproximadamente 62 Å para el caso de los catalizadores y 75 Å para el soporte.

La Tabla 5.6 muestra los valores del área, volumen y diámetro de poro de los catalizadores y soporte.

Tabla 5.6. Tabla comparativa del área y volumen de poro de los catalizadores.

Catalizador	Área	Volumen de poro	Diámetro de poro
	[m ² /g]	[cm ³ /g]	[Å]
Alúmina (soporte)	217	0.73	69
NiMo(2.7)P	203	0.64	61
NiMo(3.3)P	197	0.55	61
NiMo(4.0)P	190	0.57	61

La pérdida de área después de la impregnación de la sal precursora alcanza un máximo del 12% para el catalizador con mayor carga NiMo(4.0)P, indicando que los elementos impregnados quedaron bien dispersos en la superficie del soporte de alúmina.

La Figura 5.6 muestra los tipos de curvas de histéresis reportados por Boer ^[41]. Esta clasificación será utilizada para designar el tipo de histéresis resultante de los catalizadores preparados y el soporte.

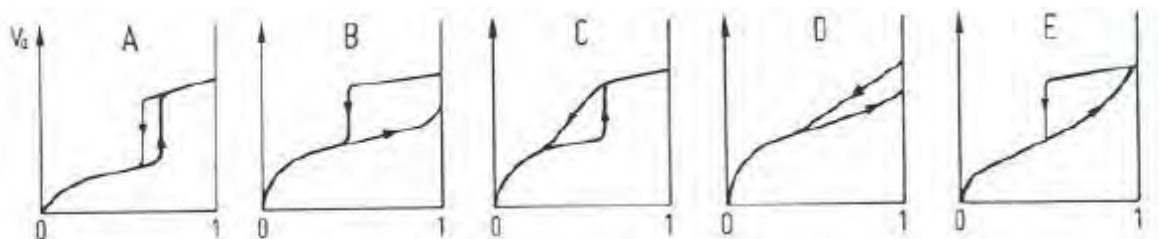


Figura 5.6. Cinco tipos de curvas de histéresis propuestos por Boer.

En la Gráfica 5.10 se presentan las curvas de adsorción- desorción de los catalizadores y el soporte. De acuerdo con la clasificación de la IUPAC [42] se puede observar que las curvas son de tipo IV características de sólidos mesoporosos y de acuerdo con la clasificación de curvas de histéresis propuesta por Boer el soporte muestra un comportamiento distinto, ya que las curvas son de tipo B, lo que indica la presencia de poros tipo rendija, como se muestra en la Figura 5.7.

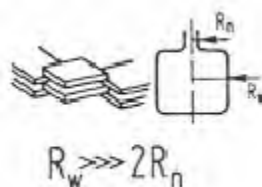
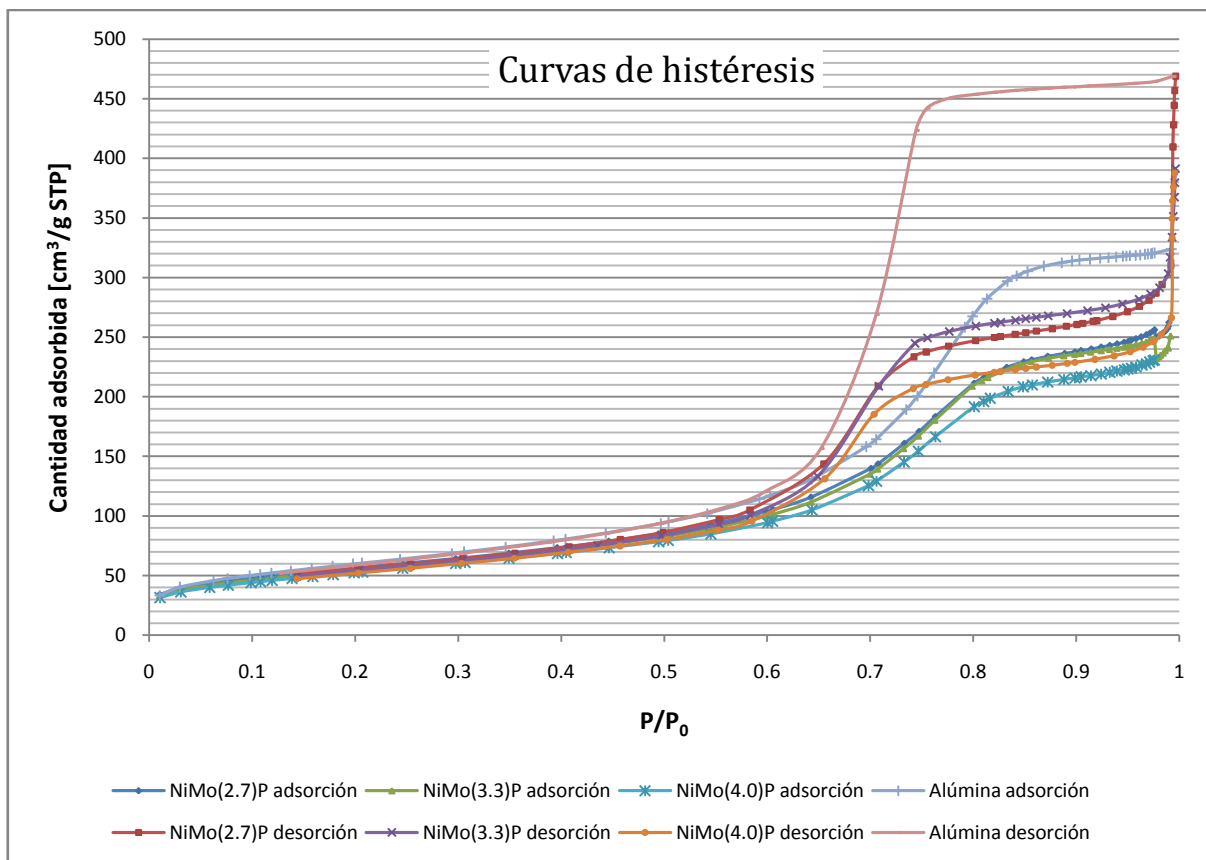


Figura 5.7. Tipo de poros asociados a la curva de histéresis tipo B.

Después de la impregnación del soporte las curvas de histéresis cambian al tipo E, que es el más común para los materiales preparados en este trabajo indicando que los poros son de la forma llamada “botella de tinta”, es decir cuello angosto y cuerpo amplio (Figura 5.8).



Figura 5.8. Tipo de poros asociados a la curva de histéresis tipo E.



Gráfica 5.10. Curvas de histéresis de los catalizadores y el soporte.

5.2.2 Difracción de rayos X. DRX.

Con el objetivo de identificar las fases cristalográficas de los catalizadores, se llevó a cabo la prueba de caracterización de difracción de rayos X.

Los difractogramas obtenidos para cada uno de los materiales se muestran en la Figura 5.9. En esta figura se observan únicamente fases cristalográficas correspondientes al soporte de alúmina $2\theta=46, 66.8, 37.4$ y 39.7° . Al comparar el difractograma correspondiente a la sal precursora podemos ver que no existen los picos característicos del heteropoliconjunto en el catalizador con el mayor contenido de molibdeno, NiMo(4.0)P, es posible ver picos de muy baja intensidad localizados en $2\theta=23, 27$ y 28.5° . Tampoco se tiene la presencia de fases separadas de MoO_3 , P_2O_5 y NiO que pudieran haberse formado por la descomposición del heteropoliconjunto. Lo anterior indica que después de la impregnación la fase soportada quedó bien dispersa en la superficie de la alúmina o al menos con cristales menores a 40 \AA (límite de detección del equipo).

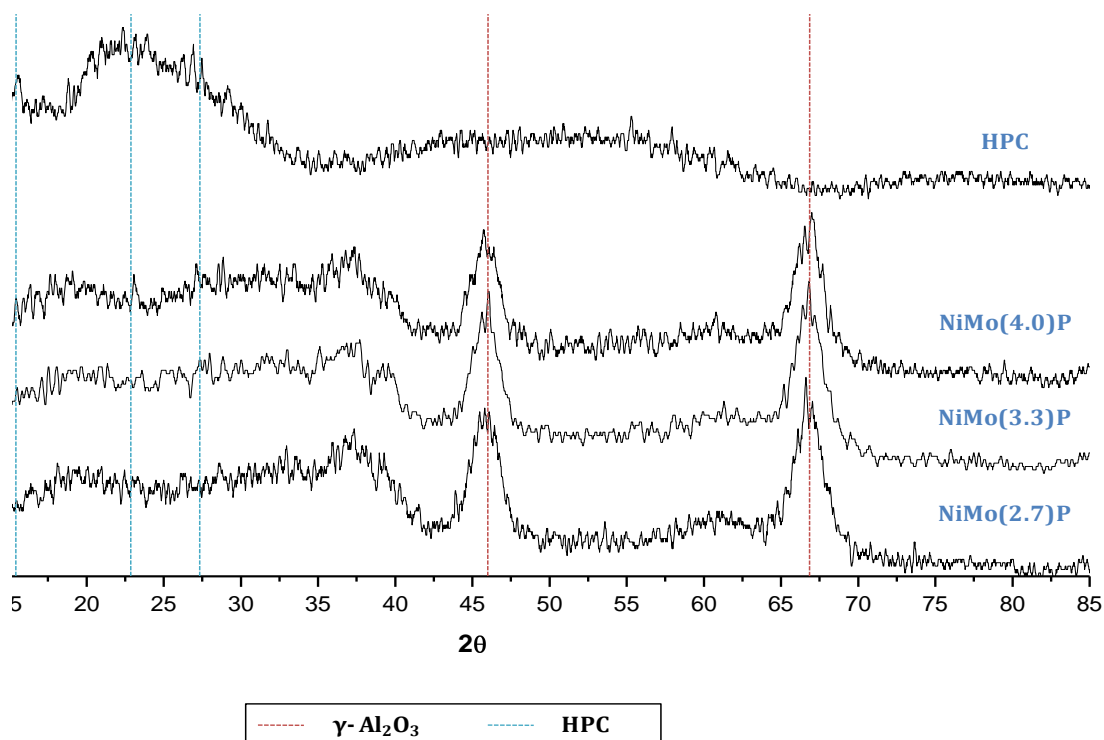


Figura 5.9. Difractogramas de catalizadores y sal precursora.

5.2.3 Microscopía de alta resolución HRTEM.

Con el objetivo de conocer la morfología, apilamiento y longitud de los cristalitas de MoS_2 presentes en la fase sulfurada, se llevó a cabo el análisis HRTEM de cada uno de los catalizadores activados bajo las mismas condiciones de actividad catalítica.

En la literatura se encuentran reportadas las posibles formas de los cristalitas de la fase activa sobre alúmina, soporte que es utilizado en este trabajo (Figura 5.10).

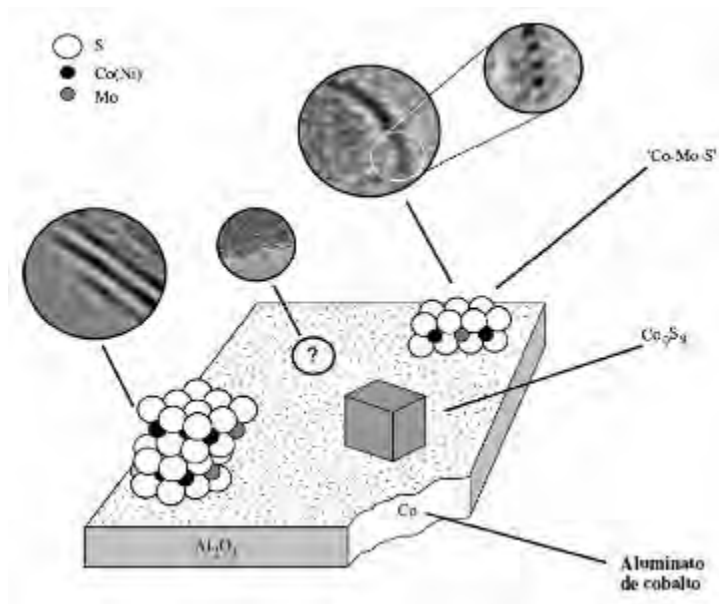


Figura 5.10. Representación de fase activa en γ - Alúmina.

A continuación se presentan las micrografías ampliadas representativas de cada uno de los catalizadores en las cuales se muestran los cristalitas de MoS_2 presentes en la fase activa.

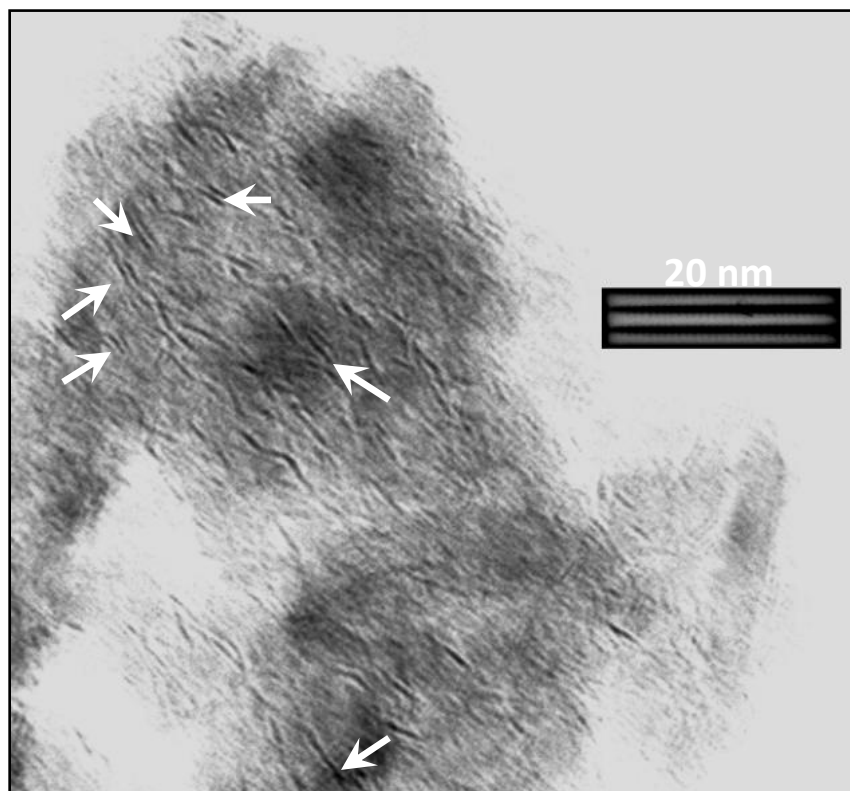


Figura 5.11. Micrografía HRTEM de NiMo(2.7)P. Las flechas señalan los cristalitas de MoS₂.

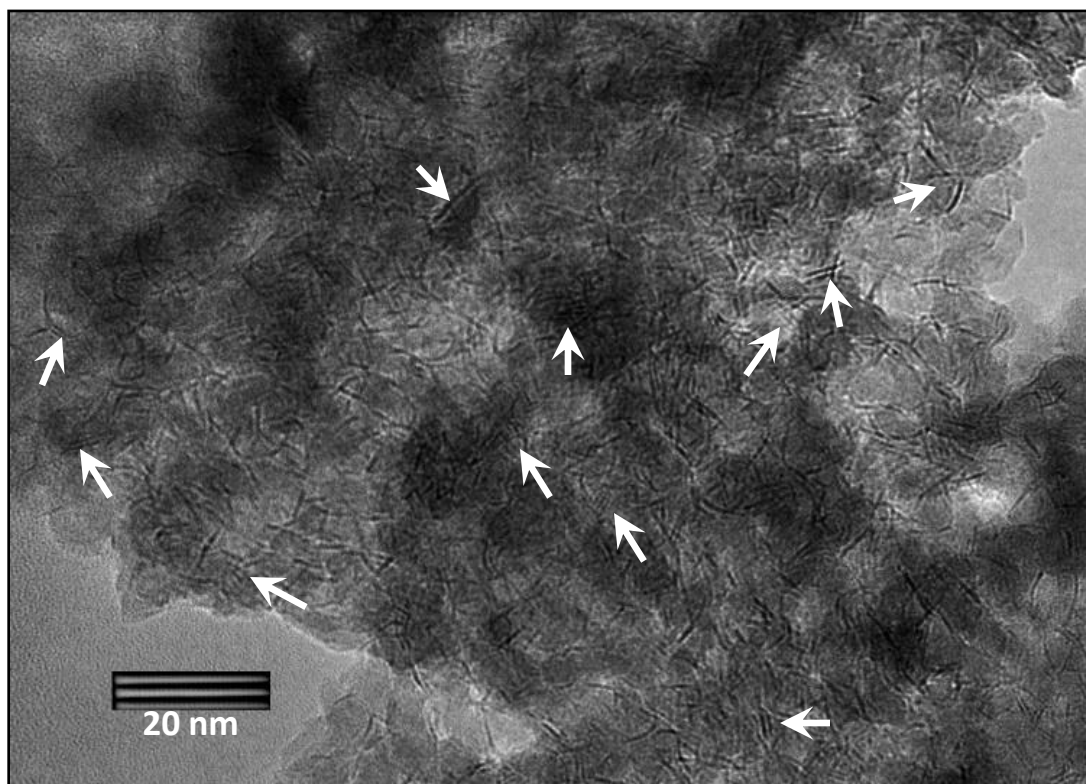


Figura 5.12. Micrografía de HRTEM de NiMo(3.3)P. Las flechas señalan los cristalitas de MoS₂.

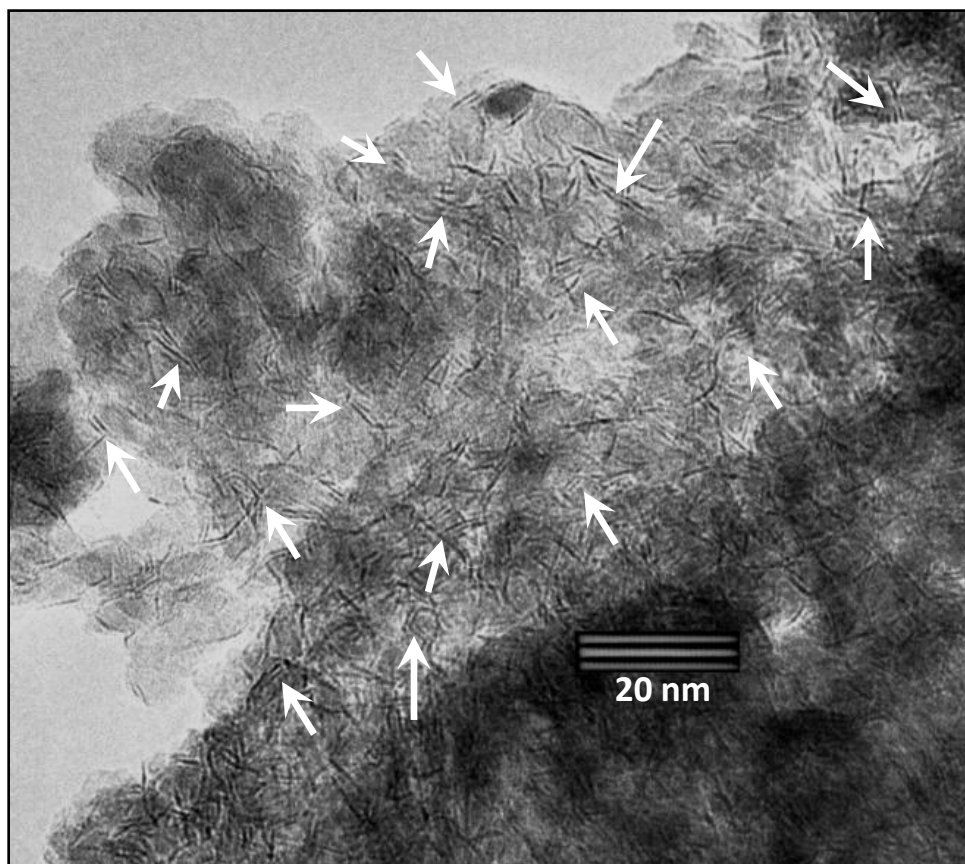


Figura 5.13. Micrografía de HRTEM de NiMo(4.0)P sulfurado. Las flechas señalan los cristalitas de MoS₂.

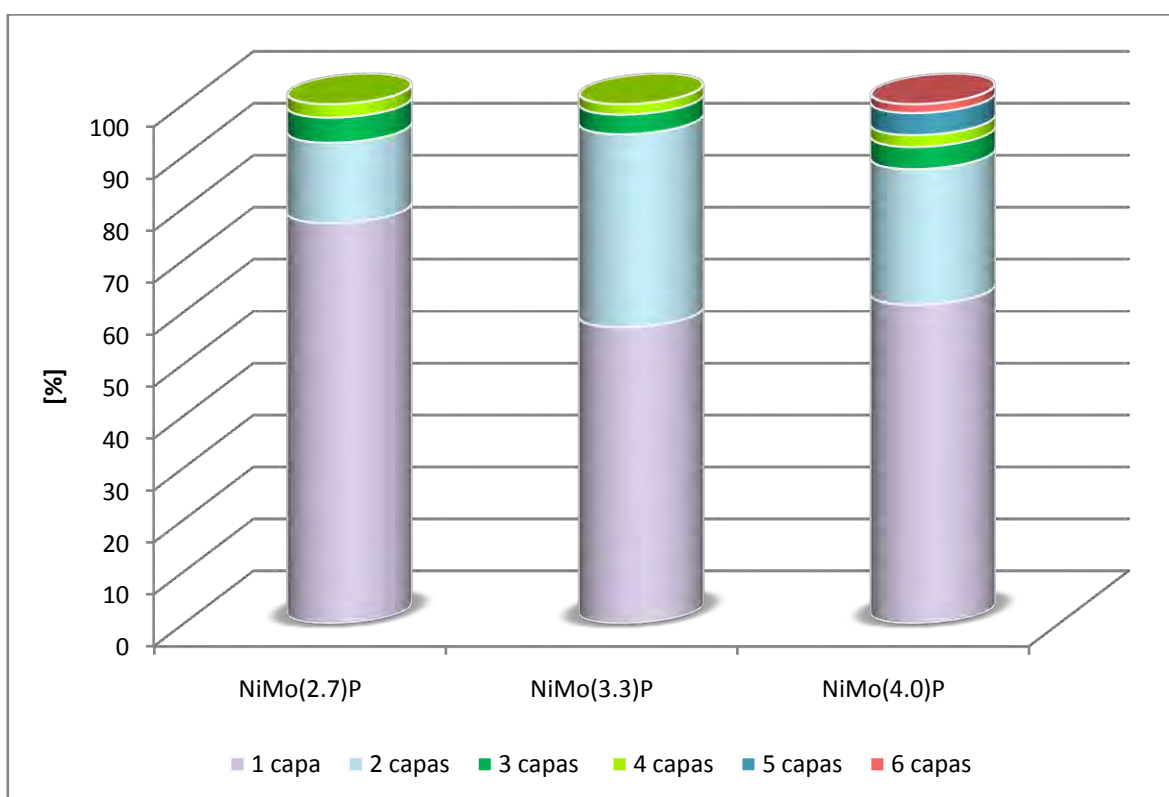
Se puede observar que en el catalizador NiMo(2.7)P se tiene poca cantidad de cristalitas de MoS₂, además de que la mayoría se encuentran dispersos y forman una sola capa.

Con respecto a los catalizadores NiMo(3.3) y NiMo(4.0)P es muy evidente la presencia de una gran cantidad de cristalitas de MoS₂ en la fase sulfurada y bien dispersos. La diferencia en el grado de apilamiento entre los materiales es evidente ya que en el catalizador NiMo(4.0)P se observa la formación de un número superior de capas que con los materiales anteriores.

Además del número, existe una gran diferencia en el tamaño de los cristalitas de MoS₂ en NiMo(2.7)P con respecto a NiMo(3.3, 4.0)P.

En general se puede decir que los materiales presentan buena dispersión de los cristalitas de MoS_2 , esto puede deberse a la preparación del material (método de impregnación) o a la presencia de fósforo en la sal precursora.

Por medio de las micrografías es posible realizar un análisis estadístico que permita conocer la longitud y apilamiento de los cristalitas de MoS_2 presentes en cada catalizador. Para llevar a cabo este análisis se hizo uso del programa Comptage de particule V_2 y se tomó un mínimo de 310 cristales para hacer representativo el análisis. Los resultados del % de frecuencia vs número de capas se muestran de la Gráfica 5.11.



Gráfica 5.11. % de frecuencia del número de capas por catalizador.

Se puede observar que todos los catalizadores sintetizados cuentan con la presencia de cristalitas NiMoS tipo I (una capa) y tipo II (más de una capa).

En general más del 50% de los cristalitas son del tipo I; sin embargo, se puede observar que conforme se aumenta la carga de Mo en el catalizador, el grado de

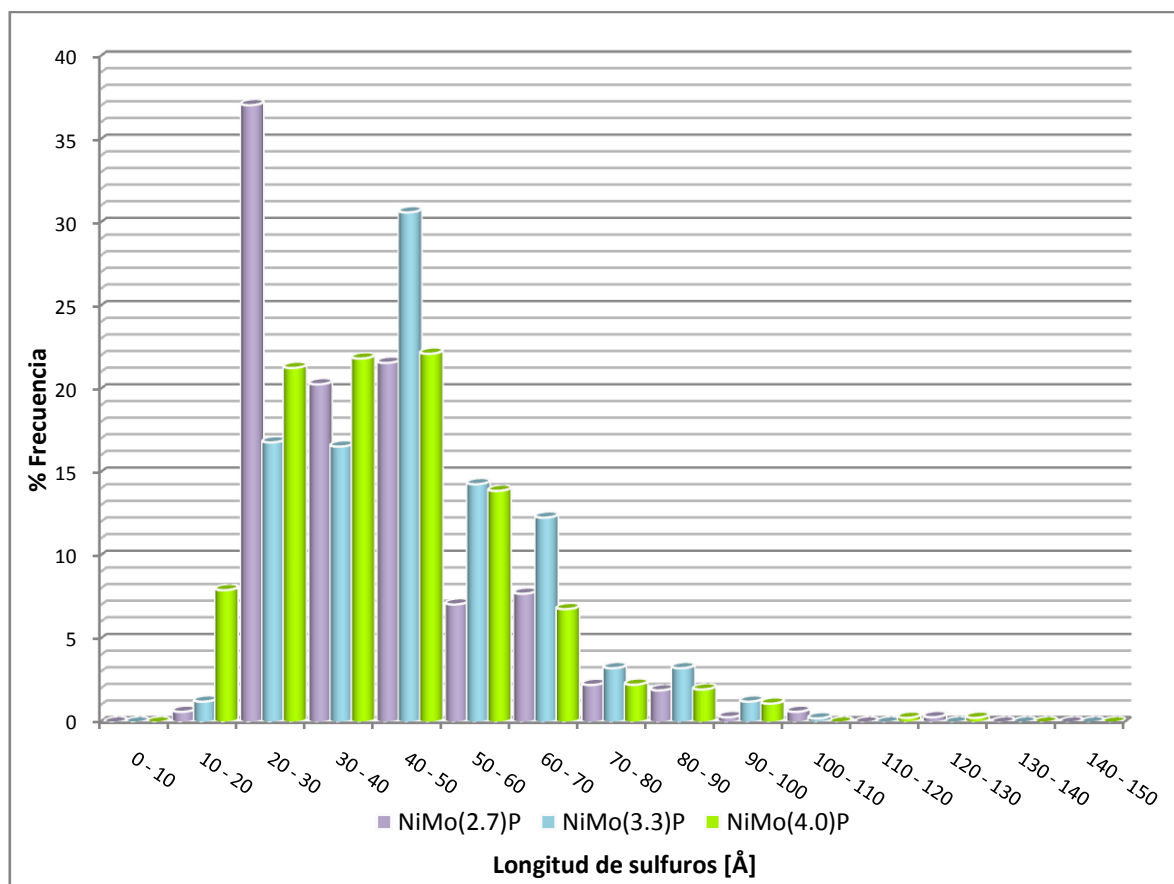
apilamiento se incrementa. La diferencia entre NiMo(2.7)P y NiMo(3.3)P es que en el segundo se tiene más del doble del porcentaje de apilamiento correspondiente a 2 capas, aunque apilamientos superiores (dos o más capas) se encuentran prácticamente en la misma proporción. Con respecto a NiMo(4.0)P se puede observar mayor número de capas, ya que existe la presencia de 5 y 6 capas, lo que no ocurre para los catalizadores con menor carga de Mo.

Con respecto a lo reportado en la literatura, es bien aceptado que los catalizadores sulfurados de Mo soportados en alúmina presentan cristalitas de MoS₂ de al menos dos tipos, los del tipo I consisten en una monocapa de partículas de MoS₂ mientras que los del tipo II presentan menor dispersión y mayor grado de apilamiento.

El aumento del grado de apilamiento de este tipo de catalizadores se debe a la baja interacción del Mo con el soporte (alúmina) favoreciendo la hidrogenación de anillos aromáticos.

De acuerdo con los resultados de esta investigación, el catalizador con mayor grado de apilamiento es NiMo(4.0)P lo que concuerda con el desempeño catalítico obtenido, ya que este catalizador presenta favorecimiento de la ruta de HYD en la reacción de HDS de 4,6 DMDBT y HDN de carbazol.

En la Gráfica 5.12 se representa el análisis estadístico de longitud de los cristalitas de MoS₂ para cada uno de los catalizadores (% frecuencia vs longitud).



Gráfica 5.12. Comparación de %Frecuencia vs longitud de sulfuros para los catalizadores sintetizados.

Se puede observar que para NiMo(2.7)P la mayor cantidad de cristalitas de MoS₂ se encuentra en un rango de 20- 30 Å a diferencia de los catalizadores NiMo(3.3, 4.0)P en los que la mayor parte de los cristales se encuentra en el intervalo de 40- 50 Å. Cabe mencionar que la longitud de los cristales incrementa conforme la carga de Mo depositada en los catalizadores.

Como una medida de dispersión de los cristalitas de MoS₂, la fracción promedio de los átomos de Mo en los bordes de la superficie de MoS₂ fue calculada asumiendo geometría hexagonal [47]. La dispersión fue calculada dividiendo el número total de átomos de borde entre el número total de átomos de Mo en el cristalito, Figura 5.14.

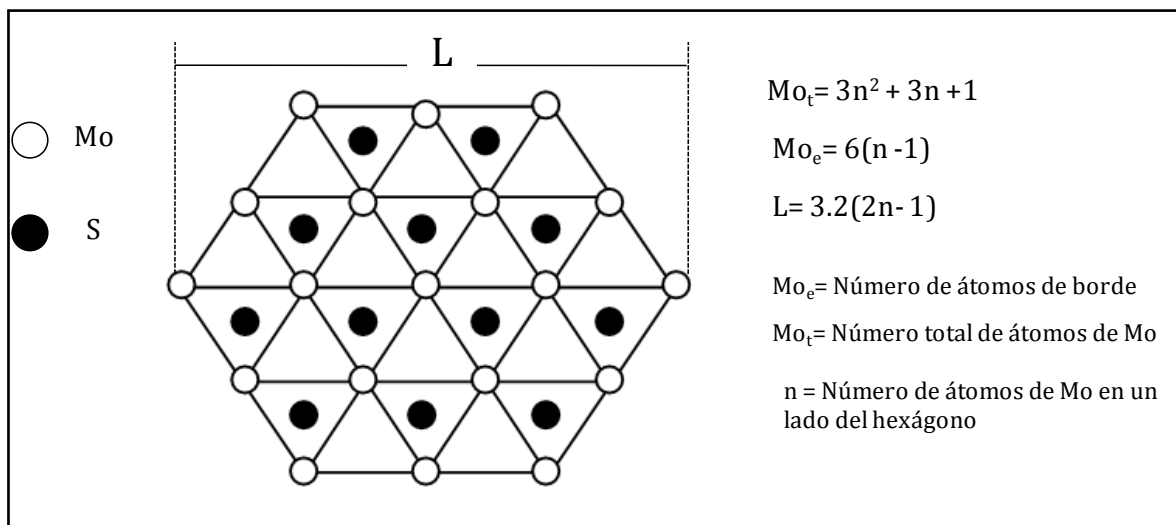


Figura 5.14. Modelo de un cristalito de MoS₂ y las relaciones utilizadas para estimar el número de átomos de Mo ^[47].

La Tabla 5.7 muestra un análisis comparativo entre los catalizadores con respecto a la longitud (L), grado de apilamiento promedio (N), dispersión (a) y constante de rapidez de reacción promedio.

Tabla 5.7. Valores comparativos entre la dispersión de los materiales, constante de rapidez, longitud y número de capas promedio de los cristalitos de MoS₂.

Catalizador	k_{prom}	L_{prom}	N	n	a	a/N
	[1/h atmMo*10 ²¹]	[Å]				
NiMo(2.7)P	2.09	39	1.13	6.62	0.22	0.20
NiMo(3.3)P	2.44	46	1.25	7.73	0.20	0.16
NiMo(4.0)P	2.97	42	1.28	7.11	0.21	0.16

a= Número de átomos de Mo de borde/ Número total de átomos Mo.

Como se mencionó anteriormente, se puede observar que la tendencia en el número de capas promedio (apilamiento) influye en la actividad catalítica de los materiales ya que la tendencia es la misma; sin embargo, se puede observar que NiMo(2.7)P es el material más disperso, con menor cantidad de cristalitos y más cortos, por lo que probablemente esto le permite tener aproximadamente la misma actividad catalítica que NiMo(3.3)P.

5.2.4 Análisis FTIR.

5.2.4.1 Adsorción de piridina.

El análisis de la adsorción de piridina (Py) mediante espectroscopia infrarroja (IR) ha sido altamente utilizado para determinar la naturaleza, fuerza y concentración de los sitios ácidos de los catalizadores sólidos. La importancia de llevar a cabo esta prueba radica en que la presencia de acidez superficial en los materiales aumenta la selectividad de las rutas de hidrogenación e isomerización.

Se sabe que las superficies de óxidos metálicos están formadas por sitios coordinativamente insaturados (CUS), cationes (M^{n+}) e iones óxidos (O^{2-}), usualmente éstos terminan en grupos OH^- a menos que sean tratados a elevadas temperaturas. Los grupos OH^- son formados mediante la adsorción disociativa de moléculas de H_2O con el objetivo de reducir la insaturación coordinativa de los sitios superficiales. Las propiedades y el comportamiento de estos grupos pueden ser estudiados mediante espectroscopia infrarroja (IR).

Se encuentra reportado en la literatura que en sitios ácidos de Lewis la molécula de piridina se coordina en los CUS de átomos metálicos (LPy) dando lugar a una banda en el espectro IR en $1445-1455\text{ cm}^{-1}$.

Por otra parte, dependiendo de la simetría de coordinación de los grupos OH^- , estos pueden adquirir propiedades de donador de enlace de H (enlace $-H$) formando puentes de hidrógeno y generando una banda en el espectro de $1440-1445\text{ cm}^{-1}$. Aunque, si la piridina se protona, puede interactuar con los grupos OH^- formando el ion piridinio (BPy), dando lugar a la formación de sitios ácidos de Brønsted y generando una banda en 1545 cm^{-1} .

En la Figura 5.15 se muestran las bandas correspondientes a las diferentes especies de piridina adsorbida en la superficie catalítica.

Py Species	T /K	Configuration	$\nu_{\text{CCN}}/\text{cm}^{-1}$	
			ν_{8a}	ν_{19b}
PPy	300		1585	1445 & 1435
HPy	300		1600-1580	1447-1440
BPy	300		1640-1630	1540-1500
LPy	300		1633-1600	1460-1445
<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <p>$\nu_{\text{C=O}}$ at 1580-1560cm^{-1}</p> <p>α-Pyridone</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>$\nu_{\text{N}^+\text{-O}}$ at 1260-1250cm^{-1}</p> <p>Pyridinium oxide</p> </div> </div> <p style="text-align: center;"> $\xrightarrow[\text{OH}^-]{>300 \text{ K}}$ $\xrightarrow[\text{O}^{2-}]{>300 \text{ K}}$ </p>				

Figura 5.15. Configuración y posición de las bandas IR características de piridina adsorbida a temperatura ≥ 300 K.

La adsorción de piridina sólo se realizó para los catalizadores NiMo(2.7)P y NiMo(4.0)P debido a que éstos fueron los que presentaron el mejor y el peor desempeño catalítico en la prueba de HDS de 4,6-DMDBT.

En la Figura 5.16 se muestran los espectros IR correspondientes a los catalizadores sulfurados NiMo(2.7)P y NiMo(4.0)P con piridina adsorbida. De acuerdo a la literatura se analizarán las bandas a diferentes temperaturas de adsorción para determinar la concentración, naturaleza y fuerza de los sitios ácidos superficiales.

Se puede observar que en ambos catalizadores se tiene el mismo número de bandas, lo que indica que la naturaleza de los sitios ácidos es similar en ambos casos aunque la intensidad de las bandas es diferente mostrando que evidentemente la concentración de sitios ácidos superficiales será diferente.

De acuerdo con la Figura 5.16, se puede destacar la presencia de sitios ácidos de Lewis (LPy), piridina enlazada por puentes de H (HPy), piridina protonada (BPy) y piridina fisisorbida (PPy).

Después de la adsorción de piridina, aparecen bandas con máximos en 1435 y 1575 cm^{-1} correspondientes a piridina fisisorbida, otra en 1490 cm^{-1} característica de piridina coordinada y protonada y bandas débiles en 1545 y en 1635 cm^{-1} asignadas a piridina protonada. Después de la desgasificación de la muestra a temperatura ambiente, se observa una disminución de la intensidad de las bandas anteriores especialmente de la banda correspondiente a piridina fisisorbida. En la región de 1410-1460 cm^{-1} se observa un desplazamiento del máximo hacia mayores números de onda. Esto puede interpretarse como un aumento de la fuerza de los sitios ácidos superficiales o a que debido a la desaparición de piridina fisisorbida, los sitios ácidos de Lewis (ya presentes como un hombro en 1445 cm^{-1}) quedan expuestos, lo cual se evidencia mediante el máximo observado en 1445 cm^{-1} , número de onda característico de dichos sitios. Conforme se aumenta la temperatura de desgasificación la banda de sitios Lewis se desplaza hacia mayores números de onda indicando que la fuerza de estos sitios superficiales aumenta.

Las bandas correspondientes a los sitios ácidos de Brønsted (1545 y 1640 cm^{-1}) son muy débiles indicando que los catalizadores no cuentan con la suficiente acidez para favorecer la ruta de isomerización.

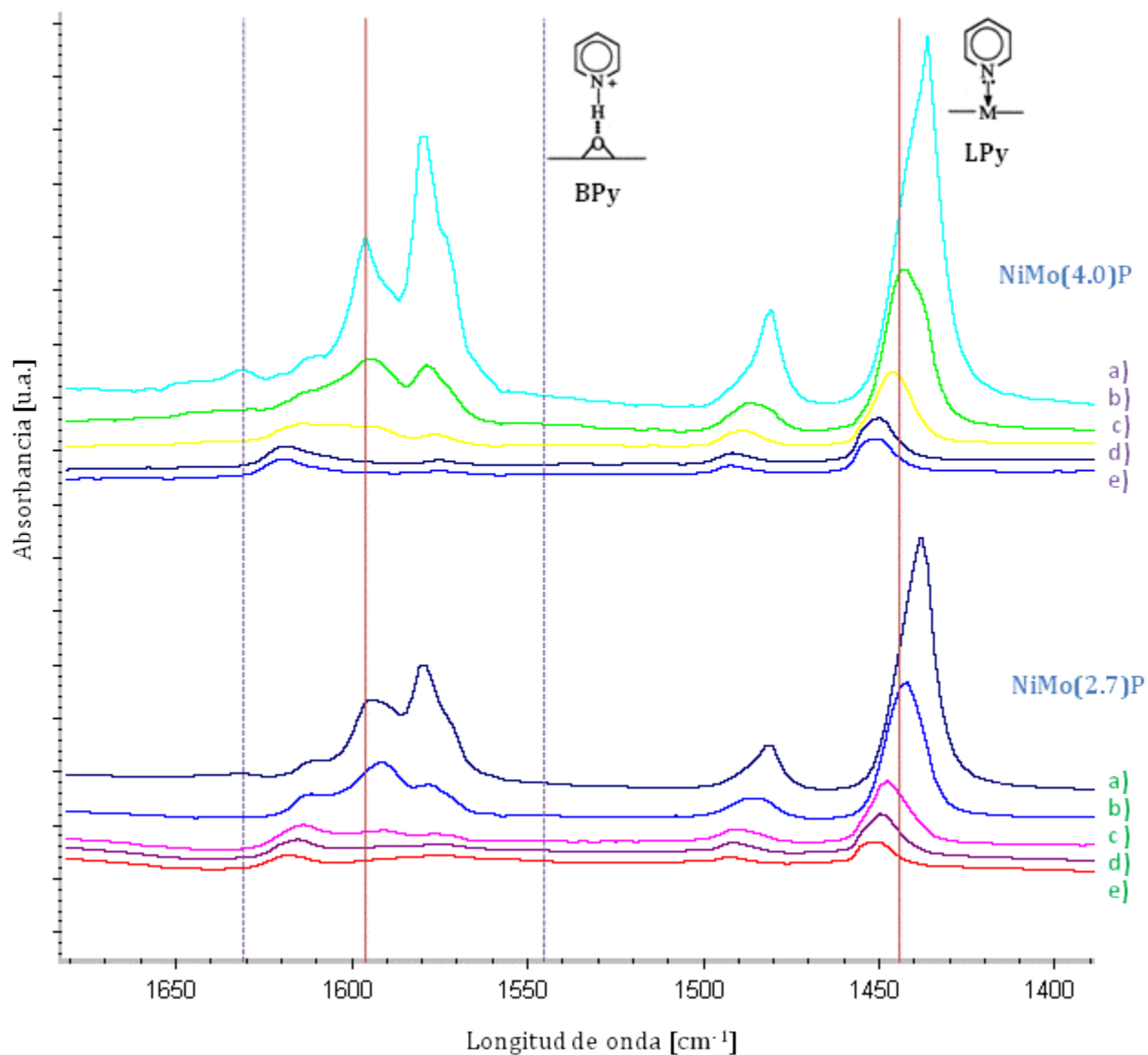


Figura 5.16. IR de piridina adsorbida en catalizadores sulfurados. a) Tamb sin evacuar, b) Tamb evacuado, c) T= 100°C evacuado, d) T= 200°C evacuado, e) T= 300°C evacuado.

Por medio de esta prueba es posible además realizar un análisis cuantitativo que permita calcular la concentración y por consiguiente la fuerza de los sitios ácidos de Brønsted y Lewis al desgasificar a diferente temperatura haciendo uso de las ecuaciones propuestas por C. A. Emeis ^[44] (ver Apéndice F). La cuantificación se lleva a cabo únicamente en los experimentos realizados a $T \geq 100$ °C. Esto debido a que a temperaturas menores se tendría la contribución de piridina fisisorbida. La Tabla 5.8 muestra los resultados de la cuantificación obtenidos a partir de los experimentos de piridina adsorbida.

Tabla 5.8. Concentración de sitios ácidos en catalizadores sulfurados.

$\mu\text{mol Piridina / g catalizador}$

Temperatura	100° C			200° C			300° C		
	Lewis	Brønsted	Acidez Total	Lewis	Brønsted	Acidez Total	Lewis	Brønsted	Acidez Total
NiMo(2.8)P	264	2	266	123	6	129	90	12	102
NiMo(4.0)P	335	30	365	165	35	200	142	40	182

Con respecto a NiMo(2.7)P, el catalizador NiMo(4.0)P presenta mayor acidez tanto de Lewis como de Brønsted aún a altas temperaturas. Es probable que esta característica le permita tener un mejor desempeño catalítico en ambas rutas de reacción ya que los sitios de Lewis están relacionados con la ruta de DDS y los de Brønsted directamente con la HYD ^[50], los resultados de actividad muestran que este material presenta buen desempeño en ambas rutas aún cuando se tiene la presencia de un compuesto nitrogenado.

5.2.4.2 Adsorción de CO.

La actividad catalítica de las reacciones de hidrotratamiento generalmente está relacionada con sitios activos ácidos como los CUS, localizados en los bordes de los cristalitas de MoS₂.

Una manera de caracterizar estos sitios activos es mediante la espectroscopia IR de moléculas modelo como el monóxido de carbono (CO). La adsorción de esta molécula da como resultado características específicas en los espectros IR de los catalizadores, proporcionando información sobre la naturaleza y cantidad de los sitios activos.

Con el objetivo de conocer las propiedades anteriormente mencionadas de los sitios activos de los materiales con mayor y menor desempeño catalítico (NiMo(2.7, 4.0)P), se llevó a cabo la prueba de adsorción de CO a baja temperatura .

La Figura 5.17 muestra los espectros IR del catalizador NiMo(2.7)P después de la adsorción de pequeñas cantidades de CO hasta 1 Torr al equilibrio a condiciones de temperatura de nitrógeno líquido (77 K).

Mediante la adsorción de CO en los materiales sulfurados se obtiene la aparición de bandas características en la región de 2000 a 2150 cm⁻¹ correspondientes a la fase sulfurada. En la región de 2150 a 2200 cm⁻¹ se tiene información acerca de la superficie del soporte [48].

De acuerdo a lo reportado en la literatura con respecto a la adsorción de CO en la fase activa del catalizador (2000- 2150 cm⁻¹), cuando la molécula se adsorbe en sitios coordinativamente insaturados de Mo sin promover aparece una banda en 2110 cm⁻¹; cuando lo hace en sitios promovidos, NiMoS, da lugar a una banda en 2120 y un hombro en 2086 cm⁻¹; la adsorción de CO en los bordes de los sitios de Mo parcialmente sustituidos por Níquel da lugar a una banda en la posición 2060 cm⁻¹ [49].

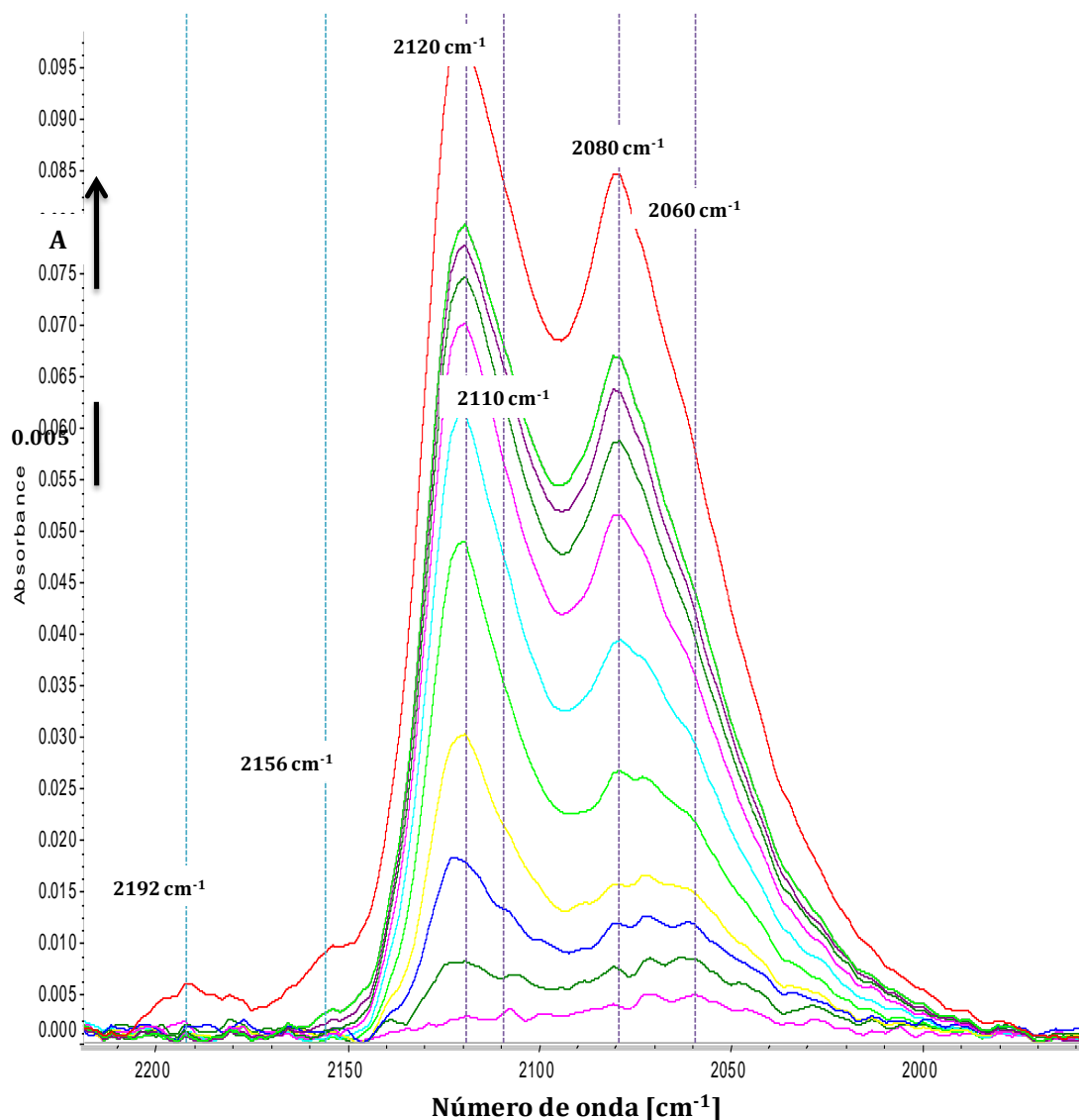


Figura 5.17. Espectros IR de CO adsorbido en el catalizador sulfurado NiMo(2.7)P, normalizado por g de catalizador.

En la Figura 5.17 se puede observar que con pulsos muy pequeños de CO se obtiene una banda en la región correspondiente a la fase sulfurada. Al incrementar la cantidad de CO adsorbido, dicha banda se agudiza formando otras bandas más intensas hasta que al llegar a 1 Torr al equilibrio, se observa la presencia de bandas correspondientes al soporte.

Con respecto a la zona de la fase sulfurada (2000- 2150 cm^{-1}) se puede observar la presencia de una banda muy intensa en 2120 cm^{-1} que indica la presencia de sitios promovidos NiMoS en el material, posteriormente se puede observar un hombro muy débil en 2110 cm^{-1} que corresponde a CO adsorbido en sitios de molibdeno no

promovidos. Una banda intensa localizada en 2085 cm^{-1} , al igual que la mencionada anteriormente (en 2120 cm^{-1}) caracteriza los sitios NiMoS y el hombro muy débil observado en 2060 cm^{-1} se asigna a los sitios de molibdeno parcialmente sustituidos por Ni.

En general, la intensidad de las bandas encontradas mediante este análisis indica que el catalizador cuenta en su mayoría con sitios NiMoS, mostrando que la fase sulfurada está conformada por sitios activos en su mayoría de fase mixta NiMoS posiblemente de dos tipos. La baja intensidad de la banda correspondiente a sitios de molibdeno sin promover confirma lo anterior.

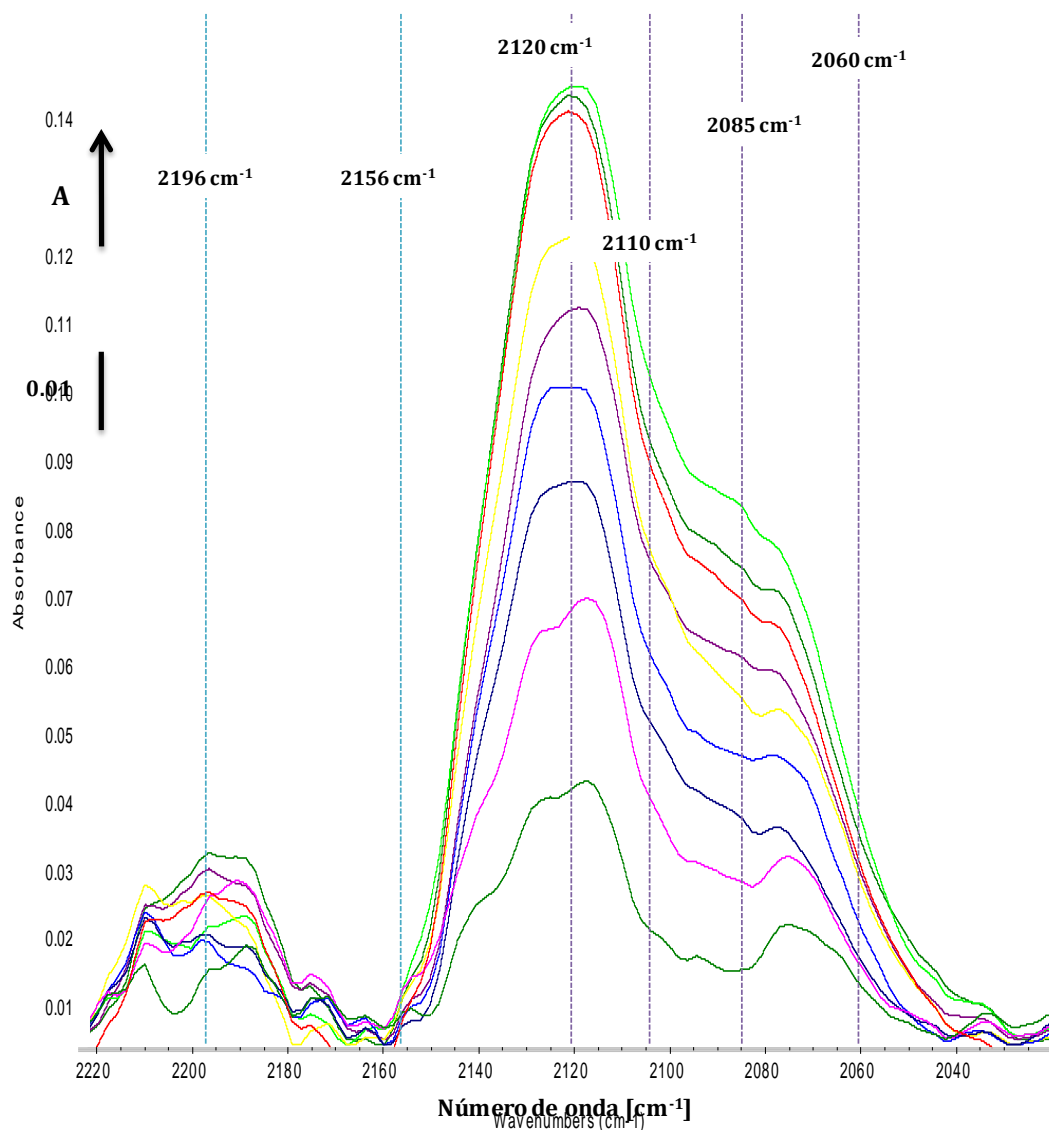


Figura 5.18. Espectros IR de CO adsorbido en el catalizador sulfurado NiMo(4.0)P, normalizado por g de catalizador.

En la Figura 5.18 puede observarse que al aumentar la carga de Mo al catalizador (NiMo4.0)P el espectro es diferente ya que las bandas se muestran más anchas y con mayor intensidad que con NiMo(2.7)P.

Con respecto a las bandas correspondientes al soporte, aquella en 2196 cm^{-1} (CO coordinado en sitios de Al^{3+}) se muestra más intensa que la que aparece en 2156 cm^{-1} (CO enlazado por hidrógeno a grupos OH's), a diferencia del catalizador con menor carga en el que ésta última muestra mayor intensidad.

Con respecto a la fase sulfurada, puede observarse una banda muy ancha e intensa en 2120 cm^{-1} con hombros en 2110 y 2085 cm^{-1} .

El hecho de que la intensidad del espectro del catalizador NiMo(4.0)P sea del doble que NiMo(2.7)P muestra que cuenta con mayor número de sitios y que la naturaleza de ellos varía.

Con el objetivo de cuantificar el número de sitios presentes en los materiales sintetizados, se llevó a cabo un estudio del área bajo la curva de los picos correspondientes a las bandas de adsorción de CO a 1 Torr al equilibrio. Para llevar a cabo la deconvolución de los datos experimentales se utilizó el programa Peakfit. Los resultados para cada uno de los catalizadores se muestran en las Figuras 5.19 y 5.20.

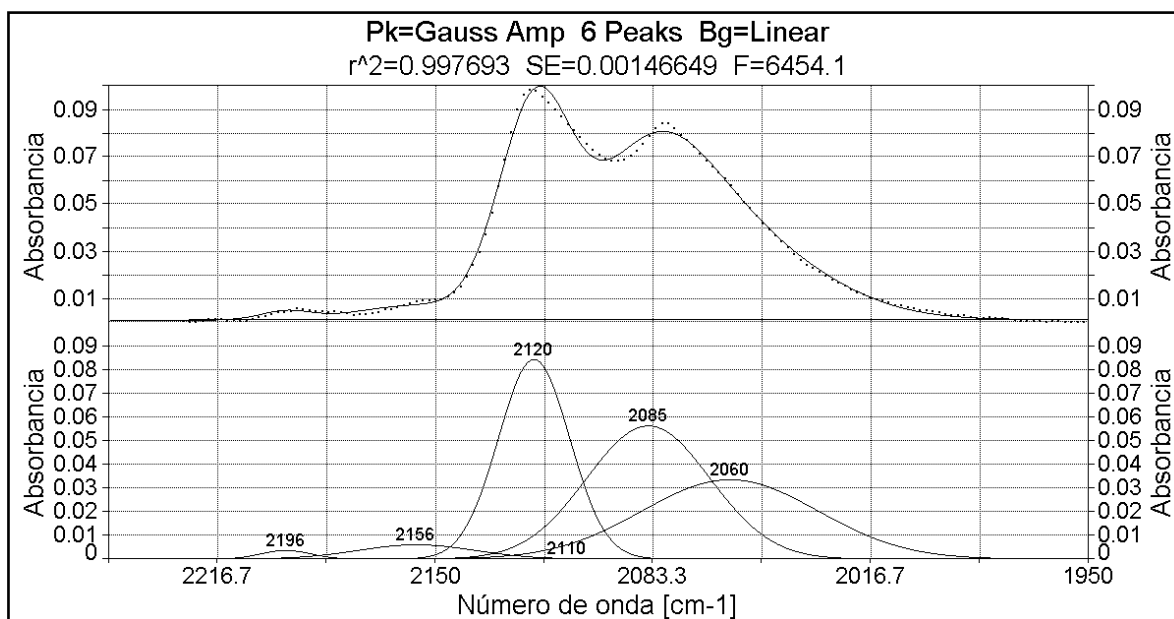


Figura 5.19. Deconvolución de los datos obtenidos de la adsorción de CO en la fase sulfurada del catalizador NiMo(2.7)P.

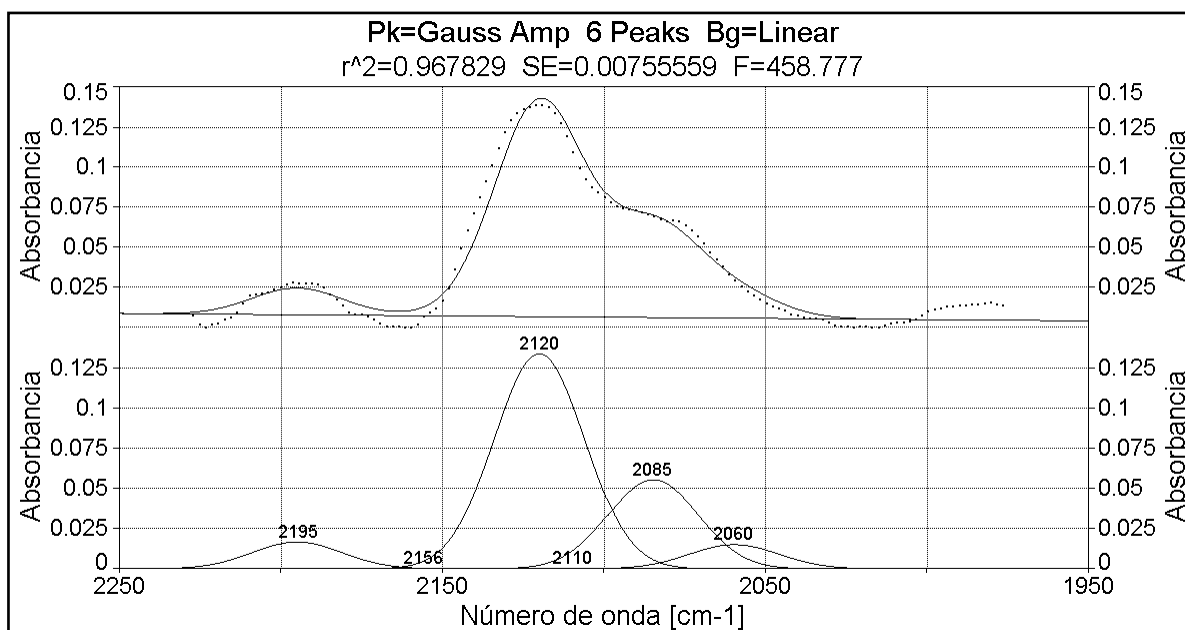


Figura 5.20. Deconvolución de los datos obtenidos de la adsorción de CO en la fase sulfurada del catalizador NiMo(4.0)P.

La Tabla 5.9 muestra el área bajo la curva de los picos correspondientes a las bandas presentes después de la adsorción de CO en los catalizadores.

Tabla 5.9. Área de las bandas representativas de los catalizadores.

Banda	NiMo(2.7)P		NiMo(4.0)P	
	Área	% Área	Área	% Área
2060	2.259	30	0.522	7
2085	2.657	35	1.927	26
2110	0.001	0	0.004	0
2120	2.300	30	4.657	62
2155	0.270	4	0.014	0
2195	0.069	1	0.574	8
TOTAL	7.556		7.698	

Los resultados muestran que en el catalizador NiMo(2.7)P se tienen principalmente sitios NiMoS y parcialmente sustituidos por níquel. El porcentaje de los sitios de Mo no promovidos son mínimos.

En el caso del catalizador NiMo(4.0)P se obtienen resultados distintos, los sitios NiMoS correspondientes a la banda 2120 cm^{-1} representan el máximo, con el 62% del área total, seguido de los sitios asignados a la banda en 2085 cm^{-1} con un 26%.

Cabe mencionar que existe controversia en la literatura en cuanto a la asignación de la banda 2085 cm^{-1} ya que en algunos estudios se le ha atribuido a sitios de sulfuro de níquel, mientras que en otras investigaciones se le asigna a sitios NiMoS al igual que la banda en 2120 cm^{-1} relacionándolos con dos tipos distintos de sitios activos de fase mixta.

Con respecto a los resultados obtenidos en este trabajo, se encontró que el catalizador NiMo(4.0)P posee mayor cantidad de sitios NiMoS e independientemente de la asignación que se le dé a la banda en 2085 cm^{-1} la actividad estará regida por los sitios correspondientes a la banda 2120 cm^{-1} ya que el comportamiento del material frente las reacciones de HDS y HDN es superior a NiMo(2.7)P.

Es probable que el hecho de que ambos catalizadores presenten poca cantidad de sitios no promovidos por níquel se deba a la fuerte interacción entre los materiales impregnados debido a que todos los componentes, promotor, metal base y aditivo se tenían en una sola estructura en la sal precursora de los catalizadores.

En resumen, los resultados de las pruebas de caracterización de los materiales mostraron que el catalizador con mejor desempeño catalítico en ambas reacciones HDS y HDN es NiMo(4.0)P debido a que no mostró efecto inhibitorio por parte del compuesto nitrogenado. Esto se explica por las siguientes razones:

- Las micrográficas del análisis HRTEM muestran que en este material se tiene mayor cantidad de cristalitos de MoS₂.
- Los resultados del análisis estadístico de HRTEM muestran que presenta mayor grado de apilamiento, lo cual está relacionado con el favorecimiento de la ruta de hidrogenación.
- Mediante la prueba de acidez de los materiales se obtuvo que con el catalizador NiMo(4.0)P se tiene mayor acidez tanto de Lewis como de Brønsted, lo cual está relacionado con un mejor desempeño en cuanto a las rutas de HYD y DDS.
- Mediante la prueba de adsorción de CO se encontró mayor cantidad de sitios NiMoS y deficiencia en sitios no promovidos.

Lo antes expuesto muestra que el uso de heteropolicompuestos como sales precursoras en la preparación de catalizadores de HDS son una buena alternativa en la búsqueda de materiales con mayor número de sitios promovidos o de fase mixta Ni(Co)MoS. El desempeño catalítico está relacionado con este tipo de estructuras más que con la dispersión de los cristalitos de MoS₂.



Capítulo VI

Conclusiones



Conclusiones

- El uso de heteropoliconpuestos como sales precursoras en la preparación de catalizadores de HDS son una buena alternativa en la búsqueda de materiales con mayor número de sitios promovidos o de fase mixta Ni(Co)MoS.
- La reducción del heteropoliácido permitió incorporar una mayor cantidad de níquel a los materiales.
- El método de impregnación de la sal precursora en la preparación de los catalizadores resultó adecuado ya que sólo se tuvo una pérdida del 12% de la carga teórica de los materiales.
- El análisis de las rutas de reacción (HYD y DDS) mediante las reacciones de HDS de 4,6 DMDBT y HDN de carbazol indica que la ruta preferente por la que se llevan a cabo ambas reacciones es la de hidrogenación.
- La mayor actividad catalítica se obtiene con el catalizador con mayor carga de Mo, NiMo(4.0)P, debido a la presencia de mayor concentración de sitios ácidos totales, tanto de Lewis como de Brønsted (adsorción de piridina), además de gran cantidad de sitios activos de fase mixta NiMoS (adsorción de CO) y mayor grado de apilamiento de cristalitos de MoS₂ (HRTEM).
- Con los catalizadores sintetizados, el carbazol, siendo un compuesto nitrogenado no básico, no inhibe de manera representativa la reacción de HDS de 4,6 DMDBT debido a que posee características parecidas a dicha molécula como el orden de enlace y la carga electrónica neta.
- La distribución de poros en los catalizadores es monomodal teniendo como máximo 50 a 90 Å. La histéresis de los materiales indica que se tienen poros del tipo E, llamados “botella de tinta”, cuello angosto y cuerpo amplio. La caída del área con respecto del soporte es máximo del 12% con el catalizador de mayor carga de Mo, NiMo(4.0)P lo que indica una buena dispersión de los materiales en la superficie del soporte. Esto fue corroborado por DRX donde no se encontraron picos característicos de fases cristalográficas separadas correspondientes a la sal pura ni de los productos de su descomposición como NiO, MoO₃ o P₂O₅.

- La dispersión de los cristalitas de MoS_2 en los catalizadores no fue un parámetro determinante de la actividad catalítica observada ya que no muestra la misma tendencia.
- Este tipo de compuestos permitió obtener un catalizador (NiMo(4.0)P) 18% más activo que el catalizador comercial IMP DSD-14+ aún cuando éste contiene 26% más de Molibdeno, 82% más de fósforo y 66% más de promotor de Níquel.

Como trabajo a futuro se plantea encontrar la carga óptima de Mo ya sea en un catalizador soportado o másico, en el que se puede hacer uso de una mayor cantidad de metal, para disminuir aún más el contenido de azufre y nitrógeno en combustibles, a través de las reacciones de HDS de 4,6 DMDBT y HDN de compuestos nitrogenados.

Bibliografía

1. NOM- 086- SEMARNAT- SENER- SCFI- 2005. Contaminación atmosférica. Especificaciones sobre protección ambiental que deben reunir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se usan en fuentes fijas y móviles.
2. www.concienciaambiental.com.mx. 10 Julio 2010.
3. Cuevas Rogelio, editado por: Lena Ruiz, Obtención de combustibles limpios, La ciencia desde el aula, por publicarse.
4. H. Qabazard, F. Abu-Seedo, A. Stanislaus, M. Andari, M. Absi- Halabi, *Comparison between the performance of conventional and high- metal Co- Mo and Ni- Mo catalysts in deep desulfurization of Kuwait atmospheric gas oil*, Fuel Sci. Technol. Int. 13 (1995) 1135- 1151.
5. K. G. Knudsen, B. H. Cooper, H. Topsøe, *Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel*, Appl. Catal. A: Gen, 189 (1999) 205- 215.
6. T. Kabe, A. Ishihara, Q. Zang, *Deep desulfurization of light oil. Part 2: hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4-methyldibenzothiophene and 4,6 dimethyldibenzothiophene*, Appl. Catal. A 97 (1993).
7. M. Macaud, A. Milenkovic, E. Schulz, M. Lemaire, M. Vrinat, *Hydrodesulfurization of alkylidibenzothiophenes: evidence of highly unreactive aromatic sulfur compounds*, J. Catal 193 (2000) 255- 263.
8. K. G. Knudsen, B. H. Cooper, H. Topsøe, *Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel*, Appl. Catal. A: General 189 (1999) 205-215.
9. R. Shafi, G. J. Hutchings, *Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: an overview*, Catal. Today 59 (2000) 423- 442.
10. M. J. Girgis, B. C. Gates, *Reactivities, reaction networks and kinetics in high pressure catalytic hydroprocessing*, Ind. Eng. Chem. Res. 30 (1991) 2021- 2058.

11. B. C. Gates, H. Topsøe, *Reactivities in deep catalytic hydrodesulfurization: challenges, opportunities, and the importance of 4-methyldibenzothiophene and 4,6 dimethyldibenzothiophene*, *Polyedron* 16 (1997) 3213- 3217.
12. H. Wang, R. Prins, *Hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4,6-dimethyldibenzothiophene, and their hydrogenated intermediates over Ni-MoS₂/γ-Al₂O₃*, *J. Catal.* 264 (2009) 31-43.
13. H. Topsøe, B. S. Clausen, F. E. Massoth, J. R. Anderson, M. Boudart, *Hydrotreating Catalysts, science and Technology*, vol. 11, Springer Verlag, Berlin, 1996.
14. G. Perot, *Hydrotreating catalysts containing zeolites and related materials mechanism aspects related to deep desulfurization*, *Catal. Today* 86 (2003) 111-128.
15. P. Zeuthen, K. G. Knudsen, D. D. Whitehurst, *Organic nitrogen compounds in gas-oil blends and their importance to hydrotreatment*, *Catal. Today.* 65 (2001) 307-314.
16. U. T. Turaga, X. L. Ma, C. S. Song, *Influence of nitrogen compounds on deep hydrodesulfurization of 4,6 dimethyldibenzothiophene over Al₂O₃- and MCM- 41 supported Co- Mo sulfide catalysts*, *Catal. Today* 86 (2003) 265.
17. V. Rabarihoela- Rokotovao, F. Diehl, S. Brunet, *Deep HDS of diesel fuel: inhibiting effect of nitrogen compounds on the transformation of the refractory 4,6 dimethyldibenzothiophene over a NiMoP/Al₂O₃ catalyst*, *Catal. Lett.* 129 (2009) 50- 56.
18. H. Yang, J. W. Chen, C. Fairbridge, Y. Briker, Y. J. Zhu, Z. Ring, *Inhibition of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of substituted dibenzothiophenes in light cycle oil*, *Fuel Process Technol.* 85 (2004) 1415- 1429.
19. M. Macaud, M. Servignon, A. Favre- Reguillon, M. Lemaire, E. Schulz, M. Vrinat, *Novel methodology toward deep desulfurization of diesel feed based on the*

- selective elimination of nitrogen compounds*, Ind. Eng. Chem. Res. 43 (2004) 7843- 7849.
20. I.V. Kozhevnikov, *Sustainable heterogeneous acid catalysis by heteropoly acids*, J. of Molecular Catal. A: Chemical 262 (2007) 86–92.
21. R. Shafi, M. Rafiq, H. Siddiqui, G. J. Hutchings, E. G. Derouane, I. V. Kozhevnikov, *Heteropoly acid precursor to a catalyst for dibenzothiophene hydrodesulfurization*, Appl. Catal. A: General 204 (2000) 251–256.
22. M.N. Timofeeva, *Acid catalysis by heteropoly acids*, Appl. Catal. A: General 256 (2003) 19–35.
23. L. R. Pizzio, P. G. Vázquez, C. V. Cáceres, M. N. Blanco, *Supported Keggin type heteropolycompounds for ecofriendly reactions*, Appl. Catal. A: General 256 (2003) 125–139.
24. H. Topsøe, B. S. Clausen, N. Y. Topsoe, P. Zeuthen, *Progress in the design of hydrotreating catalysts based on fundamental molecular insight*, Stud. Surf. Sci. Catal. 53 (1990) 77- 102.
25. H. Topsøe, *The role of Co-Mo-S type structures in hydrotreating catalysts*, Appl. Catal. A: Gen. 322 (2007) 3- 8.
26. J. T. Richardson, *Principles of catalyst development*, Fundamental and Appl. Catal., Plenum press, New York and London, 1992.
27. V. Sundaramurthy, A. K. Dalai, J. Adjaye, *The effect of phosphorus on hydrotreating property of NiMo/ γ -Al₂O₃ nitride catalyst*, Appl. Catal. A: General 335 (2008) 204–210.
28. V. Sundaramurthy, A. K. Dalai, J. Adjaye, *Effect of phosphorus addition on the hydrotreating activity of NiMo/Al₂O₃ carbide catalyst*, Catal. Today 125 (2007) 239–247.

29. A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J. L. Dubois, *Preparation of hydrodesulfurization catalysts by impregnation of alumina with new heteropolycompounds*, The Chemical Society of Japan (1997) 1259.
30. A. Griboval, P. Blanchard, L. Gengembre, E. Payen, M. Fournier, J. L. Dubois, and J. R. Bernard, *Hydrotreatment catalysts prepared with heteropolycompound: characterisation of the oxidic precursors*, J. Catal. (1999) 188, 102–110.
31. A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J. L. Dubois, *Alumina supported HDS catalysts prepared by impregnation with new heteropolycompounds. Comparison with catalysts prepared by conventional Co-Mo-P coimpregnation*, Catal. Today 45 (1998) 277-283.
32. B. Pawelec, S. Damyanova, R. Mariscal, J. Fierro, I. Sobrados, J. Sanz, and L. Petrov, *HDS of dibenzothiophene over polyphosphates supported on mesoporous silica*, J. Catal. 223 (2004) 86–97.
33. L. Lizama, T. Klimova, *Highly active deep HDS catalysts prepared using Mo and W heteropolyacids supported on SBA-15*, Appl. Catal. B: Environmental 82 (2008) 139–150.
34. T. Koltai, M. Macaud, A. Guevara, E. Schulz, M. Lemaire, R. Bacaud, M. Vrinat, *Comparative inhibiting effect of polycondensed aromatics and nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of alkyl dibenzothiophenes*, Appl. Catal. A: General 231 (2002) 253–261.
35. V. Rabarihoela-Rakotovao, S. Brunet, G. Berhault, G. Perot, F. Diehl, *Effect of acridine and of octahydroacridine on the HDS of 4,6-dimethyldibenzothiophene catalyzed by sulfided NiMoP/Al₂O₃*, Appl. Catal. A: General 267 (2004) 17–25.
36. T.C. Ho, D. Nguyen, *Poisoning effect of ethylcarbazole on hydrodesulfurization of 4,6-diethyldibenzothiophene*, J. Catal. 222 (2004) 450–460.

37. S. D. Sumbogo Murti, H. Yang, K. Choi, Y. Korai, I. Mochida, *Influences of nitrogen species on the hydrodesulfurization reactivity of gas oil over sulfide catalysts of variable activity*, Appl. Catal. A: General 252 (2003) 331–346.
38. N. Kagami, B. M. Vogelaar, A. D. van Langeveld, J. A. Moulijn, *Reaction pathways on NiMo/Al₂O₃ catalysts for hydrodesulfurization of diesel fuel*, Appl. Catal. A: Gen. 293 (2005) 11-23.
39. V. Sundaramurthy, A. K. Dalai, J. Adjaye, *Effect of phosphorus addition on the hydrotreating activity of NiMo/Al₂O₃ carbide catalyst*, Catal. Today 125 (2007) 239–247.
40. D. Ferdous, A. K. Dalai, J. Adjaye, *A series of NiMo/Al₂O₃ catalysts containing boron and phosphorus Part II. Hydrodenitrogenation and hydrodesulfurization using heavy gas oil derived from Athabasca bitumen*, Appl. Catal. A: General 260 (2004) 153–162.
41. J. R. Anderson y M. Boudart, *Catalysis Science and Technology*, volumen 2, Editorial Springer- Verlag, Berlin Heidelberg, New York 1981.
42. F. Rouquerol, J. Rouquerol y K. Sing, *Adsorption by powders and porous solids, principles, methodology and applications*, Editorial Academic Press, San Diego, USA, 1999.
43. R. Prins, M. Egorova, A. Röthlisberger, Y. Zhao, N. Sivasankar, P. Kukula, *Mechanisms of hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation*, Catal. Today 111 (2006) 84–93.
44. C. A. Emeis, *Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalysts*, J. Catal. 141, 137-354 (1993).
45. M. I. Zaki, M. A. Hasan, F. A. Al-Sagheer, L. Pasupulety, *In situ FTIR spectra of pyridine adsorbed on SiO₂-Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂ and CeO₂: general considerations for*

- the identification of acid sites on surfaces of finely divided metal Oxides, Physicochemical and Engineering Aspects* 190 (2001) 261–274.
46. Uday T. Turaga, X. Ma, C. Song, *Influence of nitrogen compounds on deep hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over Al₂O₃- and MCM-41-supported Co-Mo sulfide catalysts*, *Catal. Today* 86 (2003) 265–275.
 47. E. J. M. Hensen, P. J. Kooyman, Y. van der Meer, A. M. van der Kraan, V. H. J. de Beer, J. A. R. van Veen and R. A. van Santen, *The Relation between Morphology and Hydrotreating Activity for Supported MoS₂ Particles*, *J. Catal.* 199, 224–235 (2001).
 48. A. Travert, C. Dujardin, F. Mauge, E. Veilly, S. Cristol, J.-F. Paul, and E. Payen, *CO Adsorption on CoMo and NiMo Sulfided Catalysts: A Combined IR and DFT Study*, *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 1261-1270.
 49. A. S. Rocha, A. C. Faro, L. Oliviero, J. Van Gestel, F. Maugé, *Alumina-, niobia-, and niobia/alumina-supported NiMoS catalysts: Surface properties and activities in the hydrodesulfurization of thiophene and hydrodenitrogenation of 2,6-dimethylaniline*, *J. Catal.* 252 (2007) 321–334.
 50. A. Stanislaus, A. Marafi, M. S. Rana, *Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production*, *Catal. Today* 153 (2010) 1–68.

Apéndice A. Cálculos de impregnación del soporte.

El soporte utilizado es alúmina comercial ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) y los cálculos efectuados para su impregnación son los siguientes:

$$\left(\text{Área} \left[\frac{\text{m}^2}{\text{g}_{\text{sop}}} \right] \right) \left(\frac{\text{átomos Mo}}{\text{nm}^2} \right) \left(\frac{\text{nm}^2}{\text{m}^2} \right) \left(\frac{1}{\text{N.A.}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol HPC red}}{12 \text{ mol Mo}} \right) (\text{PM HPC red}) = \frac{\text{g HPC red}}{\text{g sop}}$$

Donde:

Área= Área del soporte.

N.A.= Número de Avogadro= $6.023 \cdot 10^{23}$ átomos/mol.

PM= Peso molecular

Conociendo el volumen de impregnación del soporte, tenemos:

$$V_p \left[\frac{\text{mL}}{\text{g}_{\text{sop}}} \right] * \text{gsop} = \text{mL}$$

$$(\text{Vol}[\text{mL}]) \left(V_p \left[\frac{\text{g}_{\text{sop}}}{\text{mL}} \right] \right) \left(\frac{\text{g HPC red}}{\text{gsop}} \right) = \text{g HPC red}$$

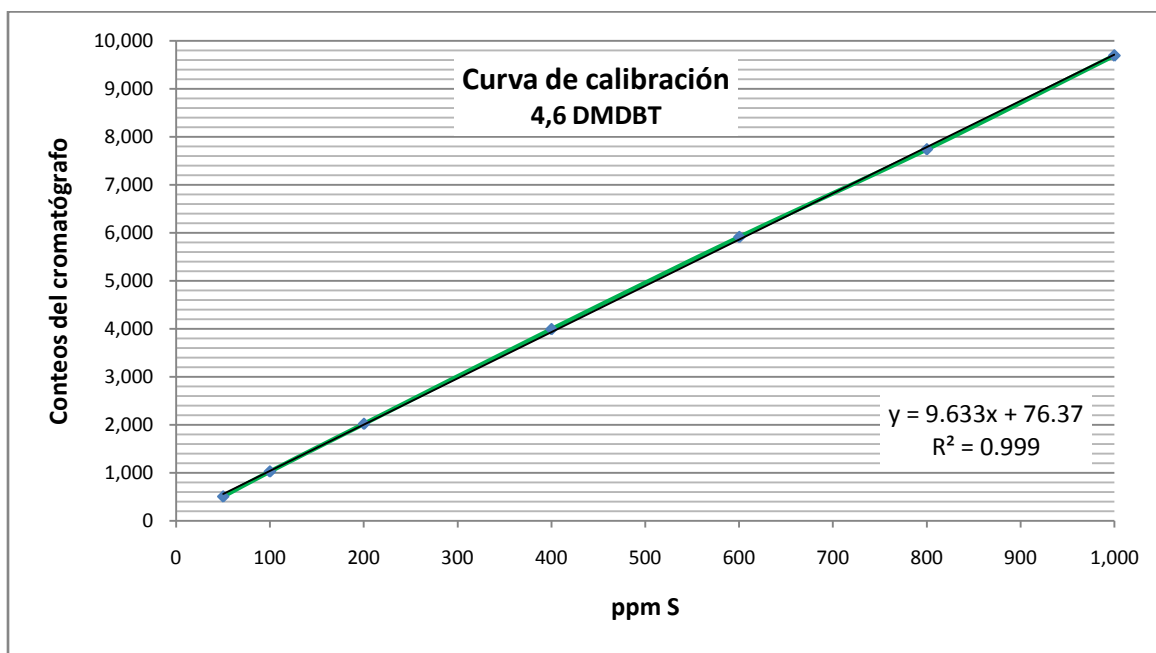
Donde:

V_p = Volumen de impregnación del soporte.

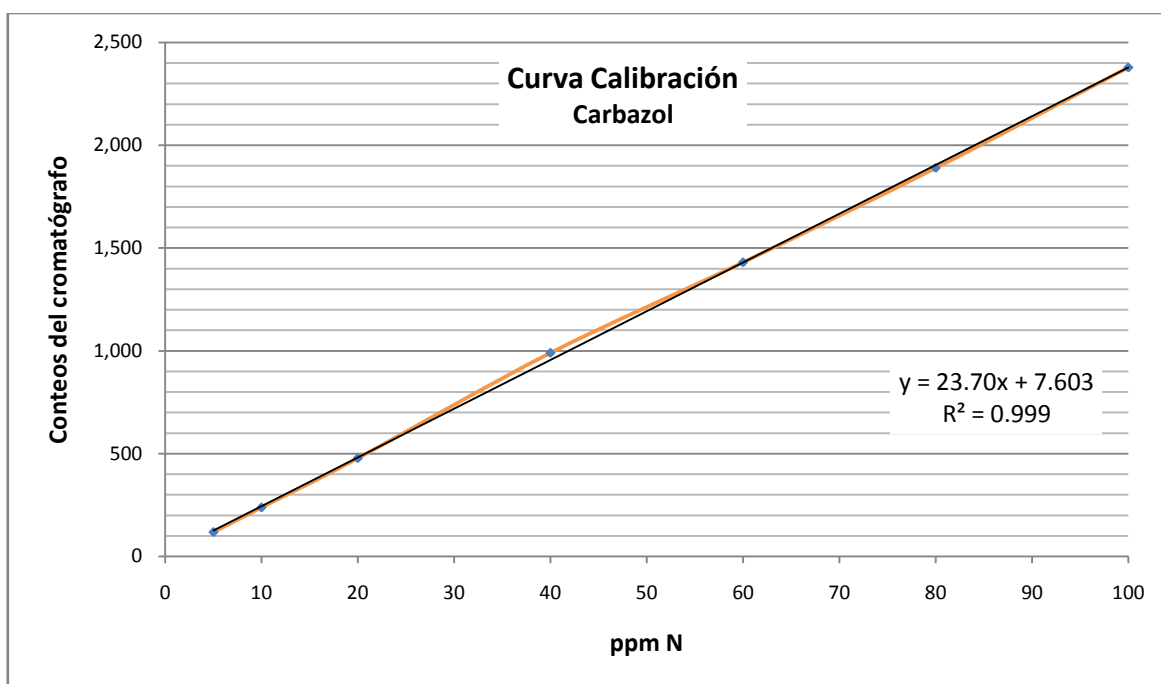
Vol= Volumen de la solución a preparar para impregnar.

Apéndice B. Curvas de calibración.

- Curva de calibración que relaciona las ppm de azufre con los conteos obtenidos del cromatógrafo por medio de una mezcla de 4,6 DMDBT- Decano.



- Curva de calibración que relaciona las ppm de nitrógeno con los conteos obtenidos del cromatógrafo por medio de una mezcla de Carbazol y m- Xileno.



Apéndice C. Cálculo de las constantes de rapidez de reacción de los catalizadores.

Partiendo del modelo de rapidez de reacción para la HDS de 4,6 DMDBT se tiene la siguiente ecuación de rapidez:

$$r_{4,6 \text{ DMDBT}} = k C_{4,6 \text{ DMDBT}}^{\alpha} C_{H_2}^{\beta}$$

Considerando que el hidrógeno se encuentra en exceso en la reacción, se tiene:

$$k_{4,6 \text{ DMDBT}} = k C_{H_2}^{\beta}$$

Por lo tanto la ecuación de rapidez queda como:

$$r_{4,6 \text{ DMDBT}} = k_{4,6 \text{ DMDBT}} C_{4,6 \text{ DMDBT}}^{\alpha}$$

Para obtener el orden de reacción se ensaya la ecuación de rapidez con los datos experimentales considerando pseudoprimer orden y verificando el ajuste:

$$r_{4,6 \text{ DMDBT}} = k_{4,6 \text{ DMDBT}} C_{4,6 \text{ DMDBT}}$$

Para un reactor Batch se tiene la siguiente ecuación de diseño a volumen constante:

$$-\frac{dC_{4,6 \text{ DMDBT}}}{dt} = r_{4,6 \text{ DMDBT}}$$

Sustituyendo la ecuación de rapidez:

$$-\frac{dC_{4,6 \text{ DMDBT}}}{dt} = k_{4,6 \text{ DMDBT}} C_{4,6 \text{ DMDBT}}$$

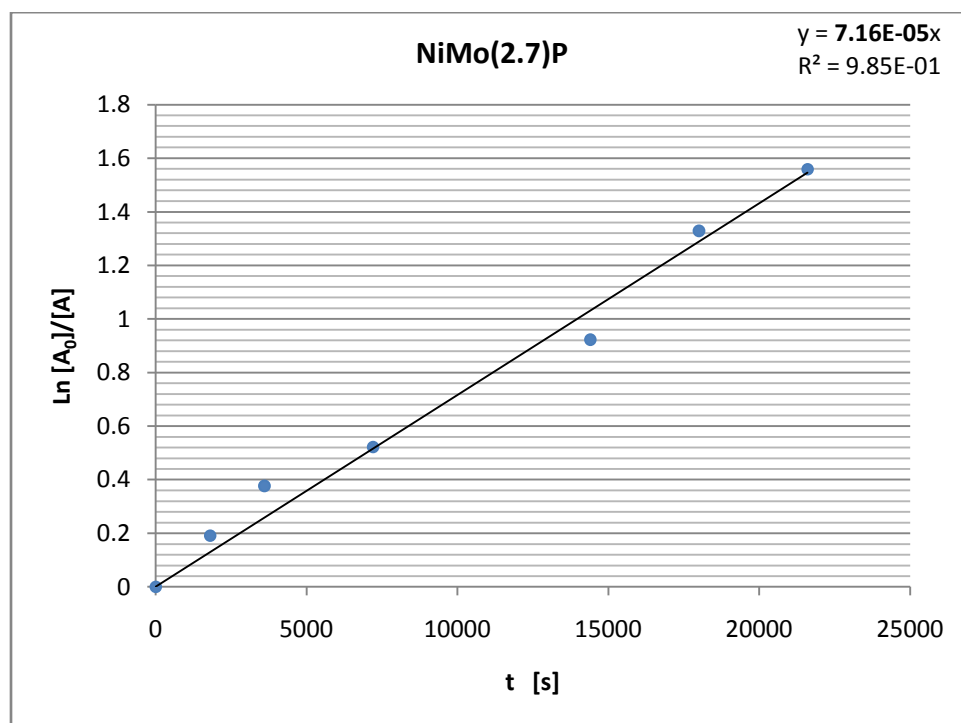
Resolviendo:

$$-\int_{C_0}^C \frac{dC_{4,6 \text{ DMDBT}}}{C_{4,6 \text{ DMDBT}}} = k_{4,6 \text{ DMDBT}} \int_0^t dt$$

$$-\ln(C_{4,6 \text{ DMDBT}})_{C_0}^C = kt$$

$$\ln\left(\frac{C_{4,6 \text{ DMDBT}}^0}{C_{4,6 \text{ DMDBT}}}\right) = kt$$

Graficando los valores anteriores obtenemos la constante de rapidez de reacción para 4,6 DMDBT. Por ejemplo:



Gráfica C.1. Gráfica del cálculo de la constante de rapidez de reacción para NiMo(2.7)P.

Apéndice D. Constante de rapidez de reacción (k).

La constante de rapidez de reacción se reporta en unidades de h^{-1} , sin embargo, es posible reportarla por átomo de molibdeno. El cálculo correspondiente se muestra a continuación:

- Dado que se conoce la cantidad de heteropolicompuerto por gramo de catalizador, se puede calcular el número de átomos de molibdeno depositados en el catalizador. Por ejemplo, para NiMo(2.7)P se tiene:

$$\left(\frac{0.1787\text{g HPC}}{1.1787\text{ g cat}}\right) (W_{\text{cat}} \text{ en el reactor}) \left(\frac{1\text{ mol HPC}}{2243\text{ gHPC}}\right) \left(\frac{12\text{ mol Mo}}{\text{mol HPC}}\right) (\text{N.A.}) = 9.77\text{E}19 \text{ átomos de Mo}$$

Donde:

W_{cat} = Masa de catalizador.

N.A. = Número de Avogadro = $6.023 \cdot 10^{23}$ átomos/mol.

Una vez obtenida la cantidad de Mo impregnada en el catalizador, se divide la constante de rapidez de reacción en unidades de h^{-1} entre los átomos de Mo para tenerla en función de la cantidad de Mo presente en el material.

- Para NiMo(2.7)P

$$k = \left(\frac{0.26}{h}\right) \left(\frac{1}{9.77\text{E}19 \text{ átomos de Mo}}\right) = \frac{2.64\text{E} - 21}{h \text{ atm Mo}}$$

Apéndice E. Análisis SEM-EDX. Determinación de la carga real de Mo de los catalizadores.

Se realizó un análisis SEM-EDX de pastillas homogéneas de los materiales tomando un mínimo de 300 puntos para hacer representativo el análisis.

De los resultados se obtiene el %elemento de Mo en el material y por medio del siguiente cálculo se obtiene la carga experimental:

$$(\% \text{ elemento}) \left(\frac{1}{\text{PM Mo}} \right) (\text{N. A.}) \left(\frac{1}{\text{Área sop}} \right) \left(\frac{\text{m}^2}{1 * 10^{18} \text{nm}^2} \right) = \frac{\text{átomos Mo}}{\text{nm}^2}$$

Las cargas reales de los catalizadores se muestran en la Tabla C.1.

Tabla E.1. Cargas experimentales de los catalizadores.

Catalizador	Carga nominal	Carga experimental	% Error
NiMo(2.7)P	2.7	2.71	0
NiMo(3.3)P	3.3	2.94	11
NiMo(4.0)P	4.0	3.51	12

Apéndice F. Cuantificación de la piridina adsorbida en los sitios ácidos de Lewis y Brønsted.

Para la cuantificación de los sitios ácidos se hizo uso de las ecuaciones propuestas por C.A. Emeis [44].

Ecuación C.1. Concentración de piridina sobre los sitios Lewis.

$$1.42 * I_A \frac{R^2}{W_{\text{pastilla}}} = \frac{\mu\text{mol Piridina}}{\text{g cat}}$$

Ecuación C.2. Concentración de piridina sobre los sitios Brønsted.

$$1.88 * I_A \frac{R^2}{W_{\text{pastilla}}} = \frac{\mu\text{mol Piridina}}{\text{g cat}}$$

Donde:

I_A = absorbanza integrada de la banda correspondiente [cm^{-1}].

R = radio de la pastilla [cm].

W_{pastilla} = peso de la pastilla [mg].