



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

---

---

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN  
INGENIERÍA

FACULTAD DE QUÍMICA

HDS de 4,6-DMDBT en presencia de carbazol  
con catalizadores NiMoP(X)/SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
Efecto del contenido de fósforo.

T E S I S

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRA EN INGENIERÍA

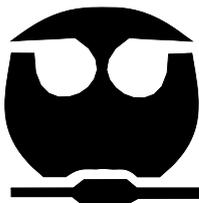
INGENIERÍA QUÍMICA – INGENIERÍA DE PROCESOS

P R E S E N T A :

I.Q. ANGÉLICA VIANNEY CHICAS REYES

TUTOR:

Dra. AÍDA GUTIÉRREZ ALEJANDRE



2010



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## JURADO ASIGNADO:

Presidente:	Dra. Aguilar Pliego Julia.
Secretario:	Dr. Roquero Tejeda Pedro.
Vocal:	Dr. Nares Ochoa Héctor Rubén.
1 er. Suplente:	Dr. Zanella Specia Rodolfo.
2do. Suplente:	Dra. Gutiérrez Alejandre Aída

## Lugares donde se realizó la tesis:

Unidad de Investigación en Catálisis (UNICAT).  
Departamento de Ingeniería Química, Conjunto E.  
Facultad de Química.  
UNAM.

Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP).  
Consejo Superior de Investigaciones Científicas.  
Ministerio de Ciencia e Innovación.  
Madrid, España.

## **Tutor de tesis:**

Dra. Aída Gutiérrez Alejandre

---

FIRMA

*Mejor es adquirir sabiduría que oro preciado;  
y adquirir inteligencia vale más que la plata.*

*Proverbios 6:6*

## AGRADECIMIENTOS

A Dios, por haberme permitido llegar a una de mis metas con la entereza que formo en mí con su gran amor.

A mis Padres por darme su gran amor, por alentarme cuando el camino parecía difícil, por guiarme en mi formación profesional y emocional. Gracias Papi por tener siempre las palabras para que mi caminar en mi vida jamás se detuviera, por enseñarme que no son las herramientas y conocimientos sino lo creado a partir de ellos. Gracias Mami por tu gran cariño, por estar pendiente de cada uno de mis objetivos y brindarme tu apoyo para realizarlos, gracias por darme el aliento para superar los momentos difíciles; gracias por estar pendiente de cada uno de mis pasos y hacer que siempre mi rostro se ilumine con mi sonrisa.

A mis hermanas por darme la felicidad día a día, por brindarme su compañía, por estar pendientes de mis pensamientos. Gracias Vero por brindarme siempre el apoyo y mostrarme que tan fácil puede ser aprender y crecer profesionalmente. Gracias Arita por tu dulzura y brindarme la sabiduría con la que se debe ver la vida. Gracias Liz por mostrarme el coraje con el que se debe aprender y superar cada una de nuestras metas.

A José Antonio Ramírez Belmont por su gran cariño, por guiarme en mi desempeño profesional e instruirme en mi crecimiento laboral. Gracias por enseñarme a no sólo tener fe sino a creer en Dios. Gracias por tu maravillosa compañía en esta nueva etapa de mi vida.

A mi familia por tenerme siempre presente. Gracias Abuelita por preocuparte por mí y estar pendiente de cada uno de mis pasos. Gracias tía Ale y Estela por su gran cariño. Gracias tío Nico, Tía Celia y mis pequeños tíos Jose Miguel, Israel y Beto por su cariño, su apoyo, sus palabras, su presencia y cobijo en los momentos más difíciles.

A mis amigos de la Maestría, German Basurto, Erick Resendiz, Raúl Montesano, Omar González y Manuel Maldonado, por compartir en las aulas y el laboratorio su conocimiento y alentarme cuando las situaciones escolares no eran tan

agradables. Gracias por haberme brindado su compañía en esta etapa de mi vida.

A la Dra. Aída por su estímulo para seguir creciendo intelectualmente. Gracias por estar pendiente en cada una de las etapas de mi formación profesional. Gracias por haberme permitido ser su alumna, y brindarme siempre su disposición de ayuda. Gracias por haber visto en mí a una Maestra en Ingeniería.

A los Doctores que conforman el UNICAT, Dr. Luis Cedeño, Dra. Perla Castillo, Dr. Rogelio Cuevas y Dr. Jorge Ramírez, por brindarme su apoyo en la elaboración experimental de mi tesis.

Al Dr. Miguel Ángel Bañares por haberme permitido realizar mi estancia. Gracias por su valiosa colaboración en la realización de la caracterización vía Raman.

A mis preciados y entrañables amigos del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica. Gracias Ricardo López Medina por tu gran apoyo en la elaboración de mi Tesis, por ser un guía y un gran amigo. Gracias Elizabeth Rojas García por tu grata compañía en la realización de mi gran sueño y ayudarme a realizarlo. Gracias Anna Lewandowska por compartir parte de tu vida y ser una gran amiga. Gracias Vanessa Calvino por tu apoyo y disposición de ayuda durante la realización de la parte experimental. Gracias Pilar Batalla Bosquet por tu gran cariño y por mostrarme la belleza madrileña.

A Ivan Puente, Cecilia Salcedo y José Luz González de la Facultad de Química por el apoyo brindando en la parte experimental de mi tesis. Gracias Ivan y Cecilia por la caracterización elaborada a los catalizadores sintetizados. Gracias Profesor José Luz por instruirme en la caracterización del PIE, y por el tiempo brindado en la realización e interpretación de los resultados.

Al apoyo económico recibido por CONACYT durante mi Maestría y en la realización de mi Estancia.

Al apoyo económico recibido en la elaboración de mi tesis por medio de los proyecto DGAPA IN - 102709 y SEP - CONACYT 49479.

# Í N D I C E

NOMENCLATURA .....	1
RESUMEN.....	5

## CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN .....	8
1.1. Contenido de azufre en combustibles.....	8
1.2. Hidrotratamiento .....	9

## CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO .....	14
2.1. Problemática ocasionada por la emisión del SO <sub>2</sub> . .....	14
2.2. Clasificación de las reacciones .....	15
2.2.1. Reacciones catalíticas heterogéneas.....	16
2.3. Hidrodesulfuración.....	23
2.3.1. Hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT.....	24
2.4. Hidrodenitrogenación .....	26
2.5. Catalizadores.....	27
2.5.1. Sitios activos .....	28
2.6. Catalizadores de hidrotratamiento .....	29
2.6.1. Soporte.....	30
2.6.2. Fase activa.....	34
2.7. Métodos de caracterización.....	35
2.7.1. Fisisorción de nitrógeno .....	35
2.7.2. Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier.....	41
2.7.3. Espectroscopia Raman.....	45

2.7.4.	Potencial zeta .....	47
2.7.5.	Difracción de rayos X.....	50
2.7.6.	Microscopía electrónica de barrido.....	51
2.7.7.	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.....	52

### CAPÍTULO 3

ANTECEDENTES .....	57
--------------------	----

### CAPÍTULO 4

OBJETIVO .....	60
4.1.    Objetivo general .....	60
4.2.    Objetivos particulares .....	60
HIPÓTESIS .....	61

### CAPÍTULO 5

DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	63
5.1.    Preparación del soporte .....	63
5.2.    Determinación del volumen de impregnación .....	63
5.3.    Preparación de catalizadores por co-impregnación incipiente.....	64
5.4.    Evaluación catalítica de HDS de 4,6-DMDBT .....	65
5.5.    Evaluación catalítica de HDN de carbazol.....	66
5.6.    Reacción de HDS de 4,6-DMDBT en presencia de carbazol .....	66
5.7.    Análisis de la región de grupos hidroxilo por FTIR .....	67
5.8.    Análisis elemental por SEM .....	67
5.9.    Recubrimiento de carga superficial por punto isoeléctrico .....	68
5.10.   Identificación de fases cristalográficas por DRX .....	68

5.11.	Medición de las propiedades texturales.....	68
5.12.	Identificación de arreglos estructurales por Raman .....	69
5.13.	Medición de acidez de los catalizadores por FTIR .....	69
5.14.	Medición de la dispersión y morfología de cristalitos MoS <sub>2</sub> por HRTEM .....	69

## CAPÍTULO 6

RESULTADOS .....	72
6.1. Soporte.....	72
6.1.1. FTIR. Región de grupos hidroxilo.....	72
6.1.2. SEM. Análisis elemental.....	74
6.1.3. PIE. Recubrimiento de carga superficial.....	74
6.1.4. DRX. Identificación de fases cristalográficas.....	75
6.1.5. Método BET. Medición de las propiedades texturales.....	76
6.2. Catalizador.....	79
6.2.1. Método BET. Medición de las propiedades texturales.....	79
6.2.2. Evaluación catalítica .....	82
6.2.3. DRX. Identificación de fases cristalográficas.....	90
6.2.4. Espectroscopia micro Raman operando e <i>in-situ</i> .....	92
6.2.5. FTIR. Acidez de catalizadores.....	101
6.2.6. HRTEM. Dispersión y morfología de cristalitos de MoS <sub>2</sub> .....	106

## CAPÍTULO 7

CONCLUSIONES .....	113
REFERENCIAS.....	117

## APÉNDICE

A1. Preparación del soporte .....	126
A2. Preparación de los catalizadores.....	127
A3. Constante de rapidez de reacción del 4,6-DMDBT .....	130
A4. Constante de rapidez de reacción del carbazol.....	135
A5. Tablas de JCPDS .....	139
A6. Cuantificación de piridina.....	143

## NOMENCLATURA

$\alpha$ :	Alfa
$\beta$ :	Beta
$\gamma$ :	Gamma
$\delta$ :	Delta
$\theta$ :	Teta
$\theta_{30\%}$ :	Relación HYD/DDS, al 30% de conversión en la HDS
$\lambda$ :	Longitud de onda
$\mu$ :	Viscosidad
$\mu\text{g}$ :	Micro gramos
$^{\circ}\text{C}$ :	Grados Celsius
1,2,3,4-THC:	1,2,3,4-tetrahidrocarbazol.
3,3'-DMBCH:	3,3'-dimetildiciclohexilo.
3,3'-DMBP:	3,3'-dimetildifenilo.
4,6-DMDBT:	4,6-dimetil dibenzotiofeno
4,6-DM-ph-DBT:	4,6-dimetilperhidrodibenzotiofeno.
4,6-DM-th-DBT:	4,6-dimetiltetrahidrodibenzotiofeno.
4-MDBT:	4-metil dibenzotiofeno
Å:	Angstrom
Al:	Aluminio
$\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ :	Molibdato de Aluminio
$\text{Al}(\text{OH})_3$ :	Hidróxido de aluminio
$\text{Al}_2\text{O}_3$ :	Óxido de aluminio, alúmina
$\text{AlPO}_4$ :	Fosfato de Aluminio
API:	American Petroleum Institute
ASC:	Porcentaje de recubrimiento superficial, por sus siglas en inglés
atm:	Atmósfera
BCH:	Biciclohexilo
BET:	Brunauer-Emmett-Teller.
BJH:	Barrer, Joiyner y Halenda.
BPy:	Piridina protonada en un sitio Brønsted
$\text{Br}_2$ :	Bromo
c:	Velocidad de la luz
C:	Carbono
$\text{CaF}_2$ :	Fluoruro de calcio
Cd:	Cadmio

---

C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N:	Piridina
CH <sub>3</sub> CN:	Acetonitrilo
CHB:	Ciclohexilbenceno.
CHCH:	Ciclohexilciclohexeno.
cm:	Centímetros
Co:	Cobalto
CO:	Monóxido de carbono
col:	Colaboradores
COV:	Compuestos orgánicos volátiles
cps:	Cuentas por cobrar
CRT:	Tubo de rayos catódicos
cSt:	Centistokes, unidades de la viscosidad en el sistema CGS
Cu:	Cobre
CUS:	Sitios Coordinativamente Saturadas, por sus siglas en inglés
DDS:	Desulfuración directa
DRX:	Difracción de rayos X
EPA:	Environmental Protection Agency
eV:	Electronvoltio
FTIR:	Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier
g:	Gramo
h:	Hora
H <sub>2</sub> :	Hidrógeno
H <sub>2</sub> O:	Agua
H <sub>2</sub> S:	Ácido sulfhídrico
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :	Acido sulfúrico
H/C:	Relación Hidrógeno - Carbono
HDN:	Hidrogenación
HDS:	Hidrodesulfuración
HMA:	Heptamolibdato de amonio tetrahidratado.
HPy:	Piridina enlazada a un hidrógeno
HRTEM:	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
HYD:	Hidrogenación
IR:	Infrarrojo
JCPDS:	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
J.T.:	Jhon Townsend
K:	Kelvin
k:	Constante de rapidez de reacción
keV:	Kiloelectronvolt

---

---

kJ:	Kilo Joule
kPa:	Kilo Pascal
LiCl:	Cloruro de Litio
LiOH:	Hidróxido de Litio
LP:	Liculado de petróleo
LPy:	Piridina coordinada con un sitio de Lewis
m:	Metro
M:	Molar
MCH:	Metilciclohexano
MCHT:	Metilciclohexiltolueno
mg:	Miligramo
min:	Minuto
mL:	Mililitro
mm:	Milimetro
Mo:	Molibdeno
MoO <sub>3</sub> :	Trióxido de molibdeno
MoS <sub>2</sub> :	Sulfuro de Molibdeno
MPa:	Megapascal
mV:	MiliVoltio
N:	Nitrógeno
Ni:	Níquel
NiMoO <sub>4</sub> :	Molibdato de Níquel
NiO:	Óxido de Níquel
NH <sub>3</sub> :	Amoniac
NH <sub>4</sub> OH:	Hidróxido de Amonio
nm:	Nanometro
NN:	Nitrato de níquel hexahidratado.
NO:	Óxido nítrico
NO <sub>x</sub> :	Óxidos de nitrógeno
O <sub>2</sub> :	Oxígeno
OH:	Hidroxilo
P:	Fósforo
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> :	Óxido de fósforo
pH:	Potencial de hidrógeno
PIE:	Punto isoeléctrico
pK <sub>a</sub> :	Logaritmo negativo de la constante de acidez
PM:	Peso molecular
ppm:	Partes por millón
psi:	Pound per square inch (libra por pulgada cuadrada)

---

---

Py:	Piridina
PyB:	Sitio ácido tipo Brønsted
PyL:	Sitio ácido tipo Lewis
PZ:	Potencial zeta
RM:	Relación molar
RP:	Resto del país
RPM:	Revoluciones por minuto
s:	Segundo
S:	Azufre
SAC:	Silicoaluminato
SCFI:	Secretaría de Comercio y Fomento Industrial
SEM:	Microscopía electrónica de barrido
SEMARNAT:	Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales
SENER:	Secretaría de Energía
Si:	Silicio
SiO <sub>2</sub> :	Dióxido de silicio, sílice
SO <sub>2</sub> :	Dióxido de azufre
SO <sub>x</sub> :	Óxidos de azufre
T:	Temperatura
Tamb:	Temperatura ambiente
TEM:	Microscopía electrónica de transmisión
TEOS:	Tetraetilortosilicato
ton:	Toneladas
Torr:	Torricelli
u.a.:	Unidades arbitrarias
UBA:	Ultra bajo azufre
USAI:	Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación
V:	Volt
W:	Tungsteno
ZF:	Zona Fronteriza
ZM:	Zona Metropolitana
Zn:	Zinc

---

## RESUMEN

La presente tesis muestra el desempeño catalítico de catalizadores NiMoP(X), soportados sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  modificada con  $\text{SiO}_2$ , en las reacciones de hidrodesulfuración (HDS) del 4,6-dimetil dibenzotiofeno (4,6-DMDBT) e hidrogenitrogenación (HDN) del carbazol, evaluadas de forma independiente y conjunta.

El soporte se obtuvo a partir de la fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Sasol, 207 m<sup>2</sup>/g) con la adición de  $\text{SiO}_2$  (6% en peso) a partir de su sal precursora, tetraetilortosilicato (TEOS) en etanol anhidro. La adición de Mo, promotor (Ni) y aditivo (P) se realizó mediante el método de co-impregnación incipiente. Se estableció como carga 2.8 átomos de Mo por nm<sup>2</sup>, para el Ni se estableció una relación atómica de Ni/(Ni+Mo)=0.3 y la variación de fósforo como  $\text{P}_2\text{O}_5$  de 0.0, 0.5, 1.5, 2.5 y 3.5 % en peso. Por lo tanto, siendo fijo el contenido de Mo y Ni, con la variación de P se estableció como nomenclatura para los catalizadores NiMoP(X), donde X representa el % en peso de P como  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Previo a la evaluación catalítica los catalizadores fueron activados por 4h a 400°C con una mezcla de  $\text{H}_2\text{S}$ (15%)/ $\text{H}_2$ . Las reacciones fueron evaluadas en un reactor por lotes a 320°C y 1200 psi durante 6 horas. Para la reacción de HDS se preparó una mezcla con 200 mg de 4,6-DMDBT (1000 ppm de S) en 40 mL de n-decano. En la reacción de HDN la mezcla reactiva consta de 0.04 g de carbazol (100 ppm de N) en 40 mL de m-xileno. La reacción conjunta de HDS y HDN consta del mismo peso de S y N en una solución de 70% de n-decano y 30% de m-xileno para favorecer la solubilidad del compuesto refractario y nitrogenado.

En general, la incorporación de fósforo a catalizadores NiMo aumenta la actividad catalítica (14%) en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT. La incorporación de carbazol representa en el sistema una décima parte de la del azufre; en la mezcla de alimentación esta cantidad afecta considerablemente la HDS del 4,6-DMDBT ocasionando una disminución en la conversión del 40%; por lo que la presencia de carbazol inhibe la reacción al adsorberse competitivamente con las especies que contienen azufre, en los sitios activos del catalizador. En ambas reacciones el catalizador con el mejor desempeño catalítico fue el de contenido de 2.5% en peso de  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Para explicar el comportamiento de los catalizadores, los materiales se caracterizaron por DRX, FTIR, HRTEM, Raman y previo a la evaluación catalítica fueron determinadas las propiedades texturales de los catalizadores y el soporte, en el caso del soporte este fue evaluado por SEM, FTIR, DRX y PIE.

## ABSTRACT

In this research, the catalytic activity analysis of NiMoP(X) catalysts supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified with SiO<sub>2</sub> is showed. These catalysts were evaluated in the hydrodesulfurization (HDS) reaction of 4,6-dimethyldibenzothiophene (4,6-DMDBT), the hydrodenitrogenation (HDN) reaction of carbazol and the HDS-HDN reactions.

The support (SiO<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) was prepared by impregnation of a commercial alumina (Sasol, 207 m<sup>2</sup>/g) with tetraethylortosilicate (6 wt % SiO<sub>2</sub>) in a non aqueous solvent (ethanol). Catalysts were prepared by incipient wetness impregnation method using solutions with 2.8 Mo atoms per nm<sup>2</sup>, Ni/(Ni+Mo)=0.3 and phosphorus loadings as P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (0.0, 0.5, 1.5, 2.5 and 3.5 wt %). The synthesized catalysts were labeled as NiMoP(X) where X represents the P weight percent as P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Prior to catalytic evaluation, catalysts were activated at 400°C during 4h using a H<sub>2</sub>S(15%)/H<sub>2</sub> mixture. The reactions were conducted in batch reactor at 320°C during 6h and 1200 psi. For HDS and/or HDN reactions, 4,6-DMDBT (1000 ppm S) in n-decane and carbazole (100 ppm N) in m-xylene were used respectively.

Phosphorus addition to NiMo catalysts increases the catalytic activity (14%) in the HDS reaction of 4,6-DMDBT. The incorporation of carbazole to the reaction system affects the HDS of 4,6-DMDBT causing 40% decreasing in the total conversion. This inhibition is due to nitrogen and sulfur competitive adsorption for the catalyst active sites. For the simultaneous HDS-HDN reactions the best catalyst was NiMoP(2.5).

To explain the catalytic behavior, the materials were characterized by physicochemical techniques. The support was characterized by SEM, FTIR, XRD and IEP. The catalysts were characterized by XRD, FTIR, HRTEM and Raman.



# Capítulo 1 INTRODUCCIÓN

## INTRODUCCIÓN

### 1.1. Contenido de azufre en combustibles

El petróleo es una mezcla de hidrocarburos, conformados por átomos de carbono e hidrógeno; además de heterocompuestos que contienen átomos de nitrógeno, azufre, oxígeno; así como algunos metales como níquel y vanadio. La composición de los crudos varía dependiendo del lugar donde se han formado. Las diferencias entre unos y otros se deben a las distintas proporciones de las diferentes fracciones destilables y a la variación en la concentración de azufre, nitrógeno y metales.

El problema del contenido de azufre en combustibles es cada vez más serio, en particular porque el contenido permitido en diesel es cada vez más bajo, mientras que el contenido de azufre en petróleo crudo va en aumento debido a las características de las reservas en yacimientos de crudos pesados, lo cual es la principal causa de su difícil procesamiento y aprovechamiento. La Tabla 1.1 muestra algunas propiedades fisicoquímicas de los diferentes crudos mexicanos y el crudo Ku-Maloob Zaap.

Tabla 1.1 Características de las reservas de petróleo.<sup>[1]</sup>

Características	Olmeca	Istmo	Maya	Ku-Maloob-Zaap
Gravedad API	38.0	33.1	22.1	12.2
$\mu_{25^{\circ}\text{C}}$ [cSt]	4	9	155	20,751
Azufre [ppm]	9,800	14,300	36,000	50,100
Nitrógeno [ppm]	700	1,500	3,000	N.E. <sup>1</sup>
Níquel [ppm]	0.77	9.70	56.70	88.40
Vanadio [ppm]	4.96	44.00	271.40	412.20

<sup>1</sup>No se especifica el valor en la fuente consultada.

Aunado a lo anterior, las normas consideran reducciones en el contenido de azufre y nitrógeno de los combustibles de transporte con el fin de mejorar la calidad de nuestro entorno ambiental. Actualmente el contenido de azufre en diesel es de 15 ppm en la región fronteriza, 300 ppm en zonas urbanas y 500 ppm en el resto del país, (Figura 1.1).

Figura 1.1. Emisiones estándar en México.<sup>[2]</sup>

El diesel se emplea como combustible, para camiones de carga; de servicio ligero y pesado; automóviles; autobuses de servicio urbano; embarcaciones; maquinaria agrícola, industrial y de la construcción (trascabos, grúas, tractores, aplanadoras, etcétera).

## 1.2. Hidrotratamiento

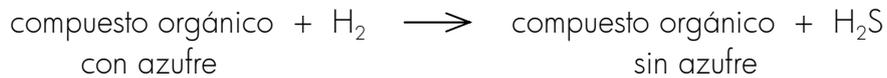
Entre los esquemas de refinación el hidrotratamiento es fundamental para la obtención de combustibles limpios, el cual se define como el contacto de una fracción del crudo con el hidrógeno en presencia de un catalizador y bajo condiciones de operación adecuadas (50 a 200 bar y de 300 a 400 °C), con el fin de lograr principalmente la conversión a hidrocarburos de peso molecular más bajo. El proceso de hidrotratamiento comprende varias reacciones, tales como: hidrodesulfuración, hidrodesoxigenación, hidrodesnitrogenación, hidrogenación de aromáticos, mono o polinucleares e hidrodemetilizado. A continuación se describen las particularidades de las reacciones de interés para la presente tesis:

- Hidrodesulfuración. Eliminación de azufre de los compuestos de petróleo mediante su conversión a  $H_2S$  y productos de hidrocarburos. Los catalizadores están formados por compuestos de metales de transición.
- Hidrodenitrogenación. Reducción de nitrógeno, necesaria para minimizar el envenenamiento de los catalizadores en procesos subsecuentes (principal fuente de formación de coque).

La mayor parte de los productos obtenidos en el proceso de destilación primaria se someten a un hidrotratamiento para reducir contaminantes como azufre, nitrógeno, oxígeno y metales localizados en las fracciones líquidas del petróleo. La Figura 1.2 muestra el proceso de refinación.



La más importante aplicación en el hidrot ratamiento es la HDS que elimina el azufre de los compuestos de petróleo mediante su conversión en ácido sulfhídrico e hidrocarburos sin azufre:



Existe el problema de HDS profunda de diesel (<50 ppm S); ya que en este combustible se tienen moléculas altamente resistentes a la HDS, las cuales presentan cadenas lineales en posiciones tales que impiden la reacción del átomo de azufre (impedimento estérico), como el 4-metil dibenzotiofeno (4-MDBT) y 4,6-DMDBT. La Figura 1.3 ejemplifica una relación cualitativa entre el tipo y tamaño de moléculas con azufre en los combustibles, así como su reactividad.

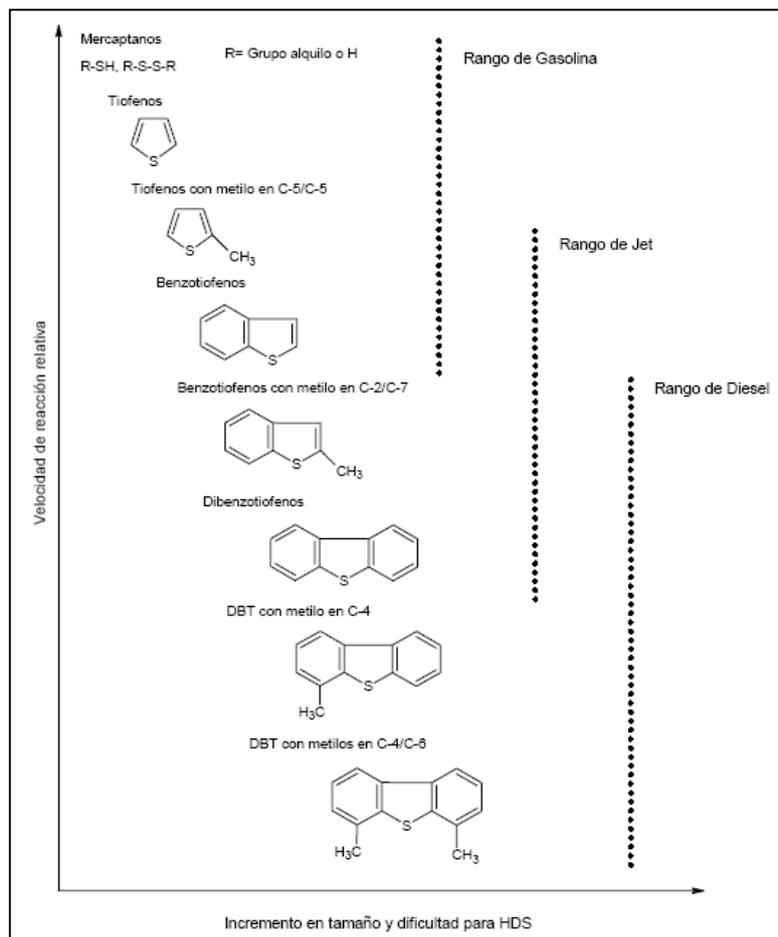


Figura 1.3. Reactividad en HDS en función del anillo aromático y posición de sustituyentes alquilo.<sup>[6]</sup>

La HDS es altamente favorecida por la hidrogenación previa de uno de los anillos aromáticos, esto hace que la molécula sea flexible ocasionando la disminución del impedimento estérico que causan los sustituyentes en posiciones  $\beta$  para la interacción del átomo de azufre con el sitio activo de HDS.<sup>[3,4]</sup>

No obstante, la HDS se inhibe por la presencia de compuestos de nitrógeno, tal como el carbazol, que se adsorbe competitivamente con las especies que contienen azufre. Esto implica que para eliminar el azufre de los combustibles es necesario, también, inhibir la adsorción del carbazol presente e hidrogenarlo para facilitar su desnitrogenación.

La catálisis en el área de hidrotreatmento es una tecnología establecida, sin embargo, con el fin de responder a las restricciones actuales en el contenido de azufre, para evitar la contaminación del medio ambiente, el uso de catalizadores de NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para HDS es frecuente. Sin embargo, la modificación de este tipo de catalizador no ha sido ampliamente estudiada. Por lo tanto en la presente tesis se muestra la modificación del soporte, así como la adición de un aditivo para mejorar la HDS del 4,6-DMDBT en ausencia y presencia de carbazol. Se eligió el 4,6-DMDBT ya que es comúnmente utilizado como modelo de compuestos azufrados para HDS profunda debido a la dificultad para hidrosulfurarlos.



## MARCO TEÓRICO

El presente marco teórico contiene los fundamentos necesarios para comprender el estudio realizado en el trabajo de investigación. Primeramente, se analiza el problema ambiental al cual se pretende dar una solución alternativa. Posteriormente, se revisan las reacciones que deberían ser mejoradas con la explicación de los respectivos catalizadores utilizados. Finalmente, se describen las caracterizaciones empleadas en soportes y catalizadores con la finalidad de dar respuesta al comportamiento catalítico resultante de los catalizadores.

### 2.1. Problemática ocasionada por la emisión del $\text{SO}_2$ .

Los óxidos de azufre ( $\text{SO}_x$ ) son el segundo contaminante emitido en mayor proporción a nivel nacional, representado éste el 17%. Lo antecede el CO y lo preceden los compuestos orgánicos volátiles (COV) con el 44% y 15%, respectivamente. La mayor parte de las emisiones son generadas por los vehículos automotores (33.7%), otros usos de combustibles<sup>1</sup> (17.3%) y por las plantas de generación de electricidad (12%).<sup>[7]</sup>

En lo que se refiere a la emisión nacional de  $\text{SO}_x$ , el 38% se concentró en cinco municipios: Tula de Allende (Hidalgo), Tuxpan (Veracruz), Manzanillo (Colima), La Unión de Isidoro Montes de Oca (Guerrero) y Nava (Coahuila). Siendo la mayor parte de las emisiones generadas por las fuentes fijas, en particular por las plantas de generación de electricidad y por refinerías de petróleo. No obstante, la mayoría de los municipios en el país (95%) emitió entre 0.1 y mil toneladas de  $\text{SO}_x$  que representan sólo el 3.4%.

De acuerdo a la EPA (Environmental Protection Agency) el  $\text{SO}_2$  es un contaminante criterio<sup>2</sup>, cuyo límite permisible en la norma es de  $365 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , para proteger la salud humana con un "margen adecuado de seguridad". Aunque los compuestos de azufre son especies de vida media corta en la atmósfera, están sujetos a transformaciones químicas, depósito en seco, e inducen la lluvia ácida (el  $\text{SO}_2$  reacciona con la humedad de la atmósfera para formar  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Si bien la lluvia ácida, no ocasiona efectos directos en la salud humana, puede provocar efectos indirectos debido a que la acidificación de suelos, bosques, ríos y lagos, puede adsorber metales y sustancias tóxicas que son transportados hacia los sistemas de agua potable.<sup>[8]</sup> Además, la lluvia ácida acelera la corrosión en materiales de construcción y

<sup>1</sup> Otros usos de combustibles: incluye la combustión doméstica, agrícola y para el transporte de gas LP; combustión doméstica de gas natural y diáfano; combustión agrícola de diáfano y combustión de leña.

<sup>2</sup> Los contaminantes criterio son aquellos que tienen efectos perjudiciales sobre la salud y el bienestar de los seres humanos, plantas o materiales a determinadas concentraciones en el aire.

pinturas, ocasionando un daño irreparable en los edificios, monumentos y esculturas que constituyen el patrimonio histórico y cultural, lo que hace necesario su abatimiento.

Aunque el dióxido de azufre no es un gas de efecto invernadero, hace contribuciones al balance de la radiación en la Tierra. Es decir, ante la presencia de nubes el  $\text{SO}_2$  atmosférico es disuelto en las gotas de agua y forma ácido sulfúrico acuoso. Estas nubes observadas desde el espacio se aprecian más brillantes que las nubes naturales, lo que hace pensar que están reflejando mayor radiación solar que las naturales. Este proceso es llamado nubes brillantes y reduce la cantidad de energía solar que penetra a la tierra / atmósfera / sistemas oceánico, contribuyendo así al enfriamiento del planeta.

Como parte de las medidas para controlar el problema de la contaminación del aire, en enero de 2006 se publicó la norma NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, que establece nuevas especificaciones para los combustibles que se venden en México, principalmente lo relacionado con el contenido de azufre, olefinas y benceno. En enero de 2005 se introdujo al mercado la gasolina Magna de 300 ppm, promedio de azufre, y 500 ppm máxima; en octubre de 2006 se incorporó al mercado gasolina Premium UBA (ultra bajo azufre) de 30 ppm promedio de azufre y 80 ppm máximo para su consumo en todo el país. Además, a principios de 2007 se introdujo, en la zona fronteriza norte, el diesel UBA de 15 ppm y se planteó que en el 2009 se distribuiría en las zonas metropolitanas del Valle de México, Guadalajara y Monterrey, y posteriormente en todo el territorio nacional.<sup>[7]</sup>

La preocupación por la reducción del contenido de azufre, tanto de la gasolina como del diesel, mediante el establecimiento de límites de emisión más estrictos para los vehículos nuevos, así como la adopción de tecnologías vehiculares cada vez más eficientes, han contribuido de manera significativa a que los niveles de  $\text{SO}_2$  raramente sobrepasen los valores de la norma. No obstante, debido a la demanda de estos servicios es necesario continuar con la reducción de azufre.

## 2.2. Clasificación de las reacciones

Antes de iniciar con las reacciones que competen a la reducción de azufre en gasolina y diesel, es necesario revisar el contexto de las reacciones químicas.

Hay muchas maneras de clasificar las reacciones químicas. En la Ingeniería de las reacciones químicas probablemente el esquema más útil es el que resulta de dividir las, de acuerdo con el número y tipo de fases implicadas, en dos grandes grupos: sistemas homogéneos y heterogéneos.

Una reacción es homogénea si se efectúa solamente en una fase, y es heterogénea si, al menos, se requiere la presencia de dos fases para que transcurra a la rapidez que lo hace.<sup>[9]</sup> Entiéndase por fase una región homogénea de la materia.<sup>[10]</sup>

Es indiferente que la reacción heterogénea tenga lugar en una, dos o más fases o en la interfase, o si los reactantes y los productos están distribuidos entre las fases o están todos contenidos en una sola fase; lo único que interesa es que se necesitan, al menos, dos fases para que la reacción transcurra del modo que lo hace.

Superpuestas a estos dos tipos de reacciones tenemos las reacciones catalíticas cuya rapidez está alterada por la presencia, en la mezcla reaccionante, de materiales que no son reactantes ni productos. Estos materiales, denominados catalizadores, no necesitan estar presentes en grandes cantidades; los catalizadores actúan, en cierto modo, como mediadores, retardando o acelerando la reacción a la vez que ellos pueden o no sufrir pequeñas variaciones.

La rapidez de una reacción química puede estar afectada por diversas variables. En los sistemas homogéneos las variables son la temperatura, presión y composición, mientras que en los sistemas heterogéneos, como está presente más de una fase, el problema es más complejo, la transmisión de calor y materia puede jugar un papel importante en la determinación de las rapidezces de reacción.<sup>[9]</sup>

### 2.2.1. Reacciones catalíticas heterogéneas

El proceso global por el cual proceden las reacciones catalíticas heterogéneas (ejemplificados en la Figura 2.1) se desglosa a continuación mediante pasos individuales:

1. Transferencia de masa (difusión) de los reactivos (por ejemplo, especie A) del "bulk" a la superficie externa del pellet del catalizador;
2. Difusión del reactivo de la boca del poro a través del poro del catalizador a la vecindad inmediata de la superficie interna catalítica;
3. Adsorción del reactivo A sobre la superficie del catalizador;
4. Reacción en la superficie del catalizador (por ejemplo  $A \rightarrow B$ );
5. Desorción de los productos (por ejemplo, B) de la superficie;
6. Difusión de los productos del interior del pellet a la boca del poro a la superficie externa; y
7. Transferencia de los productos de la superficie del pellet externa al "bulk".

La rapidez de reacción global es igual a la rapidez del paso más lento del mecanismo. Si los pasos de difusión (1, 2, 6 y 7) son muy rápidos en comparación con los pasos de la reacción (3, 4 y 5) las concentraciones en las inmediaciones de los sitios activos no se pueden distinguir de las concentraciones en el seno del fluido, por lo que, las etapas de transporte o difusión no afectan la rapidez de reacción global. En cambio, si las etapas de reacción son muy rápidas en comparación con la difusión, el transporte de masa sí afecta la rapidez de reacción. En catalizadores porosos la difusión dentro de los poros del catalizador puede limitar la rapidez de reacción, bajo estas circunstancias la rapidez de reacción global no será afectada por condiciones de flujo externo.

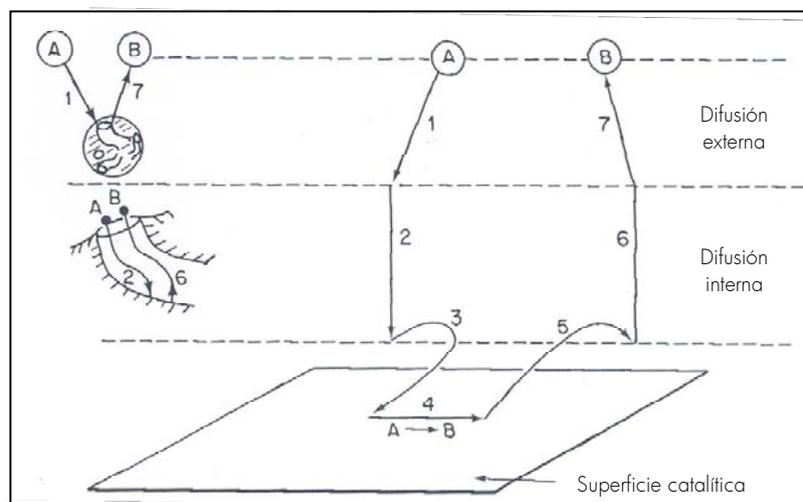


Figura 2.1. Pasos en una reacción catalítica heterogénea.<sup>[11]</sup>

Hay variaciones al mecanismo citado, algunas veces es necesario de dos reactantes para que la reacción ocurra, siendo necesaria la adsorción de ambos o solo uno de ellos. En general, los mecanismos tendrán una etapa de adsorción, una de reacción de superficie y una de desorción, siendo uno de estos tres pasos, normalmente, el que limita la rapidez de reacción.

### 2.2.1.1. Reacción de superficie

Para el análisis a desarrollar a continuación<sup>[11]</sup> se consideran sólo las etapas de adsorción, reacción de superficie y desorción; es decir, se supone que los pasos de difusión son muy rápidos, de modo que la rapidez de reacción global no es afectada por la transferencia de masa.

Considerando la letra S como la representación del sitio activo vacante, la rapidez de adsorción de la especie A en una superficie sólida, es representada como:

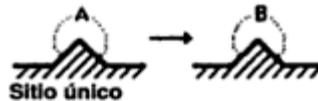
Está dada por la siguiente ecuación:

—

La relación  $K_A = k_A/k_{-A}$  es la constante de adsorción al equilibrio. La constante de rapidez directa e inversa incrementa con la temperatura, mientras que la constante de equilibrio de adsorción disminuye.

Una vez que un reactivo se ha adsorbido en la superficie, puede reaccionar de forma diferente, por ejemplo:

1. Reacción de superficie de sitio único. Sólo interviene en la reacción el sitio en el que el reactivo está adsorbido. Por ejemplo, una molécula A adsorbida podría isomerizarse (o tal vez descomponerse) directamente en el sitio al que está unida:



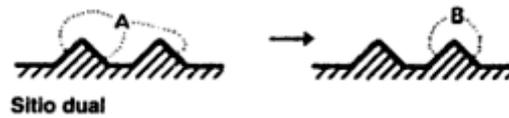
Puesto que cada uno de los pasos del mecanismo de reacción es elemental, la ecuación de rapidez es:

—

Siendo  $K_S$  la constante de equilibrio de la reacción de superficie,  $K_S = k_S/k_{-S}$  donde  $k_S [=] s^{-1}$ .

2. Reacción de superficie de sitio dual. El reactivo adsorbido interactúa con otro sitio (desocupado u ocupado) para formar el producto. Por ejemplo, una molécula A

adsorbida podría reaccionar con un sitio vacante adyacente para dar un sitio vacante y un sitio en el que está adsorbido el producto:

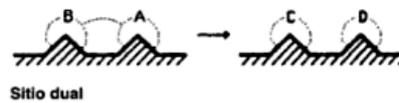


La ecuación de rapidez correspondiente es:

\_\_\_\_\_

Con  $k_s [=] \text{g}_{\text{cat}}/\text{mol}\cdot\text{s}$  es definido  $r_s [=] \text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}$

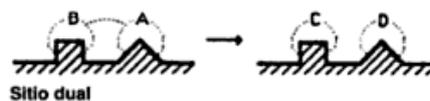
3. Reacción de superficie de sitio dual entre dos especies adsorbidas:



Cuya ecuación de rapidez es:

\_\_\_\_\_

4. Reacción de superficie de sitio dual de dos especies adsorbidas en sitios diferentes, S y S':



Siendo la ecuación de rapidez:

---

Las reacciones en las que intervienen mecanismos de un solo sitio o de sitio dual, siguen una cinética de Langmuir-Hinshelwood.

5. Reacción entre una molécula adsorbida y una molécula en fase gaseosa:



Cuya ecuación de rapidez es:

---

Este tipo de mecanismo se denomina mecanismo Eley-Rideal.

Para cada una de las reacciones citadas, es necesario realizar los balances correspondientes para obtener la rapidez de reacción superficial (Tabla 2.1).

Tabla 2.1. Ley de rapidez de reacción en superficie.<sup>[11]</sup>

Tipo	Reacción	Rapidez de reacción
Sitio único		_____
Sitio dual		_____
Eley-Rideal		_____

Por ejemplo, en la reacción de descomposición de cumeno<sup>[11]</sup> (Figura 2.2) para formar benceno y propileno:

Se define, C: cumeno, B: benceno y P: propileno en la reacción:

1. Adsorción de cumeno en la superficie:
2. Reacción de superficie para formar benceno adsorbido y propileno en fase gaseosa:
3. Desorción del benceno de la superficie:

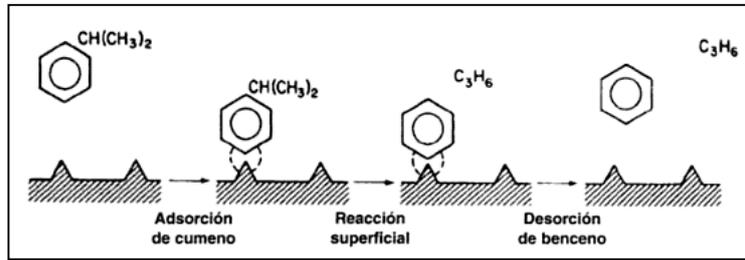
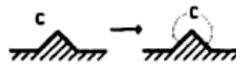


Figura 2.2. Sucesión de pasos de una reacción catalítica limitada por la etapa de reacción superficial.<sup>[1]</sup>

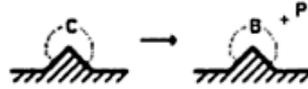
Considerando cada paso como una reacción elemental, se desarrollan ecuaciones de rapidez. Las concentraciones de las especies en la fase gaseosa se sustituyen por sus respectivas presiones parciales:

La expresión de rapidez para la adsorción de cumeno, está dada por la ecuación:



Siendo las unidades de  $C_{C,S}$  [=]  $\text{mol}_{\text{C}_{ad}}/\text{g}_{\text{cat}}$  y  $r_{AD}$  [=]  $\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}$ , las unidades correspondientes a las constantes son:

La expresión de rapidez para la reacción de superficie que produce benceno adsorbido y propileno en fase gaseosa corresponde:

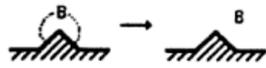


Siendo la constante de equilibrio de la reacción de superficie:

Las unidades comunes de  $k_s$  y  $K_s$  corresponden a  $s^{-1}$  y atm, respectivamente.

El propileno no se adsorbe en la superficie; por lo tanto, su concentración en la superficie es cero:

La expresión de rapidez para la desorción de benceno es:



Las unidades comunes de  $k_D$  y  $K_{DB}$  corresponden  $s^{-1}$  y kPa, respectivamente.

### 2.3. Hidrodesulfuración

El contenido de azufre en el crudo varía de 0.1 a 7.5% según el yacimiento del cual se obtenga, por lo general es menos del 5%; sin embargo, su concentración aumenta con el punto de ebullición de la fracción. Este elemento está presente en forma de sulfuros de hidrógeno, mercaptanos, sulfuros, benzotiofenos y sulfuros cíclicos.

El principio en el que se basa la HDS es que los enlaces C-C y C-H en hidrocarburos son más estables que los enlaces C-S, por lo tanto, los primeros son atacados más rápido por el hidrógeno. Las reacciones típicas de HDS son las de mercaptanos (tioles), sulfuros, tiofanos, tiofenos y dibenzotiofenos.

### 2.3.1. Hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT

Conforme se reduce el contenido de azufre a un nivel más bajo, se llega a un punto en el que sólo restan los compuestos más refractarios por hidrodesulfurizar.

Los compuestos más refractarios son los dibenzotiofenos de alto peso molecular, principalmente los que tiene sustituyentes alquilo que están unidos a los átomos de carbono adyacentes al átomo de azufre, puesto que bloquean el acceso de este último a los sitios activos del catalizador. Ejemplos de estos compuestos son el 4-MDBT y 4,6-DMDBT, siendo éste el compuesto más refractario. Las rutas a través de las cuales se logra la desulfuración del 4,6-DMDBT se muestra en la Figura 2.3.

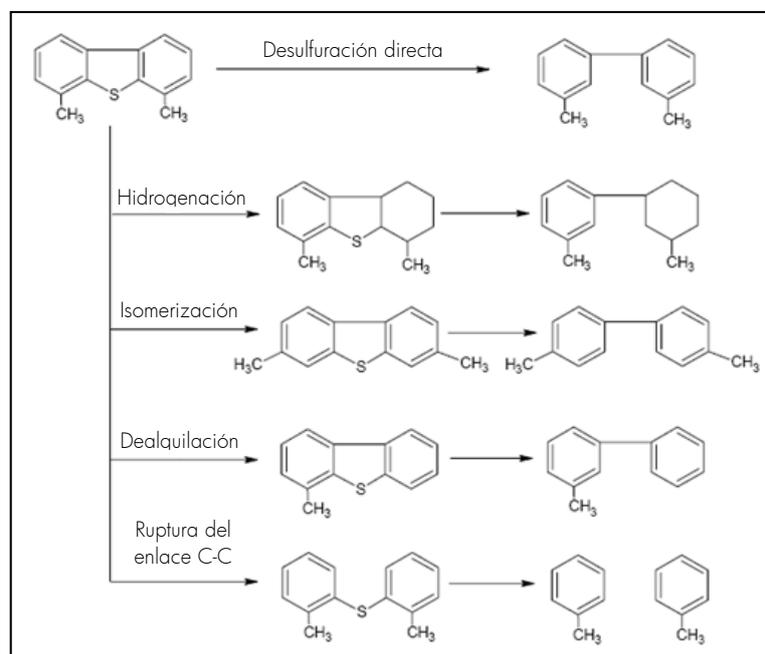


Figura 2.3. Rutas de desulfuración del 4,6-DMDBT. [12]

La reducción del impedimento estérico se logra con la hidrogenación de un anillo fenilo al proporcionarle flexibilidad al grupo metilo, representando en la Figura 2.4, o bien, por la isomerización de los grupos metilo de la posición 4,6 a la posición 3,7 ó 2,8, lo que promueve el mismo efecto (flexibilidad del 4,6-DMDBT), o mediante la completa remoción de uno o los dos grupos metilo a través de la reacción de dealquilación.

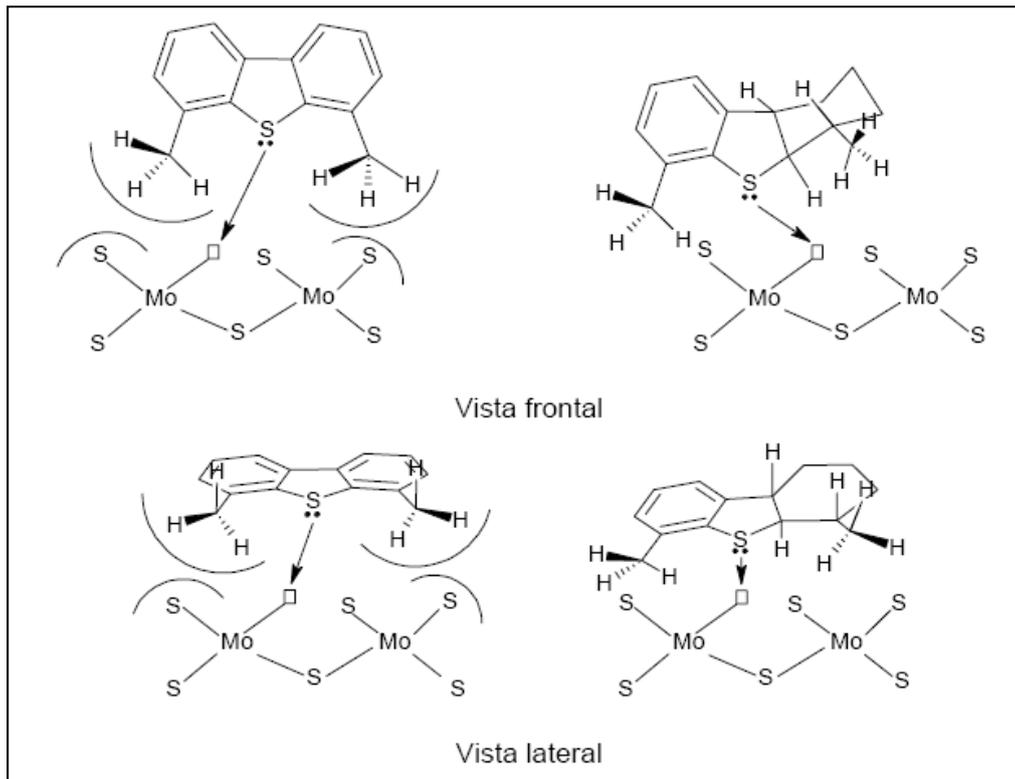


Figura 2.4. Molécula parcialmente hidrogenada de 4,6-DMDBT.

Los catalizadores CoMo desulfurizan principalmente por la ruta de desulfuración directa, mientras que los catalizadores NiMo tienen una selectividad mayor por la ruta de hidrogenación. Pruebas con compuestos modelo han demostrado que las reacciones de HDS para los compuestos más reactivos son favorecidas por la vía de desulfuración directa, mientras que los compuestos más refractarios reaccionan preferencialmente por la vía de hidrogenación seguida de la remoción del átomo de azufre. Las condiciones de operación oscilan entre los 300 a 400°C. <sup>[13]</sup>

## 2.4. Hidrodenitrogenación

La HDN tiene como objetivo disminuir la concentración de compuestos de nitrógeno presentes en los combustibles (precursor de  $\text{NO}_x$ , que junto con los  $\text{SO}_x$  contribuyen a la formación de lluvia ácida). Esto tiene un interés particular, ya que esta inhibición puede afectar otras reacciones de hidrotreamiento como la HDS, generándose una competencia por los sitios del catalizador.<sup>[14,15]</sup>

Al comparar la energía de enlace (Tabla 2.2) del átomo de carbono con los átomos de azufre y nitrógeno, se observa que la energía del enlace C-N es mayor que la energía del enlace C-S. De tal manera que la HDN de compuestos nitrogenados que presentan anillos aromáticos se ve favorecida por otra ruta de reacción distinta a la ruptura directa del enlace C-N. Esta ruta sería la hidrogenación, afectando de este modo la HDS de los compuestos que reaccionan por la ruta de hidrogenación.

Tabla 2.2. Energía de enlace.

Enlace	Energía de enlace [kJ/mol]
C-N	294
C-S	259

Los compuestos que contienen nitrógeno son normalmente divididos en dos grupos: heterocíclicos y no heterocíclicos. Los compuestos de nitrógeno no heterocíclicos como las aminas alifáticas y nitrilos están presentes en el petróleo en pequeñas cantidades y se desnitrógenan fácilmente. Por su parte, los compuestos nitrogenados heterocíclicos están presentes en mayor cantidad y son difíciles de remover; a su vez estos se dividen en compuestos básicos y no básicos. Los compuestos no básicos consisten en cadenas heterocíclicas de cinco miembros como el pirrol, indol, carbazol (molécula más representativa, ver Figura 2.5), etcétera. Los compuestos básicos incluyen cadenas heterocíclicas de seis miembros como la piridina, quinolina, acridina, etcétera.

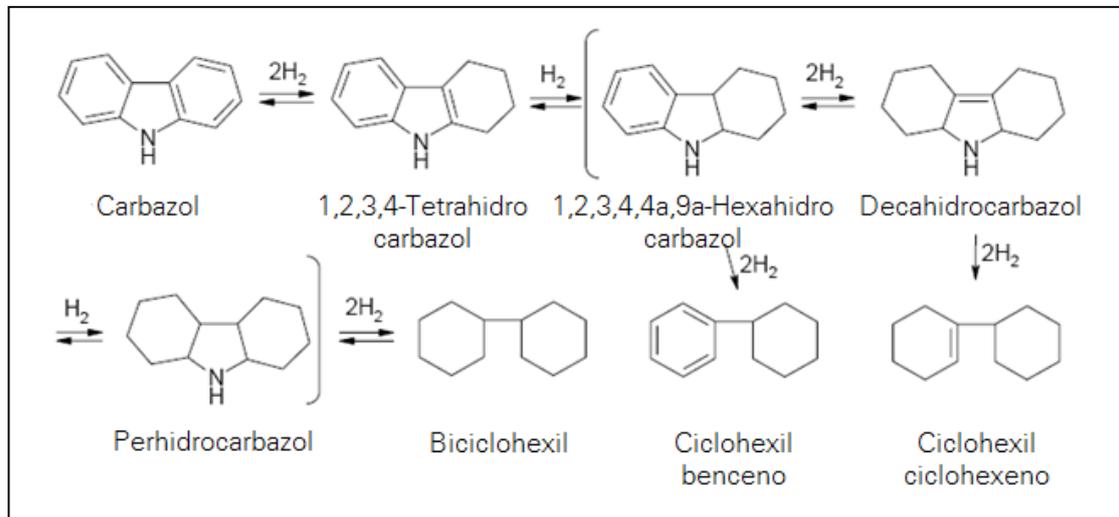


Figura 2.5. Esquema de reacción del carbazol. [14]

## 2.5. Catalizadores

Siendo que las reacciones catalíticas ocurren en la interfase líquido-sólido, un área específica grande es esencial para dar significado a la rapidez de reacción. En muchos catalizadores, esta área es resultado de la suma de una estructura porosa.

Algunas veces los poros demasiado pequeños permiten la entrada de moléculas pero impiden el trayecto de éstas hacia el interior del poro, materiales con este tipo de poro son llamados tamices moleculares, suelen ser derivados de sustancias naturales tales como arcillas y zeolitas (pueden ser sintéticas, también), o pueden ser totalmente sintéticos como los aluminosilicatos cristalinos.

Catalizadores no porosos son llamados catalizadores monolíticos, y un ejemplo típico es el "platinum gauze", alambre de platino.

Un catalizador consiste de un material activo dispersado sobre una sustancia menos activa, llamada soporte. El material activo es frecuentemente un metal puro o aleación. Tales catalizadores son llamados catalizadores soportados. No obstante, los catalizadores no mantienen su actividad a los mismos niveles por periodos indefinidos, pues están sujetos a desactivación causada por el depósito de coque sobre la porción activa de la superficie de los catalizadores.

Taylor<sup>[16]</sup> sugirió que una reacción no se cataliza en toda la superficie del sólido sino sólo en ciertos centros o sitios activos. Él visualizó esos sitios como átomos insaturados del sólido que son resultado de irregularidades de la superficie. Otros investigadores, lo definen como lugares en los que intermediarios muy reactivos se estabilizan el tiempo suficiente para reaccionar. Tomando pauta de las contribuciones se considera un sitio activo como un punto en la superficie del catalizador que puede formar enlaces químicos fuertes con un átomo o molécula adsorbida.

### 2.5.1. Sitios activos

Los catalizadores sulfurados completamente coordinados no pueden adsorber moléculas que contiene azufre, por lo que los sitios activos para HDS y HDN son sitios no coordinados o vacantes de azufre con cationes de Mo expuestos cuya estructura y propiedades electrónicas pueden ser fuertemente afectadas por los metales promotores vecinos. Estos sitios insaturados ocurren en las esquinas y bordes de los cristallitos de  $\text{MoS}_2$  (Figura 2.6). Los sitios activos se crean mediante la activación del catalizador con hidrógeno y los constituyentes, los átomos de Mo que están insaturados.

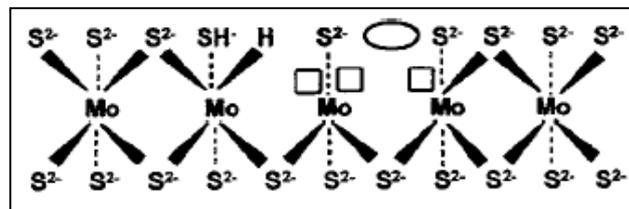


Figura 2.6 Sitios coordinativamente insaturados.<sup>[17]</sup>

La superficie del catalizador está al principio constituida por átomos de azufre, subsecuentemente muestra átomos de molibdeno insaturados.

Debido a que en condiciones industriales se tiene la presencia de  $\text{H}_2$  y de  $\text{H}_2\text{S}$ , se presenta el siguiente equilibrio:

Resulta evidente que tanto el hidrógeno como el producto de reacción ( $\text{H}_2\text{S}$ ) condicionan la actividad y selectividad del catalizador.

Un cristal hexagonal  $\text{MoS}_2$  tiene una estructura en forma de capas, las capas simples de  $\text{Mo}^{+4}$  se intercalan entre dos capas de aniones  $\text{S}^{2-}$ . Cada átomo de Mo se coordina con 6 átomos de S y cada átomo de S con 3 átomos de Mo, la gran estabilidad de esta estructura se origina de la saturación de toda la superficie de átomos de molibdeno con átomos de azufre.

Es conocido que sobre los átomos de azufre de la primera subcapa, que están localizados justo debajo de los átomos de molibdeno y la región entre los átomos de molibdeno que están libres se lleva a cabo la adsorción.<sup>[18]</sup>

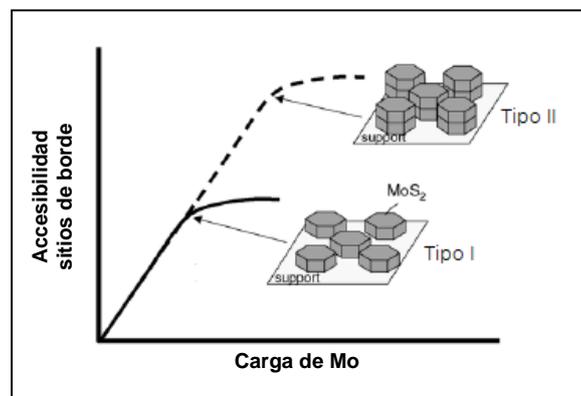


Figura 2.7. Esquema de fase activa (Tipo I y Tipo II).<sup>[19]</sup>

Para los catalizadores soportados en alúmina las capas simples (Tipo I Co-Mo-S) interactúan fuertemente con el soporte, probablemente por medio de puentes Mo-O-Al localizados en los bordes. Para las capas múltiples (Tipo II Co-Mo-S) dichas interacciones son pequeñas. Además, la diferencia entre el grado de apilamiento permite la menor o mayor accesibilidad a los sitios de borde, como puede observarse en la Figura 2.7.

## 2.6. Catalizadores de hidrotratamiento

El catalizador utilizado en mayor proporción en los procesos de hidrotratamiento está compuesto por un elemento del grupo VIII y elementos del grupo VI B, dispersos sobre un soporte de alta superficie específica. Tradicionalmente se han empleado catalizadores convencionales  $\text{Co}(\text{Ni})\text{-Mo}(\text{W})/\text{Al}_2\text{O}_3$  con el fin de acondicionar alimentaciones ligeras para su empleo como combustibles o para producir intermedios de reacción provistos de azufre. La forma activa de estos catalizadores es aquella en la que los metales se encuentran como

sulfuros, constituyendo, la reducción-sulfuración de las formas oxidadas mediante la activación.

Los catalizadores de hidrotratamiento están compuestos por sulfuros de metales de transición (Mo o W) promovidos químicamente con Co o Ni y soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Las cantidades típicas de óxido en el catalizador varían del orden de 10-20% en peso Mo y de 2-6% en peso de Co o Ni.

### 2.6.1. Soporte

El soporte tiene como función principal, proporcionar la superficie de contacto para fijar las especies activas. El soporte es un material poroso y por tanto presenta un área superficial elevada, que proporciona alta concentración de centros activos por unidad de peso del catalizador. El área superficial disponible depende de su estructura cristalina y del modo de preparación del soporte.

#### 2.6.1.1. Alúmina

El soporte más comúnmente utilizado en catálisis es  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (óxido metálico)<sup>[20]</sup> una de las alúminas en transición, ésta es un sólido metaestable formado a partir de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  por calentamiento a  $500^\circ\text{C}$ .

Entre las diferentes alúminas de transición (Figura 2.8) que se conocen  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  es la más importante, teniendo aplicación directa como catalizador y soporte catalítico en la industria del petróleo.

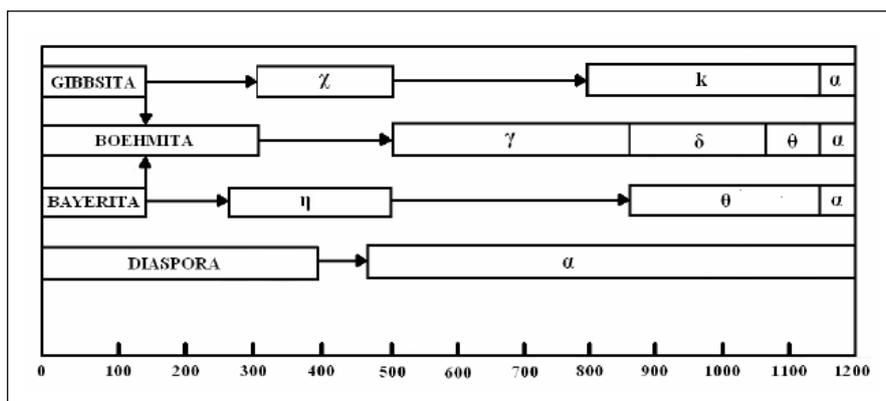


Figura 2.8. Fases de transición de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Las principales características de la microestructura de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  son usualmente reportadas por el óxido obtenido de la deshidratación térmica (calcinación) de hidróxidos de aluminio y oxihidroxidos. La secuencia de transformación de fase (dependiendo de la temperatura de calcinación) corresponde a:

La principal diferencia entre  $\delta$  y  $\gamma$  es el arreglo de los átomos de Al. En  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  los átomos de Al están distribuidos entre sitios octaédricos y tetraédricos (el oxígeno se encuentra en coordinación octaédrica), mientras que  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  los átomos de Al sólo están presentes en sitios octaédricos.

Uno de los modelos empíricos con mayor atribución, para la asignación específica de los principales grupos OH de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , es el de Knözinger-Ratnasamy (Figura 2.9), el cual supone que la superficie de la estructura básica consiste en planos subyacentes en forma de diamante, saturada por grupos OH. Los grupos OH en la superficie son clasificados de acuerdo a su número de coordinación.

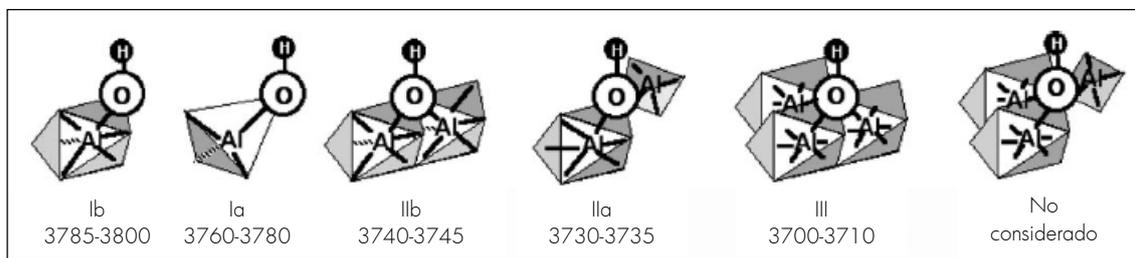


Figura 2.9. Configuración para los grupos hidroxilos (IR en  $\text{cm}^{-1}$ ) en  $\gamma$ -alúmina.<sup>[21]</sup>

A partir de espectroscopia infrarrojo Knözinger-Ratnasamy identifica los tipos de grupos hidroxilo, como: Tipo Ia (Al-OH tetraédrico,  $3780 \text{ cm}^{-1}$ ), Tipo Ib (Al-OH octaédrico,  $3795 \text{ cm}^{-1}$ ), Tipos IIa y IIb (puente OH entre dos átomos de Al,  $3736 \text{ cm}^{-1}$ ) y Tipo III (puente OH entre tres átomos de Al,  $3697 \text{ cm}^{-1}$ ).

Los grupos hidroxilo en coordinación tetraédrica ( $3775 \text{ cm}^{-1}$ ) tienen una alta reactividad y favorecen el anclaje del óxido precursor de la fase activa durante la calcinación. Por lo tanto, es conveniente eliminar los grupos hidroxilo en coordinación tetraédrica; por ejemplo, mediante la modificación superficial de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con  $\text{SiO}_2$ , lo cual disminuye la interacción del precursor de la fase activa con el soporte, favoreciendo la sulfuración del catalizador.

### 2.6.1.1.1. Alúmina modificada con sílice

Los grupos hidroxilo asociados a la banda en  $3775\text{ cm}^{-1}$  tienen una alta reactividad y favorecen el anclaje del óxido precursor de la fase activa durante la calcinación ( $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

En el estudio efectuado por Arnoldy y col.<sup>[22]</sup> se muestra una buena dispersión de la fase  $\text{MoO}_3$  sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sin embargo la fuerza del enlace Mo-O-Al inhibe la formación del enlace de molibdeno-azufre durante la etapa de activación, ya que difícilmente se rompe el enlace Mo-O-Al para ser sustituido por átomos de azufre.

Si se eliminan los grupos hidroxilo con coordinación tetraédrica mediante la modificación superficial de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con  $\text{SiO}_2$  se disminuirá la interacción entre el precursor de la fase activa con el soporte.<sup>[23]</sup>

Existen dos mecanismos para modificar superficialmente  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con  $\text{SiO}_2$ :

1. *Depósito en solución:* el TEOS, precursor de  $\text{SiO}_2$ , se diluye en un sistema con propiedades altamente polares, alcohol de bajo peso molecular, normalmente etanol y se adiciona a la fase de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presente; y
2. *Depósito de vapor químico:* El compuesto precursor de  $\text{SiO}_2$  es evaporado y depositado como vapor químico sobre la fase de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presente.

El depósito de  $\text{SiO}_2$  en solución (bajas temperaturas) es mucho menor que si se deposita como vapor químico (altas temperaturas). Ambos mecanismos pueden ser usados para modificar parcialmente la superficie de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . No obstante, si lo que se quiere es modificar totalmente la superficie (formación de una monocapa o multicapas) es necesario utilizar el depósito de vapor químico.

La concentración de grupos hidroxilo en la superficie del soporte es variable, esto fue demostrado por Niwa<sup>[24]</sup>, en donde se establece la concentración de grupos OH en función de la concentración de átomos de Si depositados sobre la superficie de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ver Figura 2.10.

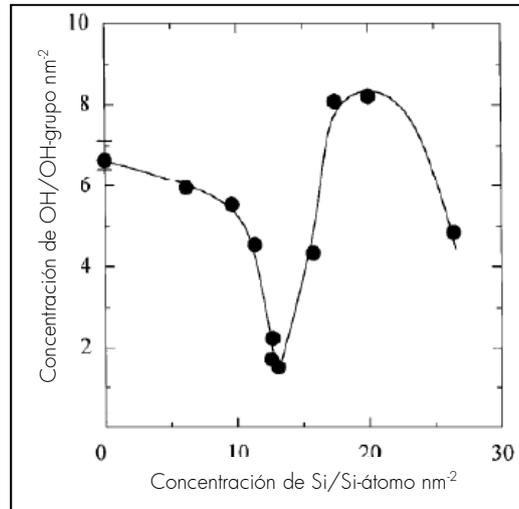


Figura 2.10. Concentración de grupos hidroxilo en función de la concentración de silicio depositado.

El punto mínimo de concentración de grupos OH (13 átomos-Si nm<sup>-2</sup>) sugiere la formación de la monocapa de SiO<sub>2</sub>.

Tomando en cuenta que existen algunos estudios en la literatura<sup>[25]</sup>, a continuación se establecen algunas de las características esenciales del soporte:

1. El depósito superficial de SiO<sub>2</sub> sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> genera un soporte con alta estabilidad térmica, ya que se forma un enlace estable Si-O-Al, lo cual hace posible la formación de una capa ultradelgada;
2. Se considera un soporte ácido, ya que presenta especies Al-O-SiOH que generan una mayor acidez superficial, debido a que los sitios Si-OH presentan mayor acidez que los sitios Al-OH;
3. El área superficial del soporte permanece casi constante con respecto a la concentración de silicio depositado, por lo que no se confirma el bloqueo de poros en el soporte; y
4. El grado de recubrimiento con SiO<sub>2</sub> depende de la temperatura; es decir, a temperaturas menores de 200°C el porcentaje de recubrimiento es <70% (se presenta una saturación a bajas temperaturas).

### 2.6.2. Fase activa

La actividad, selectividad y, en parte, la vida del catalizador dependen de forma directa de la naturaleza de la fase activa utilizada. Por este motivo, los catalizadores suelen clasificarse según las características de la fase activa que lo componen, en general se distinguen dos grupos:

- Elementos y compuestos que presentan propiedades de conductores electrónicos; y
- Sólidos carentes de electrones libres.

La fase activa de los catalizadores de hidrotratamiento puede estar constituida por un óxido metálico, normalmente de Mo o W. Este óxido metálico pasa de su fase oxidada a una fase sulfurada mediante el proceso de activación, generando los sitios activos responsables de la actividad. Cuando se utiliza Mo, este interactúa con los grupos OH localizados sobre la superficie del soporte durante la calcinación, obteniendo una capa de Mo enlazado al soporte mediante el oxígeno.

El promotor permite mejorar las características del catalizador (actividad, selectividad o estabilidad). Los catalizadores de hidrotratamiento normalmente utilizan Ni o Co. Para la HDS, tanto el Co como el Ni elevan la actividad catalítica; no obstante, el Ni promueve mejor la ruta de hidrogenación. Generalmente se utilizan aditivos para mejorar la actividad de los catalizadores convencionales  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , el uso de fósforo es común.

Las especies de fósforo adsorbidas en alúmina están presentes en un estado disperso con densidad de superficie de  $2.9 \text{ átomos P/nm}^2$  y el contenido de fósforo en catalizadores de hidrotratamiento es comúnmente  $< 10\%$  en peso.<sup>[26]</sup>

Se sabe que la adición de fósforo tiene influencia en las propiedades texturales; por ejemplo se tiene una mayor disminución del área específica en los catalizadores "NiMoP" obtenidos por co-impregnación que los preparados por impregnación sucesiva. En el caso del diámetro de poro disminuye en los catalizadores preparados por impregnación, mientras que los obtenidos por el método de hidrogel o sol-gel tienden a incrementarse en algunos casos.

En impregnación sucesiva sobre alúmina: el fósforo seguido de molibdeno (Mo-P/Al) propicia la disminución del área específica ocasionando que los grupos Al-OH interactúen primero con el fosfato. Por lo tanto, los iones de molibdato no son estabilizados en el soporte y, consecuentemente, la dispersión de molibdeno tiende a disminuir como resultado de la formación de  $\text{MoO}_3$ .

## | 2.7. Métodos de caracterización

La caracterización de soportes y catalizadores permite explicar el desempeño catalítico, el cual depende, en parte, de la extensión de su área específica, volumen y distribución del diámetro de poro y la forma de los mismos; así como de las fases presentes y composición de éstas en el soporte en estado oxidado y sulfurado, al igual que de la morfología y dispersión de los cristalitas de  $\text{MoS}_2$ ; es por ello que a continuación se describen las técnicas empleadas para realizar la caracterización de los materiales.

### | 2.7.1. Fisisorción de nitrógeno

La fisisorción (adsorción física) ocurre cuando un gas, adsorbato, es puesto en contacto con una superficie sólida, adsorbente. La cantidad de gas adsorbido ( $n^\circ$ ) por unidad de masa de adsorbente depende de la presión de equilibrio (P), de la temperatura (T), y de la naturaleza del sistema sólido-gas. Si el gas está por debajo de su temperatura crítica y el adsorbente es mantenido a temperatura constante la isoterma de adsorción de un adsorbente se representa por:

Donde  $P^\circ$  es la presión de saturación del adsorbato a la temperatura T. La isoterma de adsorción es por lo tanto la relación entre la cantidad adsorbida y la presión de equilibrio o presión relativa, a una temperatura conocida.

El nitrógeno es considerado generalmente como el adsorbato más adecuado para la determinación del área específica de macroporos o mesoporos.<sup>[27]</sup>

Las isotermas de adsorción son útiles en las caracterizaciones de las propiedades texturales de los materiales. La forma de la gráfica varía según el tipo de interacción adsorbato-adsorbente y el tamaño de poro.

El área específica se determina comúnmente por medio de métodos basados en la adsorción física de un gas (nitrógeno) en la superficie sólida. La medición se basa en la cantidad de nitrógeno gaseoso adsorbido, en equilibrio, al punto de ebullición normal (-195.8 °C) en un intervalo de presiones inferiores a la presión de saturación. La desorción continúa hasta que la adsorción de nitrógeno se aproxima al valor de la saturación (1 atm al punto de ebullición normal) y el volumen de poro se llena con nitrógeno adsorbido y condensado.

Es decir, una vez que la saturación es alcanzada se establece la desorción, disminuyendo la presión en incrementos y midiendo la cantidad de nitrógeno evaporado y adsorbido para cada incremento. Sin embargo, este proceso no lleva el mismo comportamiento que la adsorción, debido a que la evaporación usualmente tiene lugar a menor presión que la condensación capilar, generando una histéresis. Esta histéresis se atribuye usualmente a la tensión superficial y a tamaños diferentes de la boca y cuerpo de los poros del material.

Sin embargo, bajo estas condiciones se puede adsorber consecutivamente varias capas de moléculas de nitrógeno sobre la superficie por lo que se hace necesario identificar la cantidad adsorbida que corresponde a una capa molecular y así poder evaluar el área específica asumiendo que cada poro tiene un diámetro uniforme a lo largo del mismo.

### 2.7.1.1. Determinación del área superficial

La determinación del área específica depende de las mediciones de adsorción. El primer trabajo fue realizado por Paneth (1922) e involucra el uso de radioactividad e indicadores de adsorción por color. Anteriormente, Marc (1911) estudió el “teñido” a partir de un polvo inorgánico hasta aproximarse al nivel de saturación. Paneth mostró que estos niveles de máxima adsorción corresponden a la formación de una capa monomolecular.

La publicación de Langmuir de la naturaleza de adsorción (1916,1948) originó que varios investigadores consideraran la posibilidad del uso de gas de adsorción para determinar el área específica. Los primeros intentos fueron hechos por Williams (1919) y Benton (1926), pero esto no llevó a alguna conclusión. El primer avance significativo fue hecho por Brunauer y Emmett (1935,1937) y con ello el desarrollo de la teoría Brunauer-Emmett-Teller (BET) en 1938.

Siendo el área específica la medida de la superficie accesible por unidad de masa del sólido. Esta superficie es la suma del área específica interna asociada con los poros y el área específica externa desarrollada por la frontera exterior de las partículas.

La evaluación del área específica por el método BET<sup>[28]</sup>, implica dos etapas de la isoterma de fisisorción. Primero, la construcción de la gráfica BET, a partir de la cual se obtienen los valores de capacidad de la monocapa ( $n_m$ ). La segunda etapa consiste en el cálculo del área específica  $a(\text{BET})$ , de  $n_m$ , lo cual requiere del conocimiento del área promedio,  $\delta$ , ocupada por cada molécula en la monocapa.

La teoría de BET está fundamentada en varias hipótesis<sup>[29]</sup>, que se resumen a continuación:

- El calor de adsorción de la primera monocapa es constante (la superficie es uniforme);
- La adsorción en multicapas ocurre en un plano a muy baja presión; las moléculas adsorbidas en la primera capa actúan como sitios de adsorción para las moléculas de la segunda capa y otras; es decir, las moléculas adsorbidas pueden actuar como nueva adsorción superficial y el proceso puede repetirse; y
- Existe un equilibrio entre adsorción-desorción, entre moléculas rechazadas y permitidas en la superficie del sólido; la desorción es un proceso activado, la energía de activación es  $E_1$  para las moléculas adsorbidas en la primer capa y  $E_l$  para las moléculas adsorbidas en las otras capas. El valor de  $E_1$  es tomado como calores diferenciales de adsorción de las moléculas del adsorbato en la superficie del sólido. El valor de  $E_l$  corresponde al calor de licuefacción del adsorbato a la temperatura de adsorción.

Finalmente, la ecuación de BET es expresada en la forma lineal siguiente:

$$\frac{v_s}{v_s - v_m} = \frac{C + 1}{C - 1} \frac{p}{p_0} + \frac{C + 1}{C - 1} \frac{p_0}{p} \frac{v_m}{v_s}$$

De la gráfica BET  $\frac{v_s}{v_s - v_m}$  vs  $\frac{p}{p_0} + \frac{p_0}{p}$  se obtiene la pendiente  $\frac{C + 1}{C - 1} \frac{v_m}{v_s}$  con ordenada al origen  $\frac{C + 1}{C - 1}$ . Resolviendo estas dos ecuaciones simultáneamente, se obtiene la capacidad de la monocapa BET ( $n_m$ ) y C cuya constante varía para cada temperatura y cada sistema gas-sólido:

El área específica,  $a(\text{BET})$ , es obtenida de la capacidad de monocapa BET,  $n_m$ , por la aplicación de la simple relación:

Donde  $L$  es la constante de Avogadro y  $\delta$  es el área promedio ocupada por cada molécula en la monocapa. Emmett y Brunauer (1937) propusieron que el área particular,  $\delta$ , puede ser calculada mediante la siguiente relación:

Donde  $f$  es un factor de la estructura (para estructuras hexagonales se considera 1.091),  $\rho$  es la densidad absoluta del líquido adsorbido a la temperatura de operación y  $M$  es la masa

molar del adsorbato. Para el caso importante de la adsorción de nitrógeno a 77K (temperatura de ebullición), el valor de  $\delta(\text{N}_2)$  se toma  $0.162 \text{ nm}^2$ .

Bajo estas condiciones, se pueden adsorber consecutivamente varias capas moleculares sobre la superficie, sin embargo, el área superficial se establece con la cantidad adsorbida correspondiente a una capa molecular (monocapa).

Cabe mencionar que el área superficial medida de esta manera puede no ser la efectiva para la catálisis, ya que sólo algunas regiones de la superficie (centros activo) pueden ser efectivas para la quimisorción de un reactante, mientras que el nitrógeno puede ser adsorbido físicamente en una extensión superficial mucho mayor.

Además, cuando el catalizador se encuentra disperso en un soporte de área considerable, es posible que sólo una parte del área del soporte esté recubierta con átomos catalíticamente activos, ya que estos pueden estar aglomerados, disminuyendo así la actividad.

### 2.7.1.2. Poro

De las curvas de histéresis, la rama inferior representa las medidas obtenidas por adsorción progresiva del gas adsorbente y la rama superior a la desorción progresiva. La isoterma de adsorción representa la relación entre la cantidad adsorbida por unidad de masa del sólido y la presión al equilibrio (o presión relativa) a una temperatura conocida.

En 1940, Brunauer y col.<sup>[29]</sup> propusieron clasificar las isotermas de adsorción en cinco grupos (Figura 2.11). La clasificación relaciona el tamaño de poro promedio del adsorbente y la intensidad de interacción entre adsorbato-adsorbente.

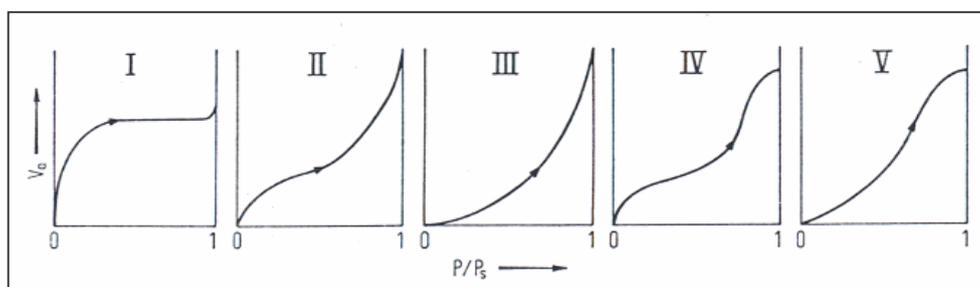


Figura 2.11. Tipos de isotermas de adsorción.<sup>[29]</sup>

Isotermas de Tipo I son características de los adsorbentes microporosos. Isotermas de Tipo II y III son observadas en adsorbentes macroporosos. La isoterma Tipo II ocurre frecuentemente, mientras que la isoterma Tipo III es inusual y corresponde a una interacción muy débil entre adsorbato-adsorbente. Isotermas de Tipo IV y V son obtenidas por adsorbentes mesoporosos. Al igual que la isoterma Tipo III, la isoterma Tipo V presenta una interacción débil entre adsorbato-adsorbente.<sup>[29]</sup>

Sin embargo, una isoterma no puede relacionar un grupo, ya que diferentes tipos de poros están presentes en los adsorbentes.

No obstante, se tiene una segunda alternativa para determinar la textura del poro del adsorbente a partir de la curva de histéresis. Boer<sup>[29]</sup> propuso una clasificación de curvas en cinco grupos, cada grupo es relacionado con la forma general de los poros presentes en el sólido, como se ilustra en la Figura 2.12.

La Histéresis Tipo A es asociada con poros de forma cilíndrica. Histéresis Tipo B comprende poros en forma de rendijas. Histéresis Tipo C y D indica la presencia de poros tipo cono (Tipo C) y poros formados por placas no paralelas (Tipo D); estos dos tipos de histéresis son inusuales. Histéresis Tipo E ocurren frecuentemente y corresponden a poros de cuello de botella, cavidades esferoidales o vacías entre las secciones cerradas (partículas esferoidales).

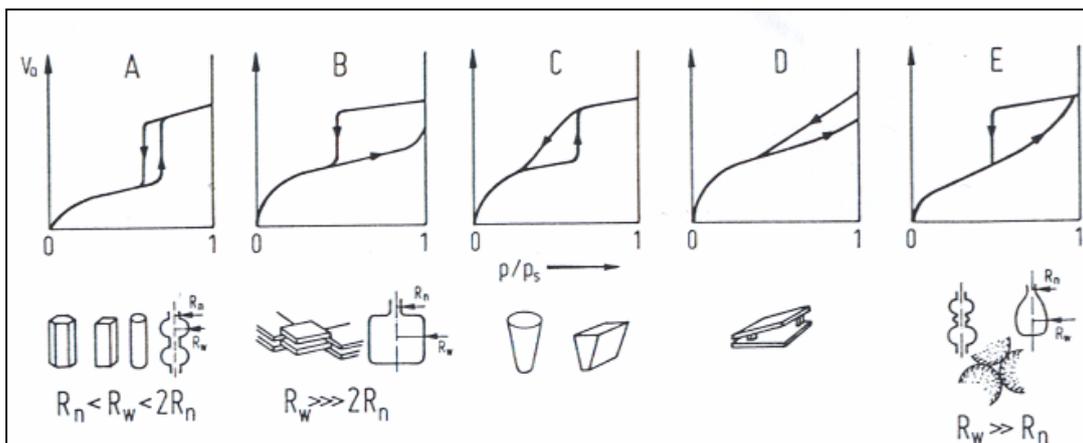


Figura 2.12. Tipos de curvas de histéresis y formas de poro.<sup>[29]</sup>

Los catalizadores típicos contienen uno o más grupos de poros, de donde el tamaño y volumen dependen del método de preparación. Los poros se clasifican de acuerdo a su tamaño; es decir:

1. Microporos (tamaño  $< 2$  nm), ultramicroporos (tamaño  $< 0.7$  nm);
2. Mesoporos ( $2\text{nm} < \text{tamaño} < 50$  nm); y
3. Macroporos (tamaño  $> 50$  nm).

La mayoría de las formas geométricas usadas para representar la forma de los poros son: cilíndricos (en algunos óxidos como alúmina y magnesia) tamaño = diámetro, rendijas (en carbón activado e hidruros) tamaño=distancia entre paredes y huecos entre esferas sólidas conectadas (en sílice y mucho sólidos obtenidos de geles), como se muestra en la Figura 2.13.

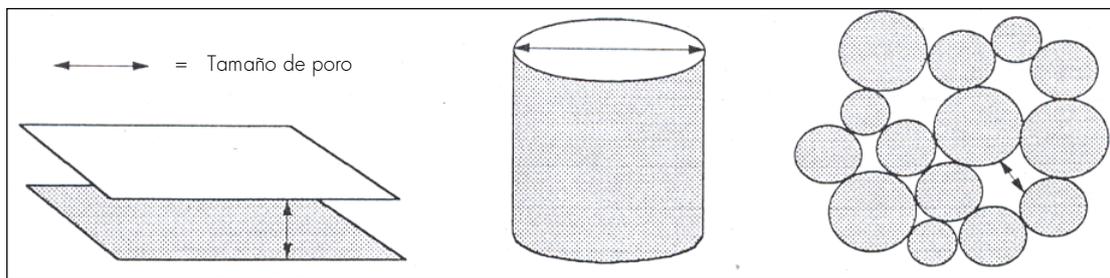


Figura 2.13. Modelos comunes de poros. [30]

Tales modelos asumen que cada poro es de tamaño uniforme a lo largo de su longitud, pero muy a menudo ellos son de forma de cuello de botella (cuerpo de poro más grande que el poro de la boca) o forma de embudo (al contrario).

Los catalizadores que contienen gránulos, generalmente poros de diferente tamaño, debe considerarse la distribución del tamaño de poro, que es el volumen de poro frente al tamaño de poro como se muestra en la Figura 2.14.

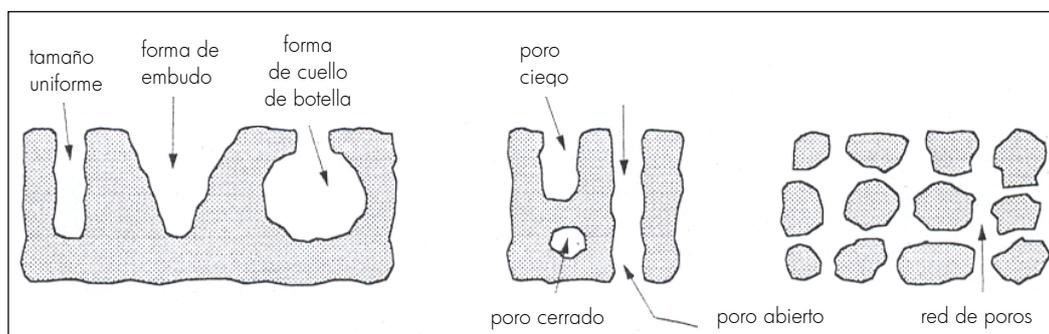


Figura 2.14. Tipos de poros. [30]

El poro puede ser cerrado (no accesible al exterior), ciego (abierto en un solo extremo) o abierto por ambos extremos. Cada poro puede ser aislado o, más frecuentemente, conectado a otros poros y formar una red de poros como se muestra en la Figura 2.14.

Los sólidos porosos tienen una superficie total mucho más alta que la correspondiente a la externa, por la contribución de la pared del poro. Los catalizadores más comunes tienen una área superficial específica entre 1 y 1000 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, mientras que el área superficial externa es del rango de 0.01-10 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

Los procesos catalíticos toman lugar en la superficie de los catalizadores, por consiguiente la actividad catalítica afecta el área específica. Para alcanzar la superficie, las moléculas reactivas deben cruzar a través del sistema de poros; el proceso de transferencia de masa dentro de los gránulos depende del tamaño de poro (macroporos, difusión global y microporos, difusión Knudsen)<sup>[31]</sup>

### 2.7.2. Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier

La FTIR se fundamenta en la absorción de la radiación IR por las moléculas. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se dé una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja.

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de estiramiento y de flexión. Las vibraciones de estiramiento son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces.

En principio, cada molécula presenta un espectro IR característico, debido a que todas las moléculas (excepto las especies diatómicas homonucleares como por ejemplo O<sub>2</sub> y Br<sub>2</sub>) tienen algunas vibraciones que, al activarse, provocan la absorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo. De esta forma, analizando cuáles son las longitudes de onda que absorbe una sustancia en la zona del infrarrojo, podemos obtener información acerca de las moléculas que componen dicha sustancia.

Para que un modo vibracional en una molécula sea activo en IR, debe estar asociado con cambios en el dipolo permanente y la molécula debe ser asimétrica ya que las moléculas totalmente simétricas no presenta absorbancia en esta región.

El espectro electromagnético puede ser descrito como la combinación del campo eléctrico y magnético que oscilan perpendicularmente entre sí. El campo eléctrico puede ser definido por su longitud de onda ( $\lambda$ ), longitud de un ciclo de oscilación, o por su frecuencia ( $\nu$ ), relacionados mediante la siguiente ecuación:

Donde  $c$  es  $3 \times 10^{10}$  cm/s. Es más común emplear el término número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) que es el inverso de la longitud de onda.

El espectro infrarrojo se divide en lejano, medio y cercano. La radiación en la región del infrarrojo medio ( $4000$  a  $400 \text{ cm}^{-1}$ ) corresponde a las frecuencias vibracionales de las moléculas. Para que las moléculas puedan adsorber energía en esta región su momento dipolar debe cambiar durante esa transición.

En general, la mayoría de la información que se obtiene de la caracterización de la superficie de óxidos es mediante el uso de moléculas de prueba adsorbidas y su análisis mediante espectroscopia de infrarrojo.

La espectroscopia de FTIR *in situ* mediante la adsorción de pequeñas moléculas ha sido bien establecida como una poderosa técnica analítica de superficie para caracterización de la naturaleza, fuerza, concentración y distribución de sitios ácidos. Las moléculas más utilizadas son:  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}$  y piridina. Estas moléculas deben: interactuar sin reaccionar e informar acerca de la naturaleza y fuerza de los sitios ácidos, además deben poseer un tamaño similar al de los reactivos (para mediciones cuantitativas).

La absorción de la radiación por una molécula orgánica en esta región produce una vibración, rotación doblamiento de uno de sus enlaces, mientras el resto de la molécula permanece en su estado electrónico de reposo. Las absorciones más importantes en la región infrarroja son las vibraciones de estiramiento simple, ya que la mayoría de las moléculas orgánicas tiene enlaces sencillos (Figura 2.15).

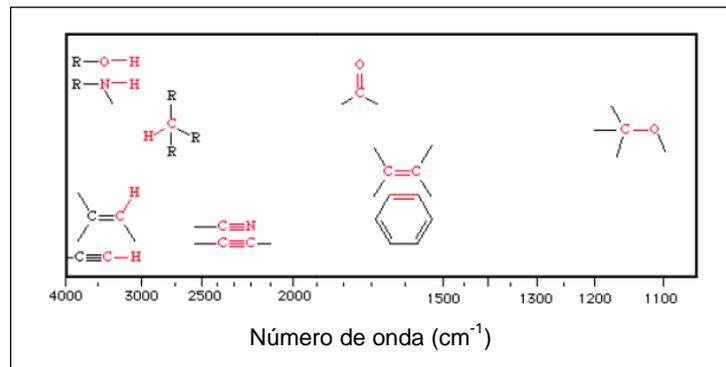


Figura 2.15. Rango de estudio de IR medio.

La asimetría molecular es un requisito para la excitación mediante la radiación infrarroja, ya que las moléculas totalmente simétricas no presentan absorbancias en esta región, a menos que el estiramiento asimétrico o doblamiento transitorios sean posibles en estas moléculas.

El análisis en la región por debajo de los  $1500\text{ cm}^{-1}$  puede ser demasiado complejo y a menudo se le conoce como “la región de la huella digital”, es decir, con esta región se identifica el tipo de molécula analizada.

Las superficies de óxidos metálicos consisten de cationes coordinativamente insaturados e iones óxido ( $\text{O}^{2-}$ ), y suelen estar terminadas por grupos  $\text{OH}^-$ , a menos que hayan sido tratadas a alta temperatura. Estos grupos  $\text{OH}^-$  de las superficies son intrínsecamente sensibles a las pruebas de estructura de superficie, su comportamiento y propiedades pueden ser convenientemente estudiadas mediante la espectroscopia de IR. <sup>[32]</sup>

En la caracterización de sitios ácidos superficiales usando la técnica de espectroscopia FTIR se determina los cambios de frecuencia e intensidad atribuidos a la interacción de las moléculas de prueba adsorbidas y los grupos funcionales de la superficie, por ejemplo los grupos  $\text{OH}^-$ .

### 2.7.2.1. Análisis de acidez

La piridina se prefiere como molécula de prueba en FTIR debido a que es más selectiva y estable que el  $\text{NH}_3$ , se adsorbe más fuertemente que el  $\text{CO}$  y el  $\text{CH}_3\text{CN}$ ; y es relativamente más sensible a los sitios ácidos de Lewis que el  $\text{NO}$ . La adsorción de la molécula de piridina se encuentra dentro de la longitud de onda de infrarrojo medio.

Por medio de la formación de un enlace de hidrógeno (grupos OH). Los principales modos de vibración de la piridina son sensibles a la adsorción en la región de 1400 a 1650  $\text{cm}^{-1}$ , los cuales se muestra en la Figura 2.16.

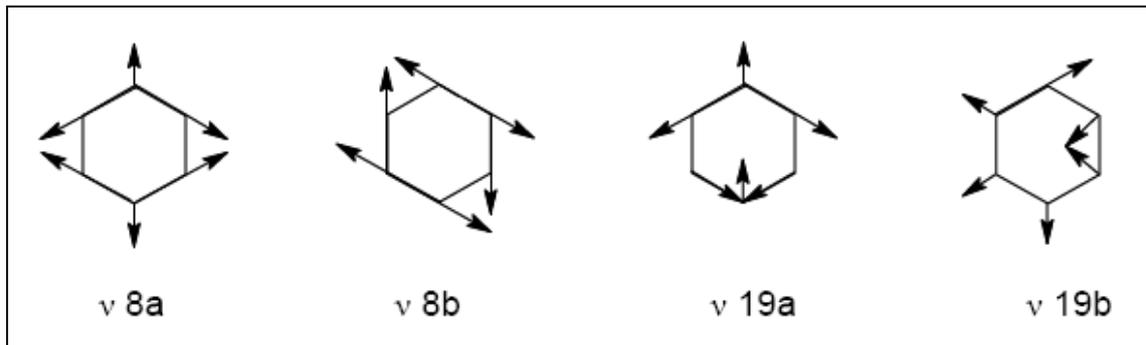


Figura 2.16. Modos vibracionales de la piridina

Al calentar la muestra que contiene piridina adsorbida en su superficie, se puede observar que la desorción procede como una función de la temperatura de la muestra. Por lo que se infiere que los sitios ácidos fuertes, son los que se desorben a altas temperaturas y de esta manera se puede obtener una evaluación cuantitativa de la distribución de fuerza ácida presente en las superficie de un soporte o catalizador.

La piridina presenta una fuerte basicidad debido al par libre de electrones ( $\text{pK}_a=5.2$ ). Esta molécula interactúa<sup>[33]</sup> de la siguiente forma:

- Con sitios coordinativamente insaturados (sitio ácido de Lewis). Entendiéndose como acidez de Lewis la capacidad de un sólido de aceptar un par de electrones, átomos metálicos coordinativamente insaturados; y
- Mediante protonación (sitio ácido de Brønsted). Se entiende por acidez de Brønsted a la propiedad de un sólido por donar un protón.

Los sitios ácidos de Brønsted adsorben la piridina para formar el ion piridinio, teniendo como referencia la banda en  $\sim 1545 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu 19b$ ) mientras que la piridina cuando se coordina con los sitios ácidos de Lewis, genera una banda en  $\sim 1450 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu 19b$ ). En la región del espectro de  $1590$  a  $1626 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu 8a$ ), vibraciones del anillo aromático de la piridina, aparecen otras bandas, el análisis de estas bandas permite identificar los sitios ácidos definidos (Lewis o Brønsted) o conjugados (Brønsted-Lewis) del material. Sólo las señales inicialmente descritas son tomadas para establecer la concentración de los sitios ácidos de Brønsted y Lewis. La piridina fisisorbida presenta una banda en  $1578$  ( $\nu 8b$ ).<sup>[34]</sup>

### 2.7.3. Espectroscopia Raman

La espectroscopia infrarroja mide la absorción de la radiación infrarroja y su frecuencia. La molécula o material absorbe la energía de una fuente infrarroja. La intensidad de la absorción infrarroja sigue la ecuación de Lambert-Beer:

Donde  $I_0$  e  $I$  son las intensidades de la radiación incidente y la transmitida, respectivamente,  $\epsilon$  es el coeficiente de absorción molar, característica para cada compuesto,  $c$  es la concentración de las moléculas y  $d$  es la longitud de paso a través de la muestra (Figura 2.17. A). La diferencia con el espectro Raman, es que la muestra es irradiada con un rayo laser cuya longitud de onda puede ser de la región ultravioleta a la infrarroja (Figura 2.17. B).

Por lo que, el espectro Raman mide el cambio de frecuencia con respecto a la radiación incidente. La diferencia con respecto a la radiación incidente es independiente de la longitud de onda del rayo incidente. Así, el espectro Raman es determinado con respecto al rayo incidente, y el Raman refleja la transición vibracional incluso si la radiación infrarroja no está presente durante el registro del espectro.

La principal diferencia entre Raman y vibración infrarroja es que estas vibraciones que modifican la polarizabilidad del enlace son activadas en Raman, mientras las vibraciones que modifican el momento dipolar del enlace son activadas en infrarrojo.

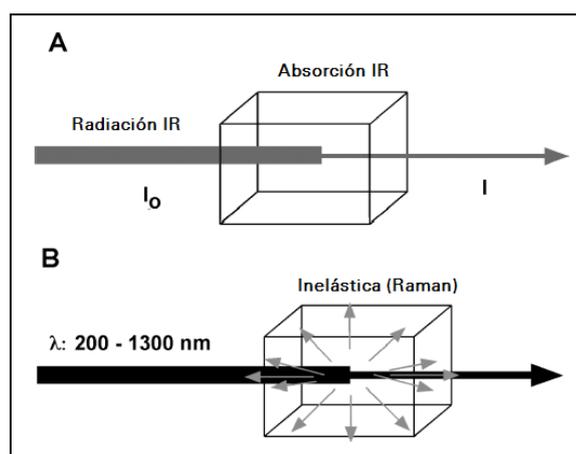


Figura 2.17. Interacción de la radiación con la materia. (A) Espectroscopia IR, (B) Espectroscopia Raman.<sup>[35]</sup>

La espectroscopia Raman es una poderosa técnica en la caracterización de catalizadores debido a que provee información fundamental acerca de la estructura catalítica molecular e intermediarios en reacción de superficie. Además, la espectroscopia Raman puede proporcionar esta información bajo condiciones *in situ* (temperatura, presión parcial de los compuestos en fase gaseosa, etcétera).<sup>[36]</sup> La caracterización *in situ* ha demostrado que la estructura de un catalizador no es siempre la misma bajo condiciones ambiente, deshidratado o durante la operación catalítica.<sup>[35]</sup>

El análisis mediante espectroscopia Raman está basado en el análisis de la luz dispersada por un material al incidir sobre este un haz de luz monocromática de frecuencia  $\nu_0$ .

La dispersión es la desviación de la luz de su dirección original de incidencia. La interacción del vector de campo eléctrico en una onda electromagnética con los electrones del sistema con el que interactúa da lugar a la dispersión de la luz incidente. Existen dos tipos básicos de dispersión:

- i. Elástica. Mantiene la misma frecuencia  $\nu_0$  que la luz incidente, conocida como dispersión de Rayleigh. Ésta no muestra información sobre la composición de la muestra analizada; e
- ii. Inelástica. Presenta un cambio frecuencial, resultando de la interacción del haz monocromático con la materia. Dentro de la inelástica existen dos tipos, una que tiene frecuencia más baja y una que tiene frecuencia más alta que la luz incidente, características de la naturaleza química de la muestra e independientes de la radiación incidente.

A la luz dispersada inelásticamente se le llama dispersión Raman, existen dos tipos. En uno de ellos la luz dispersada tiene menor energía que la luz incidente y el efecto se llama dispersión Raman Stokes. En el otro, la luz dispersada tiene mayor energía que la luz incidente, es decir tiene mayor frecuencia que la luz incidente y se le llama dispersión Raman anti-Stokes, ver Figura 2.18.

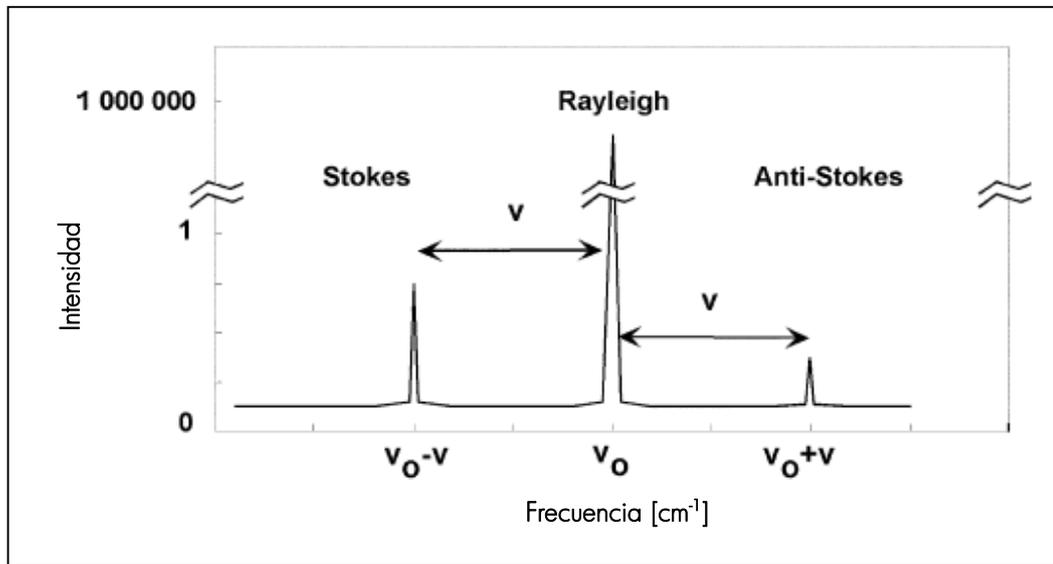


Figura 2.18. Radiación dispersada durante el espectro Raman.<sup>[35]</sup>

#### 2.7.4. Potencial zeta

Los datos de potencial zeta (PZ) y punto isoeléctrico (PIE) son muy útiles en el diseño de catalizadores, ya que permiten determinar el porcentaje de recubrimiento superficial de estos materiales después de impregnar algún componente.

La medición del potencial zeta se establece mediante una técnica llamada microelectroforesis, relacionada con la movilidad de las partículas, para ellos se utiliza un microscopio estereoscópico de alta calidad, mediante el cual es posible observar las partículas coloidales, o bien, las partículas de una suspensión que pasan a través de la celda electroforética.

Los electrodos localizados en cada una de las terminales de la celda electroforética (ánodo de molibdeno y cátodo de plata) proporcionan la energía necesaria para crear un campo eléctrico, de tal manera que las partículas de coloidales o suspensiones son cargadas y se mueven a través del campo, estableciéndose una rapidez y dirección a partir de las cuales se determina el PZ.

La magnitud del PZ normalmente se establece en función del potencial de Hidrógeno (pH) de la solución que contiene el compuesto a analizar (Figura 2.19), para lo cual se realiza un estudio sobre el rango de pH conocido, modificando el pH de la muestra con soluciones ácidas o básicas, según sea el caso.

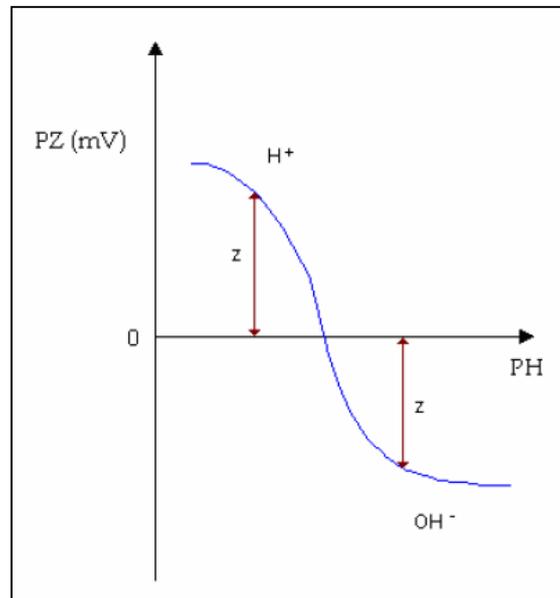


Figura 2.19. Potencial zeta en función del pH de la solución

Esta modificación en el pH de la muestra, genera una reacción superficial en las partículas de los coloidales o suspensiones, obteniendo partículas cargadas positivamente o negativamente, dependiendo de la solución modificadora.

La reacción de la superficie se hace más positiva cuando el pH disminuye (zona ácida), estableciéndose la siguiente reacción:

La reacción de la superficie se hace más negativa cuando el pH aumenta (zona básica), estableciéndose la siguiente reacción:

Una de las aplicaciones de esta técnica es la determinación del PIE de la muestra (Figura 2.20), el cual se define como el pH para el cual la sustancia analizada presenta carga neta, es decir, no se ve arrastrada por algún campo eléctrico. Este punto representa la máxima estabilidad de una sustancia (movilidad iónica nula).

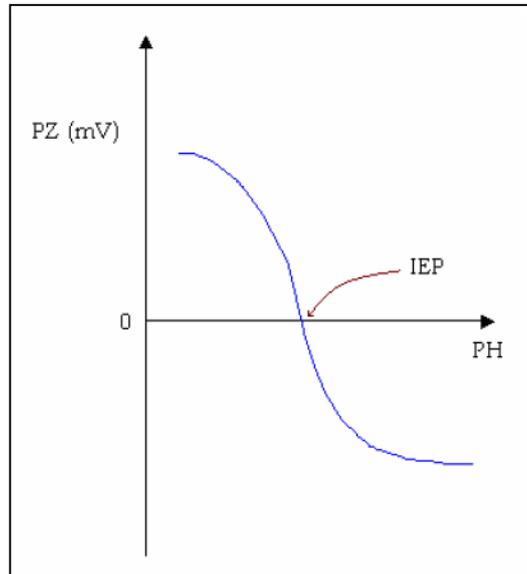


Figura 2.20. Punto isoeléctrico en función del pH de la solución

Parks mostró que el PZ está directamente relacionado con la composición de las muestras (soporte y catalizadores), siendo que la medición de PZ por migración electroforética depende la composición en la superficie; tomando estas pautas Gill y Escudéy usaron la medición de PZ para determinar el porcentaje de recubrimiento superficial (ASC, por sus siglas en inglés: *apparent surface coverage*) asumiendo que existe una relación entre la superficie y la fase soportada y el PZ determinado por migración electroforética.<sup>[37]</sup>

Siendo que el PZ de una superficie "soporte – especies soportadas" se sitúa entre el PIE del soporte y el PIE de la fase soportada, es posible calcular el porcentaje de recubrimiento superficial (ASC) a partir de la ecuación de Gil-Llambias<sup>[38]</sup>.

El PZ de muestras con más de un compuesto está dado por la ecuación:

Donde PZ es igual al PZ de la muestra,  $X_i$  representa la fracción molar de cada especie y  $PIE_i$  es igual al PIE de cada muestra.

Considerando que la superficie está relacionada con el PZ, entonces para un componente soportado la ecuación anterior resulta en:

Donde  $S$  representa al soporte,  $M$  a la fase soportada y  $X$  la fracción molar en la superficie, la cual resulta ser definida como:

---

Siendo  $M_S$  y  $M_M$  el peso molecular del soporte y la fase soportada, respectivamente. Por lo tanto, el ASC resultado de la sustitución de cada una de las ecuaciones es:

---

### 2.7.5. Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica espectroscópica que permite identificar las fases cristalográficas de un material.

Los rayos X son una radiación electromagnética con una longitud de onda que oscila entre  $0.1$  y  $100\text{\AA}$ , esta radiación o bombardeo de electrones de alta energía interactúa con la materia de tal manera que el rayo incidente sobre el material cristalino es difractado en varias direcciones por los átomos o iones del material (Figura 2.21).

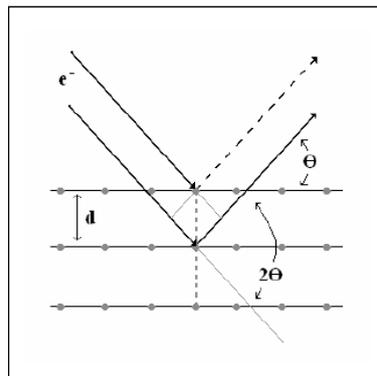


Figura 2.21. Esquema para la difracción de rayos X.

La mayoría de los cristales pueden tener muchos tipos de planos, cada tipo de plano tiene una distancia interplanar específica dando lugar a un ángulo característico de rayos X difractado.

La relación entre la longitud de onda de los rayos X ( $\lambda$ ), la distancia interplanar ( $d_{hkl}$ ), el ángulo ( $\theta$ ) y un número entero ( $n$ ), fue establecido geoméricamente como la ley de Bragg:

Esta ecuación expresa el requerimiento para que los rayos X aparezcan sólo a ciertos ángulos discretos, cuando la radiación de una longitud de onda incide sobre los planos de un cristal con ciertas distancias interplanares dadas por  $d_{hkl}$ ; es decir, cuando en la interacción cristal-radiación se produce una situación de máximo de difracción, el fenómeno es como si la radiación incidente se estuviera reflejando en la secuencia de planos cristalinos de los índices  $hkl$  y espaciado  $d_{hkl}$ .

### 2.7.6. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM) proporciona una imagen detallada de la superficie de un material catalítico, es decir, contiene información acerca de la composición superficial del material (análisis elemental).

La teoría de funcionamiento de esta técnica establece que una fuente de electrones es enfocada (a vacío) dentro de una sonda fina, la cual está localizada sobre la superficie de la muestra a analizar (Figura 2.22), conforme los electrones penetran la superficie, aparecen varias interacciones, esto produce la emisión de electrones o fotones a través de la superficie.

En el microscopio electrónico de barrido, el haz electrónico llega a la muestra. Cuando el haz de electrones choca contra la muestra, ocurren interacciones entre dichos electrones y los átomos que componen la muestra. Lo cual, provoca que surjan señales tales como: electrones secundarios, electrones retrodifundidos, rayos X característicos, electrones Auger, catodoluminiscencia. Todas estas señales se producen simultáneamente pero cada una de ellas es captada por detectores diferentes. Uno de los detectores más comunes es el de electrones secundarios. Los mismos son emitidos desde la muestra como consecuencia de las ionizaciones surgidas de las interacciones inelásticas. Por esta razón, poseen baja energía (50 eV). Estos brindan una imagen de la morfología superficial de la muestra.

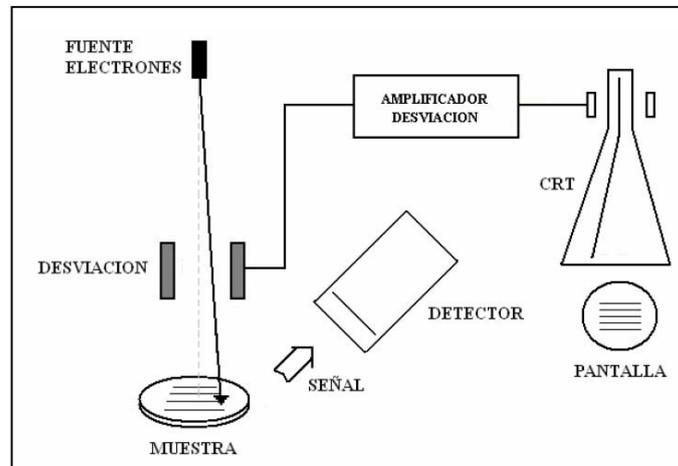


Figura 2.22. Esquema de un microscopio electrónico de barrido.

Es decir, un generador de barrido es el responsable de producir el movimiento del haz, de manera que barra la muestra punto a punto. De la interacción entre los electrones incidentes con los átomos que componen la muestra se generan señales, las cuales pueden ser captadas con detectores adecuados para cada una de ellas. El detector capta una señal y las convierte en una señal electrónica que es proyectada en un tubo de rayos catódicos (CRT). El barrido del haz está sincronizado con el barrido del CRT y produce una relación uno a uno entre puntos de la muestra y punto en el CRT.

Para la preparación de las muestras se utiliza un portamuestras de aluminio en el cual se coloca una película de carbón de 0.5 mm de espesor, encima de ésta se coloca la muestra sin aplicar ningún recubrimiento. La resolución del SEM puede acercarse a pocos nanómetros (3.5 nm), y puede operar a aumentos que ajustan a  $18 \times 300,000x$ .

El microscopio electrónico de barrido es similar al microscopio electrónico de transmisión. Ambos tienen ciertas características comunes tales como un cañón de electrones donde se genera el haz de electrones, lentes condensadoras y objetiva, sistema de vacío. La diferencia principal entre ellos es la manera en que forman y magnifican la imagen. Esto hace que la información que se obtenga de cada uno sea distinta. Mientras el SEM posibilita conocer la morfología superficial, el TEM permite el estudio de la estructura de las muestras delgadas.

### 2.7.7. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

El aumento de una imagen mediante un microscopio está determinado por la longitud de onda ( $\lambda$ ) de la luz en un microscopio convencional. El microscopio electrónico utiliza

electrones para iluminar un objeto. Dado que los electrones tienen una longitud de onda mucho menos que la de la luz pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas.

El sistema óptico-electrónico del TEM está constituido por las siguientes partes: cañón de electrones, sistema de lentes y pantalla fluorescente. Estos componentes están ensamblados en una columna vertical la cual se encuentra en alto vacío.

El cañón de electrones, es la fuente emisora del haz de electrones. Se encuentra ubicado en la parte superior de la columna. Está constituido por un filamento (cátodo), un cilindro con una apertura central, llamado cilindro de Wehnelt que rodea al filamento y tiene un potencial ligeramente más negativo que éste. El ánodo se encuentra por debajo del cilindro de Wehnelt.

El filamento es calentado por el pasaje de corriente (alrededor de 2800 K). Los electrones emitidos por el cátodo son acelerados hacia el ánodo, pasan por la apertura circular central de éste y un haz de alta energía es emitido hacia la columna del microscopio.

Comúnmente un TEM contiene tres conjuntos de lentes con muchas posibles variantes en la configuración de las lentes. Los conjuntos se denominan, respectivamente, lentes condensadoras o condensador, lentes de objetivo o simplemente objetivo, y lentes de proyección o proyector. Las lentes condensadoras se encargan de la formación inicial del haz tras la emisión de los electrones. Las lentes de objetivo focalizan el haz sobre la muestra y finalmente las lentes de proyección se encargan de expandir el haz reflejado hacia la pantalla u otro dispositivo de visualización tal como película. Los aumentos del TEM vienen dados por la razón de las distancias entre la muestra y el plano imagen del objetivo.

La lente objetiva forma la primera imagen, localizada debajo del espécimen. Es considerada el componente más importante del microscopio electrónico. Cualquier defecto en ésta, será magnificado y transmitido al resto del sistema óptico. Por lo tanto, de ella dependen, en gran medida, la resolución final y la corrección de las aberraciones.

Las lentes intermedias y proyectora son las encargadas de amplificar la imagen dada por la lente objetiva y proyectarla sobre la pantalla fluorescente.

La pantalla del microscopio electrónico de transmisión está recubierta por una pintura de fluoruros de Zn y Cd, que fluorescen cuando es bombardeada por electrones, generando una imagen en el rango longitud de onda del visible.

Las muestras son preparadas de la siguiente forma: la muestra (polvo) se coloca en un solvente (alcohol, heptano etc.) y se dispersa de 15 a 30 min. Se deja reposar para que precipite y se toma un poco de la solución con un capilar, de la cual se coloca una gota sobre una rejilla de cobre que lleva un recubrimiento de formar y carbón que es donde quedan las partículas. Finalmente se introduce al microscopio.

La resolución del TEM puede acercarse a pocos angstrom ( $1.9\text{\AA}$ ), y puede operar a aumentos que se ajustan fácilmente de  $100\times$  a  $1,500,000\times$ .

Para poder obtener imágenes de alta resolución la apertura objetiva debe de permitir el paso de varios haces difractados. Mientras más grande es el número de haces difractados que son usados para formar la imagen final, más confiable será su contraste para conocer las características de la muestra.

Lo anterior implica que el TEM dirija el haz de electrones hacia el objeto que se desea aumentar, estos electrones interactúan con la muestra produciendo señales que son captadas por algún detector, o bien, proyectadas directamente sobre una pantalla. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra. Cuando el haz de electrones interacciona con la muestra se producen varios tipos de señales, las cuales nos permiten hacer la caracterización estructural y química de ésta. Existen dos tipos de interacción posible: elástica e inelástica. En la interacción inelástica no se transfiere energía del electrón a la muestra ya que pasa a través de la muestra sin ninguna interacción (haz directo). En cuanto la interacción inelástica se transfiere energía del electrón incidente a la muestra, esta transferencia genera diferentes señales como rayos X, electrones Auger, electrones secundarios, etcétera, (Figura 2.23).

Los electrones retrodispersados y secundarios nos dan información sobre la superficie de la muestra, permitiendo de este modo obtener una imagen topográfica de ella, estos electrones son la fuente de información para la microscopía electrónica de barrido. Los electrones absorbidos nos dan información sobre la resistividad de la muestra. Los electrones Auger y los rayos X característicos dependen de la composición química de la muestra.

Los electrones que atraviesan la muestra los podemos clasificar en dos tipos: transmitidos, es decir, aquellos que pasan a través de la muestra; y difractados, que son aquellos que son desviados de su dirección de incidencia. Los haces transmitidos y difractados son los que usa la lente objetiva para formar la imagen de la muestra en un microscopio electrónico de transmisión, debido a que aportan información sobre las características estructurales de éstas.

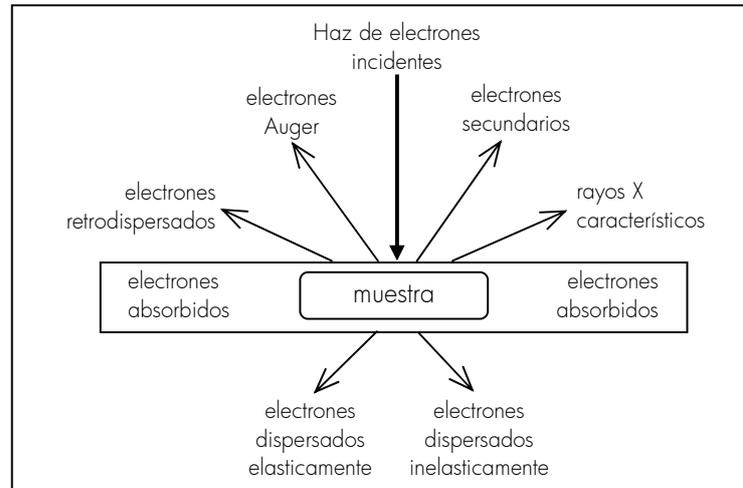


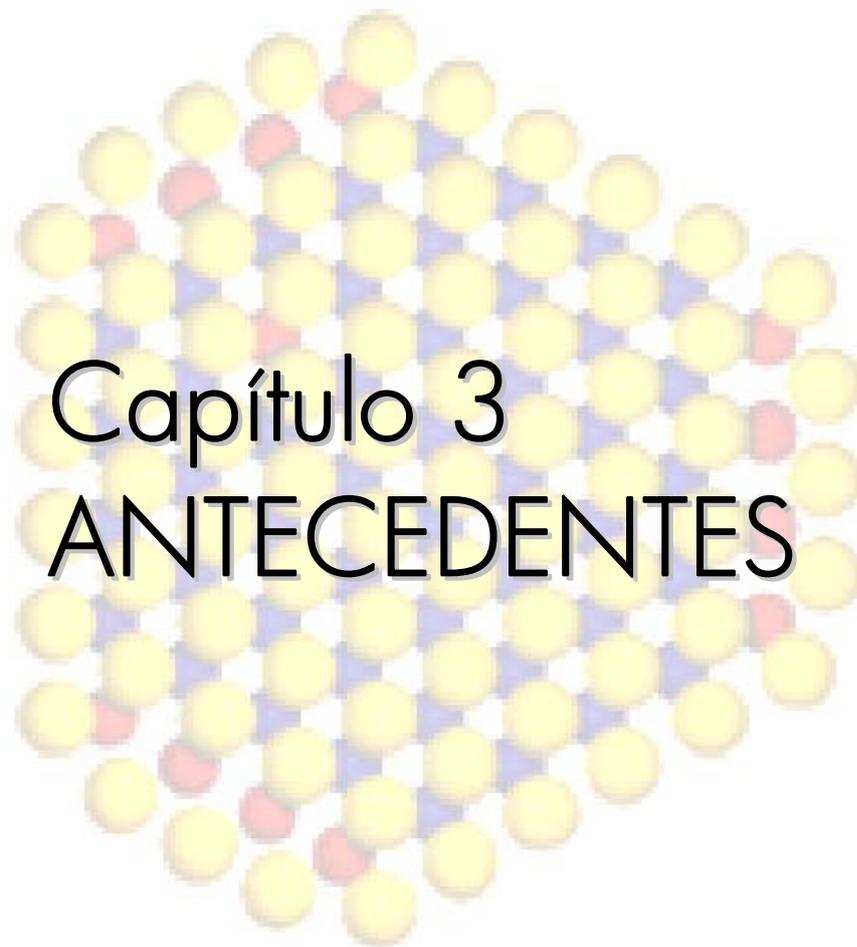
Figura 2.23. Interacción haz electrónico muestra y señales generadas.

La imagen de la dispersión de partículas de electrones aparecerá más oscura que el fondo. Entre mayor sea la intensidad de las ondas dispersas mayor será el contraste.

En catálisis el análisis de sulfuros permite apreciar la dispersión y morfología de cristalitas,  $\text{MoS}_2$ , de los catalizadores sulfurados. A partir de la técnica HRTEM es posible estimar la longitud y grado de apilamiento representativos de los cristalitas a partir de la cuantificación de los mismos en las micrografías.

De los resultados obtenidos, se estima el grado de apilamiento promedio ( $N$ ), a partir de:

siendo  $n_i$ : frecuencia de apilamiento y  $N_i$  numero de capas (apilamiento).



Capítulo 3  
ANTECEDENTES

## ANTECEDENTES

El marco teórico permite dar paso al apartado de antecedentes, donde se muestra el avance de las investigaciones realizadas en este tema, con el fin de establecer los objetivos e hipótesis del presente trabajo de investigación.

La utilización de aditivos en catalizadores de hidrotratamiento ha sido estudiada por más de 40 años. Estudios recientes hablan del fósforo como aditivo común en catalizadores para mejorar la actividad catalítica de hidrodesulfuración frente a la hidrogenación de catalizadores convencionales  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Nagai y col.<sup>[39]</sup> observaron en catalizadores  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  que a una temperatura por encima de los 260 °C y 10.1MPa, la presencia de acridina (0-200 ppm N) aceleraba significativamente la HDS de dibenzotiofeno, con una alta selectividad en la ruta de DDS. Para el mismo tipo de catalizadores Rabarihoela y col.<sup>[40]</sup> obtuvieron una conversión del 75% para el 4,6-DMDBT (500 ppm S) con una relación de selectividad  $\text{HYD}/\text{DDS}=3$ .

En un estudio posterior, Rabarihoela y col.<sup>[41]</sup> estudiaron el efecto de acridina y octadrina utilizando el fósforo como aditivo,  $\text{NiMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (3% en peso NiO, 16% en peso  $\text{MoO}_3$ , 2.4% en peso P). Para la HDS del 4,6-DMDBT (400-520 ppm S) al término de 20 s (tiempo de contacto) la conversión fue del 75%, los resultados mostraron que se favorece la ruta de HYD frente a la ruta de DDS. La reacción se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo a 340 °C y 2.5-5.5 MPa. En una segunda prueba catalítica a 340 °C y 4 MPa con un tiempo de contacto de 3.7 s, la conversión de 4,6-DMDBT fue de 26% en ausencia de compuestos nitrogenados y del 4% en presencia de compuestos nitrogenados (20 ppm de N), presentando una mayor inhibición de la HDS en la ruta de HYD que en la ruta de DDS del 4,6-DMDBT.

Por su parte Ferdous y col.<sup>[42]</sup> encontraron para este último catalizador,  $\text{NiMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (obtenido por co-impregnación con 14 % en peso Mo, 3% en peso Ni y 2.7% en peso P) que la adición de fósforo aumenta la estabilidad del catalizador e incrementa la HDN (única evaluación catalítica) de 62% a 78.4% para un gasóleo pesado a (385°C y 8.7 MPa).

En estudios posteriores<sup>[43,44]</sup> corroboraron que la HDS e HDN ocurre en sitios diferentes, atribuyendo la DDS a los sitios de esquina y la HYD a los sitios de borde. Además, con la adición de fósforo obtuvieron un mayor grado de apilamiento de cristalitos  $\text{MoS}_2$  (mayor a seis capas). El apilamiento es atribuido a la fuerte interacción de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con el fósforo formando  $\text{AlPO}_4$ , con lo cual disminuye la adsorción de molibdeno<sup>[45]</sup>. Complementado su

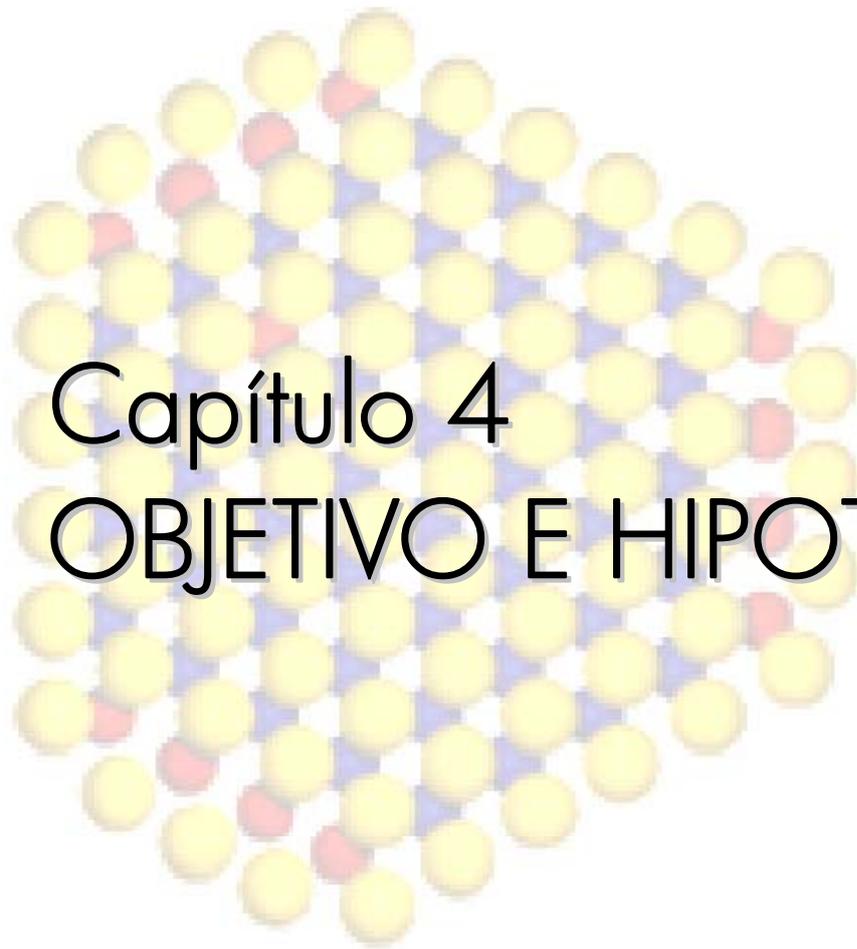
trabajo anterior, atribuyen el aumento en la actividad de HDN al grado de apilamiento. No obstante, observan que cuando se aumenta la carga de Mo, de 10.6% a 13.2% en peso, la actividad de HDN disminuye de 62.7% a 61.9%.

Siendo el estudio mas reciente y completo en cuanto a carga de fósforo se refiere el realizado por Sundaramurthy y col.<sup>[46]</sup> cuyos catalizadores contienen 13% en peso Mo, 2.5% en peso Ni con la variación de % en peso P en 0-4.5%, depositados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a partir de una solución acuosa (~pH = 4). En este trabajo utilizaron gasóleo ligero, quinolina (2,400 ppm N) y DBT (6,500 ppm S). El catalizador que mejor conversión de HDS e HDN fue el correspondiente a 2.5% en peso de fósforo, dicha carga incrementa el número de sitios activos de Mo resultado de una alta dispersión.

En cuanto a preparación se refiere Maity y col.<sup>[47]</sup> observaron que los catalizadores preparados por co-impregnación muestran mayor actividad en HDS y HDN con respecto a los catalizadores preparados por impregnación sucesiva para catalizadores PCoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. No recomiendan el depósito de altos contenidos de P, siendo que éste favorece la formación de aglomerados de cristalitos de MoO<sub>3</sub>, los cuales no promueven sitios activos e incluso su formación disminuye la actividad catalítica de los catalizadores. Finalmente, confirmaron que la presencia de fósforo inhibe la formación de coque en los catalizadores durante el hidrot ratamiento.

Recientemente Sánchez<sup>[25]</sup> realizó un estudio con la modificación de alúmina mediante la incorporación de sílice, de lo cual obtuvo que la composición óptima en el contenido de sílice es del 10%. Las reacciones evaluadas corresponden a naftaleno, 4,6-DMDBT, 4,6-DMDBT en presencia de naftaleno, 4,6-DMDBT en presencia de naftaleno y carbazol. El estudio lo realizó para catalizadores con una carga de 2.8 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> y una relación atómica de Ni con respecto a Mo igual a 0.3.

Al observar el incremento en la actividad catalítica en catalizadores, donde la alúmina ha sido modificada; al no haber más estudios reportados hasta el momento y que además involucren la incorporación de fósforo como aditivo, siendo éste ampliamente utilizado en catalizadores convencionales para mejorar la actividad catalítica, como ha sido estudiado y reportado por los autores citados en el presente apartado surge este trabajo de investigación para el desarrollo de alúmina modificada con sílice y la incorporación de fósforo como aditivo.



Capítulo 4

# OBJETIVO E HIPOTÉISIS

## OBJETIVO

### | 4.1. Objetivo general

Analizar el efecto de la incorporación de fósforo en la preparación de catalizadores  $\text{NiMo}/\text{SiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sobre la reacción de hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT en presencia de carbazol.

### | 4.2. Objetivos particulares

- Evaluar el efecto del fósforo en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.
- Evaluar el efecto del fósforo en la reacción de HDN de carbazol.
- Evaluar el efecto del fósforo en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT en presencia de carbazol.
- Caracterizar los catalizadores para explicar los resultados de las pruebas catalíticas anteriores.

## HIPÓTESIS

El empleo de fósforo proporcionará acidez al catalizador NiMo promoviendo de esta manera, la selectividad hacia productos de desulfuración directa, en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT por lo que en presencia de carbazol, la actividad de HDS se verá afectada en menor grado por la competencia de sitios activos para la reacción de hidrogenación. Aunado a lo anterior, la presencia de un porcentaje de sílice en la superficie de la alúmina eliminará los grupos hidroxilo más reactivos evitando con esto la fuerte interacción del molibdeno con el soporte.



Capítulo 5  
DESARROLLO  
EXPERIMENTAL

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

## 5.1. Preparación del soporte

La fase de  $\gamma$ -alúmina (Sasol, 207 m<sup>2</sup>/g) se diluye en etanol anhidro (J.T. Baker 99%) para la posterior adición del tetraetilortosilicato (Aldrich 98%), precursor de sílice (SiO<sub>2</sub>); logrando con ello que los hidroxilos de la superficie de alúmina reaccionen con la sal precursora, obteniendo una alta dispersión de Si en la superficie. Durante el proceso de secado y calcinación del soporte se fijará el Si mediante puentes Al-O-Si. La Figura 5.1 muestra el esquema de preparación; el contenido de sílice bajo el cual se trabajó fue de 5-10% en peso, los cálculos se desglosan en el Apéndice 1.

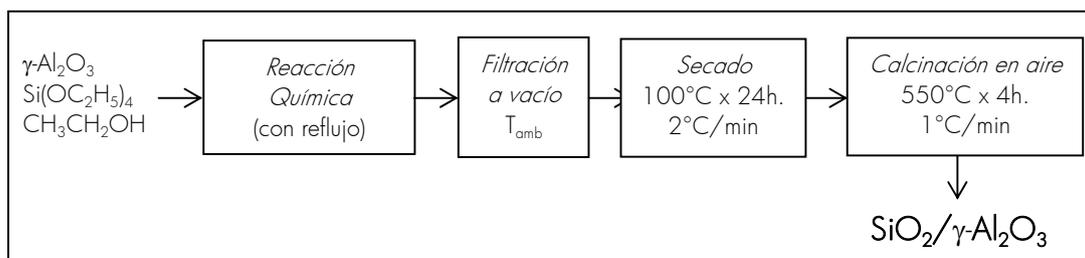


Figura 5.1. Preparación del soporte.

## 5.2. Determinación del volumen de impregnación

Para estimar el volumen de solución impregnante ( $V_s$ ) necesario para la co-impregnación incipiente, se debe adicionar agua desmineralizada al soporte hasta formar un espejo de agua en el material (Figura 5.2).

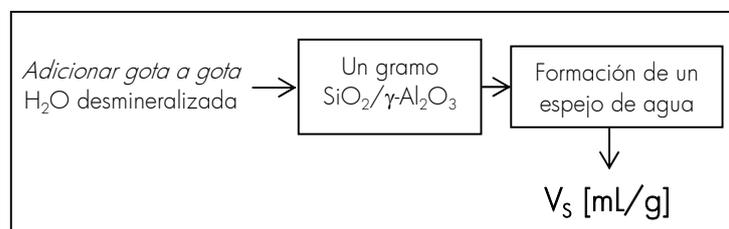


Figura 5.2. Determinación del volumen de impregnación.

### 5.3. Preparación de catalizadores por co-impregnación incipiente

La preparación de los catalizadores se realizó utilizando: heptamolibdato de amonio tetrahidratado (Sigma-Aldrich), nitrato de níquel hexahidratado (Sigma-Aldrich) y ácido fosfórico (Mallinckrodt, 85%). Se impregnó el soporte con una solución que contenía Mo, Ni y P; estableciendo una carga de 2.8 átomos de Mo por  $\text{nm}^2$  y considerando la relación  $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo})=0.3$  para Ni con la variación del contenido de fósforo de 0, 0.5, 1.5, 2.5 y 3.5% en peso  $\text{P}_2\text{O}_5$ . El pH de la solución impregnante fue de 5, realizando el ajuste con  $\text{NH}_4\text{OH}$  (J.T. Baker, 30%). Siendo fijo el contenido de Mo y Ni, se nombraron los catalizadores con base en el contenido de fósforo; es decir:

NiMoP(0.0): 0.0% en peso  $\text{P}_2\text{O}_5$   
NiMoP(0.5): 0.5% en peso  $\text{P}_2\text{O}_5$   
NiMoP(1.5): 1.5% en peso  $\text{P}_2\text{O}_5$   
NiMoP(2.5): 2.5% en peso  $\text{P}_2\text{O}_5$   
NiMoP(3.5): 3.5% en peso  $\text{P}_2\text{O}_5$

La Figura 5.3 muestra el esquema de preparación de los mismos. Los cálculos se desarrollan en el Apéndice 2.

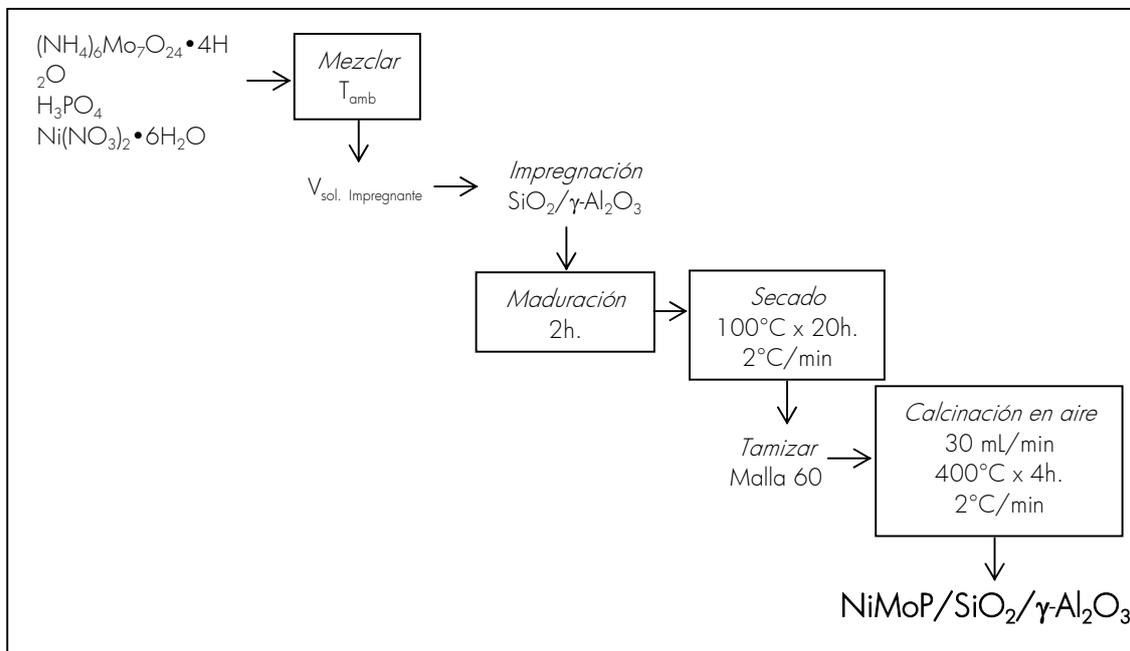


Figura 5.3. Preparación de catalizadores por co-impregnación incipiente.

#### 5.4. Evaluación catalítica de HDS de 4,6-DMDBT

Previa a la evaluación catalítica los catalizadores fueron activados siguiendo el procedimiento que se numera a continuación:

1. Mallar el catalizador a 0.25 mm (malla 60);
2. Depositar 200 mg del catalizador mallado en el plato poroso del reactor de vidrio en forma de "U";
3. Calentar el reactor de 25° a 80°C, haciendo pasar una corriente de N<sub>2</sub> con un flujo de 25 mL/min (atmósfera inerte para la eliminación del aire);
4. Cambiar el flujo de N<sub>2</sub> por el de una mezcla de H<sub>2</sub>S(15%)/H<sub>2</sub>, 20 mL/min;
5. Calentar hasta 400°C y mantener isotérmico el reactor durante 4 h a presión atmosférica;
6. Enfriar el reactor a 100°C; y
7. Cambiar, nuevamente, el flujo de H<sub>2</sub>S(15%)/H<sub>2</sub> por N<sub>2</sub> (25 mL/min) hasta alcanzar temperatura ambiente.

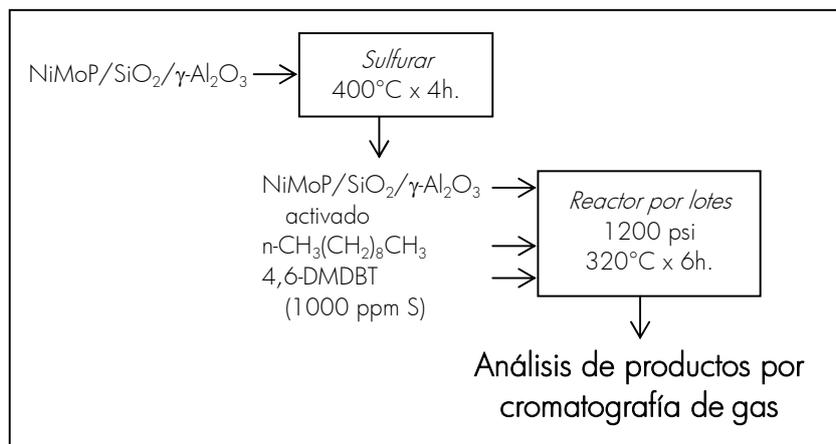


Figura 5.4. Evaluación catalítica de HDS de 4,6-DMDBT.

La evaluación catalítica se realizó en un reactor por lotes (300ml) marca Parr de acero inoxidable tipo 316. Los pasos a seguir (Figura 5.4) se numeran a continuación:

1. Preparar la mezcla de reacción con 200 mg de 4,6-DMDBT (Aldrich, 97%) en 40 mL de n-decano (Aldrich, 99%);
2. En atmósfera de nitrógeno, transvasar los 200 mg de catalizador activado y la solución que contiene el compuesto refractario al reactor por lotes;
3. Presionar a 600 psi con hidrógeno para iniciar la reacción;

4. Llevar a cabo la reacción a 320°C y 1200 psi durante 6 horas con agitación (1000 RPM); y
5. Realizar muestreo cada 30 min durante las primeras 3 h y posteriormente cada hora.

Las muestras fueron analizadas en un cromatógrafo HP 6890, con una columna HP-1 de 100 m x 0.025mm y un detector de ionización de flama. Los reactivos y productos de reacción fueron identificados por espectrometría de masas.

### 5.5. Evaluación catalítica de HDN de carbazol

La evaluación catalítica se lleva a cabo a las mismas condiciones de sulfuración y reacción que la desarrollada para la HDS del 4,6-DMDBT, con la modificación de la mezcla reactiva, conteniendo ésta 0.04 g de carbazol en 40 mL de m-xileno, (Figura 5.5).

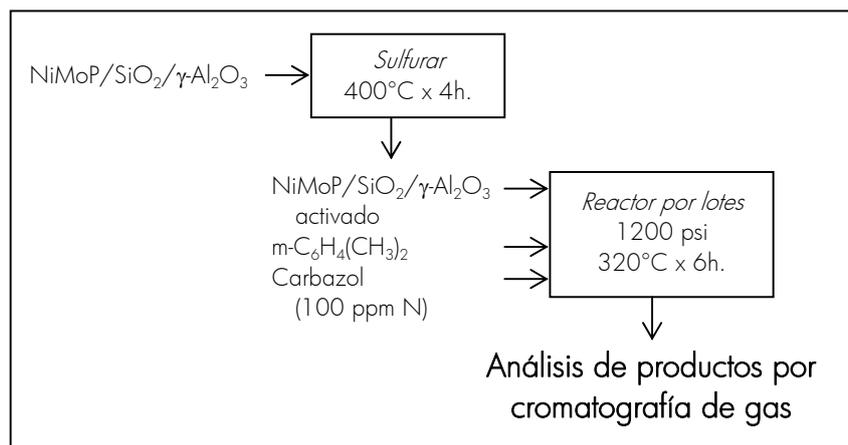
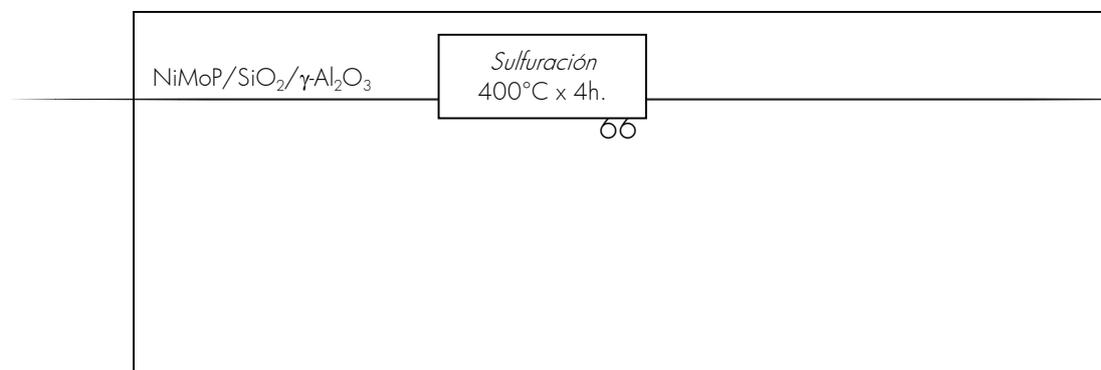


Figura 5.5. Evaluación catalítica de HDN de carbazol.

### 5.6. Reacción de HDS de 4,6-DMDBT en presencia de carbazol

En este caso la mezcla reactiva contiene 70% de n-decano y 30% de m-xileno para favorecer la solubilidad del compuesto refractario y nitrogenado, (Figura 5.6).



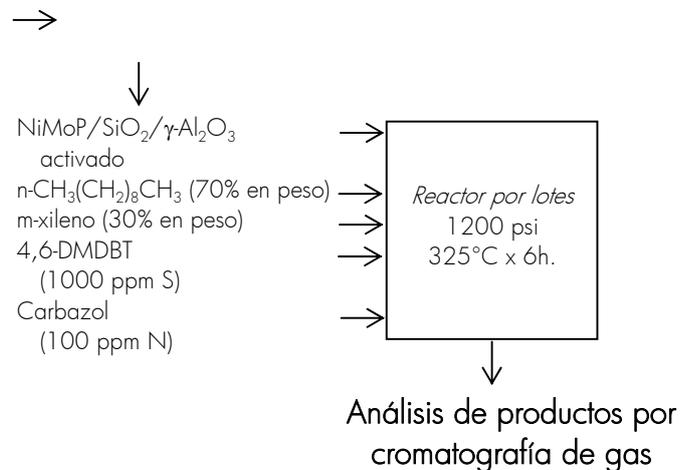


Figura 5.6. HDS del 4,6-DMDBT en presencia de carbazol.

## 5.7. Análisis de la región de grupos hidroxilo por FTIR

El estudio de espectroscopia infrarroja permite identificar los grupos hidroxilos localizados sobre la superficie de los soportes.

Para obtener el respectivo espectro por FTIR, se realizó el siguiente procedimiento:

1. Preparar una pastilla con los polvos del soporte bajo una presión de 10 ton/cm<sup>2</sup> durante 15 s. El peso promedio de la pastilla corresponde a 12 mg/cm<sup>2</sup>;
2. Colocar la pastilla en el portamuestras de cuarzo para introducirlo a la celda del mismo material con ventanas de fluoruro de calcio (CaF<sub>2</sub>), para finalmente conectarlo en la línea de vacío;
3. Calentar de 25 hasta 120 °C para alcanzar el vacío a una presión aproximada de 3x10<sup>-4</sup> Torr;
4. Alcanzado el vacío se incrementa la temperatura hasta 450°C y se mantiene constante durante 2 h; y
5. Enfriar la celda para coleccionar el espectro en un espectrofotómetro Magna-FTIR 760 Nicolet con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup> y 200 barridos por espectro.

## 5.8. Análisis elemental por SEM

El análisis elemental del soporte es obtenido mediante un microanálisis realizado con un microscopio electrónico marca OXFORD, modelo ISIS. El análisis se realizó en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) perteneciente a la Facultad de Química.

### 5.9. Recubrimiento de carga superficial por punto isoeléctrico

Para la determinación del PIE se empleó el quipo Zeta-Meter 3.0+, utilizando un potencial de 100 V siguiendo la metodología subsecuente:

1. Preparar la suspensión de LiCl (electrolito) con una concentración de 0.01 M. No existe interacción entre este electrolito y el soporte;
2. Verter una espátula del soporte en 500 mL de la suspensión de LiCl y agitar durante 10 min;
3. Adicionar 35 mL de la suspensión obtenida en 14 matraces, a cada una de las suspensiones se ajustara el pH desde 1 a 14 mediante soluciones de HCl e LiOH, para lo cual se preparan soluciones 0.1 y 0.01 M;
4. Ajustado el pH se agita durante 30 min; y
5. Registrar el pH de cada uno de los matraces, de ser necesario se realiza un re-ajuste, hasta no observar cambios.
6. Proceder a la medición.

### 5.10. Identificación de fases cristalográficas por DRX

Los espectros de rayos X fueron medidos con un difractómetro Phillips PW 1050/25 usando una radiación Cu K $\alpha$  con filtro de Ni ( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ ) en un rango de  $5^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$  y una rapidez de goniómetro de  $1^\circ(2\theta) \text{ min}^{-1}$ . El análisis se realizó en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) perteneciente a la Facultad de Química.

### 5.11. Medición de las propiedades texturales

Las propiedades texturales determinadas son: área específica por el método BET, el volumen de microporos por el método  $t$ plot, y el tamaño, distribución y volumen de mesoporos por el método de Barrett – Joiner – Halenda (BJH).<sup>[48]</sup> Mediante los siguientes pasos:

1. El soporte y catalizadores se someten a un pretratamiento de desgasificación durante 3 horas a 270°C en el equipo Micromeritics VacPrep 061 Sample Degas System; y

2. La medición de las propiedades texturales se realiza mediante la adsorción-desorción de  $N_2$  a 77K en un analizador automático Micromeritics TriStar Surface area and Porosity analyzer.

### 5.12. Identificación de arreglos estructurales por Raman

El equipo empleado fue un espectrómetro Raman modelo RamanStation 400F, de Perkin-Elmer con láser de infrarrojo cercano (785 nm). El equipo se encuentra en el Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (Madrid). El desarrollo experimental se detalla en la sección de resultados con el fin de ejemplificar cada uno de los pasos realizados.

### 5.13. Medición de acidez de los catalizadores por FTIR

El procedimiento a seguir se enumera a continuación:

1. Preparar una pastilla con los polvos del soporte bajo una presión de 10 ton/cm<sup>2</sup> durante 15 s. El peso promedio de la pastilla debe ser de 12 mg/cm<sup>2</sup>;
2. Colocar la pastilla en el portamuestras de cuarzo para introducirlo a la celda del mismo material con ventanas de fluoruro de calcio (CaF<sub>2</sub>);
3. Sulfurar la pastilla a las mismas condiciones descritas en el apartado 5.4;
4. Colocar la celda en la línea de vacío y calentar de 25 hasta 120 °C para alcanzar el vacío a una presión aproximada de  $3 \times 10^{-4}$  Torr;
5. Alcanzado el vacío se incrementa la temperatura hasta 450°C y se mantiene constante durante 2 h;
6. Enfriar la celda y realizar 3 pulsos de piridina a temperatura ambiente. Registrar el espectro;
7. Evacuar la piridina a temperatura ambiente, 100°C, 200°C y 300°C durante 15 min en cada caso. Registrar el espectro correspondiente.

Los espectros fueron obtenidos con un espectrofotómetro Magna-FTIR 760 Nicolet, utilizando una resolución de 2 cm<sup>-1</sup> y 100 barridos por espectro.

### 5.14. Medición de la dispersión y morfología de cristalitas MoS<sub>2</sub> por HRTEM

La medición se realiza con el catalizador activado a las mismas condiciones que para la prueba de evaluación catalítica. Para evitar la oxidación del catalizador éste fue suspendido en heptano. El equipo con el cual se efectuó la caracterización es un microscopio electrónico de transmisión JEOL-JEM-2010 operado a 200 keV con una resolución de 2.3Å. El análisis se realizó en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) perteneciente a la Facultad de Química.



Capítulo 6  
RESULTADOS

## RESULTADOS

Este apartado corresponde a los resultados obtenidos para el soporte y catalizadores sintetizados. Se muestra la actividad catalítica, de la HDS del 4,6-DMDBT y la HDN de carbazol evaluadas de forma independiente y conjunta, resultado de la modificación de alúmina con sílice y de la adición de fósforo como aditivo, posteriormente se analizan los resultados de caracterización de los materiales con la finalidad de sustentar el comportamiento catalítico de los catalizadores.

### 6.1. Soporte

Primeramente, se realizó el estudio del porcentaje de sílice óptimo depositado en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , para la posterior impregnación de Mo, Ni y P.

#### 6.1.1. FTIR. Región de grupos hidroxilo

El contenido de  $\text{SiO}_2$  bajo el cual se trabajó fue de 5, 6, 7, 8, 9 y 10% en peso. La Figura 6.1 muestra los espectros de infrarrojo obtenidos después de desgasificación a  $450^\circ\text{C}$  durante 2 h. Se ejemplifican algunos de los diferentes porcentajes de sílice en alúmina en la región de estiramiento O-H, se omitieron los resultados obtenidos para el contenido de  $\text{SiO}_2$  de 7 y 8% en peso al presentar un comportamiento similar al 6 y 9% en peso. El espectro IR de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  pura presenta bandas asignadas a grupos OH's enlazados a  $\text{Al}^{3+}$  en coordinación: octaédrica ( $3790$ ,  $3730$  y  $3680\text{ cm}^{-1}$ ) y tetraédrica ( $3775$  y  $3780\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[49]</sup>. La intensidad de estas bandas disminuye a medida que se incrementa el % de sílice en la superficie de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

La intensidad de la banda asignada a grupos OH's superficiales más básicos, OH's enlazados a  $\text{Al}^{3+}$  en coordinación tetraédrica (grupo hidroxilo más reactivo), localizada en  $3775\text{ cm}^{-1}$  disminuye gradualmente conforme se modifica la superficie con sílice. Al mismo tiempo se observa la aparición de una banda localizada en  $3745\text{ cm}^{-1}$ , característica de grupos hidroxilo enlazados a Si (silanol), que aumenta de intensidad conforme se incrementa el contenido de sílice. La eliminación de los grupos hidroxilo más reactivos de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  beneficia la formación de enlaces Mo-O-Si o Mo-O- $\text{Al}_{\text{OH}}$ , favoreciendo con ello, posteriormente, la formación de la fase activa en el catalizador.

Los resultados muestran que para el contenido de  $\text{SiO}_2$  de 5% en peso existe la presencia de los grupos hidroxilo ligados al  $\text{Al}^{3+}$  en coordinación tetraédrica en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; ( $3775\text{ cm}^{-1}$ ) al incrementar en 1% el contenido de  $\text{SiO}_2$  se observa la eliminación de estos grupos hidroxilo, si bien para el 9 y 10% en peso se presenta el mismo comportamiento, además, disminuye la banda de los grupos hidroxilo enlazados a  $\text{Al}^{3+}$  en coordinación octaédrica y aumenta la banda de los grupos silanol, lo que implicaría que la superficie del soporte estuviera cubierta, predominantemente, de grupos  $\text{Si-OH}$ .

Siendo el objetivo eliminar los grupos hidroxilo más reactivos y de acuerdo con los resultados de FTIR, el % de sílice que elimina completamente los grupos hidroxilo ligados al  $\text{Al}^{3+}$  en coordinación tetraédrica en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , es del 6% en peso. A este porcentaje la superficie no se cubre por completo de grupos silanol ( $\text{Si-OH}$ ) como se observa cuando el contenido de sílice es del 10% en peso. Además, el trabajar con bajos contenido de sílice nos permite conservar grupos hidroxilo en coordinación octaédrica.

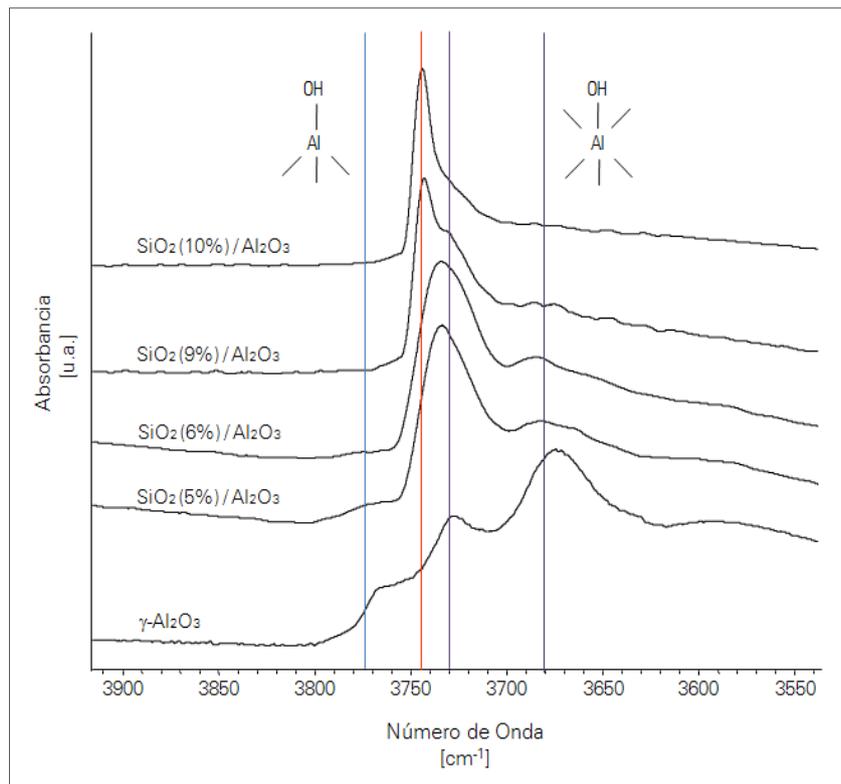


Figura 6.1. Espectros IR de soporte  $\text{SiO}_2(x)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Por consiguiente, al haber seleccionado como soporte el de 6% en peso de  $\text{SiO}_2$  las caracterizaciones que se presentan a continuación se realizaron, únicamente, para este contenido al ser el soporte sobre el cual se realizó la impregnación de Mo, Ni y P.

### 6.1.2. SEM. Análisis elemental

La microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) proporciona información acerca de la composición superficial del material (análisis elemental), en este caso del soporte.

Mediante la técnica de SEM el porcentaje de sílice depositado en  $\gamma$ -alúmina obtenido corresponde al 6.06%, por lo que será considerado el soporte en nomenclaturas posteriores como  $\text{SiO}_2(6\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , o bien, SAC (silicoaluminato).

### 6.1.3. PIE. Recubrimiento de carga superficial

Con el objeto de establecer el grado de recubrimiento superficial obtenido al depositar  $\text{SiO}_2$  sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , se determinó el PZ y el PIE del soporte en función de su pH superficial, en la Figura 6.2 se muestra la curva obtenida.

Siendo definido el PIE como el pH para el cual la sustancia analizada no presenta carga neta, es decir, no se ve arrastrada por algún campo eléctrico. El PIE del soporte corresponde a 4.85, este punto representa la máxima estabilidad de la sustancia (movilidad iónica nula).

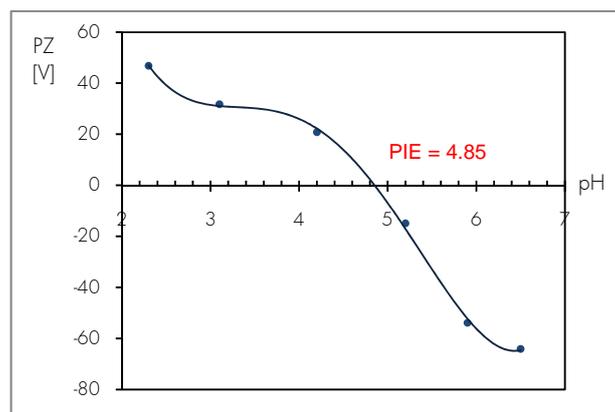


Figura 6.2. Potencial zeta en función del pH de la solución.

Con base en el PIE obtenido, es posible calcular el ASC de  $\text{SiO}_2$  sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , para lo cual se utilizó la ecuación de Gil-Llambias<sup>[37,38]</sup>:

En donde;  $M_S$  se define como el peso molecular del soporte ( $M_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 101.96 \text{ g/mol}$ ),  $M_M$  es el peso molecular de la fase soportada ( $M_{\text{SiO}_2} = 60.08 \text{ g/mol}$ ),  $\text{PIE}_S$  es el punto isoeléctrico del soporte ( $\text{PIE}_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 9.0$ ),  $\text{PIE}_M$  es el punto isoeléctrico de la fase soportada ( $\text{PIE}_{\text{SiO}_2} = 2.0$ ) e  $\text{PIE}_C$  es el punto isoeléctrico del soporte SAC ( $\text{PIE}_{\text{SAC}} = 4.85$ ). El resultado muestra un porcentaje superficial correspondiente al 46%. El ASC alto del soporte puede ser explicado en términos de la alta solubilidad y estabilidad de la solución de reacción (etanol anhidro, tetraetilortosilicato y gama-alúmina).

#### 6.1.4. DRX. Identificación de fases cristalográficas

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica espectroscópica que permite identificar las fases cristalográficas de un material. Con lo cual es posible identificar las fases presentes posterior a la calcinación de los materiales, las fases de interés corresponden al estado oxidado de sílice y alúmina.

Los picos característicos de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Puralox, corresponden a  $2\theta = 19.9^\circ, 32.8^\circ, 37.4^\circ, 39.6^\circ, 46^\circ, 61^\circ, 66.8^\circ$  y  $85.1^\circ$ , ver Figura 6.3.

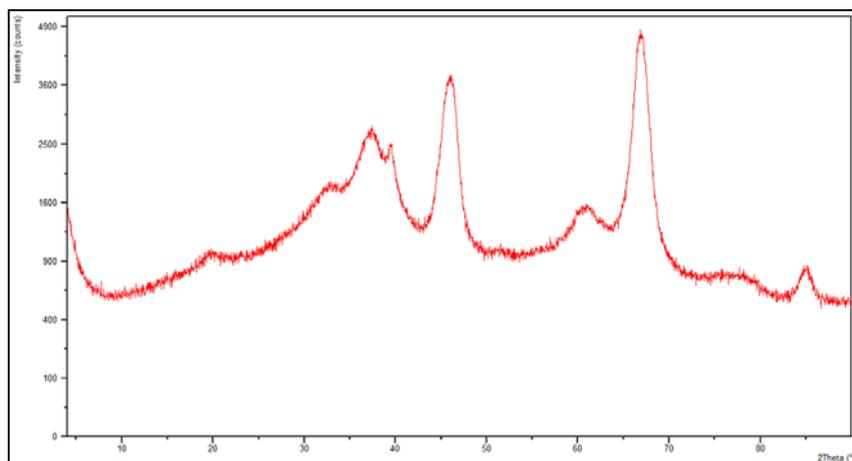


Figura 6.3. Difractograma de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

La Figura 6.4 muestra el difractograma del soporte  $\text{SiO}_2(6\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  en el que se observa los picos característicos de la fase cristalina  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y del silicoaluminato (JCPDS 37-1483)  $\text{Al}_{1.9}\text{Si}_{0.05}\text{O}_{2.95}$ , o bien  $0.05\text{SiO}_2 \cdot 0.95\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $2\theta = 18.9^\circ, 30.8^\circ, 37.4^\circ, 46^\circ, 60.9^\circ$  y  $66.2^\circ$ ) con lo que se verifica el contenido de sílice depositado en alúmina, complementando el análisis por SEM.

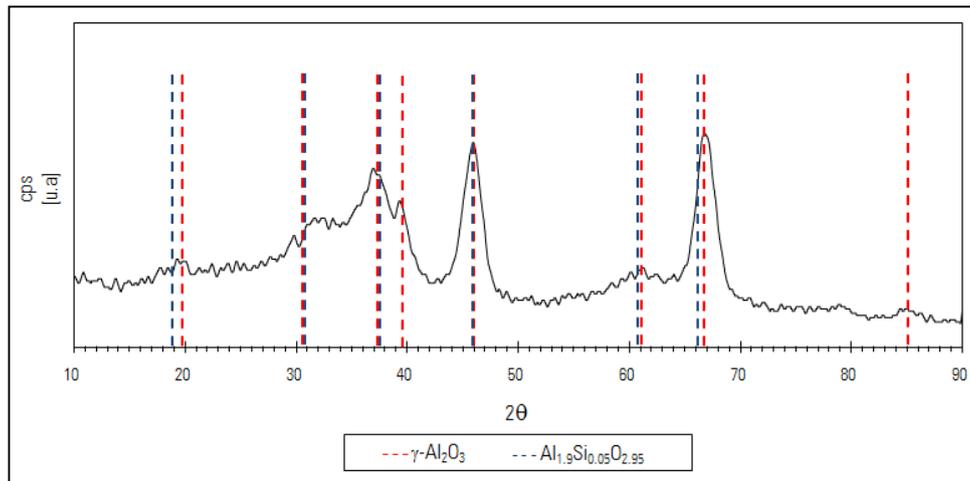


Figura 6.4. Difractograma de  $\text{SiO}_2(6\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Siendo que algunos de los picos característicos de silicoaluminato empalman con los de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , se procedió al cálculo porcentual de fase presente mediante X'Pert HighScore Plus, el software realiza un análisis del difractograma considerando los picos de difracción de mayor intensidad y hasta el 50% de intensidad de estos; es decir, considera el pico de difracción de mayor intensidad como la primera referencia del patrón de difracción, y a partir de éste, busca la relación con los demás picos de difracción. El resultado mostró un 75% de silicoaluminato y un 25% de gamma-alúmina.

### 6.1.5. Método BET. Medición de las propiedades texturales

El desempeño catalítico de los catalizadores depende, en parte, de la extensión de su área específica, volumen y distribución del diámetro de poro y la forma de los mismos; por lo que se requiere medir estas propiedades para poder describirlas cuantitativamente y cualitativamente.

En la Figura 6.5 se observan las curvas de histéresis cuya isoterma de desorción (curva superior) con meseta casi plana y más pronunciada que la isoterma de adsorción (curva inferior), son características de la histéresis del tipo E cuyas estructuras de poro comprenden canales casi cilíndricos o agregados (consolidado) y aglomerados de partículas esferoidales, además de poros de cuello de botella. Las isothermas de adsorción corresponden al tipo IV, características de sólidos mesoporosos.

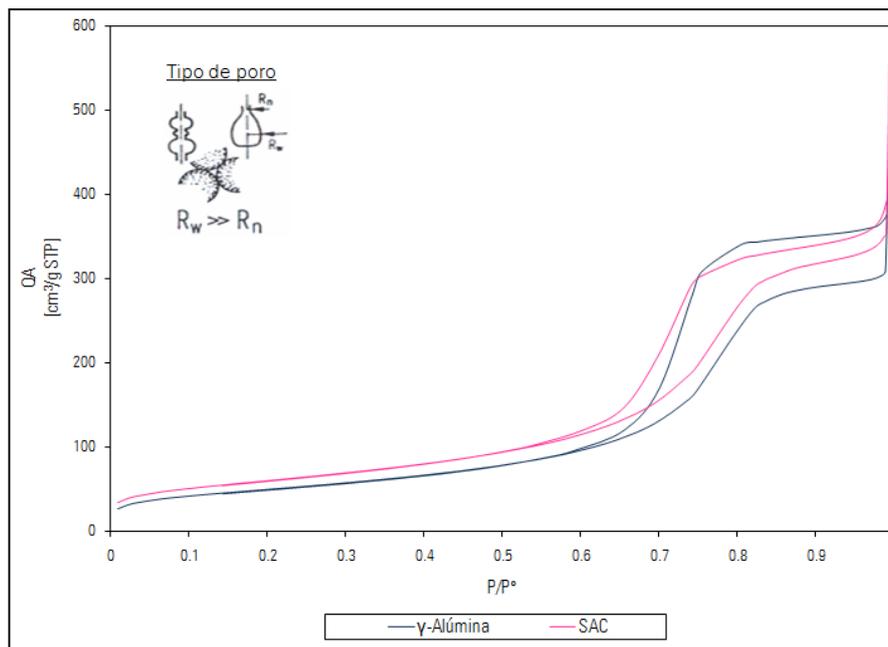


Figura 6.5. Curvas de Histéresis. Isothermas de Adsorción-Desorción de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2(6\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Con lo que respecta al volumen de poro se observa una disminución del 20%, valor obtenido de considerar el máximo del resultado obtenido para gamma-alúmina y gamma-alúmina modificada con sílice (soporte en estudio), ver Figura 6.6.

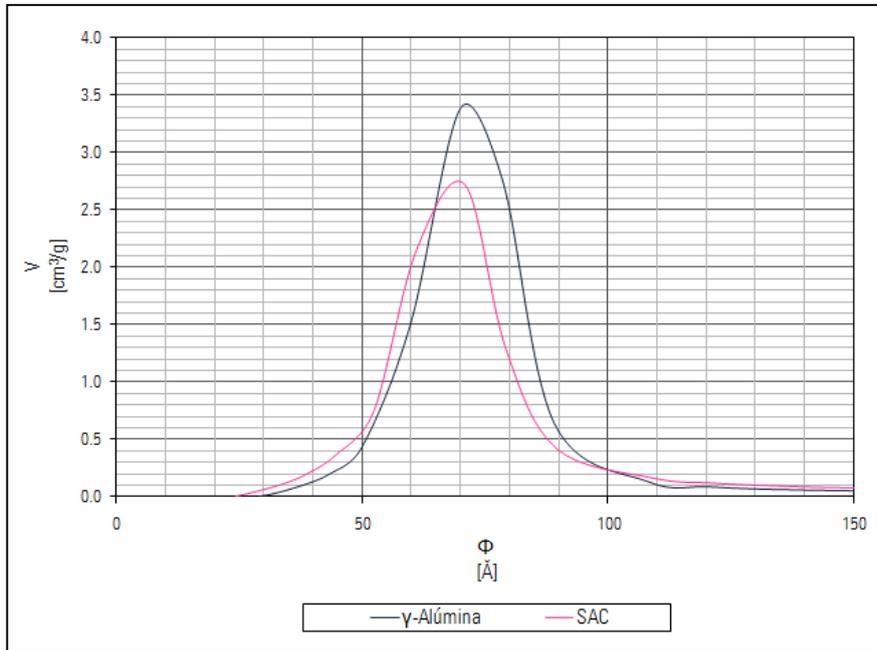


Figura 6.6. Distribución del tamaño de poro (Desorción) de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2(6\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Los resultados indican que la incorporación no provoca una disminución importante en el área y tamaño de poro como puede observarse en la Tabla 6.1.

En el caso del área específica existe un decremento del 1.4%, para el tamaño de poro se tiene una disminución del 1.3%, mientras que el volumen disminuye en un 7.5%. Lo cual se asume como una dispersión favorable de  $\text{SiO}_2$  en la superficie de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; es decir, no se presentaron aglomerados sino formación de monocapas.

Tabla 6.1. Propiedades texturales del soporte.

	Área específica [m <sup>2</sup> /g]	BJH Desorción	
		Volumen <i>promedio</i> [cm <sup>3</sup> /g]	Tamaño <i>promedio</i> [Å]
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	223	0.67	76
SAC	220	0.62	75

En resumen, de los resultados de caracterización para el soporte se obtuvo que el porcentaje de sílice que elimina completamente los grupos hidroxilo ligados al  $\text{Al}^{3+}$  en coordinación tetraédrica, en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , es del 6% en peso. Las propiedades texturales no se afectan considerablemente con este contenido de sílice, con lo cual se cumple con el objetivo (eliminación de los hidroxilos más reactivos) para la posterior impregnación de Ni, Mo y P.

## 6.2. Catalizador

Se realizó la medición de las propiedades texturales para evaluar su variación después de la impregnación de Ni, Mo y P en el soporte. Posteriormente se realizaron las pruebas de actividad catalítica y con el fin de explicar el comportamiento observado, se procedió a su caracterización mediante DRX (fases cristalinas presentes), HRTEM (dispersión), FTIR (análisis de acidez), Raman in situ y Raman operando (estructuras superficiales).

### 6.2.1. Método BET. Medición de las propiedades texturales

En la medición de las propiedades texturales, se observa que el área específica y tamaño de poro disminuyen después de impregnar níquel (Ni), molibdeno (Mo) así como fósforo (P) al soporte  $\text{SiO}_2(6\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ver Tabla 6.2.

Tabla 6.2. Propiedades texturales del soporte y catalizadores.

	Área específica [m <sup>2</sup> /g]	BJH Desorción	
		Volumen <i>promedio</i> [cm <sup>3</sup> /g]	Tamaño <i>promedio</i> [Å]
$\text{SiO}_2(6\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	220	0.62	75
NiMoP(0.0)	160	0.39	68
NiMoP(0.5)	158	0.53	97
NiMoP(1.5)	153	0.60	112
NiMoP(2.5)	140	0.34	71
NiMoP(3.5)	160	0.50	79

La disminución del área específica se presenta a medida que se aumenta el contenido de fósforo, excepto para NiMoP(3.5), resultando una disminución del 27-36% con respecto al soporte.

En el caso del tamaño promedio de poro se tiene una reducción promedio del 10%; no obstante, para el catalizador NiMoP(1.5) se tiene un aumento del 50% con respecto al soporte. Debe considerarse que los resultados corresponden a un valor promedio, lo cual se corrobora en la gráfica al no visualizarse un aumento del tamaño de poro con dicha magnitud para este catalizador. En el volumen promedio de poro se tiene una disminución de hasta un 45% con respecto al soporte.

La Figura 6.7 muestra las curvas de histéresis, no son exactamente igual al modelo mostrado por Boer; pero, en general las formas de una isoterma son determinadas por la naturaleza del sistema gas-sólido, la estructura del poro del adsorbente y la temperatura de operación; así mismo, debe considerarse que los modelos usados son basados en sólidos cuyos poros tienen el mismo tamaño.

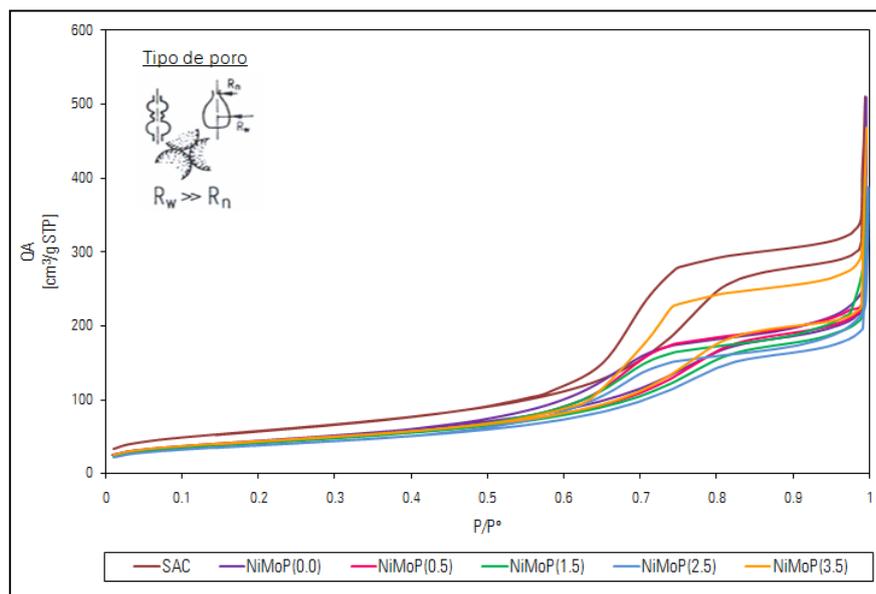


Figura 6.7. Curvas de Histéresis. Isothermas de Adsorción-Desorción del soporte y catalizadores.

Es visible que la histéresis es amplia, la isoterma de desorción (curva superior) presenta una meseta casi plana y más pronunciada que la isoterma de adsorción (curva inferior). Asumiendo con ello una histéresis del tipo E. El comportamiento de las isothermas de adsorción es de tipo IV, características de sólidos mesoporosos.

La estructura del poro comprende canales casi cilíndricos o agregados (consolidado) y aglomerados de partículas esferoidales, además de poros de cuello de botella, cuyos poros no son de forma ni tamaño uniforme lo cual se debe al diferente comportamiento en la adsorción y desorción en los cilindros cercanos a través del poro.

Con lo que respecta a la distribución del tamaño de poro del soporte y catalizadores se muestra en la Figura 6.8.

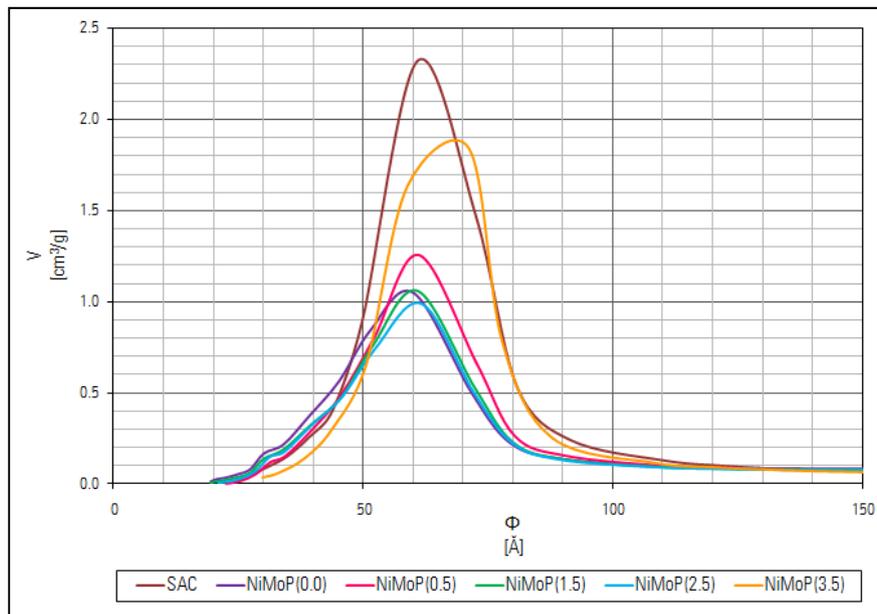


Figura 6.8. Distribución del tamaño de poro (Desorción) del soporte y catalizadores.

Haciendo un análisis de las curvas de desorción obtenidas para los materiales analizados se observa una disminución del volumen de poro de 2.3 a 1.0  $\text{cm}^3/\text{g}$ ; ello indica que se taparon parte de los poros, con un diámetro máximo en 60 Å, aproximadamente. Para el caso de todos los catalizadores se aprecia que las curvas además de disminuir en la meseta son desplazadas hacia la derecha lo cual indica que se obtuvo un recubrimiento uniforme.

La característica semejante entre los catalizadores y el soporte es el de ser materiales monomodales, es decir, predomina un máximo en el diámetro de poro, lo que implica una distribución casi uniforme en la superficie del sólido.

Los resultados obtenidos son considerados como una dispersión favorable de las especies en la superficie del soporte; por lo que se procede con las pruebas catalíticas.

## 6.2.2. Evaluación catalítica

Las reacciones elegidas fueron hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) e hidrogenitrogenación de carbazol, evaluadas de forma independiente y conjunta.

### 6.2.2.1. HDS de 4,6-DMDBT

Existe el problema de HDS profunda para el diesel (<50 ppm de azufre) debido a la presencia de moléculas altamente resistentes a la HDS, las cuales presentan impedimento estérico, impidiendo la reacción del átomo de azufre, como lo son 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), siendo éste el compuesto más refractario.

Se trabajó con 0.1% en peso de S (1000ppm) en n-decano a 320°C y 1200 psi durante 6 h en un reactor por lotes (batch). La Figura 6.9 muestra los resultados de conversión del 4,6-DMDBT, se incluye el catalizador NiMoP(0.0) [25] como referencia, evaluado previamente a las mismas condiciones de reacción.

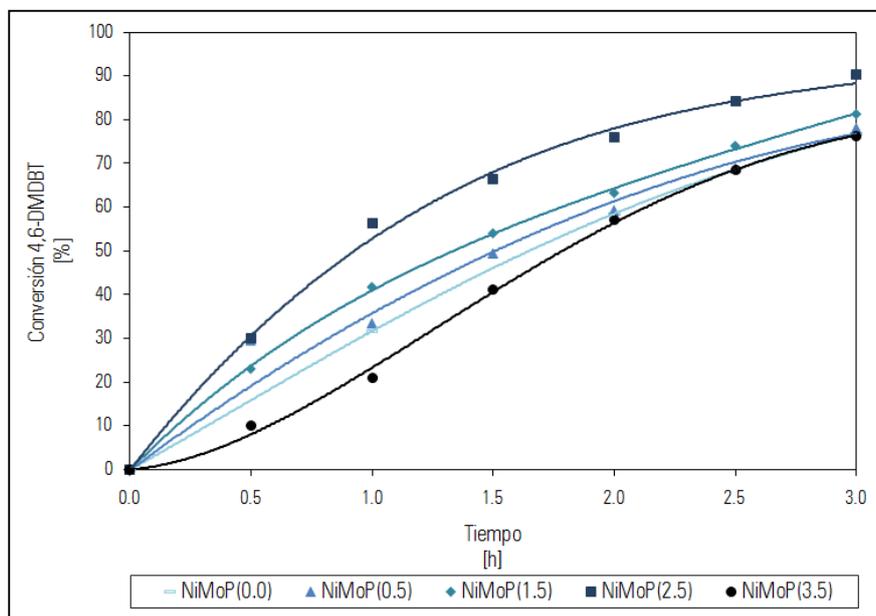


Figura 6.9. Conversión de 4,6-DMDBT a T=320°C y P=1200 psi.

La conversión de 4,6-DMDBT aumenta con el contenido de fósforo hasta 2.5% en peso de  $P_2O_5$ . A mayor contenido, no se observa un efecto benéfico en la conversión del compuesto de azufre (Tabla 6.3).

Tabla 6.3. Evaluación catalítica de 4,6-DMDBT a  $T=320^\circ C$  y  $P=1200$  psi.

Catalizador	4,6-DMDBT <sup>1</sup> (X)	S <sup>1</sup> [ppm]	k <sup>1</sup> [h <sup>-1</sup> ]	$\theta_{30\%}$ <sup>2</sup>
NiMoP(0.0)	77	233	N.D.	N.D.
NiMoP(0.5)	78	219	0.506	8.9
NiMoP(1.5)	81	187	0.558	10.6
NiMoP(2.5)	90	98	0.774	11.4
NiMoP(3.5)	76	238	0.478	8.8

<sup>1</sup>Para la 3er. hora de reacción.

<sup>2</sup>Relación HYD/DDS para la HDS al 30% de conversión.

N.D. No Determinado.

Del análisis catalítico se obtuvo que la reacción corresponde a pseudo primer orden, partiendo de ello, se calculó la constante de rapidez de reacción (Tabla 6.3), ver cálculos en el Apéndice 3. Las constantes de rapidez de reacción corroboran la conversión obtenida en la HDS de 4,6 DMDBT, siendo el orden en actividad catalítica (tomando en cuenta la conversión, también) el siguiente:

$$\text{NiMoP(3.5)} < \text{NiMoP(0.0)} < \text{NiMoP(0.5)} < \text{NiMoP(1.5)} < \text{NiMoP(2.5)}$$

El análisis de los productos de la HDS del 4,6-DMDBT se realiza considerando la desulfuración directa (DDS) e hidrogenación (HYD), ver Figura 6.10.

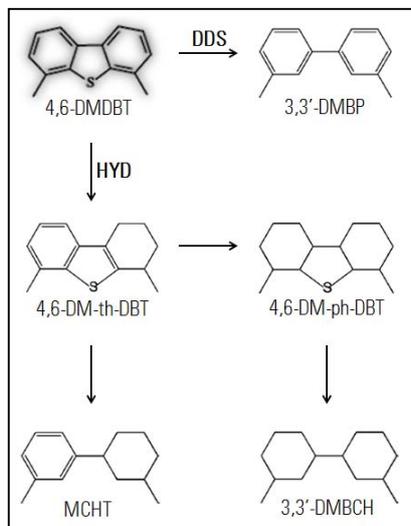


Figura 6.10. Esquema de HDS del 4,6-DMDBT. [50]

Con base en el esquema, los productos considerados son:

- DDS:  
Dimetildifenilo (3,3'-DMBP).
- HYD:  
4,6-dimetiltetrahidrodibenzotiofeno (4,6-DM-th-DBT);  
4,6-dimetilperhidrodibenzotiofeno (4,6-DM-ph-DBT);  
Metilciclohexiltolueno (MCHT); y  
3,3'-dimetildiciclohexilo (3,3'-DMBCH).

Partiendo de lo anterior se calculó (relación de productos de hidrogenación y desulfuración directa) para una conversión del 30% de 4,6-DMDBT:

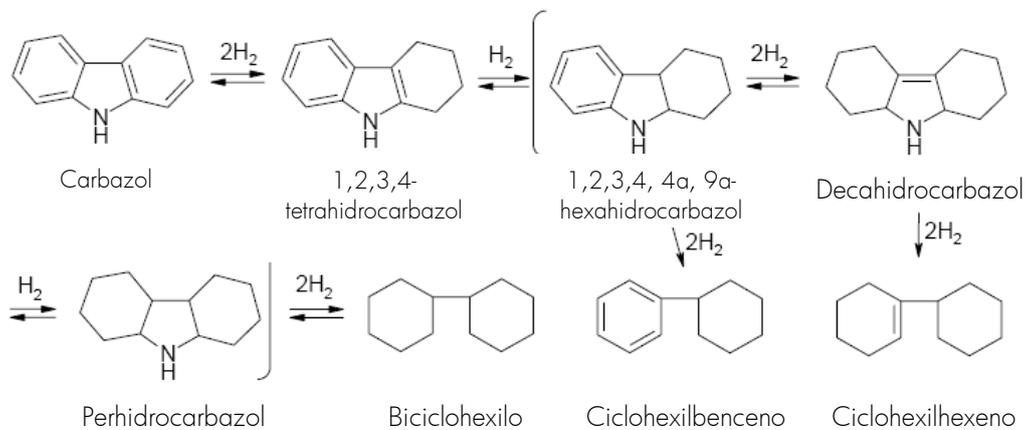
Es posible realizar el cálculo para cualquier porcentaje de conversión del 4,6-DMDBT, pero se eligió 30 para poder comparar, posteriormente, con los resultados obtenidos de la HDS del 4,6-DMDBT en presencia de carbazol. Cabe aclarar que la HDS se ve afectada por el compuesto nitrogenado, por lo tanto es mejor trabajar a conversiones bajas para poder comparar sobre el mismo rango.

En resumen, de los resultados de la presente evaluación catalítica se observó que en todos los catalizadores la HDS del 4,6-DMDBT es favorecida, principalmente, por la ruta de HYD, siendo el catalizador NiMoP(2.5) el que presenta el mayor poder hidrogenante, resultando ser el de mejor actividad catalítica, ver Tabla 6.3.

### 6.2.2.2. HDN de carbazol

En las fracciones líquidas de petróleo se localizan tanto contaminantes de azufre como de nitrógeno, siendo el carbazol la molécula más representativa se procedió a realizar la reacción de HDN. La ruta que sigue esta molécula es la hidrogenación de los anillos para la posterior eliminación de nitrógeno, por lo que se espera que el catalizador NiMoP(2.5) que presentó el mayor poder hidrogenante presente la mejor actividad catalítica, también, para este compuesto nitrogenado.

Los productos principales de la hidrogenación del carbazol se establecen a continuación<sup>[14]</sup>:



Los productos entre corchetes corresponden a intermediarios, su identificación por cromatografía resulta difícil por lo que los productos para el análisis de HDN de carbazol corresponden a:

- 1,2,3,4-tetrahidrocarbazol (1,2,3,4-THC);
- Ciclohexilbenceno (CHB);
- Ciclohexilciclohexeno (CHCH); y

Biciclohexilo (BCH).

De los resultados de actividad catalítica (Tabla 6.4) no se observa una tendencia con el contenido de fósforo; presenta mayor actividad catalítica el catalizador con bajo contenido de fósforo, NiMoP(0.5).

La reacción corresponde a pseudo primer orden (ver cálculos en el Apéndice 4), partiendo de ello, se calculó la constante de rapidez de reacción (Tabla 6.4). Los resultados corroboran la conversión obtenida del carbazol, resultando el orden en actividad catalítica, el siguiente:

$$\text{NiMoP}(1.5) < \text{NiMoP}(2.5) \cong \text{NiMoP}(3.5) \cong \text{NiMoP}(0.0) < \text{NiMoP}(0.5)$$

Siendo los de menor actividad catalítica aquellos que presentaron mejor desempeño en la reacción de HDS con el mayor poder hidrogenante.

Tabla 6.4. Evaluación catalítica de carbazol para la 3er. hora de reacción a T=320°C y P=1200 psi.

Catalizador	Carbazol (X)	N [ppm]	k [h <sup>-1</sup> ]
NiMoP(0.0)	74	27	0.443
NiMoP(0.5)	80	20	0.543
NiMoP(1.5)	64	36	0.345
NiMoP(2.5)	72	28	0.427
NiMoP(3.5)	73	27	0.436

### 6.2.2.3. HDS de 4,6-DMDBT y HDN de carbazol

Posteriormente se procedió a realizar la HDS y HDN de 4,6-DMDBT y carbazol de manera simultánea. Para la presente evaluación catalítica se consideró que la reacción de HDS se inhibe por la presencia de compuestos de nitrógeno al adsorberse estos competitivamente con las especies que contienen azufre en los sitios activos del catalizador, generando una competencia por los mismos, por lo que se espera que la presencia de carbazol, disminuya la conversión de 4,6-DMDBT.

Se trabajó con 0.1% en peso de S (1000ppm) y 0.01% en peso de N (100ppm) en una mezcla n-decano (70%) y m-xileno (30%) a 320°C y 1200 psi durante 6 h en un reactor por lotes (batch). De la prueba catalítica se analizó, la conversión del 4,6-DMDBT (Figura 6.11).

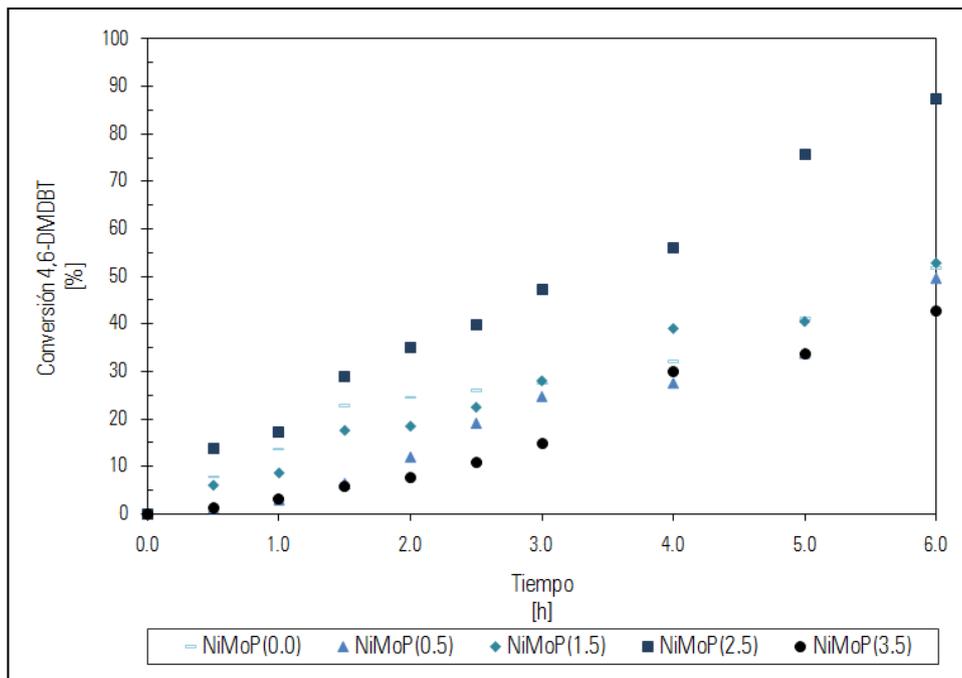


Figura 6.11. Conversión de 4,6-DMDBT en presencia de carbazol a T=320°C y P=1200 psi.

El carbazol representa en el sistema una décima parte del azufre; dicha cantidad, como se esperaba, afecta considerablemente la HDS del 4,6-DMDBT. En la Tabla 6.5 se comparan los resultados obtenidos de la conversión de 4,6-DMDBT y del carbazol en su evaluación individual y conjunta.

La conversión de 4,6-DMDBT decae en un 40% por la presencia de carbazol; no obstante, el catalizador NiMoP(2.5) sigue brindando la mayor conversión del 4,6-DMDBT y a su vez del carbazol, resultando este catalizador el de mejor desempeño catalítico.

Tabla 6.5. Conversión de HDS y HDN a la 4ª hora de reacción a T=320 °C y 1200 psi.

Catalizador	S <sup>1</sup>	N <sup>1</sup>	S <sup>2</sup>	N <sup>2</sup>
NiMoP(0.0)	90.0	74.0	32.1	85.0
NiMoP(0.5)	82.4	92.0	27.6	83.0
NiMoP(1.5)	N.D.	75.0	39.1	87.0
NiMoP(2.5)	96.0	78.0	55.9	96.0
NiMoP(3.5)	84.6	80.0	30.1	82.0

<sup>1</sup>Evaluación catalítica independiente.<sup>2</sup>Evaluación catalítica conjunta HDS-HDN.

N.D. No Determinado.

De los resultados anteriores es evidente que la presencia de 4,6-DMDBT favorece la reacción de HDN del carbazol. Este comportamiento indica que probablemente en presencia de H<sub>2</sub>S (producto de reacción) e hidrógeno (reactivo) es posible regenerar los sitios activos del catalizador lo que da como resultado que ambas reacciones continúen. Un comportamiento similar ya había sido observado por Rabarihoela y col.<sup>[41]</sup> donde se asume que el compuesto de nitrógeno (en este caso carbazol) actúa como co-catalizador en la reacción, ver Figura 6.12.

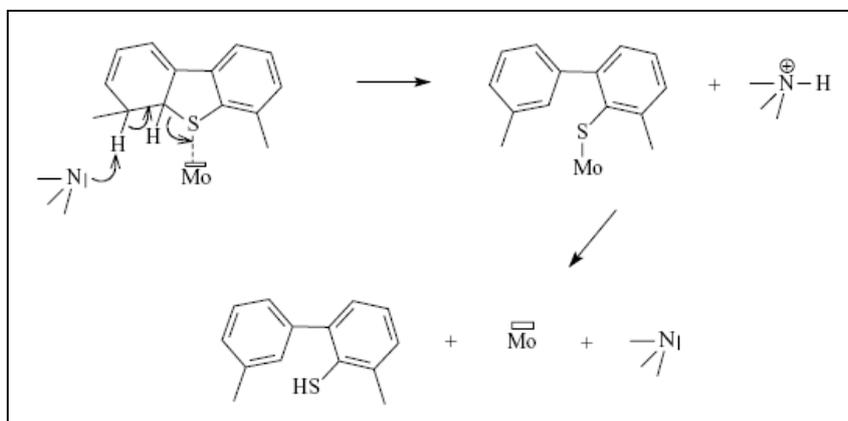


Figura 6.12. Esquema del compuesto nitrogenado actuando como co-catalizador en el proceso de HDS del 4,6-DMDBT.

No obstante, al presentar el carbazol mejor actividad catalítica frente al 4,6-DMDBT se infiere que la adsorción del compuesto nitrogenado es mayor que la del compuesto refractario. En el caso de la HDN, ésta se favorece a bajo contenido de fósforo, mientras

que en presencia de 4,6-DMDBT, la mayor actividad catalítica del carbazol se presenta a contenidos altos de fósforo. En esta evaluación conjunta (HDS-HDN) no se observa una relación de la actividad catalítica con el contenido de fósforo.

La ruta principal en ambos compuestos es la hidrogenación, por lo que se calculó (relación de productos de hidrogenación y desulfuración directa) para el 30% de conversión del 4,6-DMDBT (Tabla. 6.6).

Tabla 6.6. Relación HYD/DDS para la HDS del 4,6-DMDBT, al 30% de conversión.

Catalizador	$\theta_{30\%}^1$	$\theta_{30\%}^2$
NiMoP(0.0)	N.D.	3.7
NiMoP(0.5)	8.9	4.4
NiMoP(1.5)	10.6	3.8
NiMoP(2.5)	11.4	3.2
NiMoP(3.5)	8.8	3.7

<sup>1</sup>Evaluación catalítica independiente.

<sup>2</sup>Evaluación catalítica en presencia de carbazol.

N.D. No Determinado

Se observa una disminución del poder hidrogenante para el NiMoP(2.5) por lo que se infiere que existe un aumento de la HDS vía desulfuración directa, para corroborar lo anterior se procedió al análisis del producto proveniente de la ruta de DDS (Tabla 6.7).

Tabla 6.7. HYD y DDS de NiMoP(2.5) al 30% de conversión de 4,6-DMDBT.

CATALIZADOR	DDS [% en peso]	HYD [% en peso]
HDS	0.0132	0.1500
HDS-HDN	0.0134	0.0430

El aumento en los productos provenientes de la ruta de DDS con NiMoP(2.5) para la HDS del 4,6-DMDBT en presencia de carbazol es mínimo (1.5%), por lo que la disminución del poder hidrogenante no es resultado de un aumento en los productos de DDS sino a la pérdida de sitios activos que favorecen la hidrogenación, debido a la adsorción del carbazol, lo cual se ve reflejado en una disminución de los productos por esta ruta.

Los resultados muestran que la adición de fósforo no promueve la DDS, como se esperaba debido a la acidez que proporciona éste al catalizador. No obstante, el efecto en la actividad catalítica debido a la presencia de fósforo es benéfico, al incrementar la conversión del 4,6-DMDBT y carbazol, de forma independiente y conjunta. Por lo que, es necesario analizar el resto de las caracterizaciones (DRX, HRTEM, FTIR-Acidez y Raman, principalmente) realizadas para los catalizadores con el fin de sustentar el aumento en la actividad catalítica resultado de la adición de fósforo.

### 6.2.3. DRX. Identificación de fases cristalográficas

De acuerdo a la bibliografía (JCPDS data base, Apéndice 5) las fases cristalinas identificadas en los catalizadores (Figura 6.13) corresponden a  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (4-875),  $0.05\text{SiO}_2 \cdot 0.95\text{Al}_2\text{O}_3$  (37-1483), NiO (44-1159),  $\text{MoO}_3$  (35-609),  $\text{P}_2\text{O}_5$  (5-488),  $\text{NiMoO}_4$  (45-142),  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  (23-764), por lo que se procedió a la estimación porcentual de cada una de las fases presentes (ver Tabla 6.8) mediante el software X'Pert HighScore Plus, el software realiza un análisis de los difractogramas considerando los picos de difracción de mayor intensidad y hasta el 50% de intensidad de estos; es decir, considera el pico de difracción de mayor intensidad como la primera referencia del patrón de difracción, y a partir de este, busca la relación con los demás picos de difracción. El software, además, utiliza el algoritmo *Reference Intensity Ratio*, que permite discernir que patrones de difracción se relacionan y pertenecen a cada muestra; es decir, utiliza una relación de intensidades para hacer cálculos semi-cuantitativos en la identificación de fases.

Las fases cristalinas de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $2\theta = 19.3^\circ, 31.9^\circ, 37.4^\circ, 39.7^\circ, 46^\circ, 60.9^\circ, 66.8^\circ, 79.1^\circ$  y  $85.0^\circ$ ) y  $\text{Al}_{1.9}\text{Si}_{0.05}\text{O}_{2.95}$  ( $2\theta = 18.9^\circ, 30.8^\circ, 37.4^\circ, 46^\circ, 60.9^\circ$  y  $66.2^\circ$ ) son visibles aún, después de la impregnación de Ni, Mo y P.

La formación de fase cristalina de NiO ( $2\theta = 43.3^\circ$  y  $37.3^\circ$ ) disminuye con la adición de fósforo, posiblemente debido a la interacción con el molibdeno para formar  $\text{NiMoO}_4$ . Por consiguiente, el aumento en el contenido de fósforo incrementa la formación de  $\text{NiMoO}_4$  ( $2\theta = 26.58^\circ$ , principalmente). Algunos autores reportan que esta fase es la precursora de la fase activa NiMoS<sup>[13,26]</sup>. En la Tabla 6.8 se observa la existencia de un máximo en la fase

$\text{NiMoO}_4$  en el catalizador NiMoP(2.5), que es el que presenta mayor actividad catalítica en HDS y HDS-HDN.

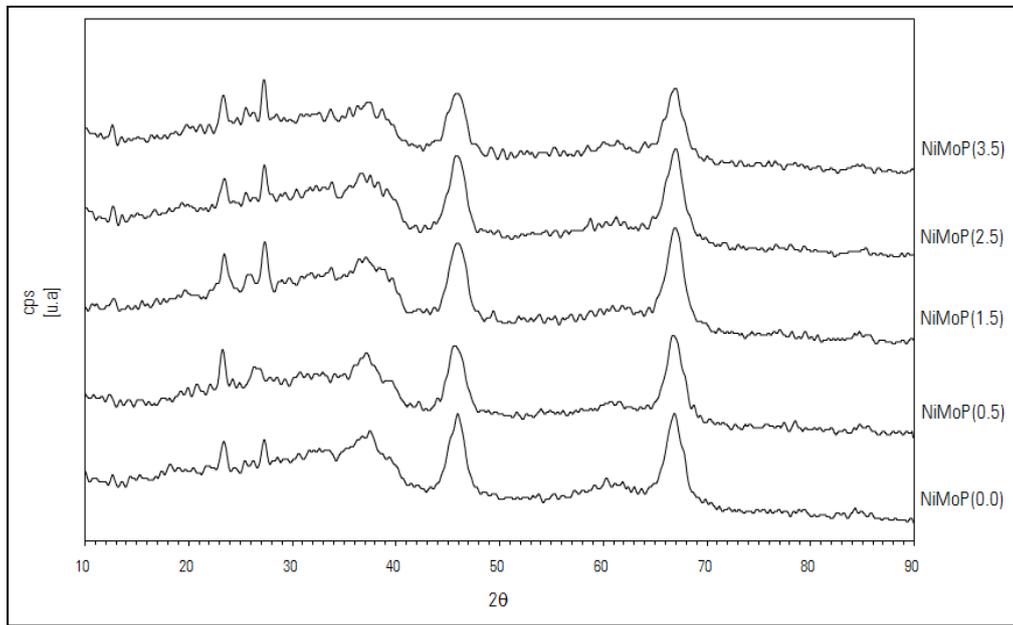


Figura 6.13. Difractogramas de catalizadores NiMoP(X).

Con la formación de la fase  $\text{NiMoO}_4$  se reduce la formación de  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$  ( $2\theta = 23.5^\circ$ ,  $22.2^\circ$ ,  $23.3^\circ$  y  $26.3^\circ$ ), que resulta ser una fase muy estable que impide la formación de sitios activos tipo NiMoS. Esto está de acuerdo con lo reportado en el trabajo de Han y col.<sup>[51]</sup> quienes encontraron que el fósforo en presencia de níquel inhibe la formación de  $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ .

Tabla 6.8. Estimación porcentual de fases cristalinas en catalizadores.

Fase	NiMoP(0.0)	NiMoP(0.5)	NiMoP(1.5)	NiMoP(2.5)	NiMoP(3.5)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	11	17	18	17	15
$0.05\text{SiO}_2 \cdot 0.95\text{Al}_2\text{O}_3$	10	20	15	14	14
NiO	45	27	11	13	14
$\text{MoO}_3$	4	0	10	8	10
$\text{P}_2\text{O}_5$	0	0	6	6	7
<b><math>\text{NiMoO}_4</math></b>	<b>21</b>	<b>24</b>	<b>32</b>	<b>34</b>	<b>29</b>
$\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$	9	12	8	8	10

La formación de la fase cristalográfica de  $\text{MoO}_3$  ( $2\theta = 27.3^\circ$  y  $23.3^\circ$ ) aumenta con la adición de fósforo, lo cual concuerda con lo obtenido por Iwamoto<sup>[26]</sup>. Por otro lado, considerando que el PIE del soporte (PIE=4.85) es ligeramente menor al pH de la solución impregnante (pH=5), se conoce que la superficie está cargada negativamente por lo que disminuye la adsorción de los aniones  $\text{PO}_4^{3-}$  y  $\text{MoO}_4^{2-}$  debido a la interacción débil con el soporte lo que origina la formación de  $\text{MoO}_3$ , por lo que existe la presencia del óxido en los catalizadores, excepto en NiMoP(0.5).

Finalmente, la formación de fase cristalina de  $\text{P}_2\text{O}_5$  ( $2\theta = 15.6, 19.0, 22.9, 27.0$  y  $32.4$ , principalmente) incrementa con la adición de fósforo.

#### 6.2.4. Espectroscopia micro Raman operando e *in-situ*

El estudio del precursor y de la fase activa mediante la técnica de espectroscopia micro Raman *operando*, permite obtener información acerca de los cambios estructurales que se llevan a cabo desde el precursor oxidado hasta la fase activa. El análisis de los catalizadores por esta técnica comprende las características de medición, evaluación de homogeneidad, fases presentes en estado deshidratado e identificación de fase activa durante el proceso de sulfuración.

La espectroscopia Raman<sup>[36]</sup> es una técnica de caracterización molecular muy versátil para el estudio de catalizadores en diferentes ambientes (hidratados, deshidratados, en atmosferas inertes, etcétera) que permiten describir su comportamiento catalítico. Por ejemplo, la exposición a la humedad conduce a la coordinación de moléculas de agua con el catalizador, lo que propicia que en condiciones de reacción compita con las moléculas reactivas de estudio. Por consiguiente, a medida que disminuye la temperatura la interacción con la humedad se hace más pronunciada. A temperatura ambiente, esta interacción conduce a la hidratación y hasta la disolución de los óxidos soportados.

##### 6.2.4.1. Determinación de las condiciones de medición

Para determinar el número de acumulaciones y el tiempo en cada barrido que permitiera obtener un buen espectro sin llegar a la saturación del detector, se empleó el software del equipo para así realizar el análisis del efecto de la potencia del laser en las muestras bajo estudio, utilizando el catalizador NiMoP(1.5). El resultado de este estudio mostró que las condiciones óptimas son 2 acumulaciones de 10 segundos cada una.

La Figura 6.14 muestra los espectros obtenidos con la variación de la potencia del láser: 10, 25, 50, 75 y 100%. Los picos a 994, 667, 379, 337, 291, 283, 245, 217 y 129  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a la fase  $\alpha\text{-MoO}_3$  (Tabla 6.9) y el pico a 950  $\text{cm}^{-1}$  refleja una interacción entre Ni y Mo dando lugar a una fase incipiente de molibdato de níquel.

El aumento de energía irradiada en la muestra al incrementar la potencia del láser no modifica la fase cristalina, más bien se observa un aumento progresivo de la intensidad de los picos Raman. Por lo anterior se fijó trabajar a 100% de potencia del láser con 2 acumulaciones de 10 segundos cada una.

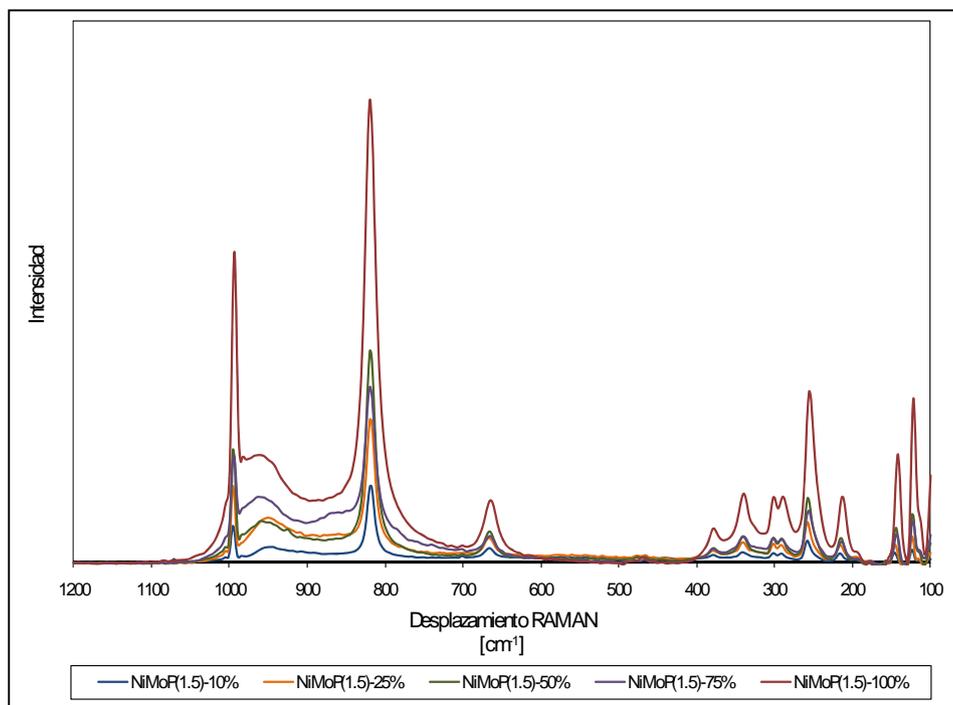


Figura 6.14. Espectros Raman del Catalizador NiMoP(1.5).

#### 6.2.4.2. Análisis de catalizadores en estado oxidado

Una vez establecidas las condiciones experimentales se procedió al análisis Raman de los catalizadores en estado oxidado. La medición fue realizada a temperatura ambiente ( $T_{\text{amb}}$ ) con las muestras en condiciones ambiente (humedad ambiental), Figura 6.15.

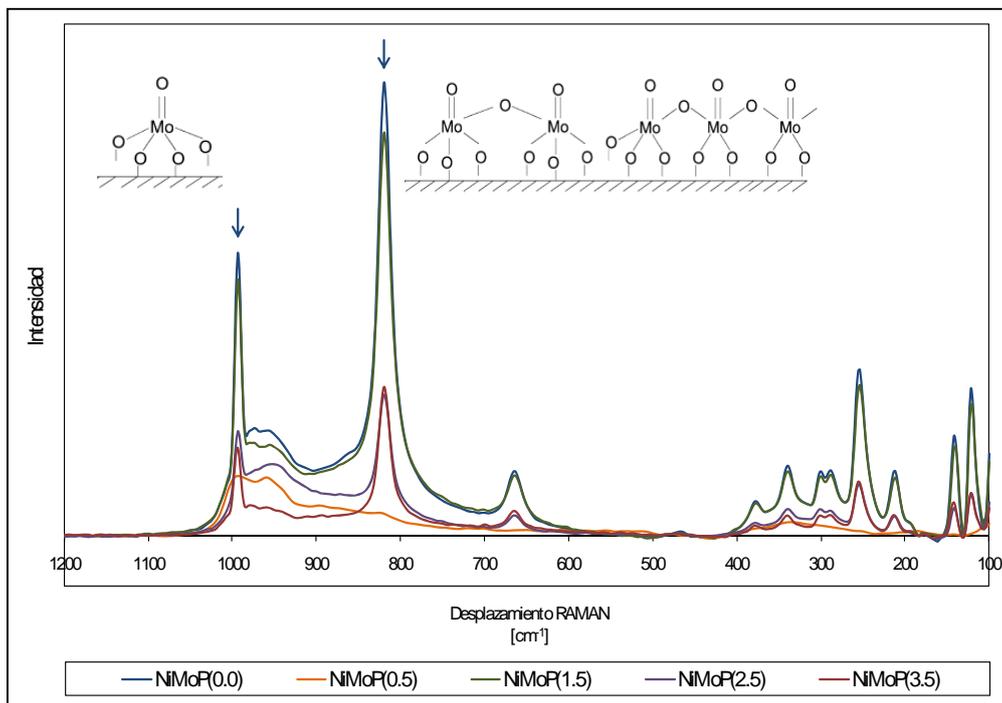


Figura 6.15. Espectros Raman de catalizadores a Tamb.

La Tabla 6.9 muestra los picos e intensidades para la fase alfa y beta de  $\text{MoO}_3$ , tomando en cuenta los picos de mayor intensidad se concluye que la fase presente es  $\alpha\text{-MoO}_3$ , fase cristalina ortorrómbica<sup>[52]</sup>. La intensidad de los picos disminuye con el incremento del contenido de fósforo, salvo en el catalizador NiMoP(0.5), en el cual no se observan fases bien definidas.

El pico a  $984\text{ cm}^{-1}$  corresponde a Mo en coordinación octaédrica y el pico observado en níquel ( $\text{NiMoO}_4$ )<sup>[54]</sup>. Esta asignación se realiza tomando en cuenta que no se tiene los picos bien definidos, característicos de especies monoméricas<sup>[55]</sup> bien dispersas, localizadas en  $950\text{ cm}^{-1}$ . Los picos en  $984\text{ cm}^{-1}$  y  $930\text{-}960\text{ cm}^{-1}$  disminuyen con el incremento en el contenido de fósforo, presentando NiMoP(2.5) el pico más definido. Este catalizador también fue el que presentó la mayor actividad catalítica.

Tabla 6.9. Frecuencia [ $\text{cm}^{-1}$ ] e intensidad del espectro Raman de  $\text{MoO}_3$ .<sup>[53]</sup>

$\alpha\text{-MoO}_3$	$\beta\text{-MoO}_3$
-	76 (s)
82 (s)	-
-	91
98	-
115 (m)	-
129 (w)	-
-	130 (w)
158 (m)	-
-	176
-	194
198 (w)	-
217 (w)	-
-	237 (w)
245	-
283 (m)	283 (w)
291	-
-	310 (w)
337 (m)	-
-	349 (m)
365 (w)	-
379	-
-	391 (w)
-	414 (w)
471 (w)	-
667 (w)	-
-	774 (s)
819 (vs)	-
-	849 (vs)
-	904 (m)
995 (s)	-
1003 (w)	-

w: débil  
m: media  
s: fuerte  
vs: muy fuerte

El pico en  $819 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a enlaces Mo-O-Mo<sup>[56,57,58,59]</sup> y grupos mono-oxo de las especies poliméricas, la intensidad de éste es inversamente proporcional al contenido de fósforo en los catalizadores.

### 6.2.4.3. Evaluación de homogeneidad en los catalizadores sintetizados

Para la evaluación de la homogeneidad en los catalizadores sintetizados se procedió a hacer un mapeo a Tamb, mediante 25 mediciones definidas en una retícula de 5x5 con un espaciado de 0.1 mm para cada catalizador, aprovechando la modalidad de autoenfoco del sistema. Los resultados representativos del análisis se muestran en las Figuras 6.16-6.18.

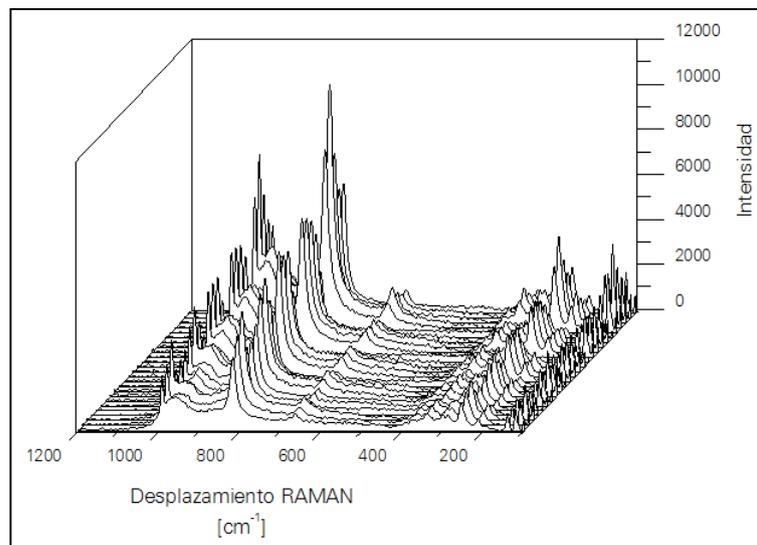


Figura 6.16. Resultados del mapeo para NiMoP(0.0) a Tamb.

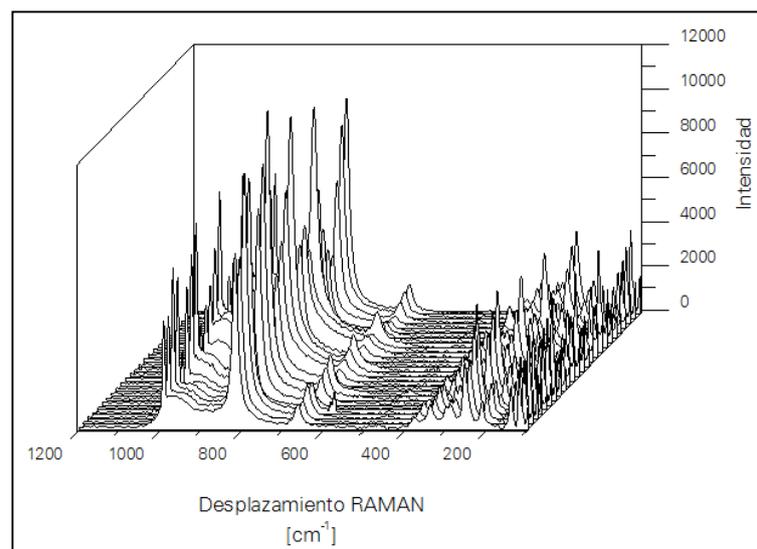


Figura 6.17. Resultados del mapeo para NiMoP(1.5) a Tamb.

En todos los catalizadores se observa la presencia de la misma fase en la región medida. Fase cristalina  $\alpha$ - $\text{MoO}_3$  ortorrómbica, Mo en coordinación octaédrica (banda en  $984\text{ cm}^{-1}$ ), molibdato de níquel (banda en  $930\text{-}960\text{ cm}^{-1}$ ) y especies  $\text{MoO}_x$  superficiales polymerizadas con enlaces Mo-O-Mo en  $819\text{ cm}^{-1}$ . La variación de intensidades relativas de estas bandas indica las fluctuaciones composicionales a lo largo de varios puntos del catalizador.

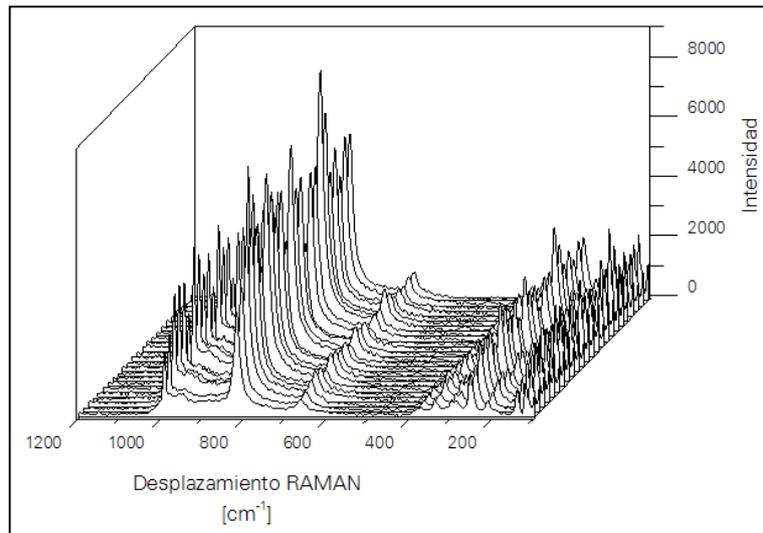


Figura 6.18. Resultados del mapeo para NiMoP(3.5) a Tamb.

Se observa, en general, que los catalizadores poseen una distribución bastante homogénea de fase, con solo algún punto cuyo espectro difiere del promedio. Las variaciones de intensidad absoluta se deben a características de cada punto de enfoque, pues se debe tomar en cuenta que la eficacia de la recolección de la señal Raman depende en gran medida del plano de orientación.

#### 6.2.4.4. Análisis de fases presentes en los catalizadores deshidratados

Los catalizadores fueron deshidratados en corriente de  $\text{N}_2$  a  $300^\circ\text{C}$  durante 3h, con una rampa de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , los espectros resultantes se muestran en la Figura 6.19. Los picos Raman característicos de  $\text{MoO}_3$  localizados en  $996$ ,  $821$ ,  $667$  y  $283\text{ cm}^{-1}$  no presentan variación debida al tratamiento. En este caso el pico en  $339\text{ cm}^{-1}$ , no está bien definido debido a la señal por fluorescencia del soporte que se presenta en la región.

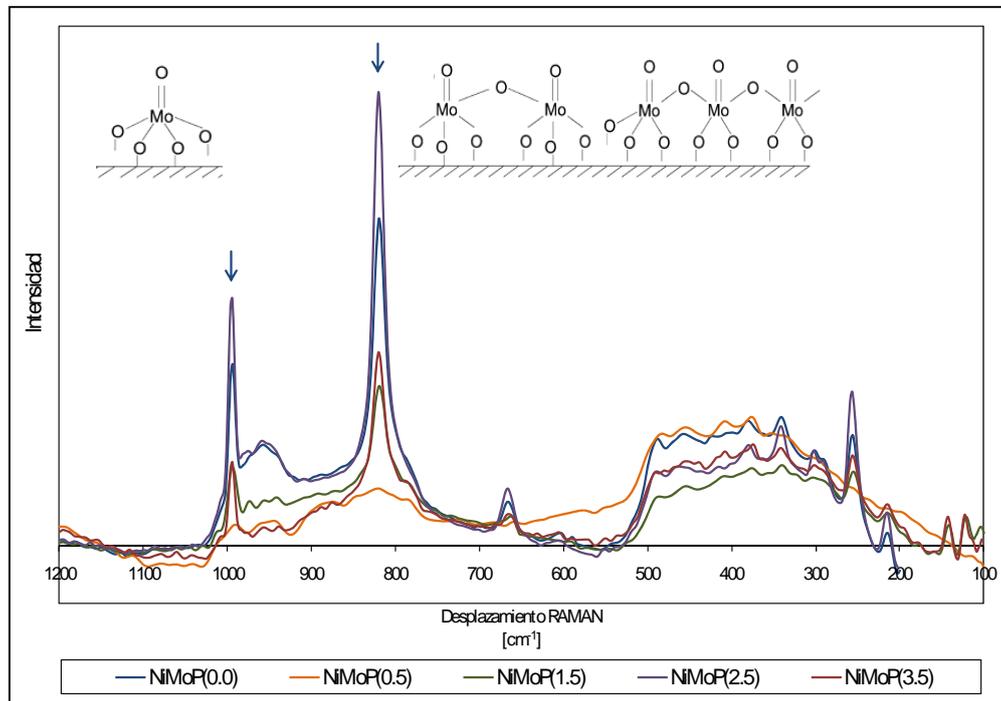


Figura 6.19. Espectros Raman de catalizadores deshidratados a  $T=300^{\circ}\text{C}$  durante 1 h.

Los resultados confirman la presencia de molibdato de níquel ( $\text{NiMoO}_4$ ) en  $930\text{-}960\text{ cm}^{-1}$  ya que de tratarse de especies dispersas el pico se observaría a  $990\text{ cm}^{-1}$  al ser especies sensibles a la hidratación<sup>[36]</sup>. La región se define mejor en estado deshidratado para los catalizadores NiMoP(1.5) y NiMoP(2.5) que presentaron mayor actividad catalítica. Por otra parte, el pico a  $984\text{ cm}^{-1}$  corresponde a molibdeno en coordinación octaédrica.

#### 6.2.4.5. Identificación de fase activa en estado sulfurado

Las determinaciones de las fases tipo óxido superficiales son importantes en tanto que proporcionan información de las fases presentes precursoras de la fase activa para HDS. Sin embargo, resulta muy interesante estudiar los catalizadores sintetizados en el estado en el que se lleva a cabo la prueba de actividad catalítica, es decir, en su fase sulfurada.

Existen algunos estudios de espectroscopia Raman, Chang, y col.<sup>[60]</sup> reportan los picos característicos de la estructura  $\text{MoS}_2$  en  $370$  y  $408\text{ cm}^{-1}$ . Por su parte, González, y col.<sup>[61]</sup> reportan cuatro modos Raman, correspondientes a  $E_{2g}^2$  ( $32\text{ cm}^{-1}$ ),  $E_{1g}$  ( $286\text{ cm}^{-1}$ ),  $E_{2g}^1$  ( $383\text{ cm}^{-1}$ ) y  $A_{1g}$  ( $408\text{ cm}^{-1}$ ). El modo de frecuencia baja ( $32\text{ cm}^{-1}$ ) es asociado con la interacción "interlayer" correspondiente a la interacción con el movimiento de la capa rígida. Los tres

modos restantes, corresponden a vibraciones “intralayer”<sup>[62,63]</sup>. Algunas veces los espectros muestran picos a 381, 405 y un pequeño pico a 281  $\text{cm}^{-1}$ , los cuales son asignados al modo de estiramiento Mo-S ( $E_{2g}^1$ ) a lo largo del plano basal, el enlace S-Mo-S a lo largo del eje o perpendicular al plano basal ( $A_{1g}$ ) y el enlace S-Mo-S paralelo al plano basal ( $E_{1g}$ ), respectivamente<sup>[64,65]</sup>. Además, existe la presencia de dos picos a 335 y 446  $\text{cm}^{-1}$ , los cuales son atribuidos a la formación de una red superpuesta en la capa de  $\text{MoS}_2$ <sup>[63,66]</sup>.

Para las pruebas con catalizadores sulfurados se realizó una rampa de calentamiento durante el proceso de sulfuración con el fin de observar la transformación estructural del óxido de molibdeno hacia sulfuro. Las condiciones de sulfuración utilizadas en este experimento son las mismas a las empleadas en las pruebas de actividad catalítica.

Para cada uno de los catalizadores se realizó la medición de fase sulfurada a 25, 100, 200, 300 y 400°C, esta última después de 3h y las anteriores después de 15 min. La activación se realizó con una mezcla  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  15% v/v con un flujo de 40 mL/min, la Figura 6.20 muestra los resultados representativos obtenidos del catalizador NiMoP(1.5).

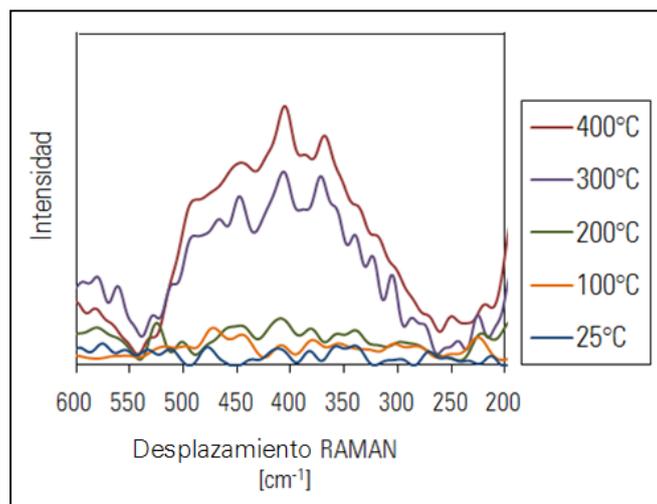


Figura 6.20. Espectros Raman del catalizador NiMoP(1.5) sulfurado.

El análisis de la región 300-500  $\text{cm}^{-1}$  no fue fácil ya que se presenta fluorescencia debida al soporte (sílice-alumina) y por el material de la ventana de la celda (sílice). A los espectros resultantes de este análisis se les restó el espectro de la celda.

En general se observa que cuando se inicia el tratamiento (después de 15 min en atmósfera sulfhidrante y a  $T_{amb}$ ), existe la desaparición de los picos correspondientes a las fases

oxidadas. También se observó que durante este corto periodo de tiempo la apariencia de la muestra cambió de color verde a negro, color característico de un sulfuro. Este resultado indica que a estas condiciones al menos superficialmente ya está ocurriendo la transformación del óxido a sulfuro.

Posteriormente se aumentó la temperatura hasta  $100^{\circ}\text{C}$  (rampa de calentamiento de  $10^{\circ}/\text{min}$ ) y nuevamente se registró el espectro. A estas condiciones no se observa ningún pico. Este mismo comportamiento se presenta cuando se trabajó a  $200^{\circ}\text{C}$  excepto para NiMoP(0.5) donde se observan picos correspondientes a oxisulfuros ( $540$ ,  $450$ ,  $348$  y  $325\text{ cm}^{-1}$ )<sup>[60]</sup>. Para el caso del catalizador NiMoP(2.5) se observan picos de baja intensidad en  $370$  y  $408\text{ cm}^{-1}$ , correspondientes a la formación de fase  $\text{MoS}_2$ <sup>[60]</sup>.

Para  $300^{\circ}\text{C}$  se observan los picos de la fase  $\text{MoS}_2$  en todos los catalizadores, siendo hasta a  $400^{\circ}\text{C}$  después de 3 horas de sulfuración cuando se tienen bien definidos los máximos correspondientes a  $\text{MoS}_2$ .

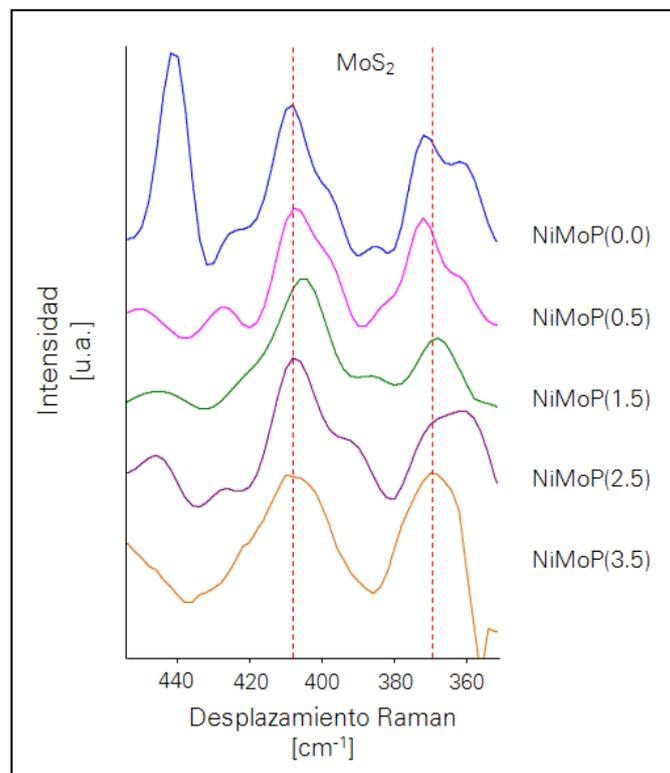


Figura 6.21. Espectros Raman de los catalizadores sulfurados después de 3h a  $T=400^{\circ}\text{C}$ .

Los espectros resultantes de la medición a 400°C son de mayor interés al mostrar la fase presente en condiciones de reacción (Figura 6.21). De acuerdo a lo reportado en la literatura, los picos característicos de la fase sulfurada<sup>[55]</sup> MoS<sub>2</sub> se observan a 370 y 408 cm<sup>-1</sup>. Conforme aumenta el contenido de fósforo disminuye la intensidad del pico 370 cm<sup>-1</sup>; así NiMoP(2.5) presenta el pico menos definido y resulta ser el de mayor actividad catalítica. De lo anterior se infiere que la presencia de las fases bien definidas no es adecuada para obtener actividad catalítica alta, si no al contrario, una fase amorfa de MoS<sub>2</sub>, posee más centros reactivos lo cual promueve su reactividad y eficacia. Estos resultados permiten suponer que láminas de sulfuros no bien definidas resultan ser las que presentan mayor actividad catalítica. Es decir, las estructuras amorfas promueven la formación de sitios coordinativamente insaturados (CUS, por sus siglas en inglés) frente a las estructuras cristalinas.

En resumen, los catalizadores NiMoP(X)/SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no muestran variación marcada de las fases cristalinas debida al cambio de la potencia del láser. La medición a Tamb permite distinguir el tipo de fase presente de MoO<sub>3</sub>, en este caso fase alfa de estructura ortorrómbica, así como la presencia de agregados de molibdato de níquel en las muestras tipo óxido. La técnica empleada permitió determinar el grado de homogeneidad estructural de los catalizadores; así como seguir la transformación progresiva de la estructura del óxido de molibdeno a la fase activa MoS<sub>2</sub>. El catalizador de mayor actividad catalítica muestra la mayor formación de estructuras másicas, molibdato de níquel en la fase óxido. La presencia de esta fase, también observada por DRX, da lugar a estructuras de fase mixta NiMoS que resultan ser más eficaces en la reacción de HDS y HDN.

### 6.2.5. FTIR. Acidez de catalizadores

Con el objeto de explicar los cambios de actividad catalítica observados, se procedió a evaluar la acidez superficial (tipo y fuerza de sitios) de los catalizadores en estado sulfurado mediante la adsorción de piridina y su análisis por FTIR.

La piridina es una molécula sonda comúnmente usada para evaluar los sitios ácidos, ésta presenta la ventaja de dar lugar a distintas bandas de acuerdo al modo de interacción con la superficie.<sup>[68]</sup>

La adsorción de piridina en la superficie del catalizador puede dar al menos las cuatro especies reportadas en la Tabla 6.10.

Tabla 6.10. Configuración y bandas características de IR de piridina adsorbida.<sup>[32]</sup>

Especies Py	Configuración	$\nu$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	
		$\nu_{8^a}$	$\nu_{19^b}$
PPy		1585	1445 y 1435
HPy		1600-1580	1447-1440
BPy		1640-1630	1540-1500
LPy		1633-1600	1460-1445
		$\nu_{\text{C=O}}$ 1580-1560	$\nu_{\text{N}^+\text{-O}}$ 1260-1250
	$\alpha$ -piridone	piridinio	

La molécula de piridina,  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , está constituida por 11 átomos por lo cual se tienen 27 modos de vibración ( $3 \times 11 - 6$ ). El modo  $\nu_{8^a}$  y el  $\nu_{19^b}$  (vibración del anillo  $\text{C}_6$  en el plano) son los más usados en los estudios IR para evaluar la fuerza de los sitios ácidos de Lewis<sup>[68]</sup>.

Las especies HPy son resultado del enlace de H con la molécula de piridina. Estas especies son inestables a desgasificaciones a  $150^\circ\text{C}$ . Las especies LPy corresponden a la interacción con un sitio coordinativamente insaturado, sitio ácido de Lewis. Las especies BPy consisten en la protonación de la molécula de piridina originando el ion piridinio, indicativas de sitios

ácidos de Brønsted. Las especies BPy son relativamente menos estables térmicamente que las especies LPy. La formación de la especie  $\alpha$ -piridona representa una superficie nucleófila (especies capaz de ceder pares de electrones).<sup>[68]</sup>

En la Figura 6.22 se muestran los espectros resultantes después de la adsorción de piridina. El primer registro se hizo al evacuar la piridina a  $T_{amb}$ . Posteriormente, se realizó el registro de la piridina evacuada a 100, 200 y 300° C.

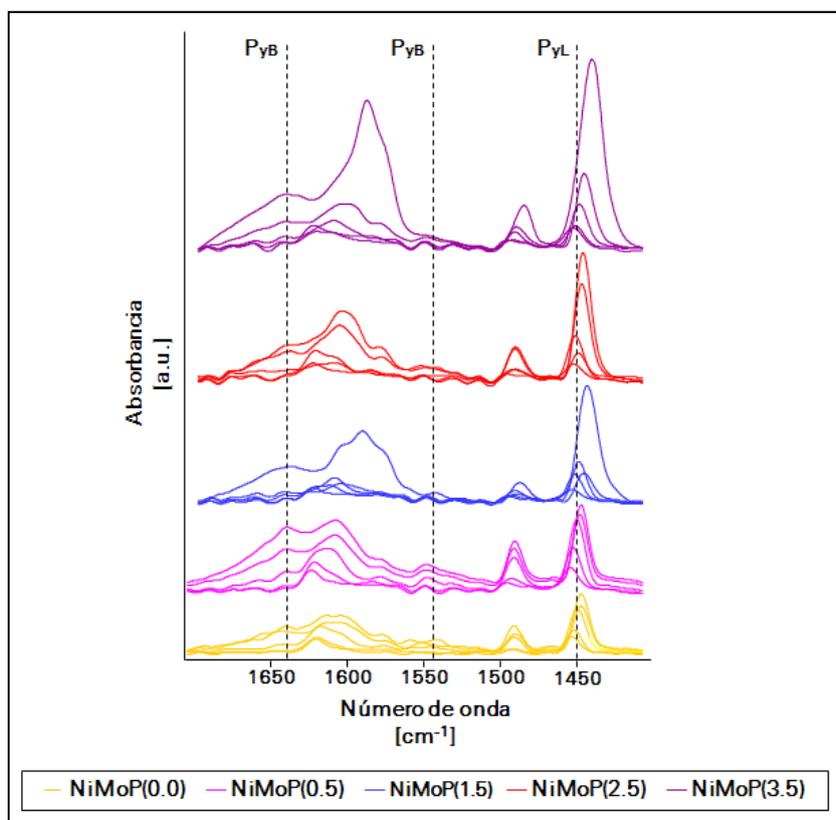


Figura 6.22. Espectros IR con piridina adsorbida en catalizadores NiMoP(x). Tamb sin evacuar, Tamb evacuado, T=100 °C evacuado, T=200° evacuado y T=300° evacuado (orden descendente).

Las bandas en 1540 y 1450  $\text{cm}^{-1}$  dan información de los sitios ácidos de Brønsted y Lewis, respectivamente.<sup>[69,70,71]</sup> La intensidad de la banda a 1450  $\text{cm}^{-1}$  aumenta con el contenido de fósforo y a medida que se realiza la evacuación de piridina a temperaturas altas ésta disminuye. Con lo que respecta a la banda a 1540  $\text{cm}^{-1}$ , es poco perceptible en todos los catalizadores, y no muestra un comportamiento con el contenido de fósforo. Esto significa

que los sitios predominantes en la superficie de los catalizadores son del tipo de Lewis. Los sitios ácidos de Brønsted también presentan una banda en  $1643\text{ cm}^{-1}$  que permite identificar la presencia de estos sitios en las muestras analizadas. Las bandas a  $1490$  y  $1610\text{ cm}^{-1}$  se asignan a sitios ácidos conjugados (Brønsted y Lewis).

Buzzoni y col.<sup>[72]</sup> proponen que la banda a  $1540\text{ cm}^{-1}$  corresponde probablemente a piridina adsorbida en  $\text{AlOHSi}$ . Sin embargo, Trombetta<sup>[73]</sup> y Crépeau<sup>[74]</sup> encontraron respectivamente que los grupos  $\text{SiOHs}$  interactúan con piridina y exhiben una banda IR con un número de onda equivalente a este grupo de puentes. Es decir, Trombetta y col.<sup>[73,75]</sup> encontraron que la adsorción de piridina ocurre en el grupo silanol en puente con el sitio Al vecino, como se muestra en la Figura 6.22. Por lo que ellos concluyen que los sitios Brønsted son resultado de los grupos  $\text{SiOHs}$ .

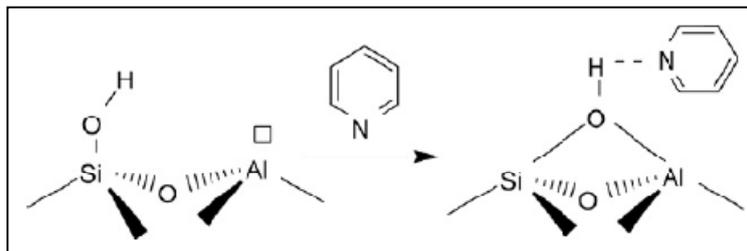


Figura 6.22. Esquema del cambio inducido por la adsorción de piridina en el grupo silanol.

Por su parte Crépeau y col.<sup>[74]</sup> indican que la banda a  $1540\text{ cm}^{-1}$  es asociada con piridina adsorbida en sitios ácidos de Brønsted del tipo  $\text{AlOH}$  y  $\text{AlOHSis}$  debido a la transformación del ion piridinio en su respectivo dímero ( $\text{PyH}\dots\text{Py}$ ), ver Figura 6.23.

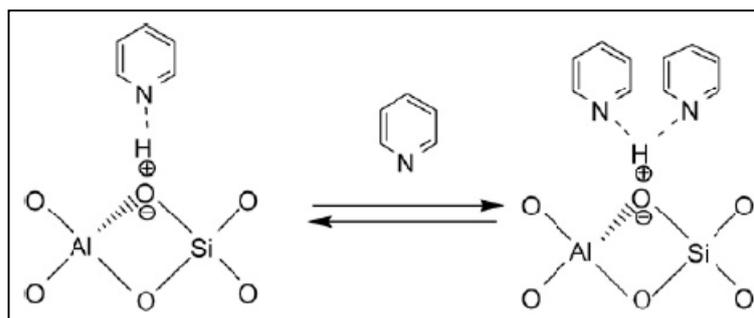


Figura 6.23. Formación del dímero del ion piridinio.

No obstante, en un estudio realizado por Jin y col.<sup>[69]</sup>, reportan que a bajas temperaturas (150°C) el dímero y el ion coexisten en la superficie. Es decir, el dímero se descompone al ion piridinio (1540  $\text{cm}^{-1}$ ) causando la disminución de esta banda (Figura 6.24).

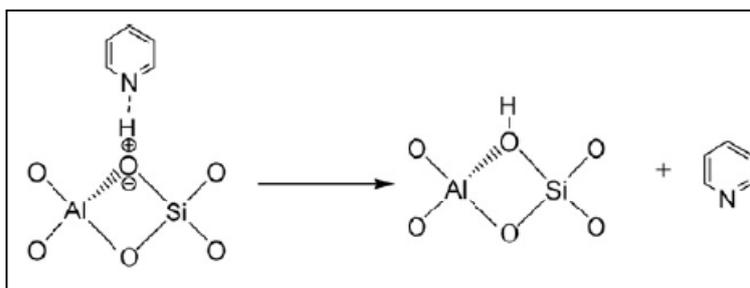


Figura 6.24. Desorción del ion piridinio en piridina.

La banda asociada a piridina coordinada es sensible a la fuerza de los sitios ácidos por lo que se relaciona con el desplazamiento de la banda IR y con el número de sitios que permanecen después de los distintos tratamiento térmicos, por ejemplo, si la posición de la banda sufre un corrimiento hacia mayores frecuencias se dice que el sitio ácido es más fuerte y es posible hacer su cuantificación a partir de la intensidad de la misma.

Al realizarse la evacuación a temperatura ambiente se observa que en los catalizadores NiMoP(0.0), NiMoP(0.5) y NiMoP(2.5) la intensidad de las bandas correspondientes a piridina adsorbida prácticamente se conserva, indicando una fuerte estabilidad de las especies adsorbidas a esta temperatura.

Al aumentar la temperatura de desgasificación hay disminución de la intensidad de las bandas, así como un corrimiento hacia mayores números de onda, en el caso de las bandas asignadas a piridina coordinada en sitios ácidos de Lewis.

En la gráfica 6.25 se muestra el análisis cuantitativo de sitios ácidos, de acuerdo a las ecuaciones propuestas por C.A. Emeis<sup>[70,71]</sup> Para el análisis cuantitativo sólo se considerarán los espectros IR después de evacuar la celda  $T \geq 100^\circ\text{C}$ , con el fin de evitar la contribución de piridina fisisorbida (ver Apéndice 6).

El interés de este estudio se centra en los sitios presentes a  $300^\circ\text{C}$ , temperatura cercana a la de reacción. De la gráfica se observa que la fuerza de los sitios ácidos de Lewis no presenta una tendencia clara con respecto al contenido de fósforo; no obstante, en el caso de los sitios ácidos de Brønsted se tiene un aumento conforme incrementa el contenido de fósforo,

salvo en el caso de NiMoP(2.5), este catalizador, junto con el NiMoP(0.0), presenta el menor número de sitios Brønsted, siendo ambos catalizadores los que presentaron mayor actividad catalítica en las pruebas realizadas.

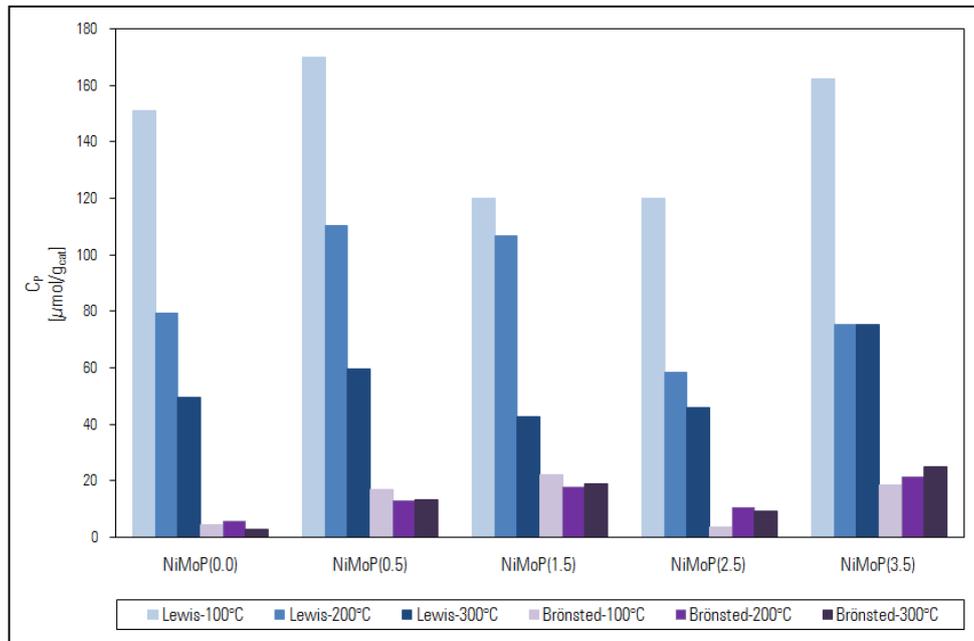


Figura 6.25. Concentración de piridina.

### 6.2.6. HRTEM. Dispersión y morfología de cristalitas de MoS<sub>2</sub>

Para obtener información acerca de la morfología, apilamiento y longitud de los cristalitas de MoS<sub>2</sub>, los catalizadores sintetizados después de ser activados a las mismas condiciones que en la reacción de actividad catalítica se caracterizaron utilizando la técnica de HRTEM. La técnica permite identificar los cristalitas de sulfuro de molibdeno presentes en los catalizadores y analizar el apilamiento para determinar la dispersión de los mismos.

La Figura 6.26 muestra una representación esquemática de varias especies catalíticas presentes en un catalizador convencional de CoMo-sulfurado soportado en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

De acuerdo a lo reportado en la literatura<sup>[76]</sup>, la ruta de hidrogenación se ve favorecida cuando se tiene estructuras de MoS<sub>2</sub> apiladas (mayores a una capa) en las cuales la capa superior presenta sitios con carácter metálico involucrados en las reacciones de hidrogenación como ha sido demostrado por Topsoe<sup>[77]</sup>

Las Figuras 6.27-6.30 muestran las micrografías obtenidas para los catalizadores sulfurados sintetizados. En las figuras las flechas señalan los cristalitas de  $\text{MoS}_2$ .

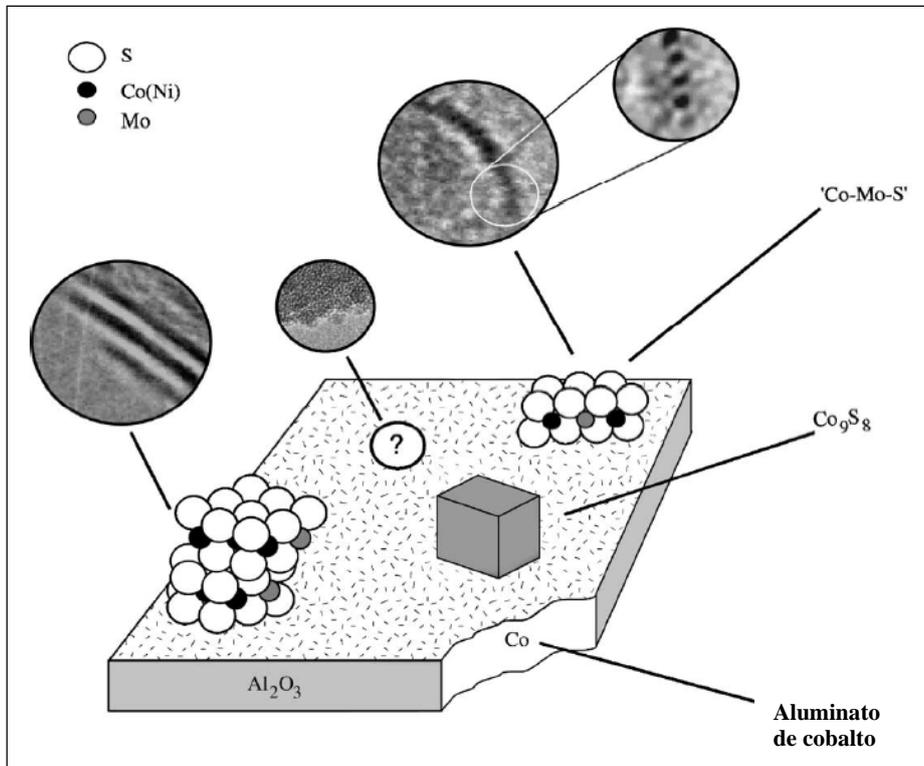


Figura 6.26. Representación de fase activa en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .<sup>[78]</sup>

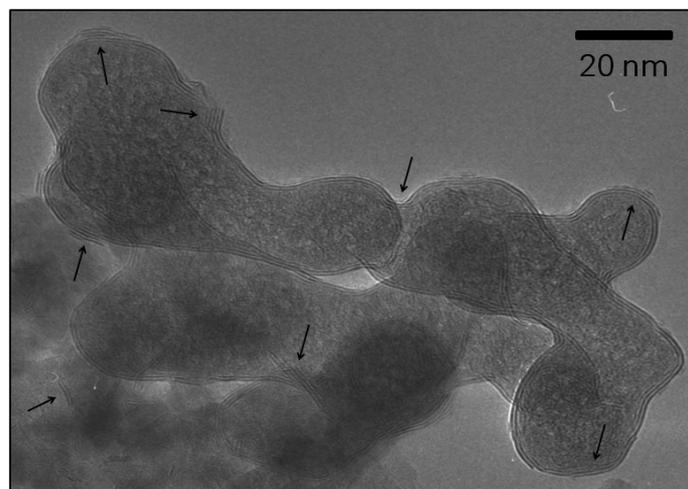


Figura 6.27. Micrografía del catalizador sulfurado  $\text{NiMoP(0.0)}$ .

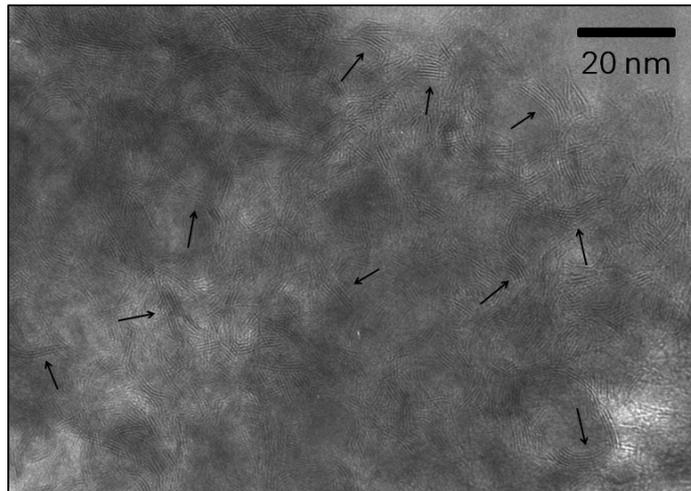


Figura 6.28. Micrografía del catalizador sulfurado NiMoP(0.0).

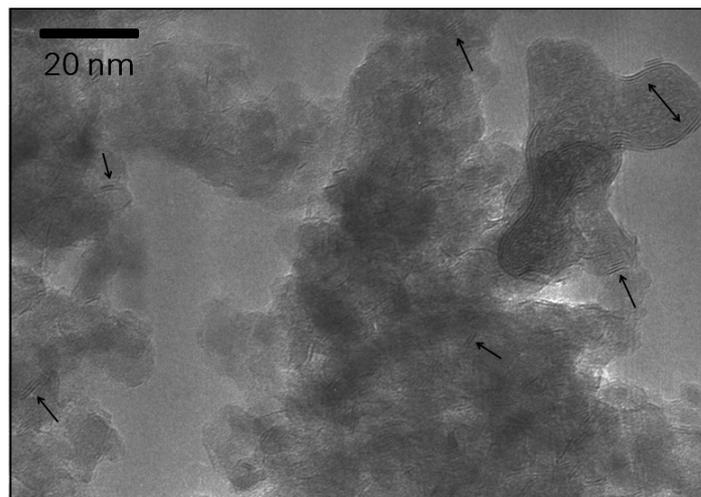


Figura 6.29. Micrografía del catalizador sulfurado NiMoP(1.5).

De acuerdo a lo reportado en la literatura, la fuerte interacción metal-soporte en catalizadores  $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  da lugar a cristalitas rectos no apilados (una capa). Por el contrario cuando el Mo se soporta en  $\text{SiO}_2$ , el grado de apilamiento es más alto, debido a la baja interacción del metal-soporte dando lugar a cristalitas apilados con geometría circular<sup>[79]</sup>. En las micrografías se observan dos zonas: en una zona se tiene los cristalitas de  $\text{MoS}_2$  típicamente observados en catalizadores soportados en alúmina en su mayoría rectos y en otra zona se presentan cristalitas de  $\text{MoS}_2$  con geometría circular como los que se observan para catalizadores de molibdeno soportados en sílice.

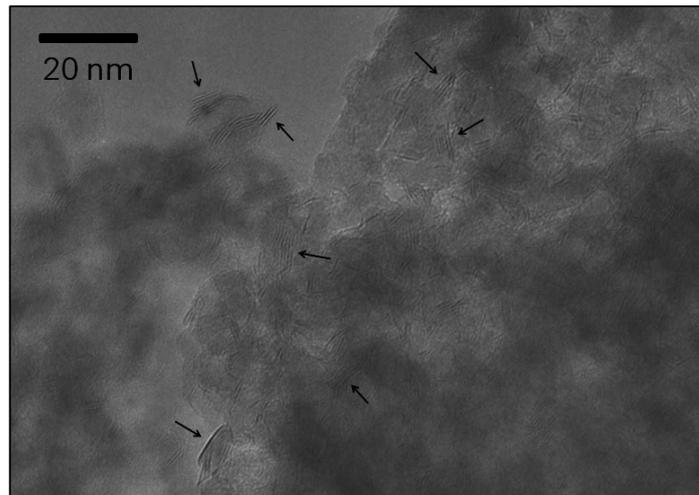


Figura 6.30. Micrografía del catalizador sulfurado NiMoP(2.5).

La Figura 6.31 muestra los resultados del análisis del grado de apilamiento (número de capas promedio) para los diferentes catalizadores. Se observa que para el catalizador sin fósforo se tiene el mayor grado de apilamiento. Cuando se incorpora fósforo, el grado de apilamiento siempre es menor al obtenido en el catalizador de referencia (NiMoP(0.0)). Por otro lado es evidente, que el incremento en la carga de fósforo también provoca que el número de capas promedio de cristalitas de MoS<sub>2</sub> se incremente.

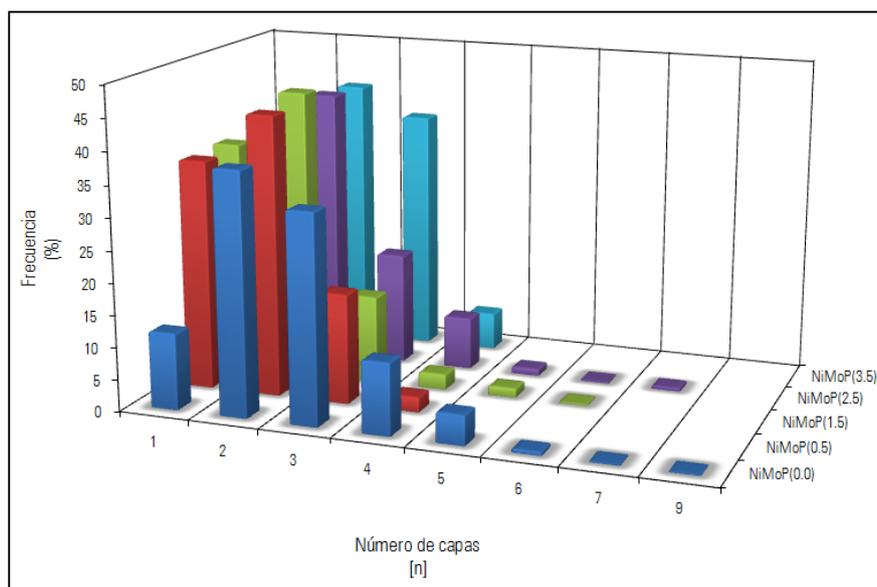


Figura 6.31. Frecuencia del número de capas en cristalitas MoS<sub>2</sub>.

Asimismo, en la literatura<sup>[26, 42,80]</sup> se reporta que el fósforo incrementa el apilamiento de los cristalitas  $\text{MoS}_2$  y con ello disminuye la adsorción de molibdeno; es decir, se debilita la interacción entre molibdeno, el oxido de níquel y el soporte, favoreciendo la formación de la fase activa Ni-Mo-S (Figura 6.32). Como resultado de la débil interacción de  $\text{Ni}^{2+}$  con la alúmina se logra una sulfuración más eficiente formando más fases promovidas de  $\text{MoS}_2$  con Ni, responsables de la formación de sitios coordinativamente insaturados (Figura 6.33). Los resultados muestran que al aumentar el contenido de fósforo aumenta el grado de apilamiento y se favorece la dispersión de los cristalitas de  $\text{MoS}_2$ , resultando un máximo en el catalizador NiMoP(2.5), que presenta la mejor actividad catalítica.

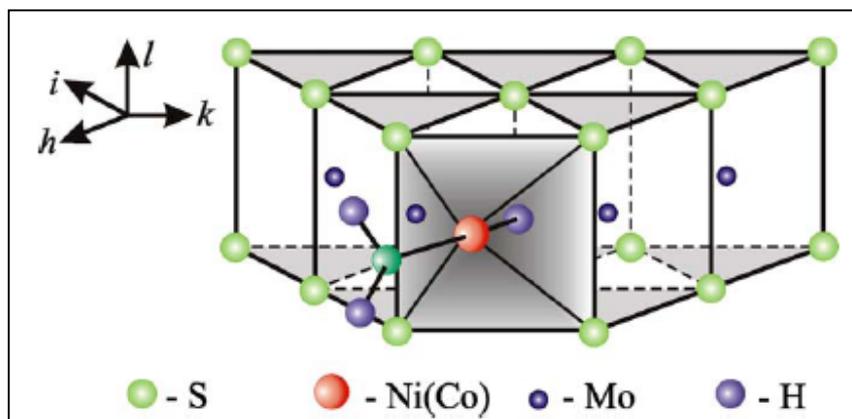


Figura 6.32. Estructura de la fase activa NiMoS, incluyendo la adsorción de  $\text{H}_2\text{S}$ .<sup>[81]</sup>

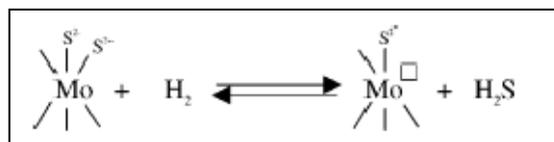


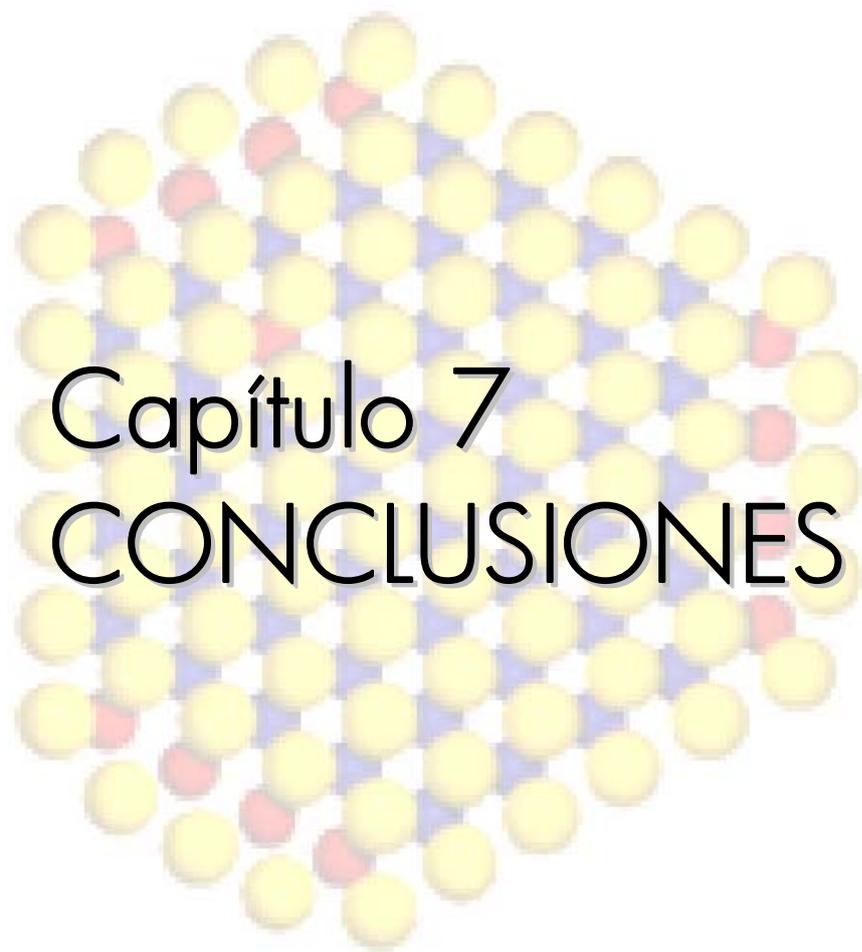
Figura 6.33. Equilibrio entre sitios coordinativamente insaturados y  $\text{H}_2\text{S}$ .

La Tabla 6.11 muestra el grado de apilamiento obtenido para los catalizadores sintetizados después de contar más de 500 cristalitas para cada catalizador. De los estudios reportados<sup>[26,42,80]</sup> se sabe que el alto grado de apilamiento es requisito indispensable para la hidrogenación que se suscita en los bordes de los cristalitas de sulfuros. Por lo que, el resultado de una buena hidrogenación de 4,6-DMDBT y del carbazol es debida al apilamiento presente, producto de la incorporación de fósforo, y de la modificación de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con  $\text{SiO}_2$ .

Tabla 6.11. Grado de apilamiento (N=número de capas promedio) de cristalitas de MoS<sub>2</sub>.

Catalizador	N
NiMoP(0.0)	2.6
NiMoP(0.5)	1.9
NiMoP(1.5)	1.9
NiMoP(2.5)	2.1
NiMoP(3.5)	2.4

El análisis estadístico correspondiente a la longitud de cristalitas de MoS<sub>2</sub> no se realizó debido a que no era posible medir de manera precisa los cristalitas con geometría circular. Sólo de manera cualitativa se puede decir que la adición de fósforo causó una disminución de la longitud de los cristalitas. Esto resultados coinciden con lo reportado en la literatura<sup>[82,83,84]</sup> donde se observa que la presencia de fósforo incrementa el apilamiento de cristalitas MoS<sub>2</sub> pero disminuye la longitud de los mismos.



Capítulo 7  
CONCLUSIONES

## CONCLUSIONES

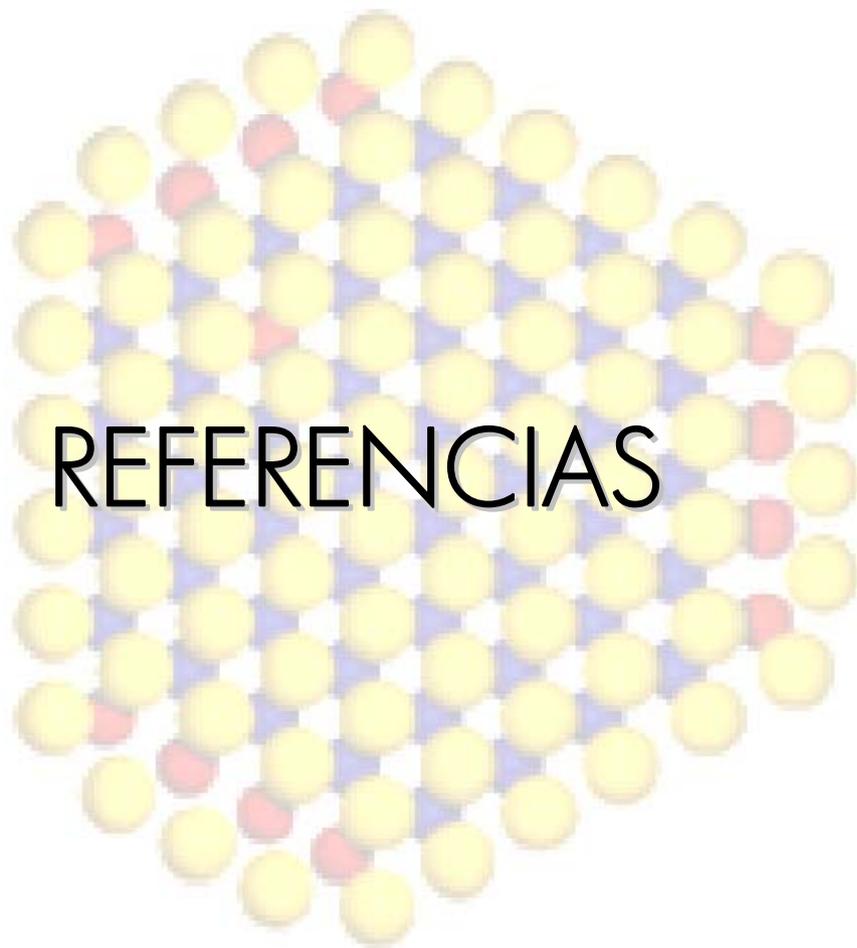
- El porcentaje de sílice que elimina los grupos hidroxilos ligados a  $\text{Al}^{3+}$  en coordinación tetraédrica en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , es del 6% en peso. Con la eliminación de los grupos hidroxilo más reactivos se benefició la formación de enlaces Mo-O-Si y/o Mo-O- $\text{Al}_{\text{Oh}}$ , favoreciendo con ello, posteriormente, la formación de la fase activa (NiMoS) del catalizador.
- El porcentaje de sílice en alúmina se sustenta con lo obtenido por la técnica de SEM y de DRX, en la cuales se identificó un contenido de 6.06% por SEM y se observó la fase cristalina correspondiente a  $0.05\text{SiO}_2 \cdot 0.95\text{Al}_2\text{O}_3$  por DRX.
- El PIE del soporte corresponde a 4.85, lo que implica que el porcentaje superficial de  $\text{SiO}_2$  en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  resulte del 46%. Esto indica que la superficie de alúmina está cubierta casi en un 50% por sílice.
- Las propiedades texturales de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  no se afectan considerablemente con la adición de sílice. Después de impregnar Ni, Mo y P se observa una disminución del 36% para el área específica, 10% en el tamaño de poro y 45% para el volumen de poro. Debe considerarse que los resultados corresponden a un valor promedio, lo cual se corrobora en las gráficas obtenidas al no visualizar una disminución tan significativa. La distribución de poros del soporte y catalizador es monomodal y la estructura del poro comprende canales casi cilíndricos o agregados (consolidado) y aglomerados de partículas esferoidales, además de poros de cuello de botella, cuyos poros no son de forma ni tamaño uniforme, resultado del diferente comportamiento en la adsorción y desorción en los cilindros cercanos a través del poro.
- La HDS del 4,6-DMDBT es favorecida, principalmente, por la ruta de HYD. El catalizador NiMoP(2.5) presenta el mayor poder hidrogenante ( $\theta_{30\%} = 11.4$ ), resultando ser el de mejor actividad catalítica.
- La HDN se favorece a bajos contenidos de fósforo, presentando la mayor actividad catalítica el catalizador NiMoP(0.5)
- La presencia de carbazol disminuyó un 40% la HDS de 4,6-DMDBT, al adsorberse fuertemente sobre los sitios activos del catalizador, impidiendo la adsorción del compuesto refractario. De los catalizadores sintetizados el catalizador con 2.5% en peso de  $\text{P}_2\text{O}_5$  resulta ser el de mayor actividad catalítica. Asimismo, la HDN del

carbazol se favorece en presencia del 4,6-DMDBT lo que implica que la presencia de  $H_2S$  (producto de la reacción de HDS) permita la regeneración de los sitios activos para que continúen ambas reacciones.

- El aumento en el contenido de fósforo incrementa la formación de la fase cristalina  $NiMoO_4$  (DRX), siendo posiblemente ésta la precursora de la fase activa  $NiMoS$ , su máxima formación se presenta en el catalizador  $NiMoP(2.5)$  el cual presentó el mejor desempeño catalítico.
- La presencia de las fases bien cristalizadas de  $MoS_2$  no es adecuada para obtener una actividad catalítica alta, si no al contrario, una fase amorfa promueve la formación de sitios coordinativamente insaturados frente a las estructuras cristalinas. Esto permite suponer que láminas de sulfuros no bien definidas resultan ser las que presentan mayor actividad catalítica. El catalizador  $NiMoP(2.5)$  presenta esta característica (fase amorfa – Raman).
- La fuerza de los sitios ácidos de Lewis no presenta una tendencia clara con respecto al contenido de fósforo; no obstante, en el caso de los sitios ácidos de Brønsted se tiene un aumento conforme incrementa el contenido de fósforo, salvo en el caso de  $NiMoP(2.5)$ , este catalizador junto con el  $NiMoP(0.0)$  presentan el menor número de sitios Brønsted. Esto permite suponer que es necesario un catalizador con sitios ácidos de fuerza media para propiciar una mayor actividad catalítica en HDS de moléculas refractarias.
- Los catalizadores presentan cristalitas de  $MoS_2$  predominantemente del Tipo II, con geometría recta y circular. Además, el incremento en la carga de fósforo provoca que el número de capas promedio de cristalitas de  $MoS_2$  se incremente, presentando un máximo en el catalizador  $NiMoP(2.5)$ ; es decir, se incrementa el apilamiento de cristalitas  $MoS_2$  pero disminuye la longitud de los mismos, favoreciendo la dispersión de los mismos.

En resumen, de la hipótesis planteada se observó que con la eliminación de los grupos hidroxilos ligados al  $Al^{3+}$  en coordinación tetraédrica se evitó una fuerte interacción entre el molibdeno y el soporte trayendo como resultado la formación del óxido precursor ( $NiMoO_4$ , observado por DRX) de la fase activa  $NiMoS$ . La adición de fósforo no favoreció los productos de desulfuración directa en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT sino más bien, el incremento del contenido de fósforo favoreció la formación del óxido precursor de la fase activa  $NiMoS$ , formación de sitios coordinativamente insaturados, formación de sitios con una fuerza ácida media y favoreció la dispersión de los cristalitas brindando una selectividad

por la ruta de hidrogenación en las reacciones de HDS, HDN y HDS-HDN. De los catalizadores sintetizados NiMoP(2.5) resulta ser el de mayor actividad catalítica en ausencia y presencia de carbazol



## REFERENCIAS

1. Del ROSAL, D. R. "Estudio de Factibilidad Técnico – Económico de la Ampliación del Sistema Nacional de Refinación". *Academia de Ingeniería, A.C.* 2002.  
[http://www.ai.org.mx/revista/numero\\_seis/Ing\\_rodolfo\\_del\\_rosal\\_diaz.html](http://www.ai.org.mx/revista/numero_seis/Ing_rodolfo_del_rosal_diaz.html)
2. GARIBAY, Verónica. "Concerns about diesel vehicles in México". INE y SEMARNAT. 2009.
3. PEROT, G. y BATAILLE, F. "Alkyldibenzothiophenes hydrodesulfurization-promoter effect, reactivity, and reaction mechanism". *Journal of Catalysis*. **191** (2000) 409.
4. EGOROVA, M. "Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, catalysts". *Journal of Catalysis*. **225** (2004) 417.
5. KRAUS, R. S. *Industrias Químicas. Petróleo y gas natural*. 1996.  
<http://www.mtas.es/insht/EncOIT/pdf/tomo3/78.pdf>
6. SONG, Chunsan. "An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel". *Catalysis Today* **16** (2003) 211.
7. SEMARNAT. *Informe de la situación del Medio Ambiente en México. Compendio de estadísticas Ambientales. Atmósfera*. 2008.
8. LÓPEZ, M., ZUK, M., GARIBAY, V., TZINTZUN, G., INIESTRA, R., FERNÁNDEZ, A. "Health impacts from power plant emissions in Mexico". *Atmospheric Environment*. **39** (2005) 1199.
9. LEVENSPIEL, Octave. *Ingeniería de las reacciones químicas*. Editorial Repla S. A. México, 1987.
10. SMITH, J. M., VAN NESS H. C., ABBOTT M. M. *Introducción a la Termodinámica en la Ingeniería Química*. Quinta edición. Editorial Mc Graw Hill. México, 1996.

11. FOGLER, Scoot. *Elements of chemical reaction engineering*. Editorial Pretince Hall, 1986.pag. 237.
12. BEJ, Shyamal K.; MAITY, Samir K. y UDAY, Turaga. "Search for an efficient 4,6-DMDBT hydrodesulfurization catalyst. A Review of recent studies". *Energy & Fuels* **18** (2004) 1227.
13. GATES, Bruce C. y KATZER, James R. *Chemistry of catalytic processes*. Editorial McGraw Hill, 1979. Pp.. 393 y 422.
14. LAREDO, G. C.; MONTESINOS, A. y De los REYES, J.A. "Inhibition effects observed between dibenzothiophene and carbazole during the hydrotreating process". *Applied Catalysis*. **265** (2004) 171.
15. LAREDO, G. y CANO, J. L. "Inhibition of nitrogen compounds on the HDS of dibenzothiophene". *Applied Catalysis A*. **207** (2001) 103.
16. FOGLER, H. Scott. *Elementos de Ingeniería de las reacciones químicas*. 3ª edición. Editorial Pretince Hall, 2001. Pp. 588-589.
17. Universidad de las Américas Puebla. "Petróleo", Capítulo 4. [catarina.udlap.mx/u\\_dl\\_a/tales/documentos/...s.../capitulo4.pdf](http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/...s.../capitulo4.pdf)
18. SYLVAN, Cristol; JEAN-FRANCOIS, Paul; EDMOND, Payen; DANIEL, Bogeard; FRANCOIS, Hustschka; SYLVAN, Clémendot. "DBT derivates adsorption over molybdenum sulfide catalysts: a theoretical study". *Journal of Catalysis* **224** (2004) 138.
19. KAGAMI, Narinobu., VOGELAAR, Bas M., van LANGEVELD, Dick., MOULIJN, Jacob A. "Reaction pathways on NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for hydrodesulfurization of diesel fuel". *Applied Catalysis A: General* **293** (2005) 11.
20. GITZEN, W. H. "Alumina as a ceramic material". *The American Ceramic Society Inc*. 1987. pág. 5.
21. LAMBERT, J.-F. y CHE, M. "The molecular approach to supported catalysts synthesis : state of the art and future challenges". *Journal of molecular catalysis*. **162** (2000) 5.

22. ARNOLDY, P., MOULIJN, J. A. "Temperature-programmed sulfiding of  $\text{MO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts. *Journal of Catalysis* **92** (1985) 35.
23. LANDAU, M. V., BERGER, D. "Hydrodesulfurization of methyl-substituted dibenzothiophenes, fundamental study of routes to deep desulfurization". *Journal of Catalysis* **159** (1996) 236.
24. NIWA, M. "Thin silica layer on alumina: evidence of the acidity in the monolayer". *Journal of Chemistry* **94** (1990) 6641.
25. SANCHEZ, Jose F. "Análisis de la hidodesulfuración de 4,6-DMDBT en presencia de naftaleno y carbazol, utilizando catalizadores de NiMo soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ". Tesis de Maestría, Facultad de Química - UNAM, 2006.
26. IWAMOTO, R. y GRIMBLOT, J. "Influence of phosphorus on the properties of alumina-based hydrotreating catalysts". *Advances in Catalysis* **44** (2000) 417, 452, 463.
27. ERTL, G., KNÖZINGER, H., WEITKAMP, J. *Handbook of heterogeneous Catalysis*. Volume 1, 2. Editorial Wiley-VCH. Germany, 1997.
28. ROUQUEROL, F.J., y col. "Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications". Editorial Sing Academia Press. 1999. pp. 165-170.
29. LECLoux, A. J. "Texture of catalysts". *Catalysis. Science and Technology* por ANDERSON, J. R. y BOUDART, M. Vol. 2. Editorial Springer-Verlag. Berlin Heidelberg New York, 1981. pág. 171.
30. LEOFANTI, G.; PADOVAN, M.; TOZZOLA, G.; y VENTURELLI, B. "Surface area and pore texture of catalysts". *Catalysis Today*. **41** (1998) 207.
31. SMITH, J. M. *Ingeniería de la Cinética Química*. Editorial CECSA, 1992. pág. 528.
32. ZAKI, Mohamed I., HASAN, Muhammad A., PASUPULETY, Lata. "In situ FTIR spectra of pyridine adsorbed on  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  and  $\text{CeO}_2$ : general considerations for the identification of acid sites on surfaces of finely divided metal oxides. Colloids and surfaces". *Physicochemical and Engineering Aspects* **190** (2001) 261.

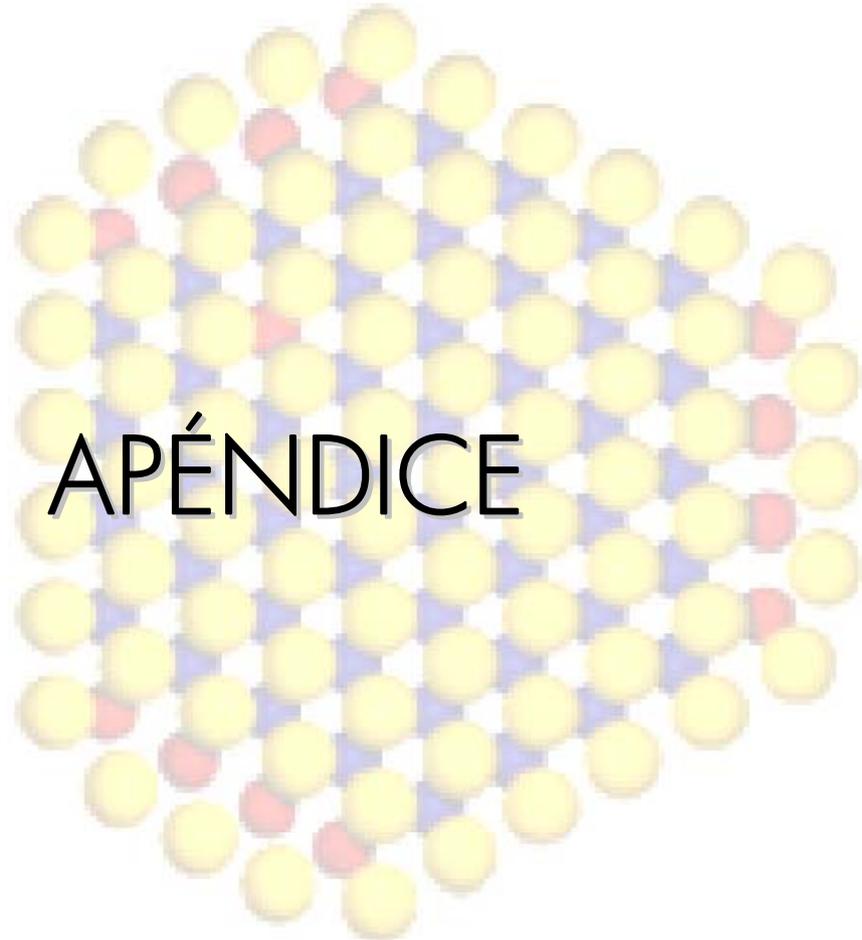
33. UNICAT. *Estudio dinámico y estático de superficies por medio de espectroscopias RAMAN e infrarroja. Un acercamiento a los nuevos materiales y a la catálisis*. Facultad de Química, México, 2003.
34. RAJAGOPAL, S.; MARZARI, J A. Y MIRANDA, R. "Silica-alumina-supported Mo oxide catalysts: genesis and demise of Brønsted-Lewis Acidity". *Journal of catalysis* **151** (1995) 192.
35. BAÑARES, Miguel A. *In-situ Spectroscopy of Catalysts*. Capítulo 4. Raman Spectroscopy. Editado por H. S. Nalwa. Editorial, American Scientific Publishers. España, 2004.
36. BAÑARES, Miguel A. and Wachs, I. "Molecular structures of supported metal oxide catalysts under different environments". *Journal of Raman Spectroscopy* **33** (2002) 359.
37. GILLAMBÍAS, F. J. y ESCUDEY-CASTRO, A.M. "Use of zero point charge measurements in determining the apparent surface coverage of molybdena in  $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalysts". *Journal of the Chemical Society. Chemical Communications* (1982) 478.
38. GILLAMBÍAS, F. J., ESCUDEY-CASTRO, A. M., LÓPEZ-AGUDO, A. Y GARCÍA-FIERRO, J. L. "Multilayer structure of molybdena/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalysts prepared using different methods". *Journal of Catalysis* **90** (1984) 323.
39. NAGAI, M.; SATO, T. y AIBA, A. "Poisoning effect of nitrogen compounds on dibenzothiophene hydrodesulfurization on sulfided  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts and relation to gas-phase basicity". *Journal of catalysis* **97** (1986) 52.
40. RABARIHOELA-RAKOTOVAO, V., BRUNET, S., PEROT, G. y DIEHL, F. "Effect of  $\text{H}_2\text{S}$  partial pressure on the HDS of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over sulfided  $\text{NiMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{CoMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts". *Applied Catalysis A: General* **306** (2006) 34.
41. RABARIHOELA-RAKOTOVAO, V.; BRUNET, S.; BERHAULT, G.; PEROT, G.; DIEHL, F. "Effect of acridine and of octahydroacridine on the HDS of 4,6-dimethyldibenzothiophene catalyzed by sulfided  $\text{NiMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ". *Applied Catalysis A: General* **267** (2004) 17.

42. FERDOUS, D.; DALAI, A.K.; ADJAYE, J. "X-ray absorption near edge structure and X-ray photo electron spectroscopy analyses of NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts containing boron and phosphorus". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **234** (2005) 169.
43. FERDOUS, D.; DALAI, A.K.; ADJAYE, J. y KOTLYAR, L. "Surface morphology of NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts incorporated with boron and phosphorus: experimental and simulation". *Applied Catalysis A: General* **294** (2005) 80
44. MURALIDHAR, G.; MASSOTH, F. E.; SHABTAI, J. *Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.* **27** (1982) 722.
45. GISHTI, K., IANNIBELLO, A., MARENGO, S., MORELLI, G., y TITTARELLI, P. "On the role of phosphate anion in the MoO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based catalysts" *Applied Catalysis* **12** (1984) 381.
46. SUNDARAMURTHY, V., DALAI, A. K. y ADJAYE, J. "Effect of phosphorus addition on the hydrotreating activity of NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> carbide catalyst". *Catalysis today* **125** (2007) 239.
47. MAITY, S.K., FLORES, G.A., ANCHEYTA, J. and RANA, M.S. "Effect of preparation methods and content of phosphorus on hydrotreating activity" *Catalysis Today* **130** (2008) 374.
48. LEOFANTI, G., TOZZOLA, G., PADOVAN, M., PETRINI, G., BORDIGA, S., y ZECCHINA, A. "Catalyst characterization: characterization techniques". *Catalysis today* **34** (1997) 307.
49. KNOZINGER, H. y RATNASAMY, P. "Hydroxyl groups on  $\gamma$ -alumina surfaces". *Catalysis Review Science Engineering* **17** (1978) 131.
50. EGOROVA, M. y PRINS, R. "Competitive hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene, hydrodenitrogenation of 2-methylpyridine, and hydrogenation of naphthalene over sulfided NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>". *Journal of Catalysis* **224** (2004) 278.
51. HAN, O. H.; LIN C. Y. y HALLER, G. L. *Catal. Letter* **14** (1992) 1.

- 
52. CAMACHO L., M.A. y col. *Materials Science and Engineering B* **135** (2006) 88.
53. HARO P., E. y col. *Applied Surface Science* **127** (1998) 674.
54. GUEVARA L. A., y col. *Applied Catalysis A: General* **328** (2007) 99.
55. KUNISADA, N. y col. *Applied Catalysis A: General* **276** (2004) 51.
56. LIU, H. y col. *Journal of Catalysis* **217** (2003) 222.
57. KIM, D.S. y col. *Journal of Catalysis* **146** (1994) 268.
58. HU, H. y col. *Journal Physical Chemistry* **99** (1995) 10897.
59. CHRISTODOULAKIS, A. y col. *Journal of Catalysis* **242** (2006) 16.
60. CHANG, C.H. y CHAN, S. S. *Journal of Catalysis* **72** (1981) 139.
61. GONZÁLEZ CORTÉS, Sergio L.; COSTA, Pedro M. F. J.; FONTAL, Bernardo y GREEN, Malcolm L.H. "Urea-organic matrix method: an alternative approach to prepare Co-MoS<sub>2</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> HDS catalyst" *Applied Catalysis A: General* **270** (2004) 209.
62. CHEN, J.M. y WANG, C. S. *Solid State Commun.* **12** (1974) 857.
63. JIMÉNEZ-SANDOVAL, S.; YANG, D.; FRINDT, R.F. y IRWIN, J.C. *Phys. Rev. B* **44** (1991) 3955.
64. VERBLE, J.L. y WIETING, T. J. *Phys. Rev. Lett.* **25** (1970) 362.
65. WIETING, T.J. y VERBLE, J. L. *Phys. Rev. B* **3** (1971) 4286.
66. YANG, D.; JIMÉNEZ-SANDOVAL, S.; DIVIGALPITIYA, W. M. R.; IRWIN, J. C. y FRINDT, R. F. *Phys. Rev. B* **43** (1991) 12053.
67. CRÉPEAU, G.; MONTOUILLOUT, V.; VIMONT, A.; MARIEY, L.; CSERI, T. y MAUGÉ. F. "Nature, Structure and Strength of the Acidic Sites of Amorphous Silica Alumina: An IR and NMR Study ". *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 15172.
-

68. BUSCA, Guido. "Spectroscopic characterization of the acid properties of metal oxide catalysts". *Catalysis Today* **41** (1998) 191.
69. JIN, Fang y LI, Yongdan. "A FTIR and TPD examination of the distributive properties of acid sites on ZSM-5 zeolite with pyridine as a probe molecule". *Catalysis Today* **145** (2009) 101.
70. EMEIS, C.A. *Journal of Catalysis* **141** (1993) 347.
71. LUAN y FOURNIER. *Microporous and Mesoporous Materials* **79** (2005) 235.
72. BUZZONI, R.; BORDIGA, S.; RICCHIARDI, G. y LAMBERTI, C. **12** (1996) 930.
73. TROMBETTA, M.; BUSCA, G.; ROSSINI, S.; PICCOLI, V.; PICCOLI, V.; CORNARO, U.; GUERCIO, Y.A.; CATANI, R. y WILLEYZ, R.J. *J. Catal.* **179** (1998) 581.
74. CRÉPEAU, G.; MONTOUILLOUT, V.; VIMONT, A.; MARIEY, L.; CSERI, T. y MAUGE, F. *J. Phys. Chem. B* **10** (2006) 15172.
75. TROMBETTA, M.; ARMAROLI, T.; ALEJANDRE, A. G.; SOLIS, J. R. y BUSCA, G. *Appl. Catal. A: Gen.* **192** (2000) 125.
76. KNUDSEN K. G. y TOPSOE H. *The role of reaction pathways and support interactions in the development of high activity hydrotreating catalysts.*
77. TOPSOE, Henrik. "The role of Co-Mo-S tye structures in hydrotreating catalysts". *Applied Catalysis* **322** (2007) 3.
78. HENSEN, E. J. M. y van VEEN, J. A. R. "Encapsulation of transition metal sulfides in faujasite zeolite for hydroprocessing applications". *Catalysis Today.* **86** (2003) 87.
79. HENSEN, E. J. M.; KOOYMAN, P. J.; van der MEER, Y.; van der KRAAN, A.M.; de BEER, V.H.J.; van VEEN, J.A.R. y van SANTEN, R.A. "The relation between morphology and hydrotreating activity for supported MoS<sub>2</sub> particles" *Journal of Catalysis.* **199** (2001) 224.

- 
80. SUN, M.; NICOSIA, D. y PRINS, R. "The effects of fluorine, phosphate and chelating agents on hydrotreating catalysts and catalysis". *Catalysis Today*. **86** (2003) 173.
81. STARTSEV, A. N. "Concept of acid–base catalysis by metal sulfides". *Catalysis Today* **144** (2009) 350.
82. RAMÍREZ, J., CASTAÑO V. N., LECLERCQ, C., and LÓPEZ-AGUDO A. *Appl. Catal. A* **83** (1992) 251.
83. HUBAUT R., POULET, O., KASZTELAN, S., PAYEN, E., y GRIMBLLOT, J., "Proceedings of the Symposium on Advances in Hydrotreating Catalysts" 208<sup>th</sup> ACS National meeting, Washington, DC, No. 39, p. 548, 1994.
84. OCCELLI, M. L. y CHIANELLI, R. R. (Eds.), "Hydrotreating Technology for Pollution Control" p. 115. Dekker, New York, 1996 and Kemp, R. A., Ryan, R. C., and Smegal, J. A., *Proc. 9<sup>th</sup> Int. Cong. Catal.* **1** (1988) 128.
85. STUMPF y col. *Ind. Eng. Chem.*, **42** (1950) 1398.
86. BRINDLEY, G., Penn State University, University Park, Pennsylvania, USA., ICDD Grant-in-Aid.
87. WIES, S., EYSEL W., Mineral.-Petrograph., Institut der Universitaet Heidelberg, Germany., ICDD Grant-in-Aid, (1992).
88. Natl. Bur. Stand. (U.S.) *Monogr.* **25** (1984) 118.
89. HILL y col. *J. Am. Chem. Soc.* **65** (1943) 801.
90. EHRENBERG, H., FUESS, H., Fachbereich Materialwissenschaft, Darmstadt, Germany., ICDD Grant-in-Aid, (1993).
91. GOLDISH. Union Oil Research Center, Brea, California, USA., Private Communication.



APÉNDICE

## Apéndice 1 A1. Preparación del soporte

Siendo la reacción química:

Definiendo:

Partiendo de:



Secuencia de cálculo:

1. Fijar en por ciento en peso la cantidad de sílice a impregnar en  $\gamma$ -alúmina.
2. Determinar el volumen de la sal precursora de sílice.





3. Cálculo de  $\text{MoO}_3$ .

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

4. Determinar la cantidad de NN necesaria para la relación  $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo})=0.3$ ; es decir,  $\text{Ni}=0.4286\text{Mo}$ .

\_\_\_\_\_

—

\_\_\_\_\_

5. Cálculo de  $\text{NiO}$ .

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

6. Volumen de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

—

7. Cálculo de  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

\_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

8. Cálculo del peso del catalizador.

9. Cálculo del % en peso como óxido de Mo.

10. Cálculo del % en peso como óxido de Ni.

La Tabla A1 muestra los resultados sobresalientes de los cálculos realizados para la preparación de los catalizadores.

Tabla A1. Datos para la preparación de catalizadores.

CATALIZADOR	$A_{SAC}$ [m <sup>2</sup> /g]	$V_s$ [ml]	HMA [g]	NN [g]	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> [ml]	MoO <sub>3</sub> [% en peso]	NiO [% en peso]	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> [% en peso]
NiMoP(0.0)	200	6.95	1.1822	0.8346	0.00	11.5	2.56	0.0
NiMoP(0.5)	187	6.85	1.1184	0.7896	0.04	10.8	2.40	0.5
NiMoP(1.5)	161	7.10	0.9287	0.6556	0.10	9.4	2.08	1.6
NiMoP(2.5)	196	7.00	1.1495	0.8115	0.18	11.0	2.45	2.5
NiMoP(3.5)	210	7.65	1.1278	0.7962	0.23	11.6	2.58	3.5

### Apéndice 3

#### A3. Constante de rapidez de reacción del 4,6-DMDBT

Cuando una reacción es irreversible en muchos casos es posible determinar el orden de la reacción y la constante de rapidez específica diferenciando numéricamente los datos de concentración contra tiempo. Este método aplica cuando las condiciones de la reacción son tales que la rapidez es esencialmente función de la concentración de un solo reactivo, como es el caso de 4,6-DMDBT, además de considerar que es una reacción que se efectuó isotérmicamente.

Definiendo

Siendo:

A partir de la Ley de Potencia, puede estimarse el orden de la reacción:

—

linealizando

Siendo

Del análisis gráfico (Figura A.1-A.4) se obtiene que la reacción de HDS del 4,6-DMDBT puede considerarse de pseudo primer orden ( $n \cong 1$ ).

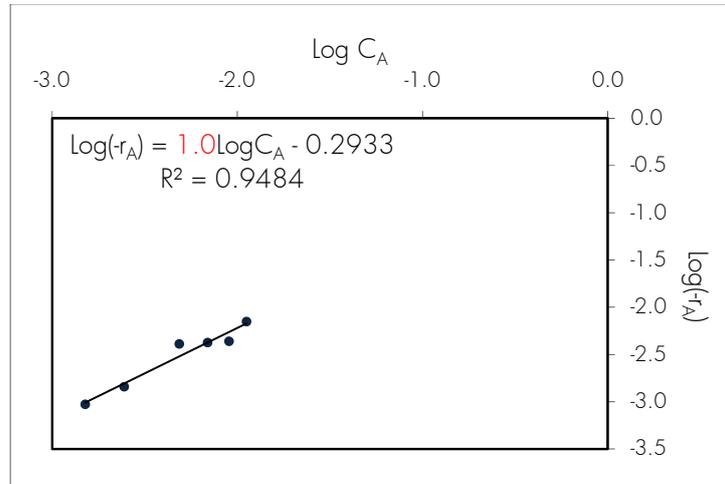


Figura A.1. Orden de reacción para NiMoP(0.5)

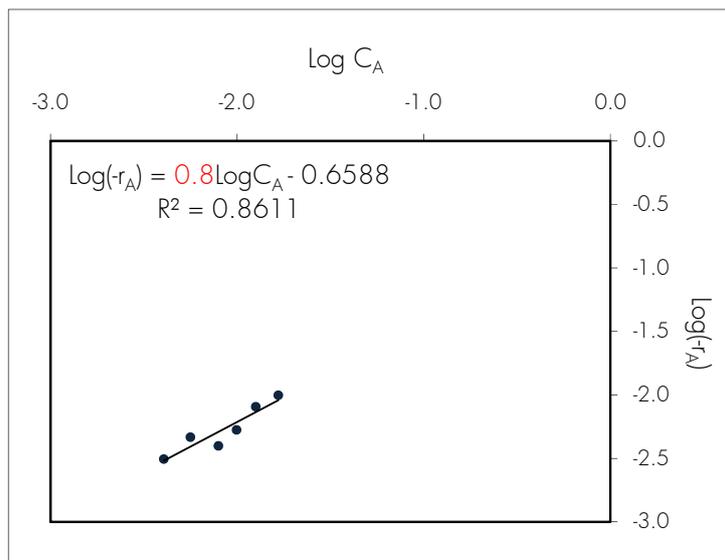


Figura A.2. Orden de reacción para NiMoP(1.5)

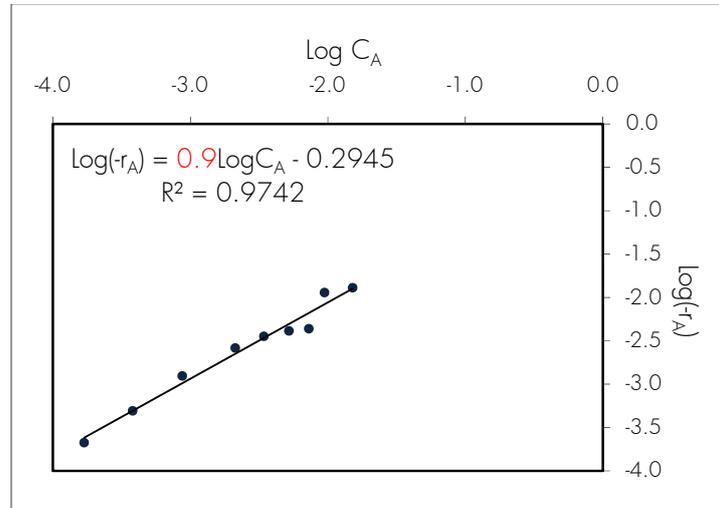


Figura A.3. Orden de reacción para NiMoP(2.5)

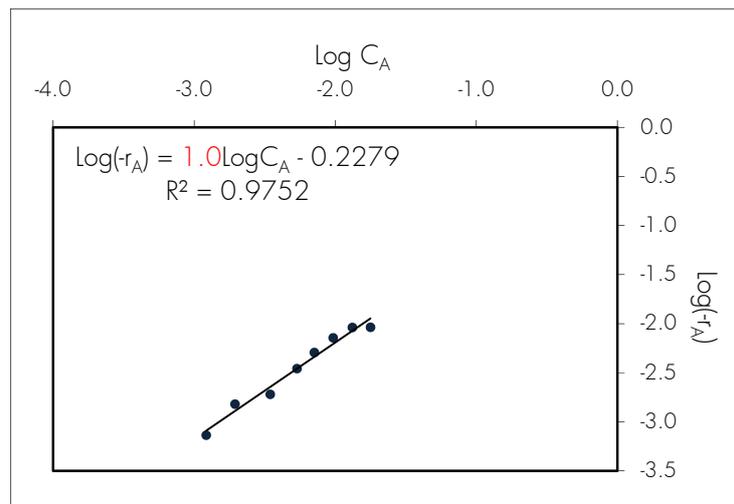


Figura A.4. Orden de reacción para NiMoP(3.5)

A partir del modelo de rapidez de reacción para la HDS del 4,6-DMDBT, se obtiene el valor de la constante de rapidez de reacción. Considerando una reacción irreversible:

$$(1)$$

Puesto que el hidrogeno ( $H_2$ ) se encuentra en exceso, la constante de rapidez se agrupa como un valor constante de la siguiente manera:

(2)

Sustituyendo (2) en (1):

(3)

Para una reacción de pseudo-primer orden:  $\alpha = 1$

(4)

Representando la rapidez de reacción con el modelo de reactor por lotes, se tiene que:

—

Resolviendo la ecuación:

—

—

Despejando la constante de rapidez de reacción:

—

A partir de la ecuación anterior se calculó la constante de rapidez de reacción (Tabla A.2).

Tabla A.2. Constante de rapidez de reacción a través del tiempo.

Catalizador	k [h <sup>-1</sup> ]								
	0.5 h.	1.0 h.	1.5 h.	2.0 h.	2.5 h.	3.0 h.	4.0 h.	5.0 h.	6.0 h.
NiMoP(0.5)	0.701	0.407	0.454	0.449	0.466	0.506	0.435	0.441	0.448
NiMoP(1.5)	0.524	0.540	0.518	0.500	0.539	0.558	N.D.	N.D.	N.D.
NiMoP(2.5)	0.712	0.827	0.727	0.712	0.736	0.774	0.802	0.808	0.809
NiMoP(3.5)	0.011	0.235	0.354	0.423	0.461	0.478	0.468	0.489	0.486

N.D. No Determinando

## Apéndice 4

### A4. Constante de rapidez de reacción del carbazol

Se realizó la misma analogía que la desarrollada en el apartado A3, siendo ahora definido:

Siendo:

Del análisis gráfico (Figura A.5-A.9) se obtiene que la reacción de HDN del carbazol pueda considerarse de pseudo primer orden ( $n \cong 1$ ).

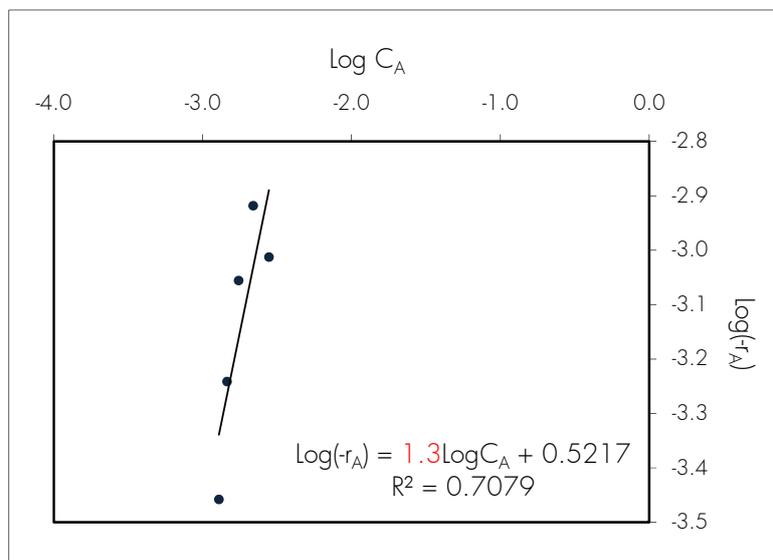


Figura A.5. Orden de reacción para NiMoP(0.0).

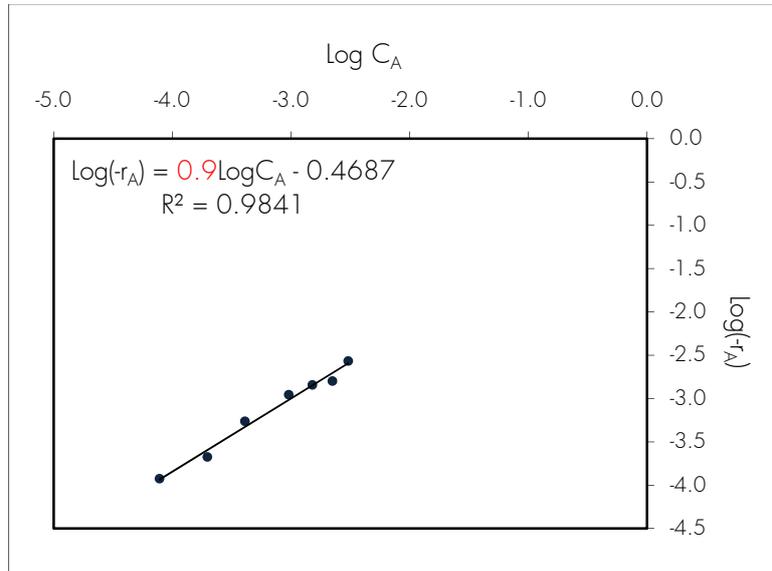


Figura A.6. Orden de reacción para NiMoP(0.5).

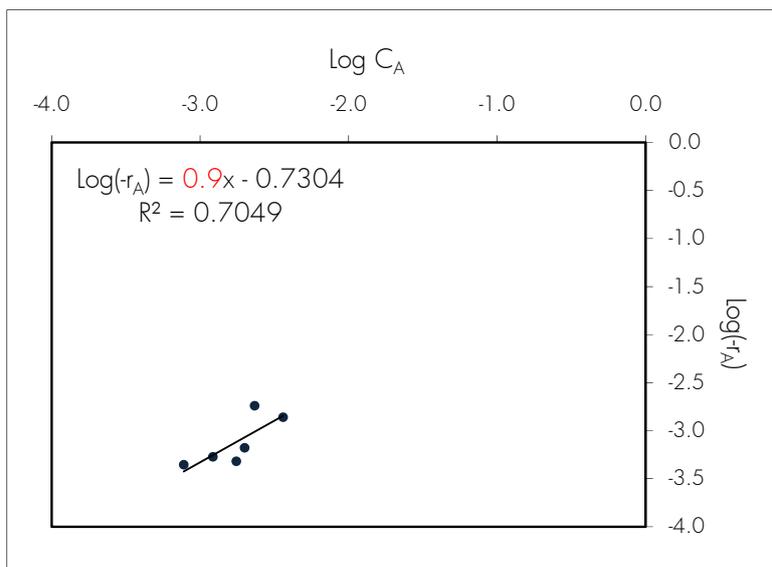


Figura A.7. Orden de reacción para NiMoP(1.5)

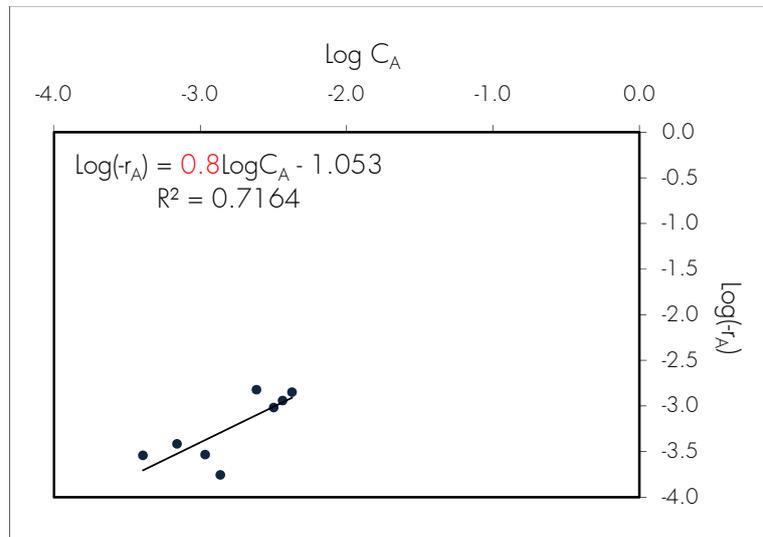


Figura A.8. Orden de reacción para NiMoP(2.5)

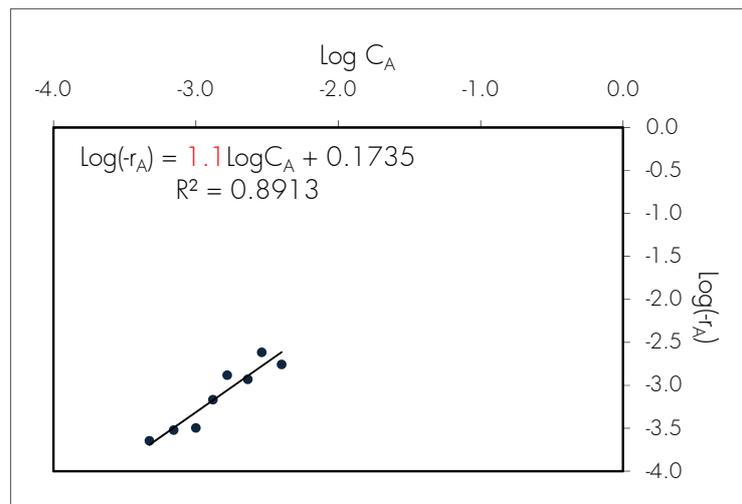


Figura A.9. Orden de reacción para NiMoP(3.5)

La Tabla A.3 muestra el valor de la constante de rapidez de reacción.

Tabla A.3. Constante de rapidez de reacción a través del tiempo.

Catalizador	k [h <sup>-1</sup> ]								
	0.5 h.	1.0 h.	1.5 h.	2.0 h.	2.5 h.	3.0 h.	4.0 h.	5.0 h.	6.0 h.
NiMoP(0.0)	0.789	0.555	0.533	0.512	0.481	0.443	0.327	0.375	N.D.
NiMoP(0.5)	0.073	0.106	0.317	0.391	0.468	0.543	0.619	0.641	0.689
NiMoP(1.5)	0.272	0.310	0.282	0.377	0.363	0.345	0.350	0.370	0.434
NiMoP(2.5)	0.311	0.301	0.295	0.357	0.488	0.427	0.380	0.393	0.417
NiMoP(3.5)	0.395	0.170	0.345	0.372	0.431	0.436	0.396	0.389	0.389

N.D. No Determinado

## Apéndice 5

### A5. Tablas de JCPDS

Tabla A.4. Patrón de difracción de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .<sup>[85]</sup>

D [Å]	$2\theta$ [deg]	I (%)	d [Å]	$2\theta$ [deg]	I (%)
4.60	19.280	40	1.52	60.899	20
2.80	31.937	20	<b>1.40</b>	<b>66.763</b>	<b>100</b>
<b>2.40</b>	<b>37.442</b>	<b>60</b>	1.21	79.079	10
2.27	39.673	30	1.14	85.017	20
<b>1.97</b>	<b>46.035</b>	<b>80</b>	1.03	96.811	10

Tabla A.5. Patrón de difracción de  $0.05\text{SiO}_2 \cdot 0.95\text{Al}_2\text{O}_3$ .<sup>[86]</sup>

d [Å]	$2\theta$ [deg]	I (%)
4.70	18.866	20
2.90	30.808	40
<b>2.40</b>	<b>37.442</b>	<b>60</b>
<b>1.97</b>	<b>46.035</b>	<b>60</b>
1.52	60.899	20
<b>1.41</b>	<b>66.229</b>	<b>100</b>

Tabla A.6. Patrón de difracción de  $\text{NiO}$ .<sup>[87]</sup>

D [Å]	$2\theta$ [deg]	I (%)	d [Å]	$2\theta$ [deg]	I (%)	D [Å]	$2\theta$ [deg]	I (%)
<b>2.41197</b>	<b>37.249</b>	<b>60</b>	1.20624	79.374	9	0.95761	107.104	2
<b>2.08849</b>	<b>43.287</b>	<b>100</b>	1.20460	79.504	4	0.93427	111.057	7
1.47733	62.854	30	1.04433	95.055	6	0.93363	111.188	7
1.47607	62.914	25	0.95882	106.909	4	0.85282	129.174	7
1.25955	75.406	14	0.95817	107.013	2	0.85187	129.443	3

Figura A.7. Patrón De difracción de  $\text{MoO}_3$ .<sup>[88]</sup>

D [Å]	2 $\theta$ [deg]	I (%)	d [Å]	2 $\theta$ [deg]	I (%)	D [Å]	2 $\theta$ [deg]	I (%)
6.92121	12.780	36	1.82064	50.060	9	1.40043	66.740	4
<b>3.80819</b>	<b>23.340</b>	<b>77</b>	1.78600	51.100	2	1.39306	67.140	1
3.46358	25.700	38	1.77050	51.580	2	1.38542	67.560	3
3.43990	25.880	31	1.75593	52.040	4	1.35585	69.240	1
<b>3.25943</b>	<b>27.340</b>	<b>100</b>	1.73243	52.800	13	1.35175	69.480	3
3.00756	29.680	7	1.72034	53.200	2	1.34532	69.860	3
2.70262	33.120	15	1.69325	54.120	5	1.33798	70.300	1
2.65284	33.760	26	1.66265	55.200	10	1.30957	72.060	1
2.60787	34.360	3	1.63009	56.400	9	1.29746	72.840	8
2.52669	35.500	7	1.62850	56.460	9	1.27878	74.080	1
2.33293	38.560	8	1.59692	57.680	12	1.25906	75.440	1
2.30876	38.980	21	1.58687	58.080	3	1.24396	76.520	4
2.27072	39.660	13	1.57451	58.580	2	1.23307	77.320	2
2.13107	42.380	7	1.56817	58.840	11	1.22986	77.560	3
1.99525	45.420	2	1.50790	61.440	1	1.21565	78.640	1
1.98121	45.760	8	1.50392	61.620	3	1.21307	78.840	4
1.95855	46.320	12	1.47763	62.840	10	1.20414	79.540	2
1.93490	46.920	1	1.45851	63.760	1	1.20112	79.780	2
1.90506	47.700	1	1.44315	64.520	7			
1.84832	49.260	15	1.43365	65.000	8			

Tabla A.8. Patrón de difracción de  $\text{P}_2\text{O}_5$ .<sup>[89]</sup>

d [Å]	2 $\theta$ [deg]	I (%)	d [Å]	2 $\theta$ [deg]	I (%)	d [Å]	2 $\theta$ [deg]	I (%)
5.680	15.589	80	3.351	25.579	60	2.238	40.265	20
4.660	19.029	80	3.300	26.998	100	2.146	42.071	20
3.880	22.902	80	2.765	32.352	80	2.065	43.805	10
3.695	24.066	50	2.434	36.900	60	1.996	45.402	30
3.585	24.816	50	2.326	38.680	20			

Figura A.9. Patrón De difracción de NiMoO<sub>4</sub>.<sup>[90]</sup>

D [Å]	2θ [deg]	I (%)	d [Å]	2θ [deg]	I (%)	d [Å]	2θ [deg]	I (%)
3.8052	23.359	15	1.7089	53.585	5	1.3169	71.597	1
3.4829	25.555	10	1.7068	53.656	6	1.3167	71.609	1
3.3543	26.552	25	1.6989	53.925	10	1.2806	73.957	3
<b>3.3509</b>	<b>26.580</b>	<b>100</b>	1.6804	54.568	2	1.2798	74.011	3
3.2768	27.192	31	1.6796	54.596	2	1.2697	74.699	1
3.2744	27.213	4	1.6755	54.741	7	1.2684	74.789	2
3.2431	27.480	13	1.6648	55.123	1	1.2662	74.941	2
3.1325	28.471	17	1.6482	55.726	6	1.2466	76.329	3
3.0614	29.146	1	1.6372	56.133	3	1.2416	76.692	4
2.7827	32.141	18	1.6348	56.223	2	1.2354	77.148	2
2.7825	32.143	7	1.6318	56.336	1	1.2336	77.281	2
2.7145	32.971	9	1.6295	56.422	2	1.2315	77.437	1
2.6580	33.692	12	1.6223	56.695	1	1.2243	77.979	2
2.6545	33.738	15	1.6159	56.940	3	1.2028	79.647	1
2.4463	36.708	3	1.6061	57.320	1	1.1895	80.719	2
2.4336	36.906	11	1.5765	58.499	5	1.1824	81.305	1
2.3205	38.775	2	1.5663	58.917	3	1.1672	82.593	2
2.3137	38.893	6	1.5614	59.121	4	1.1668	82.627	2
2.3103	38.953	8	1.5402	60.017	2	1.1603	83.193	1
2.2363	40.297	2	1.5383	60.099	4	1.1551	83.652	2
2.2340	40.340	8	1.5307	60.428	4	1.1410	84.925	1
2.1620	41.745	8	1.5301	60.455	12	1.1403	84.990	2
2.1185	42.644	3	1.5154	61.103	1	1.1398	85.036	2
2.1052	42.926	1	1.5136	61.184	2	1.1253	86.397	2
2.0871	43.317	2	1.5128	61.220	1	1.1209	86.820	1
2.0737	43.612	4	1.5011	61.749	3	1.1184	87.063	2
2.0681	43.736	3	1.4938	62.084	4	1.1167	87.229	2
2.0628	43.854	1	1.4806	62.700	3	1.1067	88.219	2
2.0618	43.876	3	1.4684	63.281	3	1.0964	89.267	3
2.0129	45.000	3	1.4669	63.353	4	1.0923	89.693	1
2.0031	45.232	5	1.4618	63.600	3	1.0915	89.776	3
1.9890	45.571	3	1.4591	63.731	3	1.0868	90.271	2
1.9582	46.329	3	1.4413	64.613	7	1.0765	91.378	1
1.9252	47.171	10	1.4381	64.774	5	1.0595	93.278	1
1.9107	47.551	9	1.4314	65.115	5	1.0590	93.335	1
1.9090	47.596	1	1.3961	66.974	5	1.0550	93.797	2
1.9027	47.763	2	1.3876	67.440	4	1.0533	93.994	2
1.8605	48.916	3	1.3819	67.755	2	1.0492	94.476	1
1.7696	51.608	2	1.3733	68.238	2	1.0418	95.360	1
1.7523	52.156	15	1.3550	69.290	3	1.0374	95.895	2
1.7414	52.507	3	1.3429	70.005	2	1.0373	95.907	1

Figura A.9. Patrón De difracción de NiMoO<sub>4</sub>. *Continuación*

d [Å]	2θ [deg]	I (%)	d [Å]	2θ [deg]	I (%)
1.0184	98.293	1	0.9107	115.523	2
0.9949	101.474	2	0.9079	116.085	1
0.9917	101.927	1	0.8792	122.360	1
0.9854	102.835	1	0.8591	127.439	1
0.9843	102.996	2	0.8540	128.842	1
0.9779	103.944	1	0.8457	131.244	1
0.9644	106.019	1	0.8431	132.030	1
0.9571	107.187	2	0.8425	132.214	2
0.9495	108.440	2	0.8402	132.927	1
0.9162	114.440	2			

Figura A.10. Patrón De difracción de Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.<sup>[91]</sup>

d [Å]	2θ [deg]	I (%)
6.280	14.091	12
5.680	15.589	20
4.260	20.835	45
<b>4.010</b>	<b>22.150</b>	<b>60</b>
3.840	23.144	50
<b>3.820</b>	<b>23.267</b>	<b>60</b>
<b>3.790</b>	<b>23.454</b>	<b>100</b>
3.670	24.232	14
3.640	24.435	8
3.500	25.438	30
<b>3.390</b>	<b>26.268</b>	<b>60</b>
3.180	28.037	30
3.140	28.401	12
3.080	28.967	6
3.070	29.063	6
2.902	30.786	30
2.836	31.521	10
2.814	31.774	2
2.786	32.102	14

## Apéndice 6

### A6. Cuantificación de piridina

Emeis<sup>[70]</sup> obtuvo que la cuantificación de piridina adsorbida en sitios ácidos de Lewis y Brönsted podría estimarse a partir de la absorbancia y las características físicas de la pastilla sobre la cual se realizó el IR, obteniendo:

—

—

Siendo

$C_{P-B}$ : concentración de piridina en sitios Brönsted [mmol/g<sub>cat</sub>].

$C_{P-L}$ : concentración de piridina en sitios Lewis [mmol/g<sub>cat</sub>].

$I_A(B)$ : absorbancia integrada en 1540 cm<sup>-1</sup>.

$I_A(L)$ : absorbancia integrada en 1440 cm<sup>-1</sup>.

R: radio de la pastilla analizada [cm]

W: peso de la pastilla analizada [mg]

La cuantificación se realizó para las desgasificaciones a  $T \geq 100^\circ\text{C}$  (Tabla A.11).

Tabla A.11. Concentración de piridina.

CATALIZADOR	T = 100°C		T = 200°C		T = 300°C	
	$C_{P-L}$ [μmol/g <sub>cat</sub> ]	$C_{P-B}$ [μmol/g <sub>cat</sub> ]	$C_{P-L}$ [μmol/g <sub>cat</sub> ]	$C_{P-B}$ [μmol/g <sub>cat</sub> ]	$C_{P-L}$ [μmol/g <sub>cat</sub> ]	$C_{P-B}$ [μmol/g <sub>cat</sub> ]
NiMoP(0.0)	332	9	174	13	109	6
NiMoP(0.5)	373	37	242	28	131	29
NiMoP(1.5)	263	49	234	39	94	41
NiMoP(2.5)	264	8	128	23	101	21
NiMoP(3.5)	356	40	166	47	165	55