



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“HDS DE 4,6-DMDBT CON CATALIZADORES NiMo(X)P SOPORTADOS  
EN ÓXIDOS MIXTOS, PREPARADOS A PARTIR DE  
HETEROPOLICOMPUESTOS REDUCIDOS. ESTUDIO DEL EFECTO DEL  
SOPORTE Y CARGA METÁLICA.”**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**INGENIERA QUÍMICA**

**PRESENTA**

**ROXANA TÉLLEZ PÉREZ**

**MÉXICO, D.F.**

**2012**





Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

PRESIDENTE:           **Profesor: CARLOS GUZMÁN DE LAS CASAS**

VOCAL:                 **Profesor: ROGELIO CUEVAS GARCÍA**

SECRETARIO:         **Profesor: AIDA GUTIÉRREZ ALEJANDRE**

1<sup>er</sup>. SUPLENTE:       **Profesor: MARÍA RAFAELA GUTIÉRREZ LARA**

2<sup>do</sup> SUPLENTE:       **Profesor: NÉSTOR NOÉ LÓPEZ CASTILLO**

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

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

**ASESOR DEL TEMA:**

---

DRA. AÍDA GUTIÉRREZ ALEJANDRE

**SUSTENTANTE:**

---

ROXANA TÉLLEZ PÉREZ

## **A DIOS Y A MI FAMILIA...**

*Hay una fuerza motriz más poderosa que el vapor, la electricidad y la energía  
atómica: la voluntad.*

*(ALBERT EINSTEIN).*

## AGRADECIMIENTOS

*A la Universidad Nacional Autónoma de México y en particular a la Facultad de Química por el privilegio y la dicha de pertenecer a ellas, por formarme académicamente durante estos años, pero sobre todo por regalarme una de las más grandes satisfacciones de mi vida: formarme profesionalmente como Ingeniera Química.*

*A mi asesora la Dra. Aída Gutiérrez Alejandre por haberme permitido formar parte del UNICAT. Por su asesoría en el manejo y cuidado de cada uno de los equipos utilizados, por su paciencia en la resolución de mis dudas, por toda la dedicación y tiempo invertido en la revisión de esta tesis, por hacerme sentir parte de su equipo de trabajo. Por permitirme ver las diferentes facetas de su vida: maestra, investigadora, colega, madre. Gracias Dra., es una persona admirable y respetable, no pude elegir mejor opción que a usted como asesora, es una decisión que tomaría nuevamente si volviera a nacer.*

*Al I.Q. Iván Puente Lee por su apoyo en la realización de las pruebas de caracterización por microscopia electrónica de barrido SEM-EDX y microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). Pruebas realizadas en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI).*

*A la M. en C. Cecilia Salcedo por su apoyo en las pruebas de caracterización por difracción de rayos X.*

*Al Dr. Roberto Sato por las facilidades técnicas para las pruebas de caracterización por espectroscopia Raman. Pruebas determinadas en el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico UNAM (CCADDET).*

*Al Dr. León Pablo Torres Mancera por su apoyo en la realización de las pruebas de caracterización por adsorción de CO y su análisis por FTIR.*

*A los doctores que forman el UNICAT: Dr. Jorge Ramírez Solís, Dr. Luis Cedeño Caero y la Dra. Perla Castillo Villalón, por su experiencia y por brindarme su atención cuando la necesité.*

*Al Dr. Rogelio Cuevas García por todo el apoyo recibido durante las experimentaciones. También agradezco por las sugerencias, comentarios y correcciones realizadas durante la revisión del presente trabajo.*

*A mi sinodal el M. en C. Carlos Guzmán de las Casas por las permitentes sugerencias, comentarios y correcciones realizadas para el mejoramiento de esta tesis.*

*Al apoyo financiero recibido por los proyectos CONACYT-SENTER 116003 "Estudio de nuevos catalizadores de baja carga metálica para la hidrodésulfuración profunda de diesel" y DGAFA PAPIIT IN 114112.*

*Al apoyo económico otorgado por el Programa de Becas para la Educación Superior en la modalidad de Becas de Titulación.*

## DEDICATORIAS

*A mi padre el Sr. Martín Téllez Reyes por el apoyo incondicional brindado durante todos estos años, por trabajar día a día para permitirme formar una carrera y por no haber claudicado en ningún momento. Mil gracias, sin tu ayuda no hubiera podido llegar hasta este punto.*

*A mi madre la Sra. María Teresa Pérez Mora por el apoyo incondicional ofrecido día a día, por noches y madrugadas en vela, no solo en la etapa de licenciatura si no en todas las etapas escolares. Porque nadie más que ella es testigo de todo el camino recorrido, esfuerzos, triunfos y fracasos. Porque su único objetivo era verme convertida en una persona de bien. Para ti mamá va dedicado este trabajo con mucho cariño.*

*A mi hermano Josué Martín Téllez Pérez por compartir la vida conmigo, por todas las alegrías y tristezas, pero sobre todo por el apoyo moral y económico recibido en los últimos años.*

*Gracias a José Antonio "mi Pepe Toño" por compartir de mi mano cada etapa de inicio y culminación de semestre. Por el apoyo incondicional recibido durante el comienzo, desarrollo y finalización de este proyecto. Por todos los consejos, palabras de aliento y asesorías, Por compartir más allá que libros y material de trabajo, porque eres el mejor equipo que alguien pueda pedir. Gracias también por decirme que si puedo y hablarme fuerte cuando lo requerí, tú me has puesto el ejemplo de que cuando se quiere todo es posible. Pepe Toño este trabajo está dedicado también para ti con un profundo cariño, te amo.*

*A mi compañera y amiga Alondra, por todas las materias en las que formamos un excelente equipo, por los consejos y las tardes amenas en su compañía.*

*A todos mis compañeros del UNICAT que hicieron que esta estadía fuera una segunda casa para mí.*

*En general a todos aquellos maestros, familiares, amigos y compañeros que en alguna etapa de mi vida me alentaron a que siguiera creciendo.*



## ÍNDICE.

<i>ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS</i> .....	4
<i>RESUMEN</i> .....	7
<i>CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN</i> .....	9
<i>CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES</i> .....	16
2.1. Hidrotratamiento, HDT.....	16
2.1.1. Nueva generación de catalizadores para HDT.....	18
2.2. Hidrodesulfuración, HDS.....	19
2.2.1. HDS de la molécula 4,6-DMDBT.....	21
2.2.2. Ruta de HDS.....	22
2.3. Catálisis heterogénea.....	24
2.3.1. Soporte.....	26
2.3.1.1. Uso de óxidos mixtos como soportes.....	27
2.3.2. Fase activa.....	29
2.3.3. Promotor.....	30
2.3.4. Aditivo.....	31
2.3.4.1. Fósforo como aditivo en catalizadores para HDT.....	31
2.4. Heteropoliácido, HPA.....	32
2.5. Heteropolicompuesto, HPC.....	35
2.6. Caracterización de catalizadores.....	36
2.6.1. Propiedades texturales.....	36
2.6.1.1. Porosidad.....	36
2.6.1.2. Modelo de Langmuir.....	37
2.6.1.3. Fisorción de gases.....	37
2.6.1.4. Determinación del área superficial por el método BET.....	41
2.6.2. Microscopia electrónica.....	42
2.6.2.1. Microscopia electrónica de barrido, SEM.....	43
2.6.2.2. Análisis elemental mediante microscopia electrónica de barrido-energía dispersiva de rayos X (SEM-EDX).....	46
2.6.2.3. Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución, HRTEM.....	46
2.6.3. Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier, FTIR.....	48
2.6.4. Espectroscopia Raman.....	51
2.6.5. Difracción de rayos X, DRX.....	52
2.6.6. Cromatografía de gases.....	54



<i>CAPÍTULO 3: OBJETIVOS</i> .....	56
3.1. Objetivo general.....	56
3.2. Objetivos particulares.....	56
<i>CAPÍTULO 4: DESARROLLO EXPERIMENTAL</i> .....	57
4.1. Síntesis del catalizador.....	57
4.1.1. Síntesis del heteropoliácido, HPA.....	57
4.1.2. Síntesis de la sal precursora, HPC.....	58
4.1.3. Determinación del volumen de impregnación del soporte.....	58
4.1.4. Preparación del catalizador.....	59
4.2. Evaluación catalítica, HDS de 4,6-DMDBT.....	59
4.3. Métodos de caracterización.....	61
4.3.1. Propiedades texturales.....	62
4.3.1.1. Fisisorción de Nitrógeno. Método BET.....	62
4.3.2. Análisis elemental SEM-EDX.....	62
4.3.3. Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución, HRTEM.....	63
4.3.4. Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier, FTIR.....	63
4.3.5. Espectroscopia Raman.....	64
4.3.6. Difracción de rayos X, DRX.....	65
<i>CAPÍTULO 5: RESULTADOS Y DISCUSIÓN</i> .....	66
5.1. Pruebas de caracterización de los precursores de los catalizadores.....	66
5.1.1. Caracterización del HPA y HPC.....	66
5.1.1.1. Análisis Infrarrojo, FTIR.....	66
5.1.1.2. Análisis Raman.....	67
5.1.2. Análisis FTIR, grupos hidroxilos de los soportes.....	69
5.2. Pruebas de caracterización en los catalizadores sintetizados, NiMo(X)P/Soporte.....	71
5.2.1. Análisis SEM-EDX.....	71
5.2.2. Propiedades texturales. Fisisorción de Nitrógeno.....	72
5.2.3. Difracción de rayos X, DRX.....	75
5.2.4. Análisis Raman.....	78
5.3. Estudio cinético.....	81
5.3.1. Evaluación catalítica, HDS de 4,6-DMDBT.....	81
5.3.2. Análisis de productos de HDS de 4,6-DMDBT.....	89





5.3.2.1. Análisis de productos de HDS de 4,6-DMDBT con catalizadores soportados en Siral. ....	90
5.3.2.2. Análisis de productos de HDS de 4,6-DMDBT con catalizadores soportados en Sasol. ....	94
5.3.2.3. Análisis de productos de HDS de 4,6-DMDBT con catalizadores soportados en Versal. ....	98
5.3.2.4. Determinación de la ruta preferente de HDS de 4,6-DMDBT. ....	101
5.4. Pruebas de caracterización en los catalizadores sulfurados. ....	103
5.4.1. Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución, HRTEM. ....	103
5.4.2. Espectroscopia Raman en los catalizadores sulfurados (MoS <sub>2</sub> ). ....	109
5.4.3. FTIR-adsorción de CO.....	110
<i>CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES. ....</i>	<i>119</i>
<i>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS. ....</i>	<i>121</i>
<i>APÉNDICES. ....</i>	<i>126</i>
A. Cálculo de la cantidad de HPC para la impregnación del soporte. ....	126
B. Distribución de tamaño de poros usando el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH). ....	127
C. Isotermas de adsorción-desorción de N <sub>2</sub> en los soportes Siral, Sasol, Versal y los catalizadores sintetizados.....	128
D. Curva de calibración del 4,6-DMDBT disuelto en decano. ....	130
E. Cálculo de las constantes de rapidez de reacción de los catalizadores NiMo(X)P/Soporte en HDS de 4,6-DMDBT. ....	130
F. Análisis cromatográfico de los productos de reacción en la HDS del 4,6-DMDBT. ....	133
G. Espectros Raman de los catalizadores sulfurados (MoS <sub>2</sub> ).....	135

**ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS.**

<b>Abreviatura</b>	<b>Nombre</b>
$\gamma$	Tensión superficial del adsorbato
$\mu$	Micrómetro
$\theta$	Ángulo de contacto
$\approx$	Aproximadamente igual
$\sim$	Aproximadamente
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma$ -Alúmina
Å	Angstrom
API	Instituto Americano del Petróleo
BD-DT	Brunauer–Deming y Deming-Teller
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Hallenda
BT	Benzotiofeno
°C	Grados Celsius
C <sub>3</sub>	Propano
C <sub>4</sub>	Metano
C <sub>5</sub>	Pentano
C <sub>6</sub>	Hexano
CCD	Dispositivo de Carga Acoplada
cm	Centímetro
CO	Monóxido de carbono
CUS	Sitios coordinativamente insaturados
CVD	Deposición química en fase vapor
DBT	Dibenzotiofeno
DDS	Desulfuración directa
DMBP	Dimetilbifenilo
DMCHB	Dimetilciclohexilbenceno
DMDBT	Dimetildibenzotiofeno
DMDCH	Dimetildiciclohexilo
DRX	Difracción de rayos X
DUBA	Diesel ultra bajo azufre
FCC	Craqueo catalítico fluidizado
FID	Detector de ionización de flama
FTIR	Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier
GC	Cromatografía de gases
g <sub>cat.</sub>	Gramos de catalizador
GC-FPD	Cromatografía de gases con detección de flama fotométrica
GC-MS	Cromatografía de gases-espectrometría de masas
GLP	Gas licuado del petróleo
H <sub>2</sub> S	Ácido sulfhídrico/ Sulfuro de hidrógeno



HCR	Hidrocraqueo
HDA	Hidrodesaromatización
HDM	Hidrodemetalización
HDN	Hidrodenitrogenación
HDO	Hidrodesoxigenación
HDS	Hidrodesulfuración
HDT	Hidrotratamiento
HH-DMDBT	Hexahidro- dimetildibenzotiofeno
HID	Hidrogenación de compuestos olefínicos
HPA ( $H_7PMo_{12}O_{40}$ )	Heteropoliácido reducido
HPC ( $Ni_{7/2}PMo_{12}O_{40}$ )	Heteropolicompuesto
HRTEM	Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución
HYD	Hidrogenación
INEGI	Instituto nacional de estadística y geografía
IR	Espectroscopia de infrarrojo
IUPAC	Unión internacional de química pura y aplicada
K	Grados Kelvin
kJ	Kilo Joule
L-H	Langmuir-Hinshelwood
LHHW	Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson
LHSV	Velocidad espacial (Liquid hourly space velocity)
M	Molaridad
mg	Miligramo
min	Minuto
mL	Mililitro
mm	Milímetro
MCH	Metil ciclohexil hexano
MTBE	Metil terbutil éter
NA	Número de Avogadro
nm	Nanómetro
NOM	Norma oficial mexicana
NO <sub>x</sub>	Óxidos de nitrógeno
OH's	Grupos hidroxilo
p°	Presión de vapor
pH	Potencial de hidrógeno
ppm	Partes por millón
psi	Presión en unidades de libras fuerzas sobre pulgada cuadrada
R	Constante universal de los gases
S <sub>BET</sub>	Área Específica BET
Sasol	Soporte comercial de alúmina modificado con 10% de óxido de titanía
SCFI	Secretaría de comercio y fomento industrial
SEM	Microscopia electrónica de barrido
SEMARNAT	Secretaría del medio ambiente y recursos naturales
SEM-EDX	Microscopia electrónica de barrido-energía dispersiva de rayos X



SENER	Secretaría de energía
Sg	Área específica
Siral	Soporte comercial de alúmina modificado con 10% de óxido de silicio
SO <sub>x</sub>	Óxidos de azufre
STP	Temperatura y presión estándar
T	Temperatura
TAME	Teramil metil éter
TH-DMDBT	Tetrahidro-dimetildibenzotiofeno
Versal	Soporte comercial de alúmina
ZMG	Zona Metropolitana de Guadalajara
ZMM	Zona Metropolitana de Monterrey
ZMVM	Zona Metropolitana del Valle de México



---

## RESUMEN.

---

En este trabajo se estudia el efecto que tiene el uso de soportes mixtos comerciales (Siral, Sasol y Versal) y la carga metálica de metal base en catalizadores soportados NiMoP preparados a partir de heteropolicompuestos reducidos de Ni, Mo y P, en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

Para la obtención de dichos catalizadores se realizó la síntesis del heteropoliácido reducido,  $H_7PMo_{12}O_{40}$ , y consecutivamente el intercambio iónico para obtener la sal precursora de los catalizadores, el heteropolicompuesto  $Ni_{7/2}PMo_{12}O_{40}$ . Posteriormente se impregnó la sal en los soportes mixtos [Siral (alúmina modificada con 10% de  $SiO_2$ ), Sasol (alúmina modificada con 10% de  $TiO_2$ ) y Versal (alúmina sin modificar)] variando la concentración de molibdeno ( $X = 2.8, 3.5$  y  $4.2$  átomos de  $Mo/nm^2$  teóricos) por el método de impregnación incipiente.

La evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores sintetizados se llevó a cabo con la reacción de la molécula refractaria 4,6-DMDBT a una temperatura de  $320\text{ }^\circ\text{C}$  y 1200 psi de presión, utilizando un reactor por lotes con una alimentación inicial de 1000 ppm de azufre con decano como disolvente. Previamente los diferentes catalizadores se sometieron a un proceso de activación a  $400\text{ }^\circ\text{C}$  durante 4 h con una mezcla de  $H_2S/H_2$  al 15 %. Los productos de reacción fueron analizados en un cromatógrafo de gases.

Se realizaron diversas pruebas de caracterización fisicoquímicas de los precursores y catalizadores con el objetivo de explicar el comportamiento catalítico en los materiales, tales pruebas fueron: fisisorción de  $N_2$  (propiedades texturales), análisis elemental SEM-EDX (composición), difracción de rayos X (fases cristalográficas), espectroscopia Raman en especies oxidadas (especies superficiales), espectroscopia Raman en sulfuros (apilamiento de cristalitos  $MoS_2$ ), microscopia electrónica de alta resolución HRTEM (apilamiento y longitud de cristalitos  $MoS_2$ ), adsorción de CO y su análisis por FTIR (cuantificación de sitios activos  $MoS_2$  y NiMoS).



Se encontró que los catalizadores que presentan el mejor desempeño catalítico comparando los diferentes soportes con la misma cantidad de molibdeno (2.8, 3.5 y 4.2 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> teóricos) son: Sasol [TiO<sub>2</sub>(10%)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] > Siral [SiO<sub>2</sub>(10%)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] > Versal (γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

La actividad catalítica en función de las concentraciones de Mo (2.8, 3.5 y 4.2 átomos de Mo/nm<sup>2</sup>) mostró que a mayor cantidad de átomos de Mo/nm<sup>2</sup> decrece la actividad catalítica para el caso de los soportes mixtos {Siral [SiO<sub>2</sub>(10%)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] y Sasol [TiO<sub>2</sub>(10%)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]}, en el caso del soporte puro [Versal (γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)] a mayor cantidad de átomos de Mo/nm<sup>2</sup> aumenta la actividad catalítica.

Comparando la actividad catalítica de los 8 catalizadores sintetizados, el que presenta el mejor desempeño es el soportado en Sasol con 2.8 átomos de Mo/nm<sup>2</sup>, lográndose después de 6 h de reacción ~100% de conversión y alcanzando una concentración de azufre de 10 ppm (lo cual cumple con lo establecido en la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005).

## CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN.

En la actualidad la mayor producción mundial de energía primaria proviene del petróleo, en el año 2009 representó el 35% y el consumo de éste ha aumentado a lo largo de la última década. En la Figura 1 se observa el incremento mundial del consumo del petróleo y en la Figura 2 se muestra el consumo mundial de energía primaria por tipo de fuente durante el 2010 (Energy, 2010).

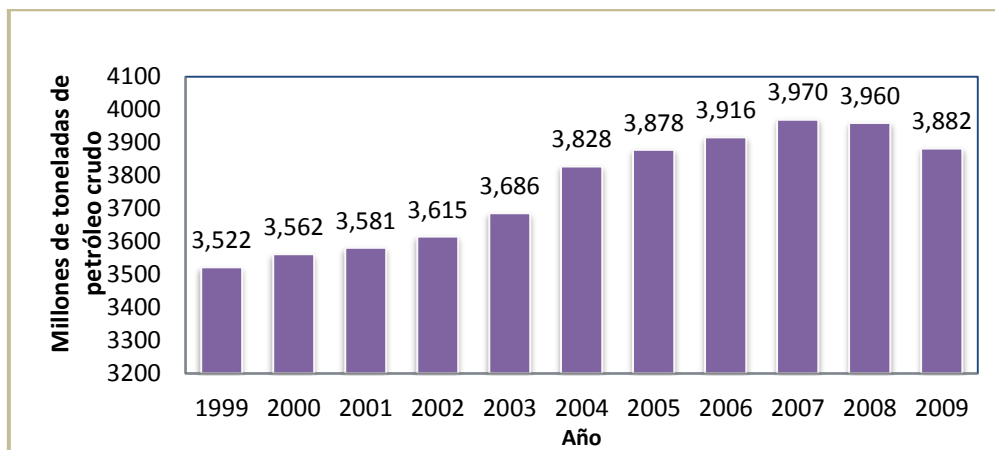


Figura 1. Incremento del consumo del petróleo en la última década.

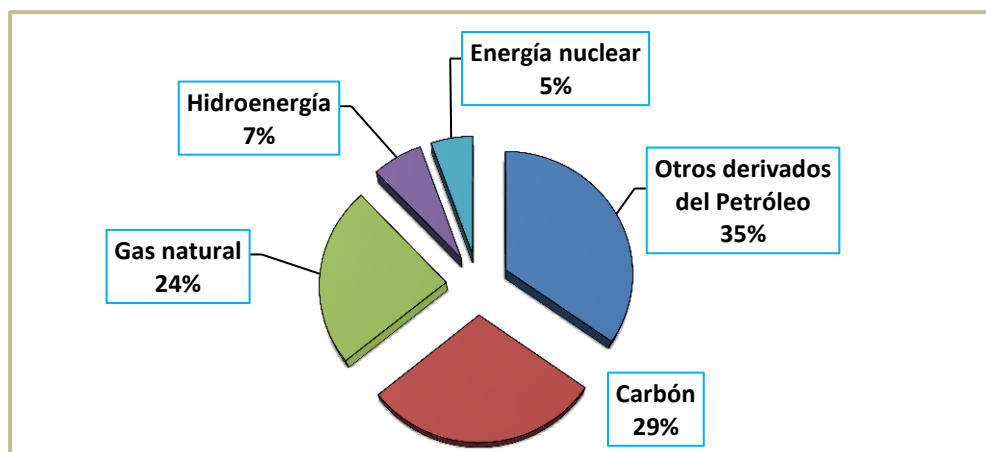


Figura 2. Consumo mundial de energía primaria por tipo de fuente 2010 en millones de toneladas de petróleo crudo equivalente.

En México los hidrocarburos siguen siendo la principal fuente de energía primaria producida en el país con una aportación del 92.7% y con el 61.5% para el caso de los demás derivados del petróleo (a excepción del gas natural).

En la Figura 3 se muestra la estructura de producción de energía primaria en México para el año 2009 (Secretaría de energía, 2010).

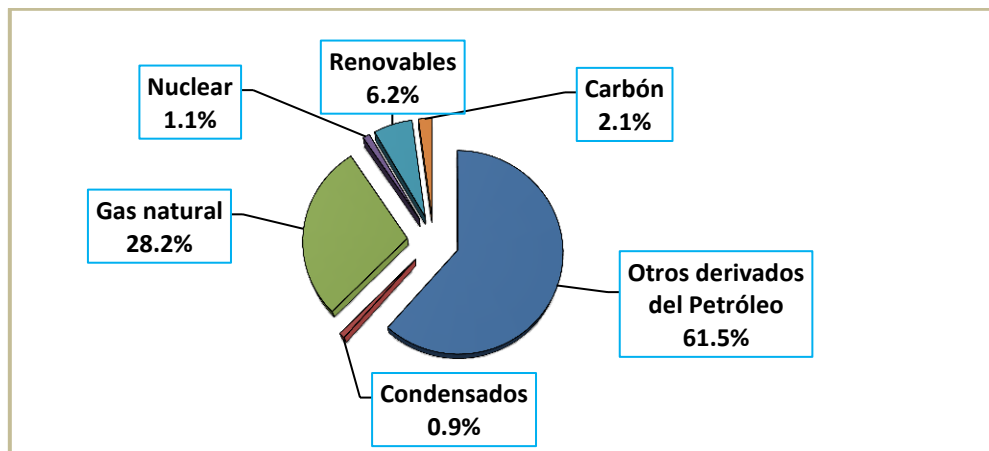


Figura 3. Estructura de producción de energía primaria en México para el año 2009.

El consumo final de energía en México se utiliza en transporte con un 48.7% y de este porcentaje el 67.4% corresponde a gasolina y el 25.5% a diesel, como puede observarse en la Figura 4 (Secretaría de energía, 2010).

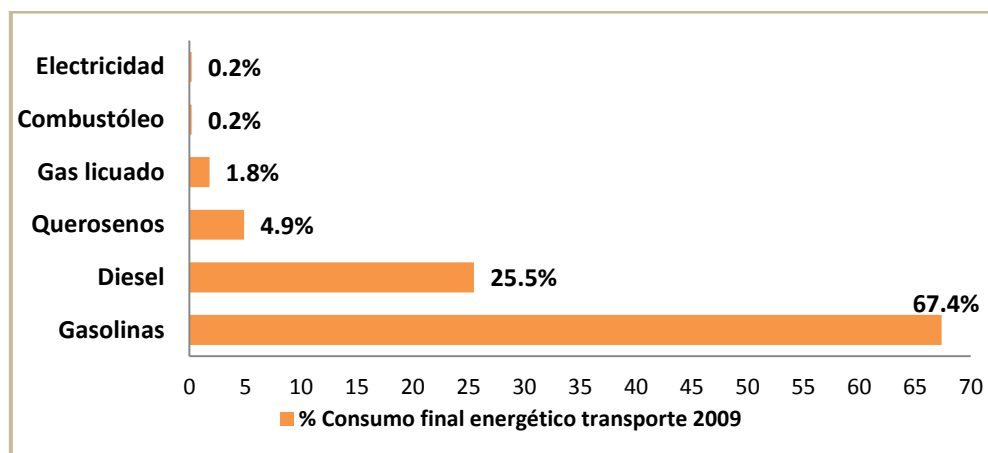


Figura 4. Porcentaje de consumo energético para transportes México 2009.

Más específicamente, para el sector transporte con el subsector autotransporte se utilizaron en el 2009: 73% de gasolinás y naftas, 25% de diesel y 2% de gas licuado, tal como se muestra en la Figura 5 (Secretaría de energía, 2010).



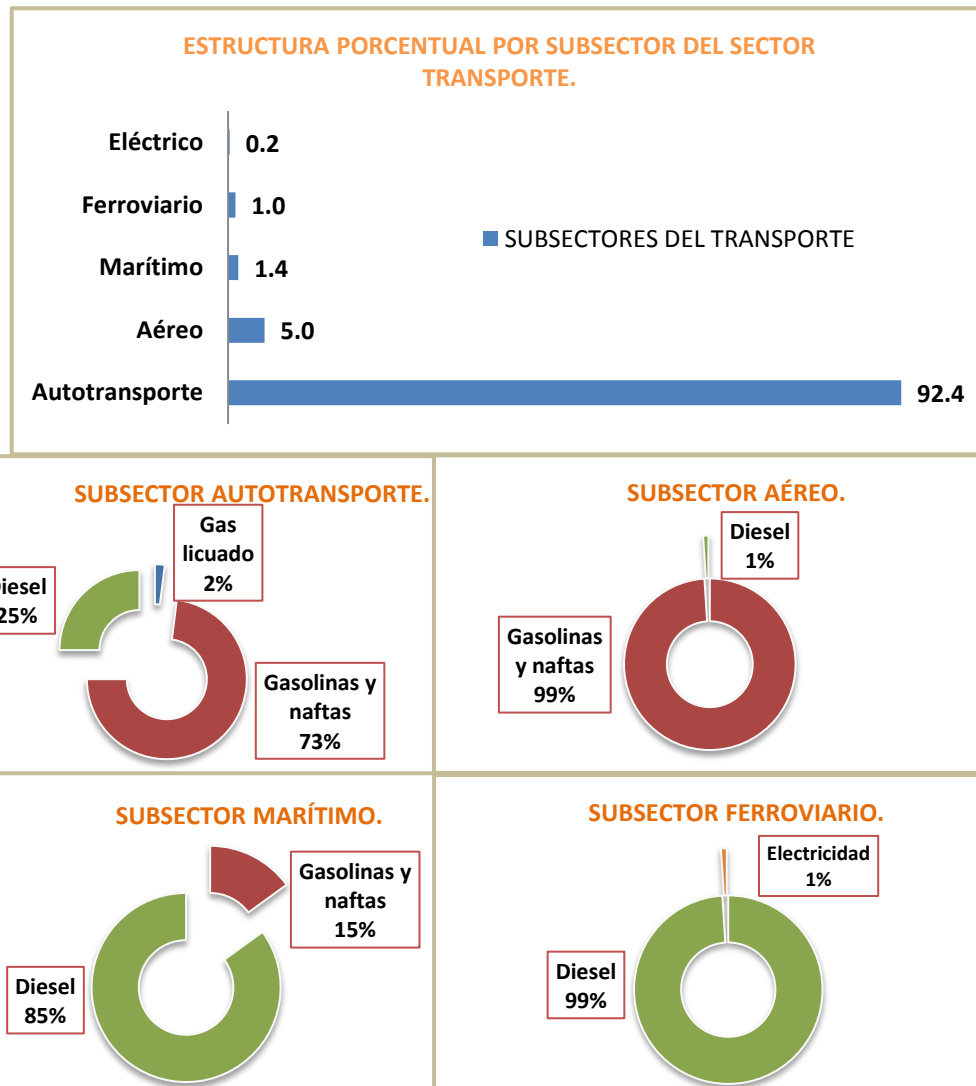


Figura 5. Consumo de energía del sector transporte 2009 (estructura porcentual por subsector energético).

Como se observó anteriormente, hoy en día se realiza un elevado consumo de diesel y gasolinas, principalmente para el transporte con el subsector autotransporte. El transporte (fuentes móviles) es uno de los principales contaminadores en las zonas urbanas junto con la industria (fuentes fijas). En la Zona Metropolitana del Valle de México (ZMVM), las fuentes móviles contribuyen en gran importancia a la contaminación del aire con los siguientes contaminantes: 84% de óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), 99% de monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ), 52% de óxidos de azufre ( $\text{SO}_x$ ) y partículas menores a 2.5 micrómetros (Secretaría del medio ambiente, 2004).



El azufre del diesel contribuye significativamente a las emisiones de partículas. La relación del contenido de azufre en el diesel con las emisiones de partículas y el  $\text{SO}_2$  están claramente establecidas. La oxidación del dióxido de azufre produce trióxido de azufre que es el antecesor del ácido sulfúrico, el cual es el responsable de las emisiones de partículas. Los óxidos de azufre tienen un profundo impacto en el ambiente, siendo la causa principal de las lluvias ácidas (con un pH de aproximadamente 4). Los efectos principales de la lluvia ácida son: erosión del suelo (cambios de pH, lixiviación de minerales), corrosión en superficies metálicas, destrucción de bosques sensibles, erosión de superficies calcáreas (monumentos, edificios, etc.), afectación en cuerpos de agua (cambios significativos de pH y afectación de vida acuática) y afectación a piel, cabello y vías respiratorias. (J. Glynn Henry, 1996). Es por ello que mundialmente se ha mostrado interés por el impacto ambiental y la salud debido a las emisiones de partículas con azufre.

En 1994 se publicó por primera vez en México la norma NOM-086-SEMARNAT-1994, la cual regula las especificaciones de los combustibles fósiles que se utilizan a nivel nacional en la industria, los servicios y los vehículos automotores. La versión más reciente de esta norma es la modificación publicada el 30 de enero del 2006 NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005. Esta Norma Oficial Mexicana establece las especificaciones sobre protección ambiental que deben cumplir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se comercializan en el país, así como los procedimientos y métodos que deben aplicarse para certificar el cumplimiento de dichas especificaciones. El objetivo de dicha norma es disminuir el contenido de azufre en el combustóleo usado por las plantas termoeléctricas y las refinerías del país, actualmente se establece que el contenido de azufre en diesel ultra bajo azufre (DUBA) sea de 15 ppm máximo en todo el país.

La concentración del S en las diferentes clasificaciones del petróleo crudo, se muestra en la Tabla 1 (Secretaría de energía, 2010).



Tabla 1. Clasificación del petróleo crudo y diversas propiedades.

Variedades del petróleo mexicano	Tipo	Densidad (° API*)	S (ppm)
Altamira	Crudo pesado	16.8	55 000
Maya	Crudo pesado	22	33 000
Istmo	Crudo ligero	33.6	13 000
Olmeca	Crudo súper ligero	39.3	8 000

\*Densidad °API: Escala normalizada por el Instituto Estadounidense del Petróleo (Instituto Americano del Petróleo) utilizada en la industria petrolera mundial para expresar la densidad de los hidrocarburos líquidos.

Las especificaciones actuales de calidad de gasolinas, estipulada por la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 son mostradas en la Tabla 2:

Tabla 2. Especificaciones actuales de calidad de gasolinas estipuladas por la norma.

Propiedad	Pemex Premium	Pemex Magna
Índice de Octano	92 mínimo, con la excepción de 91 mínimo para Cd. Juárez, Chihuahua y Parral de la Zona Noreste y Zona Pacífico (excepto Cd. Obregón y Hermosillo).	87 mínimo
Azufre (ppm)	Octubre 2006: 30 promedio/80 máximo.	ZMVM*, ZMG*, ZMM* octubre 2008: 30 promedio/80 máximo.  En el resto del País enero 2009: 30 promedio/ 80 máximo.

\*ZMVM: Zona Metropolitana del Valle de México, ZMG: Zona Metropolitana de Guadalajara y ZMM: Zona Metropolitana de Monterrey.

Con las especificaciones anteriores se busca la mejora inmediata de la calidad de aire vía el mejoramiento de combustibles. Para lograr tal avance, la industria petroquímica requiere un procesamiento del petróleo cada vez más severo, aunado al aumento en la demanda de combustible ultra bajo azufre. Sin embargo, debido al excesivo uso de combustibles, la humanidad ha consumido gran parte de las reservas de crudo en el mundo [Figura 6. Reservas probadas de crudo en el mundo (INEGI, 2011)], lo que ha ocasionado el agotamiento del crudo tipo ligero, es por ello que se tiene que procesar crudo cada vez más pesado, por lo que el nuevo reto de las refinerías de petróleo es producir combustible limpio a base de crudo pesado.

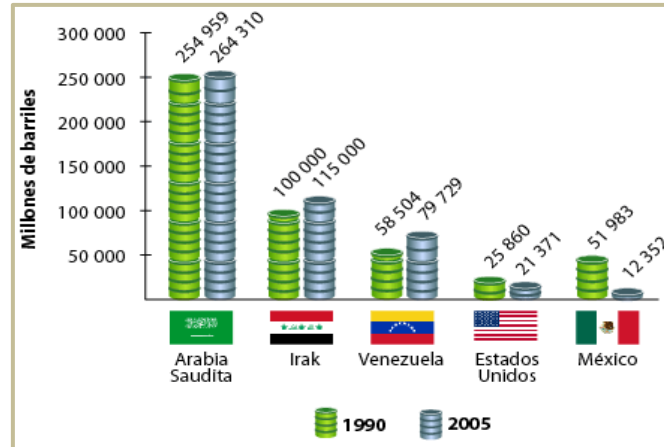


Figura 6. Reservas probadas de crudo en el mundo (INEGI, 2011).

En el proceso de refinación de petróleo, la remoción del azufre comienza con la gasolina amarga, la cual es enviada a tanques de almacenamiento para posteriormente endulzarlo, no obstante, cuando forma parte de una molécula orgánica (como compuestos refractarios) se requiere una reacción para separarlo, es cuando se involucra en el proceso de refinación el hidrotratamiento (HDT).

El HDT se define como el contacto de una fracción del crudo con hidrógeno, en presencia de un catalizador capaz de acelerar las reacciones de eliminación correspondientes y bajo condiciones de operación adecuadas.

El conjunto de reacciones complejas que designa el HDT comprende los procesos de:

- Hidrodesulfuración (**HDS**); para remoción de azufre.
- Hidrodemetalización (**HDM**); para eliminar metales (fundamentalmente vanadio y níquel).
- Hidrodenitrogenación (**HDN**); para separar nitrógeno.
- Hidrodesoxigenación (**HDO**); para separar oxígeno.
- Hidrodesaromatización (**HDA**); para hidrogenar los compuestos aromáticos.
- Hidrogenación de compuestos olefínicos (**HID**).
- Hidrocraqueo (**HCR**) o reacciones de ruptura catalítica (Pinzón, 2004).



En los últimos años, se presenta un aumento sustancial de la investigación básica en HDT en aspectos como: textura del catalizador, modificación de soportes, modificación de fases activas y existencia de diferentes sitios activos (Delmon, 1993).

A pesar de los grandes avances obtenidos con las modificaciones realizadas a los catalizadores convencionales, estos no son lo suficientemente activos y selectivos para enfrentar las futuras exigencias que se imponen a los combustibles en cuanto al contenido de aromáticos y de azufre se refiere y sin llegar a cambiar las principales propiedades de los combustibles (número de octano y/o número de cetano). El nuevo reto de la ingeniería química es desarrollar una nueva generación de catalizadores, los cuales presenten mayor actividad catalítica, mayor selectividad hacia los productos deseados y mayor resistencia al envenenamiento, esta última debido al deterioro en la calidad de los crudos que alimentan la industria del petróleo.

En el presente trabajo se estudiará el efecto de catalizadores, con una concentración de 2.8, 3.5 y 4.2 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> teórico, soportados en óxidos mixtos [SiO<sub>2</sub>(10%)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Siral), TiO<sub>2</sub>(10%)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sasol)] y óxido puro comercial γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Versal), preparados a partir de heteropoliconpuesto reducido, para evaluar su efecto catalítico en la HDS de 4,6-DMDBT y poder así relacionar el efecto de la carga de átomos de Mo/nm<sup>2</sup> y el cambio de soporte.

## CAPÍTULO 2: MARCO TEÓRICO Y ANTECEDENTES.

A continuación se presenta una descripción de los diferentes temas, subtemas y conceptos considerados más relevantes en la realización de este trabajo.

### 2.1. Hidrotratamiento, HDT.

Se conoce como refinación al conjunto de procesos que se aplican al petróleo crudo con la finalidad de separar y generar componentes útiles. El objetivo de la refinación es transformar el petróleo en productos derivados que satisfagan las necesidades de la sociedad.

La industria de refinación de petróleo encierra una serie de procesos físicos y químicos a los que se somete el petróleo crudo para obtener de él, por destilación y transformación química, los diversos hidrocarburos o familias de hidrocarburos. En la Figura 7 se muestran las diferentes temperaturas en las que se obtienen fracciones de petróleo crudo.

< 32.2 °C	32.2-104.4 °C	104.4-157.2 °C	157.2-232.2 °C	232.2-343.3 °C	343.3-426.7 °C	> 426.7 °C
Butanos y más ligeros	Gasolinas	Naftas	Queroseno	Gasóleos ligeros	Gasóleos pesados	Residuo

Figura 7. Fracciones de petróleo crudo (Petróleos Mexicanos. Glosario de términos usados en la Industria Petrolera).

Las fracciones obtenidas se dirigen a procesos adicionales como: HDS, reformación de naftas, desintegración catalítica o térmica y reducción de viscosidad. Dichos procesos dan origen a los productos petrolíferos que se comercializan en el mercado: gasolina automotriz, diesel, combustóleo, turbosina, coque de petróleo, etc. El esquema general del sistema de refinación se muestra en la Figura 8.

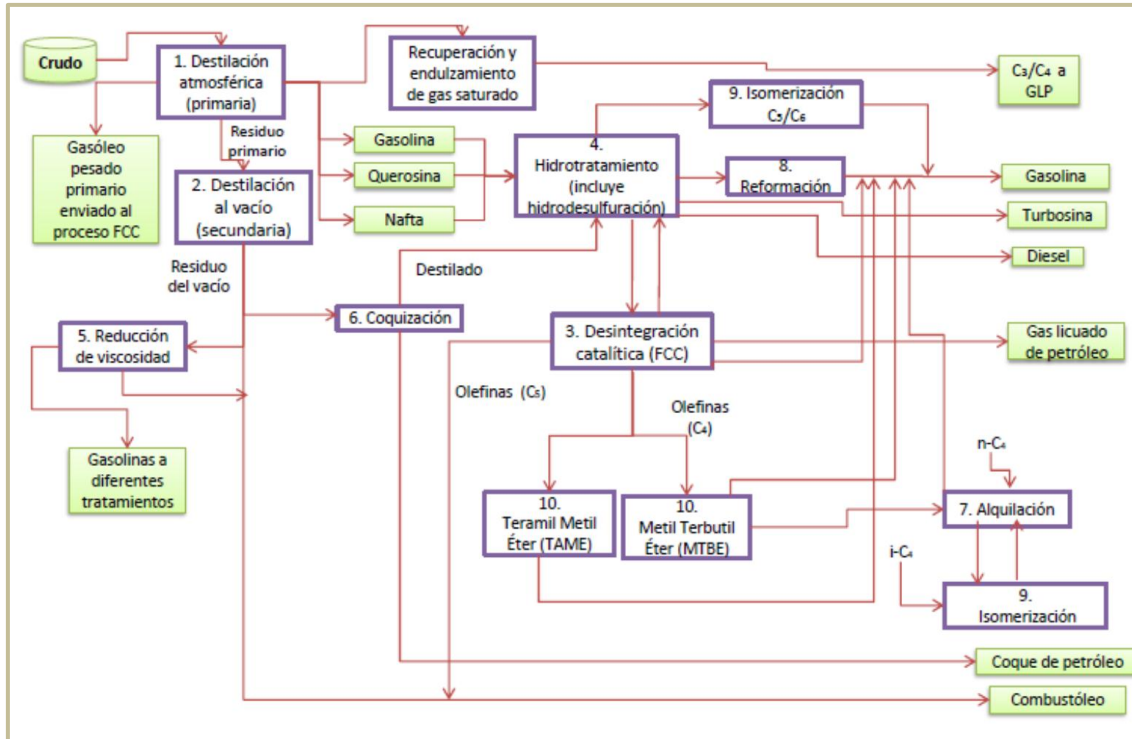


Figura 8. Esquema general del sistema de refinación de petróleo crudo (SENER. Prospectiva de petrolíferos 2002-2011).

El término HDT se refiere a una serie de múltiples procesos de hidrogenación catalítica, mediante los cuales se saturan los hidrocarburos insaturados para remover S, N, O, olefinas y metales de los diferentes cortes de petróleo en la refinería, haciéndolos reaccionar con hidrógeno a temperaturas comprendidas entre 315 y 430 °C y presiones que varían de 100 a 2987 psi en presencia de diversos catalizadores (SENER. Prospectiva de petrolíferos 2002-2011). El objetivo principal del HDT es la disminución del envenenamiento de los metales nobles de los catalizadores utilizados en los procesos de reformación catalítica y craqueo, además del mejoramiento de la calidad del combustible.

El proceso de HDT consiste en tres subsistemas: reactor, sistema de separación y sistema adjunto de recuperación de calor. Un diagrama típico del proceso de hidrotratamiento de diesel es mostrado en la Figura 9.

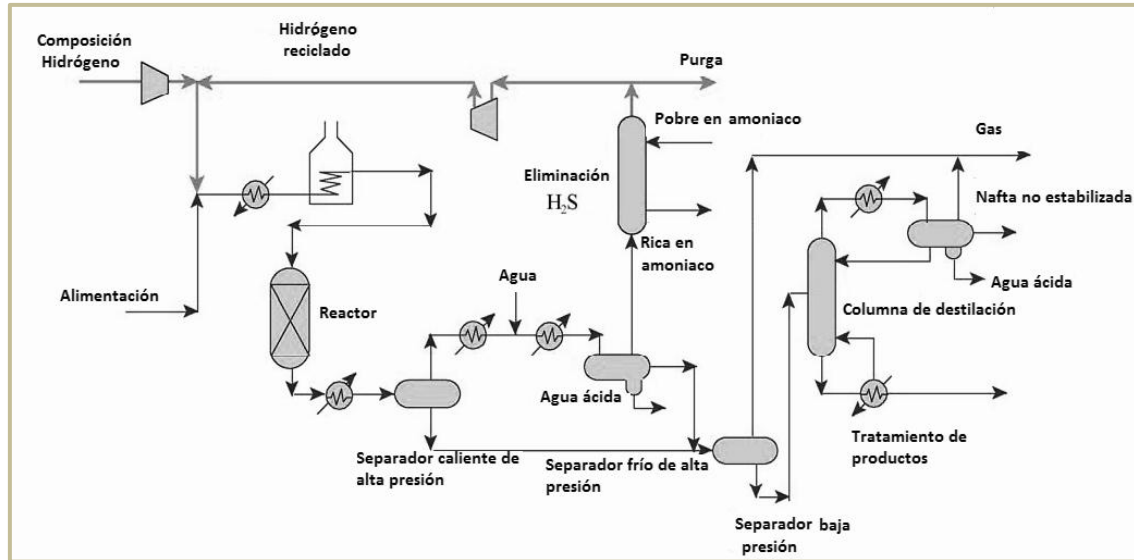


Figura 9. Diagrama típico del proceso de hidrotratamiento de diesel (Meyers, 1997).

En el proceso de HDT de diesel la alimentación se mezcla con gas rico en hidrógeno y se calienta a la temperatura de operación del reactor. Esta mezcla se alimenta al reactor catalítico de lecho fijo. Las reacciones para el HDT del diesel ocurren en presencia de un catalizador óxido-metal; el cual produce sulfuro de hidrógeno, amoniaco e hidrocarburos saturados como productos principales (Gary & Handwerk, 2001). El efluente del reactor se enfría antes de enviarse al sistema de separación. El sistema de separación del proceso de HDT de diesel consiste en separadores de alta y baja presión y la columna de destilación. El líquido proveniente de la unidad flash de alta presión es enviado al separador de baja presión y luego a la columna de destilación para la separación del producto diesel (producto obtenido del fondo de la columna de destilación) (Meyers, 1997).

### 2.1.1. Nueva generación de catalizadores para HDT.

Los catalizadores tienen un rol muy importante en la refinación de corrientes de petróleo, ya que por medio del hidrotratamiento se producen combustibles más limpios. Dichos catalizadores contienen molibdeno soportado sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y promovidos con cobalto o níquel. La finalidad principal es remover azufre, nitrógeno y otros contaminantes indeseables presentes en las corrientes de las refinerías por medio de los procesos de HDS, HDN e HYD.



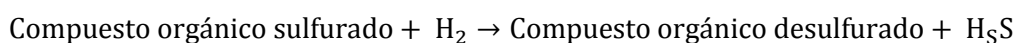


Hoy en día, el reto de los científicos de todo el mundo es el desarrollo de nuevos catalizadores para HDT para la obtención de diesel ultra limpio (para transporte principalmente); tema de gran interés en el petróleo y la industria automotriz debido a las estrictas especificaciones en el contenido de azufre en los combustibles. Para alcanzar niveles de ultra bajo azufre en el diesel (<15 ppm), se requiere un buen desempeño en actividad de los catalizadores, esto es posible con el desarrollo de nuevos métodos de preparación, procedimientos de activación, efectos y características texturales de los soportes y el diseño de fases activas sulfuradas, por ejemplo:

- Catalizadores bimetálicos tales como: CoMo, NiMo o NiW.
- Catalizadores trimetálicos como: NiMoW.
- Uso de metales nobles como: Pt y Pd.
- Uso de aditivos como: B, F, P, Ga, La, Mg o Zn
- Elección de soporte como:  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub>, Ga/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, carbón, zeolitas.
- Uso de heteropolianiones.
- Mejora del proceso de sulfuración.
- Aumento de dispersión.
- Formación de sitios catalíticos (Tipo I y/o Tipo II: CoMoS, NiMoS, NiMoWS) (Antony Stanislaus, 2010) (Michèle Breysse C. G., 2008).

## 2.2. Hidrodesulfuración, HDS.

En la HDS el objetivo es romper los enlaces carbono-azufre presentes y saturar con hidrógeno las valencias libres resultantes o los dobles enlaces olefínicos. En este proceso, se busca convertir tanto como sean posibles los compuestos organoazufrados en hidrocarburos y ácido sulfhídrico (H<sub>2</sub>S), tal como se muestra en la siguiente reacción.



Las reacciones llevadas a cabo en la HDS son:

- Saturación de olefinas con producción de parafinas y naftalenos.
- Hidrogenación de los compuestos de azufre con producción de parafinas y  $H_2S$ .
- Hidrogenación de compuestos de nitrógeno con producción de parafinas y amoniaco.
- Saturación con hidrógeno de compuestos olefínicos, aromáticos o nafténicos, donde toman lugar algunas reacciones de desintegración, formando hidrógeno más hidrocarburos ligeros: metano, etano, propano, butano y pentano.

El proceso de HDS se divide en 2 secciones de proceso: reacción y separación. El diagrama de HDS es mostrado en la Figura 10.

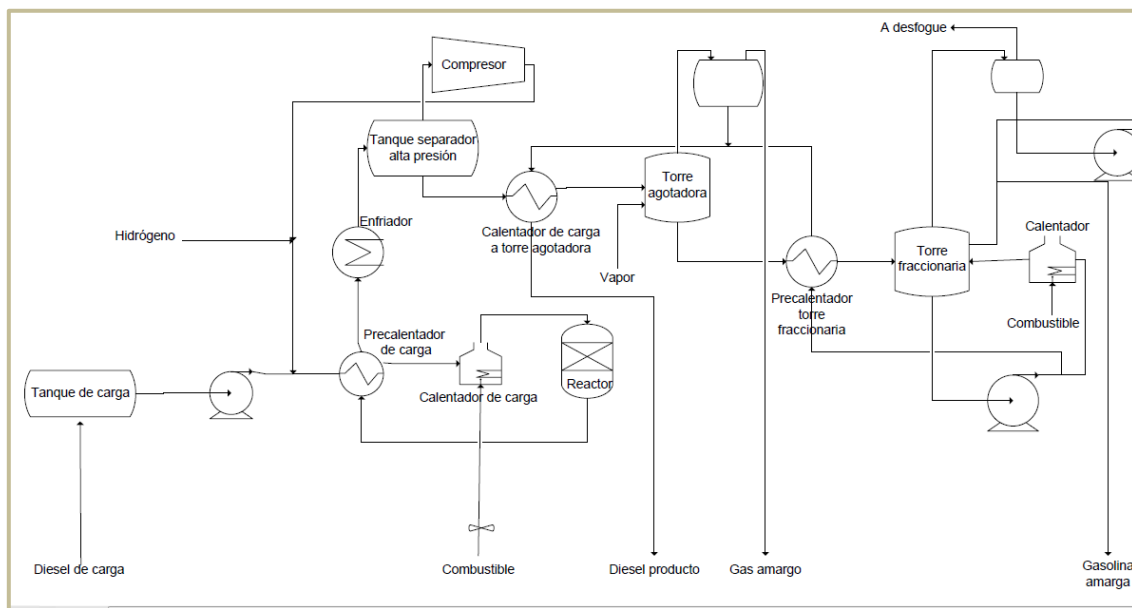


Figura 10. Diagrama del proceso de HDS (Planta de HDS de Tula Hidalgo).

La unidad de HDS recibe como alimentación diesel, el cual proviene de una planta de destilación primaria. La corriente de alimentación llega a un tanque de carga, para posteriormente pasar por una bomba para aumentar la presión y así poder ser mezclada con una corriente de  $H_2$ . La mezcla diesel-hidrógeno es calentada hasta alcanzar las condiciones adecuadas para entrar al reactor, de 260 a 425 °C. El reactor contiene un lecho catalítico, donde el catalizador principal es NiMo soportado. En el reactor, la corriente diesel-hidrógeno reacciona exotérmicamente y remueve el azufre, que es convertido en ácido sulfhídrico ( $H_2S$ ).



El efluente caliente del reactor es usado para intercambiar energía con la alimentación del precalentador, pasando posteriormente a un enfriador para luego entrar a un tanque separador de alta presión. En este tanque se separa una fase gaseosa, la cual es principalmente hidrógeno, para recircularlo al proceso inicial. La fase líquida pasa a la torre agotadora, donde se separa el diesel desulfurado y los gases amargos ( $H_2S$ ). El producto de fondos de la torre agotadora es separado en diesel desulfurado y gasolinas amargas. El diesel obtenido en la torre fraccionada es el producto final seco con un menor contenido de azufre; finalmente el gas amargo es tratado en un absorbedor de aminas, para remover el ácido sulfhídrico.

Las condiciones de hidroprocesamiento usadas en la industria son las que se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Condiciones de hidroprocesamiento actuales usadas en la industria (Shiflett, 2002).

Tipo de combustible y las condiciones históricas	Presión (psi)	LHSV ( $h^{-1}$ )	Temperatura ( $^{\circ}C$ )
Nafta (gasolina)	200-750	2-6	290-370
Keroseno/gas de petróleo (jet/combustible diesel)	500-1490	0.5-3.0	315-400
FCC	1001-3002	0.5-2.0	370-425

### 2.2.1. HDS de la molécula 4,6-DMDBT.

El diesel se compone de una mezcla compleja de moléculas de azufre que varían en reactividad. Para llevar a cabo una HDS profunda, es necesario conocer los diferentes tipos de moléculas de azufre presentes en la alimentación del diesel, su reactividad, la cinética y mecanismos de reacción, así como los factores que influyen en la reactividad de los compuestos de azufre.

En la Figura 11 se muestra un cromatograma de la variedad de moléculas azufradas de las que se compone el diesel, tomado de una muestra típica de Kuwait y analizado mediante cromatografía de gases con detección de flama fotométrica (GC-FPD) y cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS) (X. Ma, 2002).

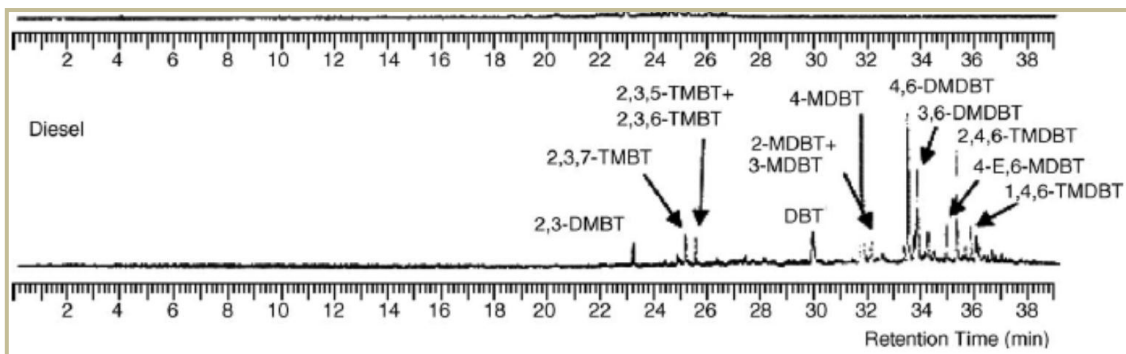


Figura 11. Compuestos de azufre en combustibles diesel identificados por GC-FPD (cromatografía de gases con detección de flama fotométrica), junto con el análisis de GC-MS (cromatografía de gases-espectrometría de masas) y el análisis cinético en HDS del 4,6-DBT (X. Ma, 2002).

Los resultados anteriores muestran que la alimentación de diesel contiene un extenso número de componentes individuales de azufre los cuales pueden ser divididos en 2 grupos; el primero incluye benzotiofenos (BT's) con sustituyentes alquil conteniendo de 1 a 7 átomos de carbono, el segundo grupo contiene dibenzotiofenos (DBT's) con sustituyentes alquil conteniendo de 1 a 5 átomos de carbono (H. Qabazard, 1995).

Las moléculas más difíciles de desulfurizar en gasolinas y diesel son los alquil dibenzotiofenos, esto es debido a los grupos alquil adyacentes al átomo de azufre. Consecuentemente, la molécula refractaria 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) es frecuentemente utilizada como molécula modelo en estudios de HDS, por tal motivo en este trabajo se seleccionó el 4,6-DMDBT como molécula modelo (M. Houalla, 1980).

### 2.2.2. Ruta de HDS.

Está establecido que la HDS de dibenzotiofeno (DBT) y moléculas alquil-DBT's ocurre a través de dos rutas de reacción paralelas, las cuales son mostradas en la Figura 12. La primera ruta llamada desulfuración directa (DDS) consiste en la eliminación directa del átomo de azufre presente en la molécula tiofénica, esta ruta lleva a la formación de bifenilos.

Mientras que la segunda ruta supone una primera hidrogenación (HYD) de un anillo bencénico, produciendo tetrahidro-dibenzotiofeno (TH-DBT) el cual es posteriormente desulfurado a ciclohexil-benceno (R. Shafi, 2000) (M.J. Girgis, 1991) (B.C. Gates, 1997).

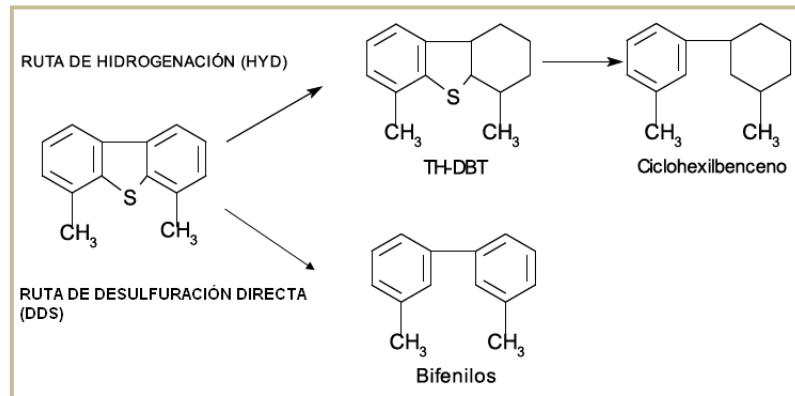


Figura 12. Principales rutas de reacción de HDS del dibenzotiofeno (Xiang Li, 2007).

Para el caso de la HDS de 4,6-DMDBT en la ruta de hidrogenación (HYD), la molécula reactante es primero hidrogenada a intermediarios de DMDBT como tetrahidro (TH)-DMDBT, hexahidro (HH)-DMDBT y dodecahidro (DH)-DMDBT. El enlace carbono-azufre es roto para formar dodecahidro-ciclohexilbenceno (DH-CHB) y dodecahidro-biciclohexil (DH-BCH). En la ruta de desulfuración directa (DDS) se forma el dimetilbifenilo (DM-BP), tal como se muestra en la Figura 13.

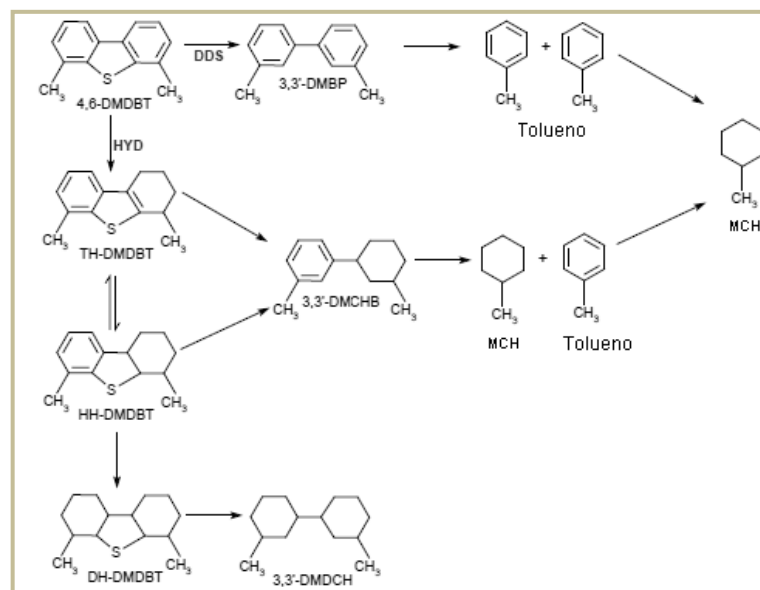


Figura 13. Esquema de reacción de la molécula 4,6-DMDBT (Xiang Li, 2007).



Diversos estudios muestran que la HDS del 4,6-DMDBT ocurre predominantemente por la ruta de HYD debido a los alquil sustituidos en las posiciones 4 y/o 6 de las moléculas DBT. Se ha reportado que la saturación parcial cambia la configuración espacial de la molécula volviéndola más accesible para la adsorción del sitio activo y subsecuentemente para la reacción.

Algunos autores sugieren que los grupos alquilo en el 4,6-DMDBT no juegan un rol importante en su reactividad a través de la ruta de HYD y la diferencia en la reactividad entre el DBT y 4,6-DMDBT se origina fundamentalmente en el efecto selectivo de promoción en la vía DDS (F. Bataille, 2000) (Perot, 2003).

La isomerización de los grupos alquilo presentes en las posiciones 4 y 6 de las moléculas de DBT's a otras posiciones más alejadas del átomo de azufre puede reducir el impedimento estérico y aumentar la reactividad de las especies azufradas refractarias a través de la ruta DDS. Se ha probado que algunos catalizadores ácidos como las zeolitas promueven la HDS de los alquil-DBT's a través de la ruta de isomerización.

Se piensa que la ruta de DDS se lleva a cabo mediante una adsorción  $\sigma$  y la ruta HYD se basa en una adsorción  $\pi$ . Algunos investigadores han establecido que para la reacción de HDS, los promotores Ni y Co mejoran notablemente la actividad del catalizador, además de mejorar la ruta DDS (aunque predomina la HYD). (D. Duayne Whitehurst, 1988).

### 2.3. Catálisis heterogénea.

La catálisis es una disciplina que ha sido fundamental para el desarrollo de la industria química, ya que más del 85 % de los productos químicos manufacturados se obtienen mediante procesos químicos que requieren del empleo de un catalizador al menos en una de sus etapas. Actualmente, casi el 80 % de las reacciones catalíticas industriales utilizan catalizadores heterogéneos mientras que en el resto emplean homogéneos y enzimáticos.



Se conoce como catálisis heterogénea al proceso en el cual un reactor opera en fase heterogénea, esto quiere decir que se requiere la presencia de más de una fase para realizar la reacción; usualmente los catalizadores son sólidos y los productos están en forma gaseosa o líquida. Al operar un reactor en fase heterogénea se deben contemplar los siguientes puntos:

- El cambio en las dimensiones de la rapidez de reacción intrínseca por ejemplo  $R_A [=]$  mol/(gramo de catalizador \* tiempo).
- La presencia de fenómenos de transferencia de masa y energía.
- Expresiones de rapidez de reacción complejas: ecuaciones L-H (Langmuir-Hinshelwood), LHHW (Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson), etc.

Algunos de los procesos actuales con mayor demanda donde se utilizan catalizadores heterogéneos son descritos en la Tabla 4:

Tabla 4. Procesos catalíticos heterogéneos de mayor demanda (Sergio Fuentes, 1997).

PROCESO	APLICACIÓN	CATALIZADOR
Desintegración	Producción de gasolina	Al, silicatos, zeolitas
Alquilación	Producción de compuestos con mayor octanaje para gasolinas	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ó HF
HDT	Eliminación de S, N, O	Co (ó Mo)-Mo (ó W)
Hidrodésintegración	Obtención de gasolina, aceites de calentamiento	Pt, Pd, Ni-Mo
Reformación	Obtención de gasolinas	Pt, Pt-Re, Pt-Sn
Hidrogenación	De grasas y aceites. Olefinas y aromáticos	Ni y metales nobles
Gas de síntesis	Reformación de gas	Carbón activado, ZnO, Cu/Mo, Ni/Fe, NiO <sub>2</sub> , Cu/Zn
Mofles catalíticos	Reducción de emisiones de CO y NOx en motores	Pt, Pd/CeO <sub>2</sub>

En la Tabla 5 se muestran algunas propiedades de los catalizadores heterogéneos.



Tabla 5. Propiedades de los catalizadores heterogéneos (Sergio Fuentes, 1997).

Propiedades	Catálisis heterogénea
Condiciones de reacción	Severas
Separación de productos y catalizador	Fácil
Recuperación del catalizador	No requiere
Estabilidad térmica del catalizador	Alta
Tiempo de vida del catalizador	Alto
Actividad	Variable
Selectividad	Medio-baja
Sensibilidad al envenenamiento	Alta
Determinación del mecanismo de reacción	Difícil
Problemas de difusión	Importantes

En la catálisis heterogénea la mayoría de los procesos utilizan catalizadores sólidos soportados. Los catalizadores soportados consisten de cuatro componentes elementales: soporte, fase activa, promotor y aditivo.

### 2.3.1. Soporte.

El soporte es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa (dispersa la fase activa) y permite optimizar sus propiedades catalíticas. Generalmente es poroso y por lo tanto presenta un área superficial por gramo elevada, como la  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  o  $\text{SiO}_2$ .

Los soportes tienen diferentes formas físicas, las cuales están definidas por las condiciones de reacción (diseño del reactor). Estas formas puede ser: esferas, cilindros, anillos, mallas, hojuelas e inclusive monolitos en forma de panel. Los soportes pueden ser amorfos ( $\text{SiO}_2$ , carbón), o cristalinos, como las zeolitas o la alúmina. Algunos de los soportes más utilizados son los mostrados en la Tabla 6:

Tabla 6. Algunos de los soportes más usados en la industria química.

Soporte	Área ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Usos
$\gamma$ -Alúmina	150-300	Múltiples usos
$\alpha$ -Alúmina	5-10	Hidrocraqueo
Sílice	200-800	Reducción NO <sub>x</sub> /Polimerización
Titania	50-100	Reducción de contaminantes atmosféricos: NO <sub>x</sub>
Carbón activado	~1200	Procesos de HDT de los destilados ligeros y pesados del petróleo
Zeolitas	400	Craqueo/Isomerización /Deshidratación





Finalmente los factores que influyen para tener un buen soporte son:

- Estabilidad mecánica.
- Porosidad.
- Tamaño de partícula.
- Forma de partícula.
- Resistencia a pH y disolventes.
- Resistencia a altas presiones y temperaturas.
- Resistencia a la contaminación.
- Actividad y durabilidad.
- Área activa.
- Contacto entre fases.
- Variaciones del proceso.
- Desactivación.

### 2.3.1.1. Uso de óxidos mixtos como soportes.

En los catalizadores para hidrotratamiento, el soporte es usualmente un material con alta área superficial para maximizar la dispersión de la fase activa. El soporte también provee fortalecimiento mecánico al catalizador.

La  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  es el soporte más utilizado en catalizadores de HDT, debido a que es muy estable, contiene sitios ácidos y básicos, posee alta área superficial y porosidad, puede ser fácilmente manipulado en sus diferentes formas y es relativamente económico.

Actualmente se ha creado un nuevo interés en soportes para catalizadores de HDS, debido a la necesidad de desarrollo de mejores catalizadores. Es por esto que se han llevado a cabo diversos experimentos con nuevos materiales con una alta área superficial y otras propiedades apropiadas (como estabilidad, porosidad y sitios activos ácidos y básicos) para aplicarlos como soportes, por ejemplo:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MgO}$ , carbón,  $\text{SiO}_2$ , zeolitas, etc.

En los estudios actuales se han llevado a cabo diversos experimentos con soportes hechos con alúmina modificada con zeolitas u otro óxido de metal, tal como:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , etc., esto con el fin de obtener ventajas y características de ambos materiales, por ejemplo, una manera de superar las pequeñas áreas superficiales de los soportes  $\text{TiO}_2$  o  $\text{ZrO}_2$  es la combinación de óxidos (el soporte  $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  es el sistema que más se ha estudiado).



Con la preparación de catalizadores heterogéneos se busca aprovechar al máximo la cantidad de fase activa, idealmente se desea que cada átomo de la fase activa se utilice como sitio activo. Con los métodos de preparación de catalizadores actuales se obtienen cristalitas de fase activa que incluye varios átomos agrupados en cúmulos. Así con la dispersión de la fase activa se busca obtener una mayor cantidad de fase activa como sitio activo en relación con la actividad de fase activa utilizada en la preparación del catalizador.

Varios métodos de preparación se han propuesto para controlar la dispersión de la fase activa: la co-impregnación de Ti e isopropóxido de Aluminio o de aluminato de sodio y  $TiCl_4$ , la impregnación de alúmina con una solución acuosa de  $TiCl_4$ , síntesis de sales fundidas o deposición química en fase vapor (CVD) de  $TiCl_4$  sobre el substrato de alúmina (Michèle Breysse P. A., 2003).

Otra de las finalidades de modificar el soporte alúmina es eliminar los grupos hidroxilos enlazados a  $Al^{3+}$  con coordinación tetraédrica, los cuales tienen una alta reactividad y favorecen el anclaje del óxido precursor de la fase activa durante la calcinación. La fuerza del enlace Mo-O-Al inhibe la formación de enlaces Mo-S durante la etapa de activación, ya que difícilmente se rompe el enlace Mo-O-Al para ser sustituidos por átomos de azufre.

Por lo tanto, una vez eliminados los grupos hidroxilos en coordinación tetraédrica disminuyen la interacción del precursor fase activa con el soporte, obteniéndose en consecuencia una mejor sulfuración y por consiguiente una mayor actividad.

Finalmente, cabe mencionar que los óxidos mixtos poseen alta área superficial y presentan propiedades ácidas y básicas benéficas para la desulfuración de alquil DBT's.

En el presente trabajo se utilizarán óxidos mixtos comerciales como soportes [ $SiO_2(10\%)/\gamma-Al_2O_3$  (Siral),  $TiO_2(10\%)/\gamma-Al_2O_3$  (Sasol)] y  $\gamma-Al_2O_3$  comercial (Versal).

### 2.3.2. Fase activa.

La fase activa es la responsable directa de la actividad catalítica. Esta puede ser una sola fase química o un conjunto de ellas, no obstante, se caracteriza porque incluso sola puede llevar a cabo la reacción en las condiciones establecidas. Sin embargo, esta fase activa puede tener un costo muy elevado, como en el caso de los metales nobles (Pt, Pd, etc.) o puede ser muy sensible a la temperatura (caso de los sulfuros de molibdeno y cobalto), por lo cual se requiere de un soporte para dispersarla, estabilizarla y proporcionarle buenas propiedades mecánicas.

En los catalizadores de HDT los precursores de la fase activa pueden ser metales u óxidos metálicos, usualmente Mo o W. La fase oxidada pasa a ser sulfurada (proceso conocido como activación catalítica), obteniéndose sulfuro de molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ) o sulfuro de Tungsteno ( $\text{WS}_2$ ) consiguiendo de este modo los sitios activos. Está bien establecida la existencia de dos tipos de estructuras:

- i. Co(Ni)Mo-S (I): Formada por cúmulos de láminas simples de  $\text{MoS}_2$  unidas al soporte por su plano basal (Figura 14). Esta estructura tiene una interacción electrónica fuerte con el soporte (usualmente el soporte utilizado es  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), por lo que su actividad es menor que la estructura Co(Ni)Mo-S (II).
- ii. Co(Ni)Mo-S (II): Está formada por cúmulos de multiláminas de  $\text{MoS}_2$  y está unida al soporte por su plano basal inferior (Figura 15) lo que resulta en una interacción débil con el soporte de las capas superiores de los cristalitas de  $\text{MoS}_2$ , por lo que su actividad es mayor que la estructura Co(Ni)Mo-S (I).

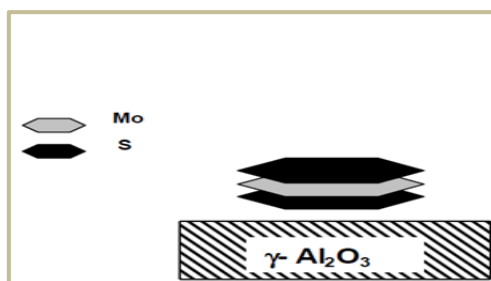


Figura 14. Representación esquemática de la estructura Co(Ni)MoS (I).

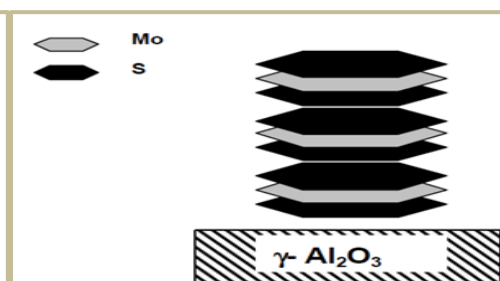


Figura 15. Representación esquemática de la estructura Co(Ni)MoS (II), formada por varias láminas que permiten una menor interacción entre la fase soportada y el soporte.



Se ha demostrado que la estructura tipo II es la responsable del aumento de actividad en moléculas refractarias del tipo alquil dibenzotiofenos substituidos como el 4,6-DMDBT (H. Topsoe, 1996).

En el presente trabajo se utilizó molibdeno, dicho óxido metálico pasa de su forma oxidada a la fase sulfurada ( $\text{MoS}_2$ ) mediante un proceso de activación catalítica, generando los sitios activos responsables de la actividad.

### 2.3.3. Promotor.

El promotor es aquella substancia, que incorporada a la fase activa o al soporte en pequeñas proporciones, permite mejorar las características de un catalizador en cualquiera de sus funciones; actividad catalítica, selectividad y/o estabilidad. Se conocen dos tipos de promotores:

- i. Texturales: facilitan la preparación de las fases catalíticas dispersas, permiten mantener el sistema altamente disperso en las condiciones de reacción e incrementan la estabilidad térmica.
- ii. Electrónicos: mejoran la actividad y selectividad.

En las reacciones de HDT usualmente se utilizan óxidos de níquel o cobalto como promotores. En ambos casos hay un aumento en la actividad catalítica. Sin embargo en el caso del catalizador con Co se promueve la ruta de DDS en un sistema  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , mientras que en el catalizador con Ni se promueve la ruta de HYD en un sistema  $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (B. Pawelet, 2003).

Por otra parte, se ha observado mayor conversión en la hidrogenación de aromáticos al utilizar níquel y al formar la fase activa  $\text{NiMoS}$  (II) con respecto al catalizador con Co, ya que el Ni promueve mejor la ruta de hidrogenación (HYD) de uno de los anillos bencénicos. Es por lo anterior que se eligen los catalizadores promovidos con níquel cuando se requiere aumentar la ruta de HYD.

La combinación de los sulfuros de metal base y promotor da lugar a catalizadores para hidrotratamiento  $\text{CoMo}$ ,  $\text{NiMo}$  y  $\text{NiW}$ .



### 2.3.4. Aditivo.

Diversos estudios muestran que el uso de aditivos al soporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , mejoran los catalizadores para HDT en algunas propiedades de éste, tales como: dispersión de la fase activa, modificación de propiedades ácidas y básicas, estabilidad del catalizador, aumento en la actividad catalítica, modificación del punto isoeléctrico de la superficie portadora por el aditivo (la cual influye en la cantidad y distribución de la fase activa), etc. Algunos ejemplos de aditivos utilizados son: P, F, B, Si, Mg, Zn, La, V, Ga, etc.

#### 2.3.4.1. Fósforo como aditivo en catalizadores para HDT.

El fósforo ha sido el aditivo utilizado con mayor frecuencia en los últimos años. Se ha reportado que el fósforo mejora el rendimiento de catalizadores para HDT, específicamente son muy eficientes para la hidrogenación de aromáticos y para la conversión de DBT's y sus alquilderivados. Dicha mejora se le ha atribuido a una mejor dispersión de la fase activa (sulfuro del metal activo), a la reducción en la formación de coque debido a la modificación de propiedades ácidas, a la reducción de la interacción entre los óxidos precursores de Mo y Ni con el soporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , al aumento del grado de apilamiento de  $\text{MoS}_2$  y al aumento de la longitud de los cristalitos de  $\text{MoS}_2$ .

Además, se ha propuesto que la función principal del fósforo es inhibir la formación de iones níquel o cobalto tetraédricamente coordinados. Algunos estudios también han demostrado que el fósforo interactúa con los componentes activos níquel y molibdeno formando los componentes típicos de heteropoliácidos Ni-P-Mo.

Varios estudios de adsorción de monóxido de nitrógeno (NO) utilizando espectroscopia de IR han indicado claramente que el fósforo no sólo cambia el número de sitios de adsorción, sino que también interactúa con la fase activa dando como resultado un cambio en las propiedades de los sitios coordinativamente insaturados de Mo y Co (o Ni) (V. Sundaramurthy, 2007).

El fósforo como aditivo, en catalizadores soportados en óxidos mixtos, tiene un efecto promotor. En las últimas dos décadas el fósforo ha sido incorporado en catalizadores bimetálicos NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sulfurados.



Algunos estudios demuestran que la adición de P promueve la HDN y la HDS en catalizadores NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurados, estos efectos son típicamente explicados en términos de dispersión de las sales del metal en el soporte, en la modificación de sitios ácidos o la formación de una nueva fase activa.

En resumen, la función principal del aditivo fósforo es adsorberse al soporte con el objetivo de prevenir la interacción de los metales de la fase activa y el promotor con el soporte, obteniéndose la formación de especies activas altamente dispersas y favoreciendo así el aumento de la actividad catalítica.

#### **2.4. Heteropoliácido, HPA.**

El uso de heteropoliácidos (HPA) y compuestos polioxometálicos en la catálisis ácida son un campo de creciente importancia. Los HPA's tienen varias ventajas como catalizadores que los hacen económica y ambientalmente atractivos. Una ventaja referente al impacto ambiental es la fácil recuperación y reúso del catalizador.

Por una parte los HPA presentan un fuerte enlace aproximándose a la región súper ácida, por otra parte son oxidantes eficientes y presentan la característica de ser multielectrónicos bajo condiciones bastante suaves de presión y temperatura. Sus propiedades ácido-base y redox pueden ser variadas sobre un rango amplio por cambios en la composición química.

Los HPA's son moléculas inorgánicas, constituidas por un átomo central X, rodeado por algunos átomos M, o grupos de átomos. En los HPA's los ligandos son normalmente átomos de oxígeno, aunque algunos derivados como S, F, Br son también utilizados. En general se tienen unidades MO<sub>n</sub>, donde n indica el número de coordinación de M, comúnmente 6 aunque también puede ser 4, 5 ó 7.

La estructura del HPA, está constituida en su totalidad por aglomeraciones de unidades  $MO_6$  octaédricos unidos por borde y/o equina compartida, siendo esta unión la más estable, en las cuales iones  $M^{n+}$  están los suficientemente alejados uno del otro siendo su repulsión mutua moderada. Existen diferentes estructuras de HPA's dependiendo de la relación fósforo/molibdeno (Ryuichiro Iwamoto, 2000);  $M_6O_{19}^{n-}$  Lindqvist,  $XM_6O_{24}^{n-}$  Anderson,  $X_2M_{18}O_{62}^{n-}$  Wells-Dawson (Figura 16).

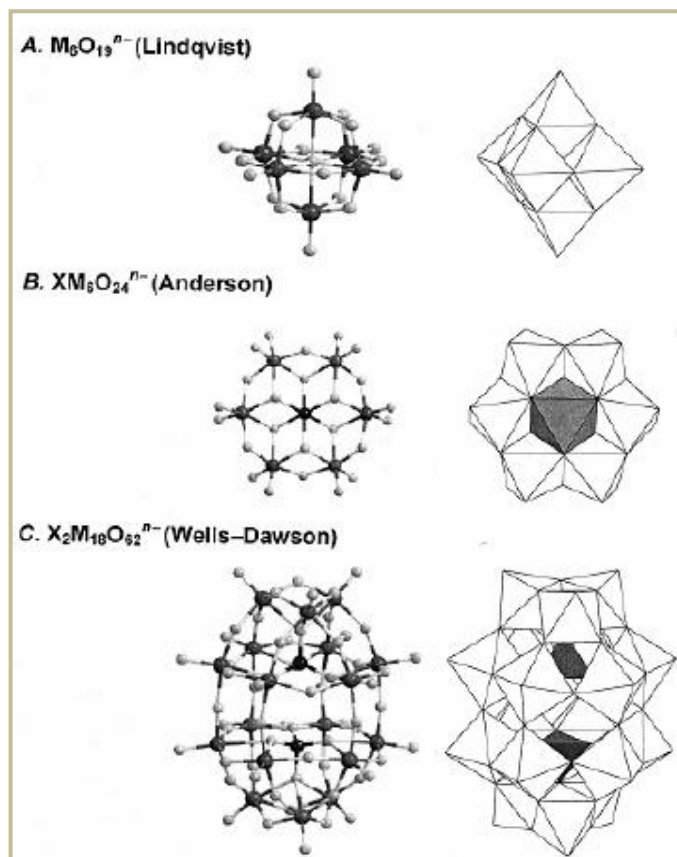


Figura 16. Tipos de estructuras de HPA's (Ryuichiro Iwamoto, 2000).

La estructura Keggin es la más estable y más fácil de obtener; es la más importante para la catálisis ácida. Ésta es representada por la fórmula  $XM_{12}O_{40}^{x-8}$  donde:

- X es llamado el elemento central o heteroátomo. En general cualquier elemento puede participar como X en la estructura de algún HPA, como ejemplo tenemos:  $Si^{IV}$ ,  $Ge^{IV}$ ,  $P^V$ ,  $As^V$ , etc.
- x es el estado de oxidación.
- M es el ion metálico ( $Mo^{6+}$  o  $W^{6+}$ ). El ion metálico  $M^{6+}$  puede ser sustituido por muchos otros metales como:  $V^{5+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , etc.

La estructura de Keggin se divide en dos tipos: primaria y secundaria. En la estructura primaria existen cuatro clases de átomos de oxígeno: 4 oxígenos internos que conectan al P y Mo, 12 oxígenos de esquina compartida que conectan a los Mo, 12 oxígenos de vértice compartido, y oxígenos terminales (Figura 17.a). Para la estructura primaria, se puede obtener información detallada a partir del espectro vibracional, el cual presenta bandas características en la región de  $600\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ .

En la estructura secundaria se han reportados diversos estudios de difracción de rayos X (DRX), tanto de monocristales como en polvo. Como ejemplo en la Figura 17.b se muestra la estructura secundaria del  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , en este caso los polianiones constituyen dos conjuntos de redes tridimensionales en los cuales los polianiones son conectados por puentes de  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ .

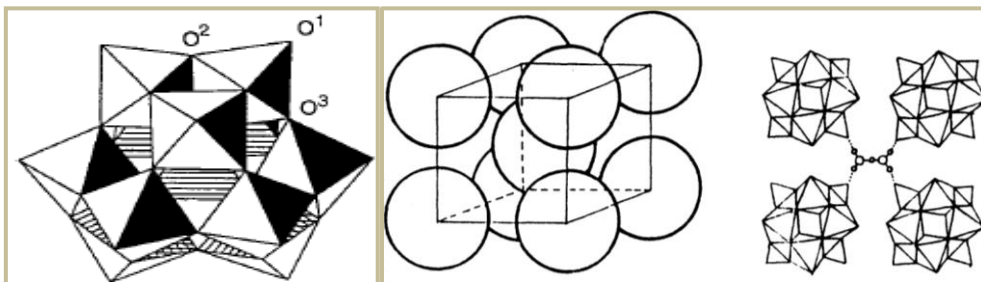


Figura 17.a. La estructura primaria Keggin del anión  $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{x-8}$  ( $\alpha$ -isómero): átomos de oxígeno terminal ( $\text{O}^1$ ), borde-puente ( $\text{O}^2$ ) y esquina-puente ( $\text{O}^3$ ).

Figura 17.b. Estructura secundaria del  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ .

En general con estudios de infrarrojo (IR) se comprueba la estructura primaria y los estudios de DRX detallan la estructura secundaria. En el estado sólido del HPA, la estructura primaria es estable, pero la secundaria es variable. Esta naturaleza flexible es un hecho importante que le permite al HPC ser utilizado en catálisis sólida.

Resumiendo, las características generales de los HPA's son las siguientes:

- Peso molecular elevado (de 2000 a 4000 g/gmol).
- Estables en solución acuosa con un  $\text{pH} < 4$  (solución ácida).
- Son oxidantes multielectrónicos y los HPA con Mo ó V como polianión son oxidantes muy fuertes.
- Propiedades reductoras-oxidantes (redox).





- Alta solubilidad en componentes polares como: agua, alcoholes, éteres y cetonas.

## 2.5. Heteropolicompuesto, HPC.

Los heteropolicompuestos (HPC) constituyen al igual que los HPA una amplia clase de polioxocompuestos. Estos son ampliamente utilizados como ácidos en catálisis homogénea y heterogénea oxidativa y como sistemas modelo para el estudio de problemas fundamentales de catálisis, es por ello que han sido ampliamente estudiados en años recientes.

Las principales características que describen estos materiales son: acidez fuerte tipo Brönsted y agentes oxidantes. Debido a su fuerte acidez de Brönsted, los HPC pueden ser usados como catalizadores ácidos convencionales. Además, pueden presentar acidez de Lewis dependiendo del elemento de los heteropolicomponentes.

No obstante, una desventaja del uso de catalizadores con HPC's es su baja estabilidad térmica, definida como la temperatura a la que se pierden todos los protones ácidos, ésta decrece en el mismo orden que la acidez  $H_3PW_{12}O_{40}$  (465 °C) >  $H_4SiW_{12}O_{40}$  (445 °C) >  $H_3PMo_{12}O_{40}$  (375 °C) >  $H_4SiMo_{12}O_{40}$  (350 °C). Es por ello que el tratamiento térmico conduce a la degradación del HPC y la reacción queda limitada por la temperatura. Por ejemplo, el  $Mo_{12}P$  se descompone en  $P_2O_5$  y  $MoO_3$  a temperaturas mayores a 450 °C con una eliminación gradual de agua. Pero Griboval y col. (A. Griboval, 1997) encontraron que los HPC's cuando son soportados presentan una mejor estabilidad térmica lo cual los hace viables como precursores de catalizadores para la HDS.

En general, existen ciertas características de los HPC que los hacen atractivos para las reacciones de HDS, las principales ventajas son:

- Asociar todos los elementos a depositar en la misma estructura, los cuales pueden ser usados para la preparación de la solución impregnante en la síntesis del catalizador precursor.
- Fuerte interacción entre el promotor y el HPC en la solución impregnante, debido a la ausencia de contraiones ( $NH_4^+$ ,  $NO_3^-$ ).



- Propiedades ácidas (Michael J. Janik, 2006).

Actualmente se tiene poco conocimiento en cuanto a la actividad de los HPC's en los procesos de HDT, aunado a la necesidad del país de procesar mayores cantidades de petróleo pesado para convertirlo a combustible con ultrabajo contenido de azufre. Es por ello que en el presente trabajo se prueba su eficiencia en la HDS de moléculas altamente refractarias como es el caso del 4,6-DMDBT en catalizadores preparados a partir de HPC soportados en óxidos mixtos, tales catalizadores son NiMo(X)P/Siral [SiO<sub>2</sub>(10%)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>], NiMo(X)P/Sasol [TiO<sub>2</sub>(10%)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] y como soporte puro NiMo(X)P/Versal ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

## 2.6. Caracterización de catalizadores.

A continuación se presenta el marco teórico de los diversos métodos de caracterización utilizados en los soportes de los catalizadores (Siral, Sasol y Versal) y los catalizadores sintetizados en su forma oxidada y sulfurada.

### 2.6.1. Propiedades texturales.

En la catálisis heterogénea es necesario especificar las propiedades texturales del catalizador. Algunas de éstas son: área superficial (la cual está relacionada en forma indirecta con la actividad catalítica) y distribución de tamaños de poros, ya que podría controlar el transporte de reactantes y productos de la reacción catalítica.

#### 2.6.1.1. Porosidad.

Cualquier material que contenga cavidades, canales o hendiduras puede ser considerado como poroso. La IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) establece una clasificación del tamaño de los poros como:

- Microporos: poros con diámetros promedios inferiores a 2 nm.
- Mesoporos: poros con diámetros promedios comprendidos entre 2 y 50 nm.
- Macroporos: poros con diámetros medios superiores a 50 nm.



La IUPAC también establece una clasificación de acuerdo al tipo de poro: cerrados, abiertos, discontinuos, continuos, cilíndricos, de entrada angosta, con forma de embudo y con forma de rendija. Una superficie es considerada porosa si contiene irregularidades más profundas que anchas.

Para estimar el tamaño de los poros se utiliza el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

### 2.6.1.2. Modelo de Langmuir.

En el desarrollo de su modelo (1918), Langmuir considera que la superficie del sólido es geométrica y energéticamente homogénea, es decir que todos los sitios de adsorción son equivalentes. Langmuir también considera que la adsorción de las moléculas está limitada a la formación de una monocapa.

A partir de consideraciones cinéticas Langmuir propone la ecuación que lleva su nombre y que se muestra a continuación:

$$\left(\frac{X}{X_m}\right) = \frac{b * P}{1 + b * P} \dots \text{Ecuación de Langmuir.}$$

Donde:

- X es la cantidad adsorbida.
- P es la presión absoluta o presión de equilibrio del gas.
- $X_m$  es la capacidad de la monocapa.
- b es una constante a una temperatura dada y se relaciona con el grado de interacción entre el adsorbato y el adsorbente.

### 2.6.1.3. Fisorción de gases.

La fisorción (adsorción física) ocurre cuando un gas, adsorbato es puesto en contacto con una superficie sólida, adsorbente. En la fisorción las moléculas se mantienen unidas a la superficie del sólido por medio de fuerzas intermoleculares de Van der Waals, relativamente débiles. En la Tabla 7 se muestra las características de la fisorción.



Tabla 7. Características de la fisisorción.

Fisisorción	
Rango de temperaturas	Próximo al punto de condensación del gas
Entalpías de adsorción	Bajas, entre 5-40 kJ mol <sup>-1</sup>
Especificidad cristalográfica (variación entre diferentes planos del mismo cristal)	Virtualmente independiente de la geometría de la superficie
Naturaleza de la adsorción	No disociativa. Reversible
Saturación	Multicapa

Fijada la pareja adsorbato-adsorbente y si la adsorción se realiza a temperatura constante, la adsorción sólo es una función de la presión del adsorbato. La representación gráfica de la cantidad adsorbida, a temperatura constante en función de la presión (o concentración) del adsorbato, se denomina isoterma de adsorción.

Brunauer, Deming, Deming y Teller, han realizado una sistematización basada en datos empíricos obtenidos con diferentes tipos de sólidos porosos o no porosos. La clasificación propuesta por estos autores es conocida como clasificación BDDT y consisten en 6 tipos de isotermas bajo las cuales es posible clasificar la gran mayoría de los sólidos, de acuerdo a sus propiedades de adsorción.

- **Tipo I:** También llamada isoterma de Langmuir, es característica de procesos en los que se produce llenado de microporos. En este tipo el proceso de adsorción tiene lugar de manera muy importante a bajos valores  $P/P^\circ$  y luego del llenado de los microporos con el adsorbato la cantidad adsorbida es constante.
- **Tipo II:** Es característica de sólidos macroporosos o no porosos.
- **Tipo III:** Las isotermas de este tipo no son comunes, ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja.
- **Tipo IV:** Esta isoterma se caracteriza por la presencia de un ciclo de histéresis, demostrando que la adsorción y la desorción siguen mecanismos distintos. En su etapa inicial es similar a la isoterma tipo II, pero a presiones medias se inicia un nuevo proceso de adsorción correspondiente a la condensación capilar en los mesoporos del material. Además las diferentes formas de los ciclos de histéresis también se relacionan con las formas de los poros.

La isoterma tipo IV es una isoterma muy conocida, puesto que la presentan los sólidos más utilizados en catálisis heterogénea (por ejemplo alúmina y sílice).

- Tipo V: Al igual que la isoterma tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia en que el tramo final no es asintótico.
- Tipo VI: Es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones sólo ocurre para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme. Ejemplo: adsorción de gases nobles en carbón grafitizado.

La representación esquemática de los seis tipos de isotermas de adsorción se muestra en la Figura 18.

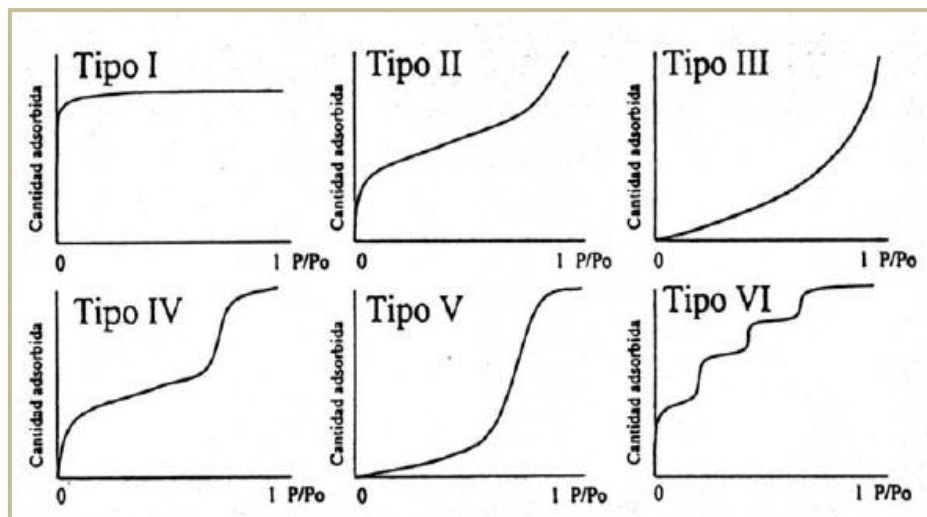


Figura 18. Representación esquemática de los seis tipos de isotermas de adsorción.

Las isotermas de adsorción son útiles en la caracterización de las propiedades texturales de los materiales. En estas isotermas se representa la cantidad adsorbida en función de las presiones relativas  $P/P^\circ$ . La cantidad adsorbida puede expresarse como moles, milimoles o volumen adsorbido por gramo de adsorbente [(mol/g), (mmol/g), ( $\text{cm}^3$  STP/g)]. La presión relativa expresada como  $P/P^\circ$ , corresponde a la presión absoluta o presión de equilibrio del gas ( $P$ ), dividida por la presión de saturación del adsorbato o presión de vapor ( $P^\circ$ ) del adsorbato considerado como líquido a la temperatura de adsorción.

Al utilizar el concepto de presión relativa es posible comparar diferentes isothermas, realizando la adsorción desde presiones muy bajas hasta lograr presión atmosférica, esto es hasta alcanzar una presión de 760 [mm Hg], como la presión de saturación del nitrógeno  $P^\circ$  es de 760 [mm Hg] a 77 K, entonces el rango de presiones relativas en todas las isothermas es el mismo, desde un valor muy pequeño, por ejemplo  $P/P^\circ = 0.005$  hasta  $P/P^\circ = 1$ .

La histéresis que aparece en el rango de multicapa de las isothermas de fisisorción se asocia normalmente con la condensación capilar en la estructura de mesoporos, este fenómeno sucede porque la desorción ocurre desde un mecanismo esférico en vez de una pared plana. La IUPAC propone una clasificación de los tipos de histéresis (Figura 19).

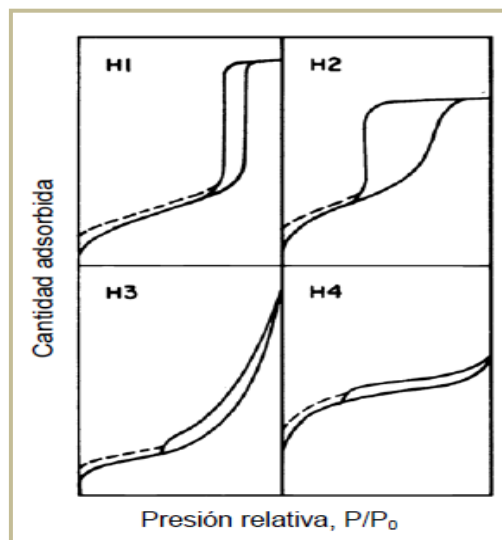


Figura 19. Curvas de histéresis según clasificación de la IUPAC.

El que las curvas de histéresis tengan una u otra forma viene determinado por la estructura específica de los poros.

H1 y H4 son casos extremos, ya que mientras en H1 las dos curvas de adsorción y desorción son prácticamente verticales y paralelas, en H4 estas curvas son casi horizontales y paralelas en un amplio rango de  $P/P^\circ$ . H1 se obtiene a partir de aglomerados o compactos de partículas esféricas con tamaño uniforme. La curva H2 se asocia con poros de cuello angosto y cuerpo amplio, llamados de bote de tinta.



Muchos adsorbentes porosos muestran este tipo de curva (por ejemplo vidrios porosos). Los tipos H3 y H4 aparecen en adsorbentes que tienen poros de forma aplanada o con partículas como platos.

#### 2.6.1.4. Determinación del área superficial por el método BET.

El método más común para la medición del área superficial en el estudio de catalizadores es el desarrollado por Brunauer-Emmet-Teller (BET) en el año de 1938. El modelo BET, es una extensión del modelo de Langmuir a la adsorción de multicapas. Asume que la superficie es homogénea y no porosa y que las moléculas del gas se adsorben sobre la superficie en capas sucesivas, completas o no, en equilibrio dinámico entre sí y con las moléculas del gas.

Las consideraciones generales de la teoría BET son:

- No existen sitios preferenciales de adsorción, es decir, todos los sitios tienen la misma energía superficial.
- No existen interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas.
- Las fuerzas de condensación son activas en la adsorción.

El método de BET se basa en la representación de la isoterma de BET en su forma linealizada, la cual permite dar una representación gráfica directa a partir de los datos experimentales de la isoterma de adsorción, tal como se muestra a continuación:

$$\frac{\left(\frac{P}{P^0}\right)}{V \cdot \left(1 - \frac{P}{P^0}\right)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C-1)}{V_m \cdot C} \left(\frac{P}{P^0}\right) \dots \text{Ecuación de BET forma linealizada.}$$

Donde:

- V es el volumen del gas adsorbido a presión P.
- $V_m$  es el volumen del gas adsorbido en la monocapa.
- $P^0$  es la presión de saturación del gas adsorbido a la temperatura experimental.
- C es una constante que se relaciona con la interacción entre el adsorbato y el

$$\text{adsorbente: } C \cong \exp \frac{[-(\Delta H_L - \Delta H_1)]}{R \cdot T}.$$



En la constante C se supone que el calor característico de adsorción del vapor en cuestión ( $\Delta H_i$ ) sirve para la primera monocapa, mientras que el calor de licuefacción ( $\Delta H_L$ ) del vapor es válido para la segunda monocapa y siguientes.

De acuerdo a la forma de la ecuación BET, una representación gráfica del término  $\frac{\left(\frac{P}{P^\circ}\right)}{V^* \left(1 - \frac{P}{P^\circ}\right)}$  en función de  $\left(\frac{P}{P^\circ}\right)$  debe dar una línea recta con pendiente igual a  $\frac{(C-1)}{V_m * C}$  y ordenada al origen igual a  $\frac{1}{V_m * C}$ . De modo que resolviendo este sistema de ecuaciones es posible obtener el volumen de la monocapa  $V_m$ .

En general se acepta que la ecuación BET se puede aplicar entre un intervalo de  $P/P^\circ$  de 0.05 a 0.35. Por debajo de 0.05 las heterogeneidades superficiales se hacen muy evidentes, mientras que encima de 0.35 se produce el fenómeno de condensación capilar, que no ha sido considerado en este modelo.

Conocida la capacidad de la monocapa, el valor del área específica ( $S_g$ ) puede obtenerse utilizando la siguiente ecuación:

$$S_g = \left[ \frac{V_m * N}{V} \right] \alpha [=] \frac{m^2}{g}, \text{ donde; } \alpha = 1.09 \left[ \frac{P M_{\text{gas}}}{N A * \rho} \right]^{2/3} \dots \text{Ecuación para calcular el área específica.}$$

Donde:

- NA es el número de Avogadro ( $6.022 \times 10^{23}$  moléculas/mol).
- V tiene un valor de  $24.414 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , representa el volumen del gas adsorbido a condiciones STP.
- $\alpha$  es el área proyectada por molécula.
- $V_m$  es el volumen de una monocapa de  $N_2$  [=] mL/g.

### 2.6.2. Microscopia electrónica.

Debido al limitado poder de resolución del microscopio óptico (200 nm y amplificación de 2 000), se investigó desde 1923 sobre la difracción electrónica, estableciendo así las bases para la construcción del primer microscopio electrónico.





La resolución del microscopio electrónico es 1000 veces mayor que la de la luz blanca utilizada en la iluminación en el microscopio óptico. Se puede obtener un poder de resolución de menos de 0.1 nm con los nuevos diseños del microscopio electrónico.

El análisis microscópico es una técnica que se utiliza para caracterizar materiales, debido a que permite conocer diversas características de las partículas tales como: tamaño, forma, superficie, color, etc. Los microscopios electrónicos se clasifican fundamentalmente en dos tipos: transmisión y barrido.

#### **2.6.2.1. Microscopia electrónica de barrido, SEM.**

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento que permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado.

La diferencia entre el microscopio óptico y de barrido es que uno usa luz y el otro un haz electrónico para la ampliación de la imagen. Ambos dependen de la longitud de onda para la resolución, y el SEM usa un haz electrónico de longitud de onda corta para incrementar la resolución.

A partir del SEM se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Las principales utilidades de éste son la alta resolución, la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras.

En SEM se adquiere información obtenida por la irradiación de un haz electrónico. Cuando un haz electrónico es irradiado sobre la superficie de una muestra (Figura 20), la interacción entre el haz de electrones y los átomos que componen la muestra produce varios tipos de información.

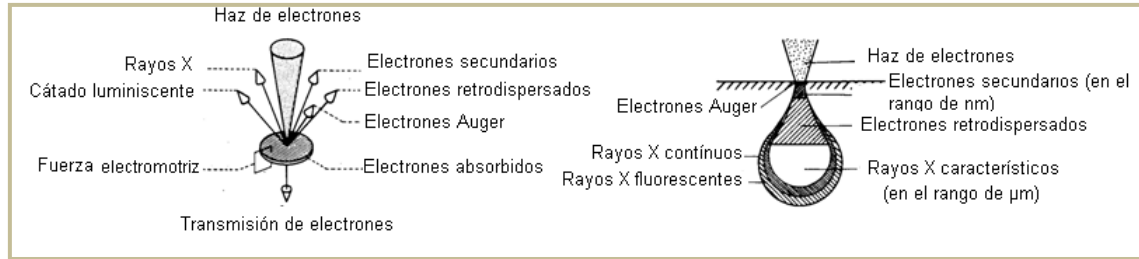


Figura 20. Señales electrónicas y de rayos X asociadas a la operación del SEM.

El haz electrónico del microscopio se genera en el cañón de electrones. El cátodo de este cañón de emisión termoiónica consiste de filamento ( $W$ ,  $LaB_6$ , emisión de campo), cilindro de Wehnelt (una cubierta de metal que rodea el filamento) y ánodo. Primero se emiten termoelectrones en el filamento; el haz se produce al aplicar energía a estos termoelectrones por medio de un voltaje de aceleración entre el filamento y el ánodo.

El voltaje de aceleración varía desde varios cientos hasta varias decenas de volts, permitiendo seleccionar el óptimo adecuado para el propósito de observación. La corriente también es variable, desde  $10^{-6}$  a  $10^{-12}$  Å, generalmente, se usa corrientes de  $10^{-11}$ – $10^{-12}$  Å para obtener imágenes de electrones secundarios mientras que se necesitan  $10^{-7}$ – $10^{-8}$  Å para análisis elemental.

Cuando se barre la superficie de una muestra con un haz electrónico finamente enfocado (algunos nm), la información emitida desde la superficie de la muestra es mostrada finalmente como una imagen en una pantalla.

Cada una de las diferentes señales que se pueden obtener por medio del SEM porta diferentes tipos de información y son usadas con propósitos diferentes. Por ejemplo, los electrones secundarios (del orden de nm de profundidad) son utilizados para la observación topológica de la superficie; los electrones retrodispersados son usados para hacer observaciones de composición de la superficie. Las características de los electrones secundarios y retrodispersados se presentan a continuación:



- Imagen de electrones secundarios: El número de electrones secundarios emitido desde la superficie de la muestra depende del ángulo de incidencia del haz de electrones. La energía de los electrones secundarios es muy débil, y son emitidos solamente desde una capa fina (nm), señal adecuada para observar la topografía superficial de la muestra.
- Imagen de electrones retrodispersados: La energía de estos electrones es mucho mayor que la de los electrones secundarios, acarrear información de capas más profundas. El número y la dirección de la dispersión de estos electrones están determinados por el número atómico promedio de las sustancias que componen la superficie de la muestra (a mayor número atómico mayor intensidad) y por el ángulo de incidencia del haz de electrones. Este hecho permite distinguir fases de un material de diferente composición química. Las zonas con menor número atómico se verán más oscuras que las zonas que tienen mayor número atómico. La diferente composición, los granos y su frontera, pueden ser claramente distinguidos con la imagen de los electrones retrodispersados.

La parte principal de un microscopio electrónico de barrido es la denominada columna de electrones la cual lleva alojados en su interior los siguientes elementos:

- Un cañón de electrones con un filamento que actúa como emisor o fuente de iluminación, por analogía con un sistema óptico.
- Un sistema de lentes electromagnéticas encargado de focalizar y reducir a un diámetro muy pequeño el haz de electrones producido por el filamento.
- Un sistema de barrido que hace recorrer el haz de electrones ya focalizado por la superficie de la muestra.
- Uno o varios sistemas de detección que permiten captar el resultado de la interacción del haz de electrones con la muestra y transformarlo en una señal eléctrica.



### 2.6.2.2. Análisis elemental mediante microscopia electrónica de barrido-energía dispersiva de rayos X (SEM-EDX).

Cuando una muestra es irradiada con un haz de electrones emite rayos X característicos, detectándolos y analizándolos es posible identificar los elementos contenidos en la muestra (análisis cualitativo). También se puede determinar la concentración en peso de los elementos contenidos (análisis cuantitativo).

Los haces de electrones están muy finamente enfocados, por lo que si se usa el modo de punto se puede realizar un análisis elemental de un área muy pequeña de la superficie de la muestra. También, barriendo el haz electrónico en un área específica se puede obtener una concentración promedio del elemento. Además, es posible hacer análisis de línea, análisis de área y obtener una imagen de rayos X.

El proceso seguido durante el análisis elemental mediante microscopia electrónica de barrido-energía dispersiva de rayos X (Scanning Electron Microscope/Energy-Dispersive X Ray, SEM-EDX por sus siglas en inglés) es el siguiente:

- Muestra irradiada con el haz de electrones.
- Expulsión de electrones de las capas internas generando vacantes.
- Electrones de las capas externas se mueven hacia las vacantes.
- Energía en exceso emitida como onda electromagnética de rayos X.
- La energía de las capas está determinada por el tipo de elemento.
- Los rayos X generados por la transferencia electrónica son característicos de los elementos.

### 2.6.2.3. Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución, HRTEM.

La técnica de microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (High Resolution Transmission Electron Microscopy, HRTEM por sus siglas en inglés) utiliza los elementos transmitidos y difractados. En este tipo de microscopia, el haz de electrones atraviesa el material que se desea observar.



El haz de electrones pasa a través de la muestra estudiada y posteriormente a través de unas lentes electromagnéticas que dan lugar a una imagen amplificada. Esta imagen pasa a su vez por una lente proyectora hasta una pantalla de material fluorescente, que brilla al recibir el impacto de los electrones. Debajo de la pantalla se sitúa la cámara para fotografiar la imagen.

Los componentes del microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM) son:

- Cañón electrónico: El tipo más usado de cañón electrónico consiste de un filamento de alambre de tungsteno doblado en forma de "V". La intensidad total del haz de cátodo a ánodo puede ser de 10 a 400 microamperios, pero solamente una pequeña fracción de éste llega hasta la muestra.
- Condensadores: Los dos condensadores son capaces de dar una amplia gama de intensidad ajustando el cañón electrónico. Esto reduce el área iluminada en la muestra. Sin embargo, otras partes de la muestra también sufren los efectos del haz electrónico. El primer condensador reduce la imagen de la fuente mientras que el segundo condensador obtiene la adecuada intensidad de iluminación.
- Plataforma para la colocación de la muestra: La plataforma para colocar la muestra está situada en frente del objetivo.
- Objetivo: El objetivo es la lente más importante en el microscopio electrónico. Cuanto menor es la distancia focal, mayor es la resolución. Debido a que el haz de imagen tiene la máxima apertura angular en el primer objetivo, esta lente controla la calidad de la imagen producida.
- Lente intermedia: La lente intermedia puede aumentar o disminuir la imagen. Se puede conseguir esto, aumentando o disminuyendo la potencia de la corriente a esta lente.
- Lente de proyección: La lente de proyección corresponde al ocular del microscopio óptico. Su función es la de proyectar la imagen real sobre la pantalla fluorescente, y permite una amplia gama de aumentos.



Se puede variar la ampliación de 100 X hasta 300 000 X usando lentes intermedias y de proyección.

- Cámara de observación: La cámara de observación y la pantalla fluorescente están situadas en el fondo de la columna. La imagen se enfoca sobre un punto marcado y el enfoque fino se consigue con unos binoculares de 6 y 20 X.
- Cámara fotográfica: La cámara fotográfica está situada debajo de la pantalla fluorescente. La pantalla fluorescente está sujeta por un lado, y al quitar el paso del haz electrónico la imagen se centra sobre la película fotográfica.

Esta técnica puede resultar muy útil para determinar el tamaño de los cristallitos soportados o cambios en su tamaño, forma y posición respecto al catalizador (dispersión). (Naik, 2008).

### 2.6.3. Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier, FTIR.

La espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) es una de las herramientas con las que se cuenta en la química analítica para la identificación de estructuras orgánicas e inorgánicas. Como se sabe todas las especies moleculares absorben radiación IR pero siempre a un nivel específico de energía. Todas las moléculas están formadas por átomos que están unidos por enlaces químicos, estos enlaces pueden ser detectados mediante esta técnica a una determinada longitud de onda. La parte infrarroja de la espectroscopia se divide en tres regiones: cercano, medio y lejano (ver Tabla 8).

Tabla 8. Regiones y características de la espectroscopia de infrarrojo.

Región	Longitud de onda ( $\mu\text{m}$ )	Número de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ )	Detección de
Infrarrojo	1-1 000	12 800-10	-----
IR Cercano	0.78-2.5	12 800-4 000	Sobretonos
IR Medio	2.5-50	4 000-600	Vibraciones moleculares
IR Lejano	50-1 000	600-10	Vibraciones en la red

La región IR de mayor utilidad es la que se extiende entre 4000 y 600  $\text{cm}^{-1}$  denominada región infrarroja media.



La utilización de la región IR lejana (entre 600 y 10  $\text{cm}^{-1}$ ), se utiliza principalmente en el estudio de compuestos órgano-metálicos o inorgánicos (átomos pesados, enlaces débiles). La región IR cercana (entre 12 800 y 4 000  $\text{cm}^{-1}$ ) es accesible a la óptica de cuarzo, donde se presentan las bandas armónicas.

Puede decirse que el espectro IR caracteriza a una estructura molecular: dos moléculas diferentes deben mostrar espectros IR diferentes (a excepción de los isómeros ópticos). Esta propiedad ha sido utilizada ampliamente en la caracterización de compuestos orgánicos.

La existencia de extensas bases de datos de espectros IR permite el uso de esta técnica acoplada a sistemas cromatográficos en la identificación y determinación rápida de componentes de mezclas orgánicas. Aunque el espectro IR caracteriza a cada compuesto, se encuentra que ciertas agrupaciones atómicas dan lugar siempre a bandas en un determinado intervalo de frecuencias, independiente de la naturaleza del resto de la molécula. La existencia de estas bandas, características de grupos funcionales, permite una amplia utilización de la espectroscopia de infrarrojo en la determinación estructural. Esto debido a que cada molécula posee un espectro IR característico basado en los movimientos que poseen las moléculas en diferentes frecuencias, por ejemplo de rotación, vibración o doblamiento de sus enlaces (Figura 21).



Figura 21. Movimientos de las moléculas en diferentes frecuencias.

Entre las vibraciones posibles de una molécula, algunas dan lugar a una banda en el espectro de infrarrojo pero otras no. Para que la vibración sea activa en infrarrojo se deben cumplir dos requerimientos:



1. Que la energía de la radiación incidente corresponda a la energía entre dos niveles,  $E_{\text{fotón}} = h\nu = E_f - E_i$ .
2. Que la absorción de lugar a un cambio en el momento dipolo durante la vibración.

Cuando las moléculas tiene momento dipolar cero, y la vibración del enlace no produce uno significa que no son activas en IR, es decir, no presentan absorbanancia (ocurre en moléculas simétricas por ejemplo:  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $Cl_2$ ). En cambio las moléculas diatómicas heteronucleares si tienen un momento dipolo permanente y son moléculas activas en infrarrojo porque durante el estiramiento del enlace se produce un cambio en el momento dipolo (por ejemplo:  $CO$ ,  $HCl$ ,  $HF$ ).

Es importante mencionar que no es necesario que la molécula tenga un momento dipolo permanente para ser activa en infrarrojo; por ejemplo el  $CO_2$  produce un momento dipolar inducido en el estiramiento asimétrico.

En la espectroscopia de infrarrojo la frecuencia a la que ocurre cada vibración está determinada por la fortaleza de los enlaces involucrados y por la masa de los átomos que componen la molécula. La intensidad de las bandas depende de varios factores, entre ellos de la magnitud del cambio en el dipolo, por ejemplo, el estiramiento del enlace del  $CO$  da lugar a bandas intensas.

Los sólidos pueden examinarse de diferentes formas por FTIR, una de ellas es a través de una pastilla prensada. Esta técnica se establece sobre la base de la propiedad que poseen el  $KBr$  y otros haluros alcalinos de formar discos transparentes, cuando el material en polvo y seco es sometido a presión con aplicación simultánea de vacío. Mezclando la muestra con  $KBr$  se logran discos transparentes o traslúcidos de excelente trasmisión en la zona IR y cuyas bandas de absorción corresponden exclusivamente a la muestra, excepto la presencia a veces inevitable de bandas debidas a agua residual.

La calidad de una pastilla y por lo tanto del espectro IR depende de varios factores, tales como:





- Tamaño de las partículas de la muestra.
- Los índices de refracción de la muestra.
- La cantidad del haluro utilizado.

Debe tenerse en cuenta que los espectros IR en pastillas corresponden a las especies moleculares en su estado cristalino.

#### **2.6.4. Espectroscopia Raman.**

Actualmente existe una gran variedad de técnicas espectroscópicas muy utilizadas cotidianamente en el ámbito científico. Un ejemplo de ellas es la espectroscopia Raman, técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesitar ningún tipo de preparación especial y que puede no conllevar ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis.

La espectroscopia Raman convencional (Raman por Transformada de Fourier) presenta los siguientes problemas: fluorescencia de la muestra e insuficiente precisión en la frecuencia, lo que impide tener un espectro con resolución aceptable.

En cambio la espectroscopia Raman dispersiva tiene las siguientes ventajas: reducción o eliminación de la fluorescencia, alta resolución, detección a baja frecuencia, etc., tomando en cuenta esto la espectroscopia Raman dispersiva ha mostrado ser una mejora a la espectroscopia Raman convencional. (Ferraro J. R., 1994).

La característica esencial en la técnica de espectroscopia Raman dispersiva es que se detectan todas las longitudes de onda al mismo tiempo. Esto proporciona una mejora en la resolución, en el tiempo de adquisición del espectro y en la razón señal ruido sobre la espectroscopia Raman convencional. Los instrumentos Raman Dispersivo y los instrumentos FTIR miden luz dispersada y absorbida respectivamente por una muestra; esta medida provee información valiosa acerca de la composición química del material estudiado.

Los componentes principales de un sistema por Raman dispersivo son: fuente de iluminación de la muestra, colector de la luz dispersada (espejo), interferómetro y sistema de detección, amplificador y un dispositivo de salida.

El detector más usado en los instrumentos Raman es el de arseniuro de indio y galio (IGA, Indium Galium Arsenide) (Chase, 1990), otro detector es el de germanio (Ge) de muy alta pureza y con el cual pueden obtenerse espectros hasta de  $3500\text{ cm}^{-1}$ .

La Figura 22 muestra un diagrama de la óptica usada en un espectrómetro Raman Dispersivo. Se observa que la radiación del láser se dirige a la muestra por medio de una lente y un espejo parabólico recoge la luz dispersada haciéndola pasar a través de un divisor de haz y un par de espejos (uno móvil y otro fijo) que componen la parte interferométrica. Después, la radiación pasa a través de una serie de filtros dieléctricos para luego ser enfocada en un detector de Ge enfriado con  $\text{N}_2$  líquido. El detector envía una señal a un sistema computacional, el cual se encarga de convertir el interferograma en un espectro convencional.

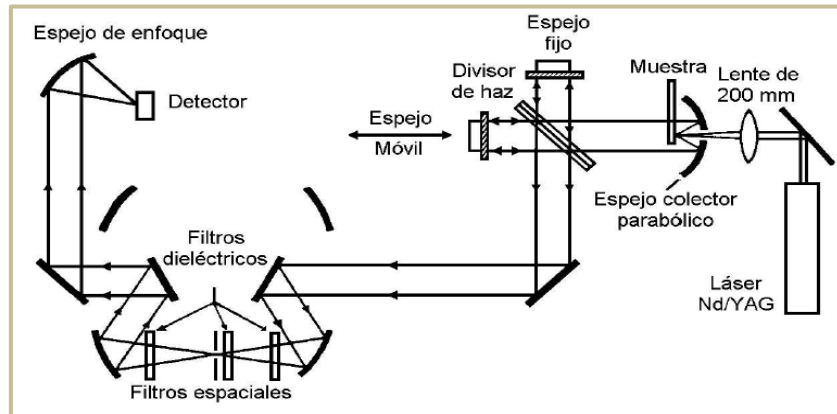


Figura 22. Diagrama óptico de un espectrómetro Raman.

### 2.6.5. Difracción de rayos X, DRX.

Históricamente mucho del entendimiento que se posee de los arreglos atómicos y moleculares en los sólidos han sido resultado de investigaciones mediante técnicas de difracción de rayos X.



La técnica utiliza un haz de rayos X que atraviesa un cristal. Al entrar en contacto con el cristal el haz se divide en varias direcciones debido a la simetría y agrupación de los átomos, y por difracción da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos de los cristales, aplicando la ley de Bragg.

En un experimento de difracción de rayos X, donde se hace incidir un haz de radiación electromagnética sobre un plano cristalino, los haces son dispersados elásticamente, esto es, haces de luz que conservan su energía  $h\nu$  y la magnitud de su momento cuando son difractados. Estas condiciones aseguran que la radiación electromagnética conserva su frecuencia y su longitud de onda durante la difracción y que el haz de radiación sólo cambió de dirección de tal forma que el ángulo de incidencia es igual al ángulo de difracción cuando estos son medidos a partir del plano cristalino. La ley de Bragg asegura que si dos (o más) haces difractados por planos cristalinos paralelos construyen interferencias positivas, entonces se debe satisfacer que la diferencia de camino óptico ( $2d \cdot \sin\theta$ ) recorrido por esos haces debe ser un múltiplo entero de la longitud de onda de la radiación incidente, esto es,  $2d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$ . Si se cumple la ley de Bragg entonces las ondas dispersadas estarán en fase e interferirán constructivamente.

La ecuación de la ley de Bragg es la siguiente:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \text{ ...Ecuación ley de Bragg.}$$

Donde:

- $n$  es un número entero.
- $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X (Å).
- $d$  es la distancia entre los planos de la red cristalina (Å).
- $\theta$  es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de  $n$ .

Cuando la luz es difractada por otro plano y se cumple ahí la ley de Bragg, entonces se observará otra interferencia constructiva o pico de difracción. Por lo tanto, cada plano (o conjunto de planos paralelos) donde se cumple la ley de Bragg dará origen a un solo pico de difracción. Al conjunto de picos de difracción se le denomina patrón de difracción.

En la Figura 23 se observa la configuración típica de un difractómetro de polvos. El haz diverge desde el tubo de rayos X y es difractado en la muestra formando un haz convergente que es interceptado por el detector. El sistema está automatizado y el resultado de la medida es archivado en un fichero (conteos por segundos) en función del ángulo  $2\theta$  (grados).

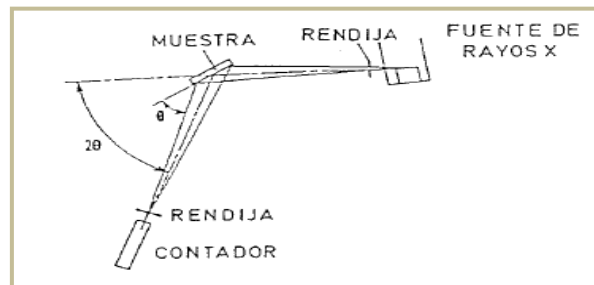


Figura 23. Esquema de un difractómetro de polvo.

### 2.6.6. Cromatografía de gases.

En la cromatografía de gases, la muestra se inyecta y se volatiliza en la cabeza de una columna cromatográfica. La elución se produce por el flujo de una fase móvil de un gas inerte. La fase móvil no interacciona con las moléculas del analito; su única función es transportar el analito a través de la columna.

La cromatografía gas líquido tiene gran aplicación en el campo de la ciencia y se abrevia normalmente como GC (por sus siglas en inglés, Gas Chromatography). Un cromatógrafo de gases consiste en varios módulos básicos ensamblados para:

- Proporcionar un flujo constante del gas transportador (fase móvil).
- Permitir la introducción de vapores de la muestra en la corriente del gas que fluye.
- Contener la longitud apropiada de fase estacionaria.
- Mantener la columna a la temperatura apropiada (o la secuencia del programa de temperatura).
- Detectar los componentes de la muestra conforme eluyen de la columna y proveer una señal legible proporcional en magnitud a la cantidad de cada componente.



En cromatografía de gases, el detector de ionización de flama (FID, por sus siglas en inglés Flame Ionization Detector) es uno de los detectores utilizados más extensamente. En un quemador, el efluente de la columna se mezcla con hidrógeno y con aire para luego encenderse eléctricamente. La mayoría de los compuestos orgánicos, cuando se pirolizan a la temperatura de una flama de H<sub>2</sub>/aire producen iones y electrones que pueden conducir la electricidad a través de la flama. La ionización de flama en los compuestos que contienen carbono no es un proceso bien estudiado, aunque se observa que el número de iones que se produce es aproximadamente igual al de átomos de carbono transformados en la flama.

El detector de ionización de flama debido a que es un detector que responde al número de átomos de carbono que entra en el detector por unidad de tiempo, es un detector sensible a la masa, más que un sistema sensible a la concentración. En consecuencia, este detector tiene la ventaja de que los cambios en el caudal de la fase móvil tienen poco efecto sobre la respuesta del detector. El detector de ionización de flama posee una elevada sensibilidad (del orden de 10<sup>-13</sup> g/s), un gran intervalo lineal de respuesta (de ≈10<sup>7</sup>), y un bajo ruido. Por lo general, es resistente y fácil de utilizar, aunque la desventaja es que se trata de un detector destructivo de la muestra.



### ***CAPÍTULO 3: OBJETIVOS.***

#### **3.1. Objetivo general.**

Estudiar el efecto que tiene el uso de soportes mixtos comerciales y carga metálica de metal base en catalizadores NiMo(X)P soportados y preparados a partir de heteropolicompuestos reducidos Ni, Mo y P, en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

#### **3.2. Objetivos particulares.**

- a) Síntesis de la sal precursora  $\text{Ni}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  (heteropolicompuesto) a partir del heteropoliácido reducido  $\text{H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  con estructura Keggin.
- b) Síntesis de catalizadores NiMo(X)P soportados en óxidos mixtos {Siral [ $\text{SiO}_2(10\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ], Sasol [ $\text{TiO}_2(10\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ]} y en soporte puro [Versal ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )] preparados a partir de heteropolicompuestos reducidos Ni, Mo y P.
- c) Caracterización de catalizadores sintetizados mediante fisisorción de nitrógeno (propiedades texturales), espectroscopia Raman y difracción de rayos X de polvos (fases cristalográficas) en catalizadores oxidados.
- d) Caracterización de la fase activa ( $\text{MoS}_2$ ) mediante microscopia electrónica de alta resolución (HRTEM), espectroscopia Raman y adsorción de CO analizada por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR).
- e) Análisis de la actividad catalítica de los catalizadores preparados mediante la HDS de 4,6-DMDBT.
- f) Estudio del efecto del soporte y carga metálica en la reacción prueba.

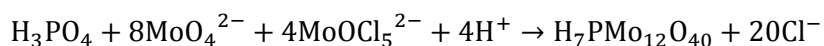
## CAPÍTULO 4: DESARROLLO EXPERIMENTAL.

En este capítulo se explica el procedimiento que se realizó para la síntesis del catalizador, evaluación catalítica de HDS del 4,6-DMDBT, y los métodos empleados para su caracterización.

### 4.1. Síntesis del catalizador.

#### 4.1.1. Síntesis del heteropoliácido, HPA.

Para la síntesis del heteropoliácido (HPA), se realiza la reacción entre el molibdato de sodio, ácido fosfórico y  $\text{MoOCl}_5^{2-}$ . Este último obtenido a partir de la hidrólisis de  $\text{MoCl}_5$  en  $\text{HCl}$  [3 M]. Las soluciones se prepararon en cantidades estequiométricas de acuerdo con la siguiente reacción:



Reacción síntesis del HPA.

Los reactivos utilizados fueron:

- $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [2 M] (99%).
- $\text{H}_3\text{PO}_4$  [1 M] (85%).
- $\text{MoCl}_5$  (95%).
- $\text{HCl}$  [3 M] (37%).

El esquema realizado para la síntesis de HPA se muestra en la Figura 24.

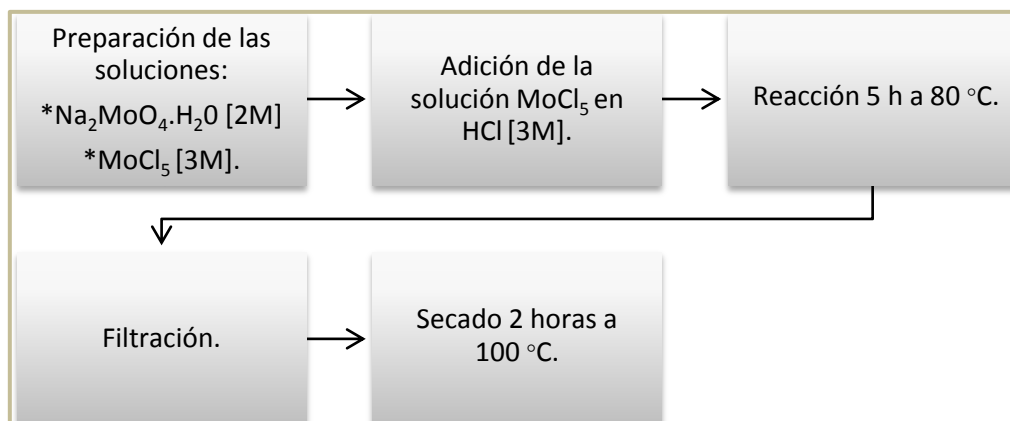


Figura 24: Metodología de preparación del HPA reducido.



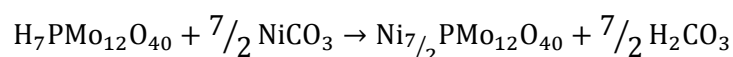
Al HPA obtenido se le realizó un estudio de espectroscopia Raman e infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) para verificar que se obtuvo la estructura tipo Keggin.

El análisis Raman se realizó a temperatura ambiente y bajo condiciones de humedad en un sistema Raman dispersivo Almega XR marca Nicolet, el detector es una cámara CCD (Dispositivo de Carga Acoplada) enfriada termoeléctricamente hasta  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , y un láser de  $\text{Nd:YVO}_4$  en  $532\text{ nm}$ , en una región de frecuencia de  $50$  a  $3500\text{ cm}^{-1}$  y una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  y  $100$  barridos por espectro.

El análisis de infrarrojo de la muestra de HPA previamente mezclada con KBr se realizó en un espectrofotómetro FTIR Nicolet modelo Magna 760. La resolución utilizada fue de  $4\text{ cm}^{-1}$  y  $100$  barridos por espectro.

#### 4.1.2. Síntesis de la sal precursora, HPC.

Una vez obtenido el HPA, se llevó a cabo un intercambio iónico para obtener el heteropolicompuento que dará lugar a la sal precursora para la preparación del catalizador. En este proceso se obtiene la sal  $\text{Ni}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ . La reacción llevada a cabo es la siguiente:



Reacción síntesis del HPC.

Igualmente que al HPA, al HPC se le realizó un estudio de espectroscopia Raman e infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) para verificar que se mantiene la estructura Keggin (los equipos utilizados, condiciones de preparación y características fueron los mismos que los utilizados en la caracterización del HPA). Finalmente se realizó un análisis SEM-EDX para verificar que las relaciones atómicas de Ni, Mo y P corresponden a la estequiometría del HPC.

#### 4.1.3. Determinación del volumen de impregnación del soporte.

Con el objetivo de estimar el volumen de solución necesario para la impregnación incipiente de los soportes comerciales utilizados (Siral, Sasol y Versal), se determinó el volumen de impregnación del soporte ( $V_p$  [=] mL/g). El procedimiento empleado se muestra en la Figura 25.



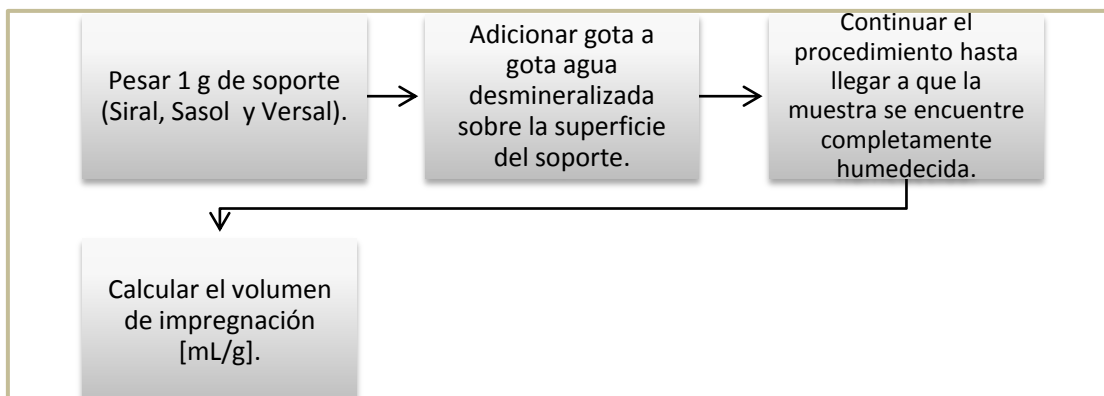


Figura 25. Diagrama empleado para la determinación del volumen de impregnación por el método de impregnación incipiente

#### 4.1.4. Preparación del catalizador.

Los soportes comerciales utilizados fueron Siral [ $\text{SiO}_2(10\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ], Sasol [ $\text{TiO}_2(10\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ] y Versal ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). La impregnación se realiza utilizando una solución acuosa del heteropolicompuerto que contiene el metal base, promotor y aditivo. Se prepararon 8 catalizadores NiMo(X)P soportados, con una carga variable de molibdeno correspondiente a 2.8, 3.5 y 4.2 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> teóricos.

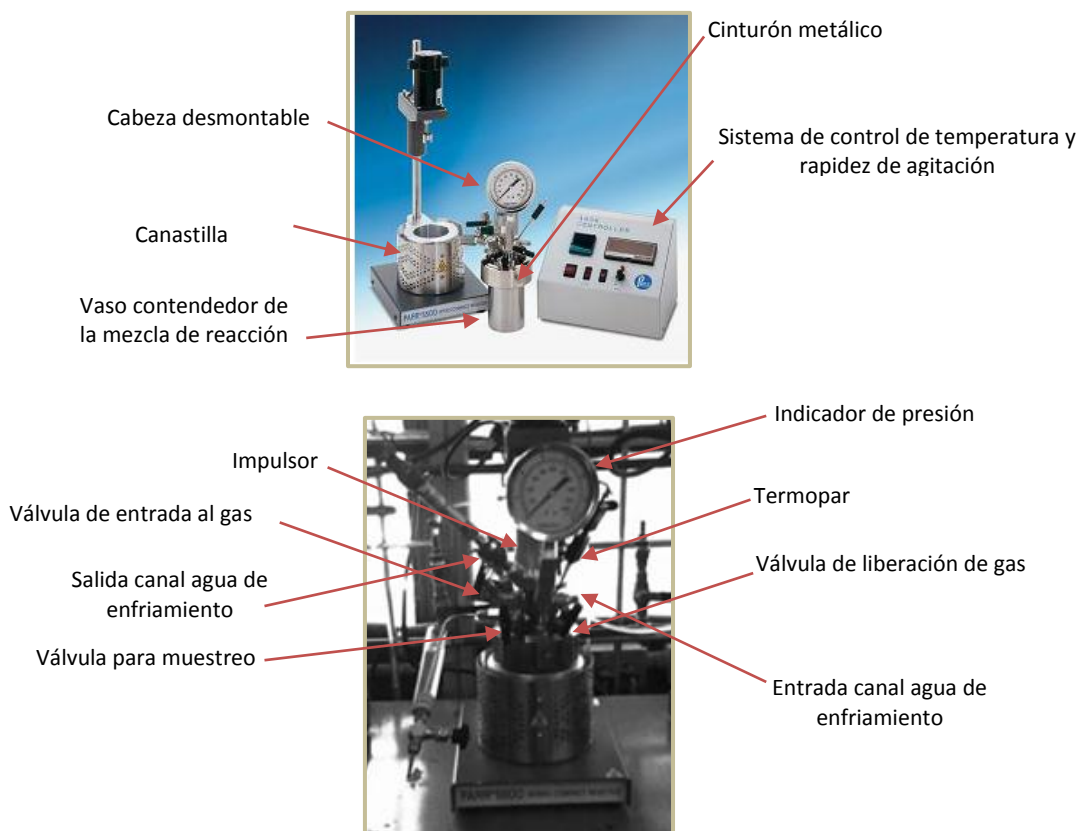
Todos los catalizadores fueron impregnados por el método de *impregnación incipiente*, excepto el de mayor carga de átomos de Mo/nm<sup>2</sup> soportado en Siral. Este soporte fue impregnado por *volumen en exceso* debido al reducido volumen de poro respecto a la gran área superficial que posee, ya que requiere grandes cantidades de sal precursora, siendo difícil su disolución y asentándose en el fondo del matraz aforado, por lo que se pierde cierta cantidad de metal.

Una vez impregnados los catalizadores se dejaron 2 h a T ambiente en “maduración”. Después se secaron a 100 °C durante 12 h con calentamiento lento.

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

La reacción modelo para la evaluación catalítica fue la HDS del 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), esta reacción se realizó para cada uno de los catalizadores sintetizados. Como parte previa a la evaluación catalítica, se prepara una solución de 4,6-DMDBT disuelto en decano, en cantidad suficiente para obtener 1000 ppm de azufre.

Esta solución es depositada en un reactor por lotes de 300 mL de acero inoxidable, marca Parr 5500 junto con el catalizador activado (el Esquema 1 muestra el sistema utilizado para la evaluación catalítica de los catalizadores preparados en esta investigación). El proceso de activación consiste en la sulfuración de 200 mg de catalizador oxidado con un tamaño de partícula entre 0.45 y 0.25 mm, se calienta el catalizador oxidado a 400 °C durante 4 horas con un flujo de mezcla  $H_2S/H_2$  de  $\approx 20$  mL/min en un plato poroso en forma "U". El reactor por lotes se carga inicialmente con  $H_2$  hasta alcanzar una presión de 600 psi.



Esquema 1. Reactor utilizado en la HDS de 4,6-DMDBT.

La reacción de HDS de 4,6-DMDBT se lleva a cabo a una temperatura de 320 °C y una presión de 1200 psi durante 6 h. Se toman 9 muestras en diferentes intervalos de tiempo. Éstas se analizan en un cromatógrafo de gases Hewlett Packard (HP) 6890 con una columna de 100 x 0.5  $\mu\text{m}$  x 0.25 mm y un detector de ionización de flama.

El cromatógrafo proporciona la concentración en % en área del 4,6-DMDBT y de los productos de reacción. En la Figura 26 se muestra la representación del proceso para evaluación catalítica de HDS del 4,6-DMDBT.

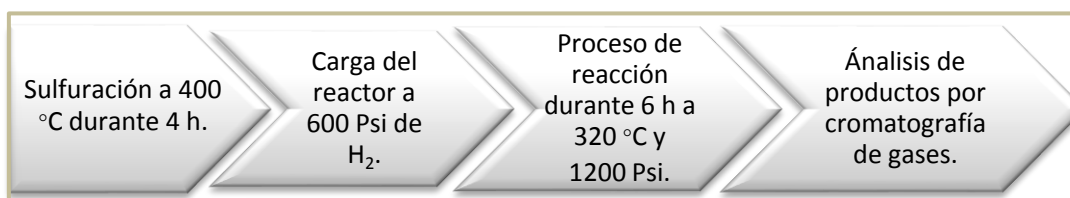


Figura 26. Representación del proceso para evaluación catalítica HDS del 4,6-DMDBT.

### 4.3. Métodos de caracterización.

A continuación se describe el desarrollo experimental de las diferentes caracterizaciones en los materiales utilizados.

La sal precursora fue caracterizada mediante espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier y espectroscopia Raman. Los soportes utilizados (Siral, Sasol y Versal) fueron caracterizados mediante espectroscopia de Infrarrojo (FTIR) y fisorción de Nitrógeno.

El estudio de los catalizadores sintetizados se dividió en catalizadores oxidados y catalizadores sulfurados utilizando las siguientes técnicas de caracterización:

Catalizadores oxidados:

- Fisorción de nitrógeno (propiedades texturales).
- Análisis elemental SEM-EDX (composición).
- Difracción de rayos X (fases cristalográficas).
- Espectroscopia Raman (especies superficiales).

Catalizadores sulfurados:

- Espectroscopia Raman (grado de apilamiento de cristalitas MoS<sub>2</sub>).
- HRTEM (grado de apilamiento y longitud de cristalitas MoS<sub>2</sub>).
- Adsorción de CO y su análisis por FTIR (cuantificación de sitios activos MoS<sub>2</sub> y NiMoS).



### 4.3.1. Propiedades texturales.

Es importante determinar las propiedades texturales de los soportes y catalizadores sintetizados, debido a la relación indirecta que tiene la actividad catalítica con el área superficial total. Las propiedades texturales determinadas fueron:

- Área superficial.
- Volumen de poros.
- Distribución del tamaño de poro.

#### 4.3.1.1. Fisisorción de Nitrógeno. Método BET.

La caracterización de la superficie de los soportes y catalizadores (en su fase oxidada) fue realizada mediante el método BET en un sistema de adsorción-desorción de nitrógeno a la temperatura de ebullición de este (77 K) en el equipo “Micromeritics TriStar Surface Area and Porosity Analyzer”.

Previo a la adsorción-desorción de  $N_2$  las muestras se someten a un pretratamiento de desgasificación (con la finalidad de desorber cualquier gas que se encontrara en el sólido) durante 3 h a 270 °C a presión de vacío del orden de 300 mTorr.

Este pretratamiento se hizo por medio del equipo “VacPrep 061 sample Degas System”. Con los datos obtenidos a partir de la fisisorción de  $N_2$  se obtuvieron valores de área específica, volumen de poros y distribución de tamaño de poros.

#### 4.3.2. Análisis elemental SEM-EDX.

En el presente trabajo se aplicó la técnica SEM-EDX para llevar a cabo diversos análisis elementales de los materiales, con ello se obtuvieron las diferentes concentraciones del metal  $Mo/nm^2$  en los catalizadores oxidados. También se examinó la presencia de cloruros en el heteropoliácido preparado (sal que dio lugar al heteropolicompuesto).

Se llevó a cabo el análisis elemental mediante un sistema de microanálisis marca OXFORD, modelo ISIS, acoplado al microscopio.



#### 4.3.3. Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución, HRTEM.

La caracterización HRTEM de los catalizadores sintetizados en esta investigación se realizó empleando el equipo "JEOL-JEM-2010" operando a 200 kiloelectronvolt con una resolución de 0.19 nm.

La muestra es preparada para el análisis HRTEM de la siguiente manera:

- Se coloca una muestra del catalizador sulfurada y disuelta en heptano.
- Se toma una muestra de la solución, la cual es colocada en una rejilla de cobre y se deja secar. Una vez que la muestra se ha secado se coloca en el microscopio electrónico para su análisis.

Esta prueba es realizada con el fin de identificar las características de la fase activa en todos los catalizadores sintetizados tales como longitud y apilamiento de cristalitos.

#### 4.3.4. Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier, FTIR.

En este trabajo se emplea dicho estudio en diferentes etapas de su desarrollo:

- i. Se utilizó esta técnica para detectar los enlaces químicos del HPA y HPC preparados ya que es posible detectar los enlaces que forman estos compuestos. Se tomaron los espectros correspondientes de la muestra.
- ii. Con el objetivo de identificar el tipo de sitios activos presentes en los catalizadores sulfurados se llevó a cabo la prueba de adsorción de CO para los catalizadores con mayor actividad catalítica, NiMo(2.8 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> teórico)P/Siral [SiO<sub>2</sub>(10%)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>], NiMo(2.8 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> teórico)P/Sasol [TiO<sub>2</sub>(10%)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] y NiMo(3.5 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> teórico)P/Versal (γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), a condiciones de N<sub>2</sub> líquido en una línea de alto vacío y con pulsos de CO hasta 1 Torr al equilibrio.



El procedimiento llevado a cabo para la caracterización de los catalizadores por adsorción de CO es el siguiente:

- Elaboración de una pastilla de aproximadamente 12 mg que posteriormente se coloca en una celda para sulfuración.
- Sulfuración de la muestra a 400 °C durante 4 horas, con un flujo de una mezcla de H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> al 15 % de ≈20 mL/min.
- Tratamiento a vacío a 450 °C durante 2 h. Enseguida la muestra es enfriada hasta T ambiente (T de nitrógeno líquido 77 K).
- Introducción de pulsos de CO. Registro de espectros hasta llegar al equilibrio (en una presión de 1 Torr se toma el espectro final).

Todos los espectros fueron tomados con una resolución de 4 cm<sup>-1</sup> y 100 barridos por espectro en un espectrofotómetro marca NICOLET modelo MAGNA FTIR 760.

#### 4.3.5. Espectroscopia Raman.

La espectroscopia Raman da información detallada acerca de la estructura de las moléculas superficiales. La importancia de esta técnica se basa en que cada estado vibracional posee un espectro de vibración único que es asociado a su estructura.

En el presente trabajo se realizó espectroscopia Raman en:

- Los precursores de los catalizadores: HPA y HPC.
- Los catalizadores sintetizados en su fase oxidada NiMo(X)P/soporte, donde X representa la cantidad de átomos de Mo/nm<sup>2</sup> teóricos, estas son 2.8, 3.5 y 4.2 soportados sobre Siral, Sasol y Versal.
- El catalizador más activo de cada serie: NiMo(2.8 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> teórico)P/Siral [SiO<sub>2</sub>(10%)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>], NiMo(2.8 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> teórico)P/Sasol [TiO<sub>2</sub>(10%)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] y NiMo(3.5 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> teórico)P/Versal (γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).



Las muestras oxidadas fueron analizadas sin ningún tratamiento previo, es decir, a presión atmosférica, temperatura ambiente y bajo condiciones de humedad. Para el análisis de apilamiento de cristalitas de MoS<sub>2</sub> la muestra fue previamente sulfurada a las mismas condiciones que para la reacción de hidrodesulfuración.

Todos los experimentos se efectuaron en un Sistema Raman Dispersivo Almega XR marca Nicolet, que utiliza un láser de Nd:YVO<sub>4</sub> con una longitud de 532 nm, en una región de frecuencia de 50 a 3500 cm<sup>-1</sup> y una resolución de 4 cm<sup>-1</sup> y 100 barridos por espectro.

#### **4.3.6. Difracción de rayos X, DRX.**

Con la técnica de difracción de rayos X se obtuvo información de las fases cristalinas en la estructura de los catalizadores. En el presente trabajo se llevó a cabo el análisis de difracción de rayos X en un rango de  $5^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$  con un difractómetro Philips PW 1050/25, usando una radiación Cu K $\alpha$  con Fe filtrado ( $\lambda = 0.1542$  nm).



## CAPÍTULO 5: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

En este capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos tanto en las pruebas de caracterización como en la evaluación catalítica en la HDS de 4,6-DMDBT para los catalizadores sintetizados, así como su discusión y relación soporte y/o concentración de átomos Mo/nm<sup>2</sup>.

### 5.1. Pruebas de caracterización de los precursores de los catalizadores.

A continuación se presentan las pruebas de caracterización realizadas en el HPA, HPC y los soportes utilizados (Siral, Sasol y Versal).

#### 5.1.1. Caracterización del HPA ( $H_7PMo_{12}O_{40}$ ) y HPC ( $Ni_{7/2}PMo_{12}O_{40}$ ).

##### 5.1.1.1. Análisis Infrarrojo, FTIR.

Como se mencionó en el marco teórico, el estudio de la técnica de espectroscopia de IR es una de las herramientas con las que se cuenta en la química analítica para la identificación de estructuras orgánicas, inorgánicas y bioquímicas. Aunque el espectro IR caracteriza a cada compuesto, se encuentra que ciertas agrupaciones atómicas dan lugar siempre a bandas en un determinado intervalo de frecuencias, independiente de la naturaleza del resto de la molécula. La existencia de estas bandas, características de grupos funcionales, permite una amplia utilización de la espectroscopia de IR en la determinación estructural.

Las bandas características de la estructura tipo Keggin en el HPA y HPC son 1062, 965, 872 y 800 cm<sup>-1</sup>: asignados para enlaces P–O<sub>internos</sub> con una banda en 1062 cm<sup>-1</sup>, Mo–O<sub>terminales</sub> (965 y 872 cm<sup>-1</sup>) y Mo–O<sub>compartido</sub>–Mo localizada en 800 cm<sup>-1</sup>. Estos resultados confirman la presencia de la entidad reducida  $H_7PMo_{12}O_{40}$  (HPA) y del  $Ni_{7/2}PMo_{12}O_{40}$  (HPC) (A. Grivobal, 1988) (Adolfo Romero-Galarza, 2011) (J-M. Tatibouët, 1997). En la Figura 27 se muestran los espectros FTIR del HPA y la sal precursora de los catalizadores (el HPC).



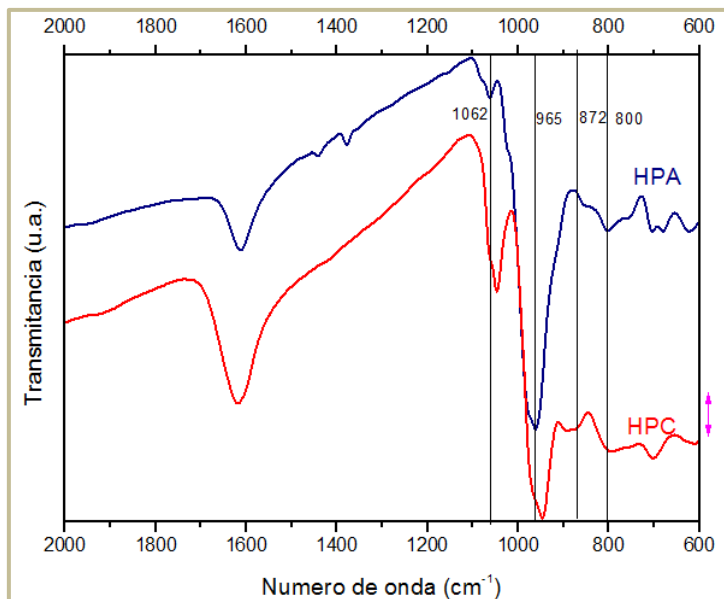


Figura 27. Espectros FTIR del HPA y HPC, ambos tomados sin tratamiento previo y mezclados con KBr.

La identificación de las bandas mencionadas anteriormente comprueba la presencia de la estructura tipo Keggin en el HPA y parcialmente en el HPC. En complemento, el análisis SEM-EDX (Tabla 9) muestra que la relación experimental Ni/(Ni + Mo) del HPC es de 0.21, que corresponde al valor estequiométrico para  $Ni_{7/2}PMo_{12}O_{40}$ .

Tabla 9. Análisis elemental SEM-EDX de la sal  $Ni_{7/2}PMo_{12}O_{40}$ .

Elemento	% Atómico
O	59.4
P	1.1
Ni	3.5
Mo	13.2
Ni/(Ni + Mo)	0.21

### 5.1.1.2. Análisis Raman.

En la literatura se reportan las principales bandas Raman, correspondientes a la estructura tipo Keggin en 990, 603 y 251  $cm^{-1}$  (P. Blanchard, 2007). Otros estudios publican que el HPA y HPC presentan las principales bandas Raman en: 995  $cm^{-1}$  (correspondientes a Mo=O terminales simétricos), 980  $cm^{-1}$  (Mo=O terminales asimétrico), 890  $cm^{-1}$  (Mo-O-Mo simétrico), 251 y 248  $cm^{-1}$  (Mo-O terminales), además se mencionan bandas correspondientes a MoO<sub>3</sub> en 992, 820 y 666  $cm^{-1}$  (J-M. Tatibouët, 1997) (E. Payen, 1987).

En la Figura 28 se muestran los espectros Raman del HPA, el HPC (la sal precursora de los catalizadores) y el  $\text{MoO}_3$ .

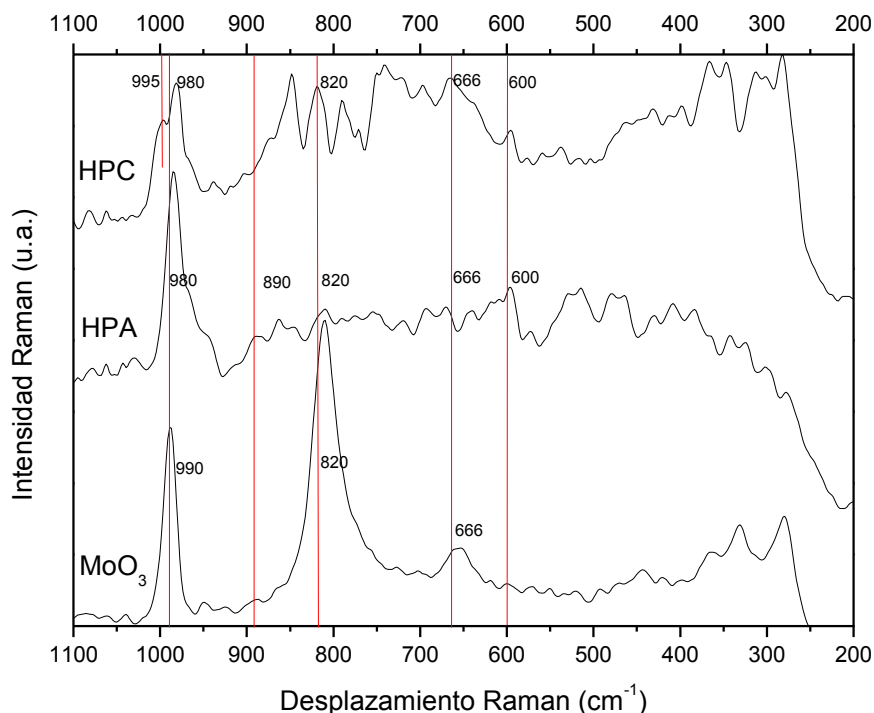


Figura 28. Espectros Raman del HPA, HPC y  $\text{MoO}_3$ , ambos tomados a temperatura ambiente y sin tratamiento previo.

Se observa en la Figura 28 que el espectro del  $\text{MoO}_3$  presenta una banda Raman en  $990\text{ cm}^{-1}$  (la cual corresponde a la vibración de estiramiento  $\text{Mo}=\text{O}$ ), además presenta bandas Raman en  $813$  y  $666\text{ cm}^{-1}$  que de acuerdo con la literatura, las tres bandas en conjunto ( $990$ ,  $813$  y  $666\text{ cm}^{-1}$ ) corresponden al  $\text{MoO}_3$  (J-M. Tatibouët, 1997) (E. Payen, 1987).

El HPA tiene una banda amplia con un máximo en  $980\text{ cm}^{-1}$  y un hombro en  $950\text{ cm}^{-1}$ , correspondiente a la frecuencia característica de la vibración  $\text{Mo}=\text{O}_{\text{terminales}}$ . Las otras bandas de menor frecuencia ( $< 900\text{ cm}^{-1}$ ), características de la estructura tipo Keggin no es posible asignarlas ya que el espectro presenta mucho ruido.

El espectro Raman del HPC muestra una banda con dos máximos localizados en  $980$  y  $995\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la frecuencia característica de la vibración  $\text{Mo}=\text{O}_{\text{terminales}}$ . Este resultado indica que después del intercambio iónico del HPA con níquel, la estructura Keggin posiblemente no se mantiene completamente.



En conclusión:

- Los estudios de IR y Raman permiten confirmar que se tiene la estructura primaria en el HPA sintetizado pero hay una ligera descomposición de la estructura Keggin después del intercambio con níquel.
- Con el análisis elemental SEM-EDX del HPC se verifica que la relación experimental  $Ni/(Ni + Mo)$  es de 0.21, la cual corresponde al valor estequiométrico para el HPC,  $Ni_{7/2}PMo_{12}O_{40}$ .

### 5.1.2. Análisis FTIR, grupos hidroxilos de los soportes.

En los catalizadores comerciales soportados, la fase  $\gamma$ - $Al_2O_3$  es la más utilizada como soporte, esto debido principalmente a su estabilidad mecánica, alta área superficial, resistencia a la sinterización sobre un intervalo amplio de temperatura y a un alto grado de dispersión del metal en comparación con otros catalizadores soportados en óxidos metálicos. En ambos casos, catalizador o soporte, los grupos superficiales Al-OH, los sitios de coordinación insaturada (CUS) y los sitios catiónicos  $Al^{3+}$  juegan un rol importante. Como catalizador, la alúmina posee acidez Brönsted débil (donador de protones) debido a grupos hidroxilo superficiales aislados, y cuando es parcialmente deshidroxilada acidez Lewis (aceptor de electrones) en la forma de sitios CUS de  $Al^{3+}$  superficiales creados por la remoción de los grupos Al-OH. Otra característica de la mayoría de los soportes con fase  $\gamma$ - $Al_2O_3$  es que contienen grupos hidroxilos enlazados a  $Al^{3+}$  en coordinación tetraédrica y octaédrica, siendo estos últimos grupos los sitios requeridos para el anclaje del molibdeno.

El objetivo de utilizar la técnica FTIR en los diferentes soportes comerciales utilizados [Siral (alúmina modificada con 10% de  $SiO_2$ ), Sasol (alúmina modificada con 10% de  $TiO_2$ ) y Versal (alúmina sin modificar)], es identificar cualitativamente grupos hidroxilos enlazados a  $Al^{3+}$  en coordinación tetraédrica. El utilizar  $\gamma$ - $Al_2O_3$  con un bajo contenido de OH's en coordinación tetraédrica beneficia la formación de enlaces  $Mo-O-Al_{Oh}$ , favoreciendo posteriormente la formación de la fase activa del catalizador. En la Figura 29 se presenta el espectro FTIR de los soportes Siral, Sasol y Versal.

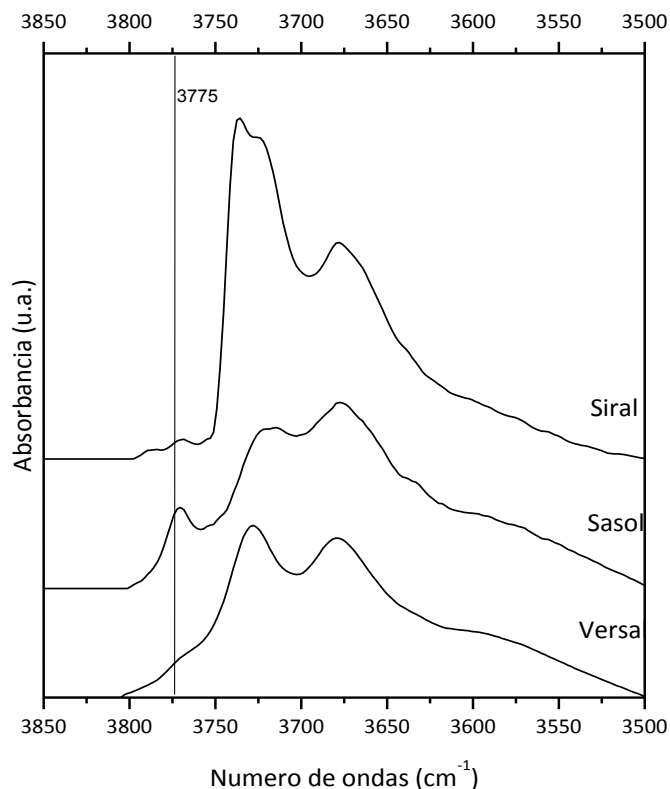


Figura 29. Espectro IR de los soportes Siral, Sasol y Versal, zona de OH's (después de evacuación a 450 °C durante 2 horas).

Para el soporte Siral la banda asignada a grupos hidroxilos ligados a aluminio en coordinación tetraédrica prácticamente está ausente indicando que para este soporte la presencia de silicio ha titulado este tipo de grupos hidroxilo.

Por el contrario en el soporte Sasol la banda correspondiente a 3775  $\text{cm}^{-1}$  es de gran intensidad (en comparación con la banda correspondiente en Siral y Versal), por lo que suponemos un elevado contenido de OH's enlazados a  $\text{Al}^{3+}$  en coordinación tetraédrica. Finalmente en el soporte Versal, la banda en 3775  $\text{cm}^{-1}$  presenta poca intensidad, lo que indica un bajo contenido de sitios OH más reactivos.

Los resultados anteriores muestran que el soporte Siral y Versal tiene una baja y/o nula concentración de grupos hidroxilo más reactivos, lo que podría evitar una fuerte interacción entre la fase activa y el soporte, promoviendo de este modo la formación de la fase sulfurada de molibdeno. Esta técnica se complementará con HRTEM (realizada para analizar apilamiento y longitud de cristalitas  $\text{MoS}_2$ ).

## 5.2. Pruebas de caracterización en los catalizadores sintetizados, NiMo(X)P/Soporte.

A continuación se presentan las pruebas de caracterización de los catalizadores sintetizados: NiMo(X)P/Siral, NiMo(X)P/Sasol y NiMo(X)P/Versal.

### 5.2.1. Análisis SEM-EDX.

Para verificar la carga teórica se realiza un análisis SEM-EDX para cada catalizador. Las cargas teóricas y experimentales se muestran en la Tabla 10, así como el contenido de MoO<sub>3</sub>, NiO y P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Tabla 10: Carga de Mo experimental para cada catalizador sintetizado.

Catalizador	Átomos de Mo/nm <sup>2</sup> (teórico)	Átomos de Mo/nm <sup>2</sup> (experimental)	%MoO <sub>3</sub>	%NiO	%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Ni/(Ni+Mo)
NiMo(X*)P/Siral	2.8	2.91	20	3.1	5.8	0.21
	3.5	3.56	23	3.5	6.7	0.21
	4.2	4.07	26	3.9	7.3	0.24
NiMo(X*)P/Sasol	2.8	2.86	10	1.5	2.9	0.23
	3.5	3.49	12	1.8	3.4	0.22
	4.2	4.26	14	2.1	4.0	0.21
NiMo(X*)P/Versal	2.8	2.65	15	2.3	4.4	0.23
	3.5	3.36	18	2.8	5.3	0.23

\*X es la concentración de Mo en el catalizador expresado en átomos de Mo/nm<sup>2</sup>.

En la Tabla 10 se observa que el porcentaje de MoO<sub>3</sub>, NiO y P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, en los catalizadores NiMo(X)P/soporte presentan la siguiente tendencia: catalizadores soportados en Siral > Versal > Sasol, esto debido a que el área promedio de soporte Siral es mayor que la de Versal y la de ésta a su vez más grande que la de Sasol, es decir, al impregnar los catalizadores soportados en Siral se requirió una mayor cantidad de sal precursora (HPC) que para los catalizadores soportados en Versal, y de éstos una mayor cantidad que los catalizadores soportados en Sasol (*Apéndice A: Cálculos para la impregnación del soporte*), teniendo como consecuencia una mayor cantidad de molibdeno, níquel y fósforo en el catalizador.



### 5.2.2. Propiedades texturales. Fisisorción de Nitrógeno.

Algunas de las propiedades texturales del catalizador son: área superficial, volumen y distribución del tamaño de poro, así como su forma. Como se mencionó en el marco teórico, cuantificar estas propiedades es de gran importancia ya que están relacionadas en forma indirecta con la actividad catalítica (además de que podrían controlar el transporte de reactantes y productos de la reacción catalítica).

Utilizando el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) se determinaron las propiedades texturales de los 8 catalizadores sintetizados, los resultados se presentan en la Tabla 11, la cual muestra los valores del área superficial, volumen y diámetro promedio de poro de los soportes y catalizadores sintetizados.

Tabla 11. Resultados área, volumen y tamaño de poro de soportes y catalizadores sintetizados.

Catalizador NiMo(X*)P/Soporte	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poro promedio (cm <sup>3</sup> /g)	Tamaño de poro promedio (nm)
<b>Soporte Siral**</b>	393	0.83	6.2
<b>X = 2.8/Siral</b>	265	0.72	8.7
<b>X = 3.5/Siral</b>	253	0.78	9.9
<b>X = 4.2/Siral</b>	219	0.40	5.9
<b>Soporte Sasol***</b>	169	0.74	13.9
<b>X = 2.8/Sasol</b>	145	0.74	17.2
<b>X = 3.5/Sasol</b>	143	0.70	16.1
<b>X = 4.2/Sasol</b>	141	0.65	15.1
<b>Soporte Versal****</b>	302	0.73	7.3
<b>X = 2.8/Versal</b>	251	0.90	106
<b>X = 3.5/Versal</b>	233	0.94	118

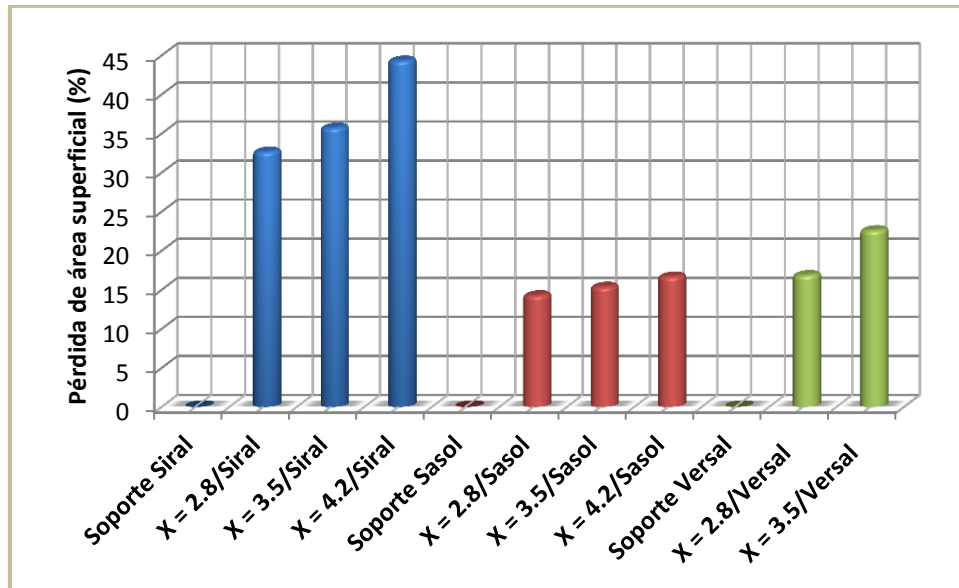
\* X es la concentración de Mo en el catalizador expresado en átomos de Mo/nm<sup>2</sup> teórica

\*\*Siral es el soporte mixto comercial utilizado, el cual contiene SiO<sub>2</sub>(10%)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

\*\*\*Sasol es el soporte mixto comercial utilizado, el cual contiene TiO<sub>2</sub>(10%)/ γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

\*\*\*\*Versal es el soporte comercial utilizado, el cual contiene γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En la Tabla 11 podemos notar que el soporte Siral posee la mayor área superficial, seguido por el Versal y Sasol; sin embargo, al impregnar la sal precursora (HPC) al soporte, ésta disminuye gradualmente a medida que aumenta la cantidad de átomos de Mo/nm<sup>2</sup>, en la Gráfica 1 se muestra esta pérdida.



Gráfica 1. Pérdida del área superficial en los catalizadores sintetizados NiMo(X)P/Soporte comparados con sus respectivos soportes después de la impregnación. X representa la cantidad de átomos de Mo/nm<sup>2</sup> teóricos.

Para los catalizadores NiMo(X)P soportados en Siral se puede notar lo siguiente: una disminución en el área superficial de ~33% en el catalizador con 2.8 átomos de Mo/nm<sup>2</sup>, al aumentar la carga a 3.5 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> la disminución es aún mayor con respecto al soporte (36%) y para 4.2 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> la pérdida es del 44%.

En el caso de los catalizadores NiMo(X)P soportados en Sasol se observa una disminución del 14% respecto al soporte para el catalizador con 2.8 átomos de Mo/nm<sup>2</sup>, 15 % en el de 3.5 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> y 17% para el catalizador con 4.2 átomos de Mo/nm<sup>2</sup>.

Finalmente para los catalizadores NiMo(X)P soportados en Versal los resultados muestran una pérdida del 17 % para el catalizador con 2.8 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> y 23% para el de 3.5 átomos de Mo/nm<sup>2</sup>.

La tendencia observada en la pérdida de área después de la impregnación de todos los elementos es la esperada, ya que se tiene que ésta es mayor para los catalizadores soportados en el soporte que tiene el menor tamaño de poros (Siral) lo cual provoca que éstos se bloqueen con mayor facilidad. En el caso de los catalizadores soportados en Sasol la pérdida es menor por tener un tamaño de poro promedio muy grande (13.9 nm).



En resumen los catalizadores NiMo(X)P soportados que presentan la mayor pérdida en el área superficial respecto al soporte son: Siral > Versal > Sasol.

La disminución en el área se atribuye al bloqueo de los poros al introducir los elementos precursores [NiMo(X)P] del catalizador, siendo ésta mayor al incrementar la cantidad de átomos de Mo/nm<sup>2</sup>. Estos resultados indican que existe una pérdida de dispersión al aumentar la carga de átomos de Mo/nm<sup>2</sup>, lo que podría reflejarse en una disminución de la actividad catalítica.

Se graficó la distribución de tamaño de poros usando el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH). En esas gráficas se observó que para el caso de los catalizadores soportados en Siral y Versal el diámetro queda comprendido entre valores de 4 a 8 nm. Los soportados en Sasol tienen un intervalo de tamaño de poro de 15 a 19 nm. Además estos soportes comerciales presentan una distribución de tamaño de poros multimodal. En el *Apéndice B: Distribución de tamaño de poros usando el método Barrett-Joyner-Halenda*, podemos observar la distribución de tamaño de poros para los soportes utilizados y catalizadores sintetizados.

Como se mencionó en el marco teórico, la IUPAC clasifica a los materiales según sus características, los soportes presentan una isoterma tipo IV con un diámetro de poro en un intervalo de 2 a 50 nm (materiales mesoporosos) (*Apéndice C: Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> en los soportes utilizados y catalizadores sintetizados*). En las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> en los soportes Siral, Sasol y Versal podemos observar que los soportes presentan ciclos de histéresis del tipo H1 (partículas esféricas con tamaño uniforme) y H4 (poros de forma aplanada o con partículas como platos).

En resumen, se puede observar comparando los soportes con los catalizadores sintetizados que los ciclos de histéresis prácticamente no cambian en su forma, es decir, el tipo de poros que se tiene después de la impregnación es muy similar.



### 5.2.3. Difracción de rayos X, DRX.

El estudio de difracción por rayos X (DRX) permite identificar las fases cristalográficas presentes en los materiales a analizar. Es por esto que en el presente trabajo se recurre a esta técnica, para identificar cualitativamente las fases cristalográficas presentes en los catalizadores sintetizados (oxidados).

De acuerdo a lo reportado en la literatura (A. Griboval, 1997), los picos de difracción en la región  $2\theta$  característicos de la estructura Keggin se encuentran entre  $20^\circ$  y  $33^\circ$ .

Trabajos anteriores realizados en la Unidad de Investigación en Catálisis (UNICAT), mostraron que los picos correspondientes al heteropolicompuento son:  $2\theta = 27^\circ$  y  $29.1^\circ$  (Adolfo Romero-Galarza, 2011).

Los picos característicos de los compuestos que pudieran presentar los diferentes catalizadores sintetizados [NiMo(X)P/Siral, NiMo(X)P/Sasol y NiMo(X)P/Versal] son mostrados en la Tabla 12.

Tabla 12. Picos característicos de compuestos analizados por DRX (A. Griboval P. B., 1988) (A. Griboval P. B., 1999) (Y. Morishima, M. Kobayashi, 2007) (Y. Masuda, 2009) (Youssef Saih, 2003) (J. Ramirez, 1997).

Compuesto	$2\theta$ ( $^\circ$ )
HPC	27, 29.1
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (gamma alúmina)	31.5, 37, 39.5, 46, 67
SiO <sub>2</sub> (sílice)	26
TiO <sub>2</sub> (fase anatasa)	25.2, 37.2, 54.5, 57
TiO <sub>2</sub> (fase brookita)	25.3, 30.7, 36.1, 48

De las Figuras 30 a la 32 se muestran los difractogramas obtenidos para los catalizadores soportados en Siral, Sasol y Versal respectivamente.

La Figura 30 muestra el difractograma de los catalizadores NiMo(X)P soportados en Siral [SiO<sub>2</sub>(10%)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] (con una concentración de 2.8, 3.5 y 4.2 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> respectivamente). Se observan los picos correspondientes a la fase cristalográfica  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $2\theta = 46^\circ$  y  $67^\circ$ ), además notamos que no se observa la formación de la fase cristalina de SiO<sub>2</sub> ( $2\theta = 26^\circ$ ) y finalmente los picos característicos de muy baja intensidad correspondientes al HPC sólo se muestran en los catalizadores con carga teórica de 3.5 y 4.2 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> ( $2\theta = 27^\circ$  y  $29.1^\circ$ ).

El hecho de no observar la estructura cristalina del HPC en los catalizadores, puede ser debido a la alta dispersión de las especies sobre la superficie del soporte o a la presencia de cristales menores a 4 nm (L.R. Pizzio, 2003) (Adolfo Romero-Galarza, 2011). Así, si el catalizador con 2.8 átomos de  $\text{Mo}/\text{nm}^2$  no presenta los picos característicos del HPC, esto sugiere una buena dispersión de la sal sobre el soporte.

Por otro lado, como los catalizadores con 3.5 y 4.2 átomos de  $\text{Mo}/\text{nm}^2$  muestran picos de muy baja intensidad característicos del HPC, posiblemente en estos materiales se tenga una dispersión menor de las especies soportadas. Este resultado será verificado mediante espectroscopia Raman.

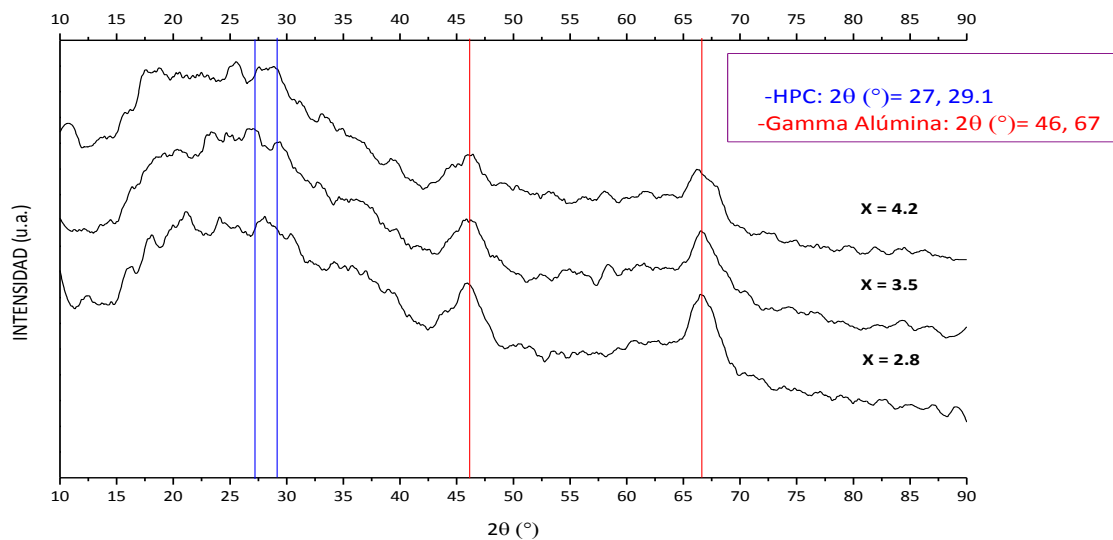


Figura 30. Difractograma de los catalizadores  $\text{NiMo}(X)\text{P}/\text{Siral}$ , donde  $X$  representa la cantidad de átomos de  $\text{Mo}/\text{nm}^2$  teóricos.

En la Figura 31 se observa el difractograma de los catalizadores  $\text{NiMo}(X)\text{P}$  soportados sobre Sasol [ $\text{TiO}_2(10\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ] (con una concentración de 2.8, 3.5 y 4.2 átomos de  $\text{Mo}/\text{nm}^2$  respectivamente). Los picos característicos de la fase cristalográfica  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $2\theta = 46$  y  $67^\circ$ ) son mostrados en los tres catalizadores sintetizados; en este difractograma se identifica la fase cristalográfica de  $\text{TiO}_2$  fase anatasa ( $2\theta = 25.2^\circ$  y  $54.5^\circ$ ). No se observan los picos característicos del HPC, sugiriendo una buena dispersión de la sal sobre el soporte Sasol con las diferentes concentraciones de átomos de  $\text{Mo}/\text{nm}^2$  utilizadas.

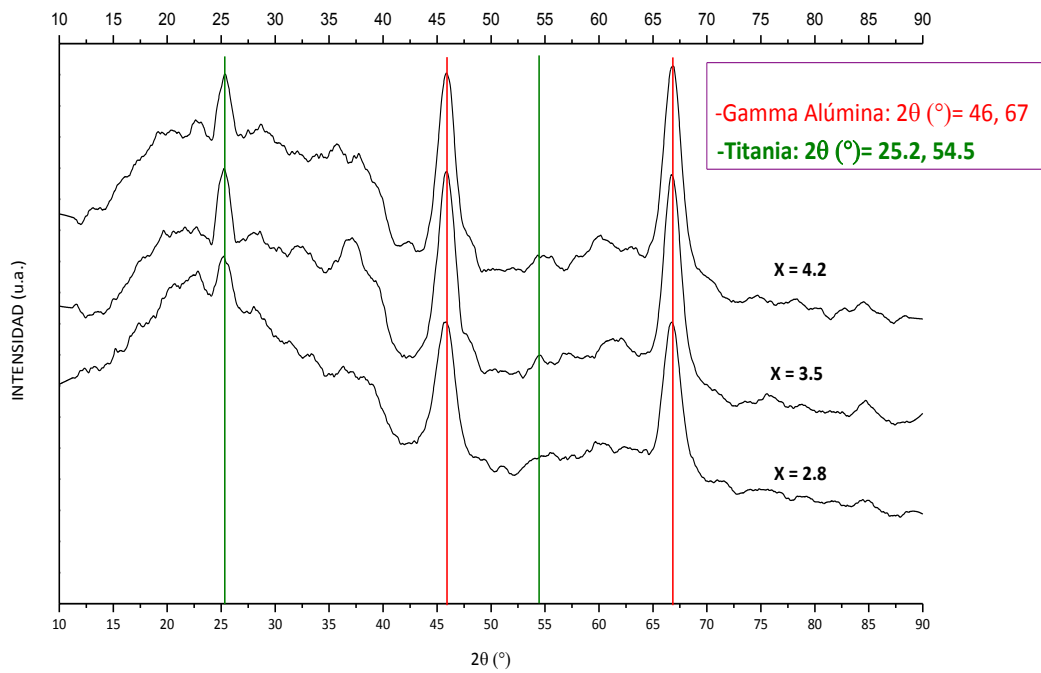


Figura 31. Difractograma de los catalizadores NiMo(X)P/Sasol, donde X representa la cantidad de Mo/nm<sup>2</sup> teóricos.

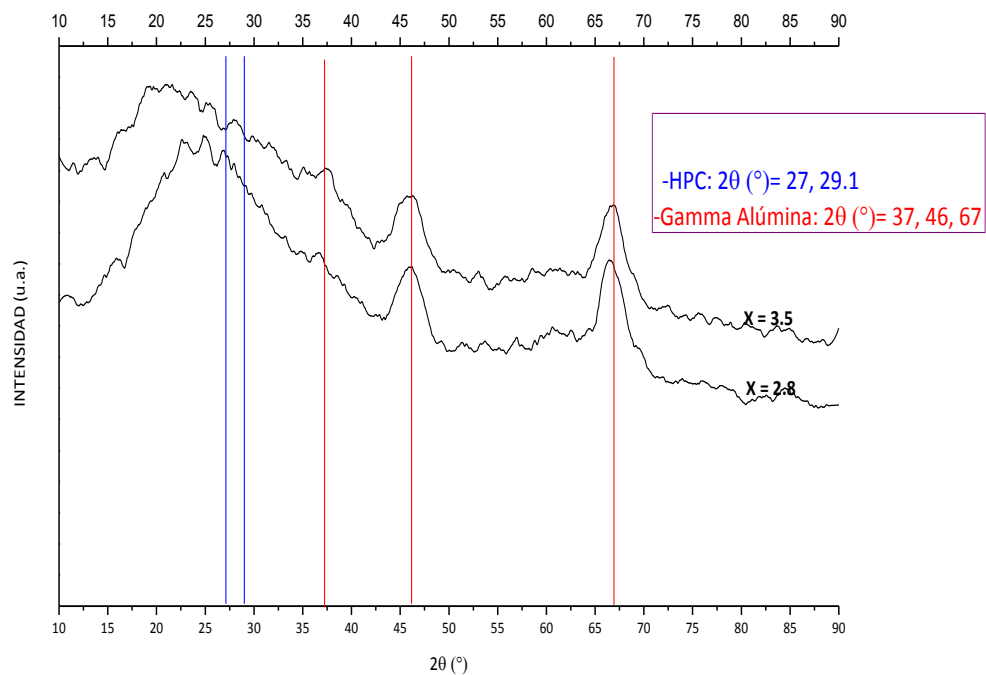


Figura 32. Difractograma de los catalizadores NiMo(X)P/Versal, donde X representa la cantidad de Mo/nm<sup>2</sup> teóricos.



Finalmente la Figura 32 muestra el difractograma de los catalizadores NiMo(X)P soportados en Versal ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (con una concentración de 2.8 y 3.5 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> respectivamente). Los picos característicos de la fase cristalográfica  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $2\theta = 37^\circ$ ,  $46^\circ$  y  $67^\circ$ ) son mostrados en los dos catalizadores sintetizados. Los picos característicos del HPC sólo se observan con muy baja intensidad en el catalizador con concentración de 3.5 átomos de Mo/nm<sup>2</sup>. Al igual que con el catalizador soportado en Siral, en este caso también el estudio Raman permitirá descartar si hay una buena dispersión al aumentar la carga de molibdeno en el soporte.

Es importante mencionar que estos resultados se realizaron en la fase oxidada del catalizador. La técnica de HRTEM para catalizadores activados (sulfurados) permitirá corroborar las argumentaciones de alta y/o baja dispersión con lo obtenido en este apartado.

#### 5.2.4. Análisis Raman.

Se realizó el análisis de espectroscopia Raman en los catalizadores sintetizados NiMo(X)P/Soporte con el fin de obtener información acerca de las especies superficiales. Es importante mencionar que se realizaron varios espectros Raman en diferentes zonas del catalizador; los estudios en cada catalizador mostraron que independientemente del lugar donde se hace incidir el haz, se obtienen bandas con el mismo desplazamiento Raman, es decir, los espectros obtenidos presentan picos con máximos a la misma frecuencia sólo hay diferencias en la intensidad. Para cada catalizador se eligió el espectro con mayor intensidad para ser analizado.

De acuerdo a la literatura (E. Payen, 1987), (J-M. Tatibouët, 1997), (Maire, 1993), (V. Martinez, 2004), (Stencel, 1990), (Macías, 2011) en la Tabla 13 se presentan las bandas Raman características de óxido de molibdeno cristalino y soportes utilizados.

Tabla 13. Bandas características Raman de MoO<sub>3</sub> y soportes.

Compuesto	Desplazamiento Raman (cm <sup>-1</sup> )
MoO <sub>3</sub>	995, 980, 950, 820, 666, 378, 337, 290, 251, 248
SiO <sub>2</sub>	1200, 800, 500
TiO <sub>2</sub> (fase anatasa)	640, 529, 500, 400, 190, 145
TiO <sub>2</sub> (fase rutilo)	610, 450

En la Figura 33 se muestran los espectros de los catalizadores NiMo(X)P/Siral obtenidos a temperatura ambiente. Se observa que en los catalizadores soportados en Siral (2.8, 3.5 y 4.2 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> teóricos) existe la presencia de bandas características en 950, 820, 337 y 230 cm<sup>-1</sup>, las cuales corresponden a la vibración de estiramiento Mo=O<sub>terminales</sub> en estructuras tipo polimolibdatos bien dispersos. No se observan las bandas correspondientes a SiO<sub>2</sub>, lo cual concuerda con los resultados obtenidos en DRX. En el caso de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ésta no presenta bandas Raman sólo fluorescencia. Para los catalizadores soportados en Siral, no hubo una señal muy intensa de fluorescencia en el espectro Raman.

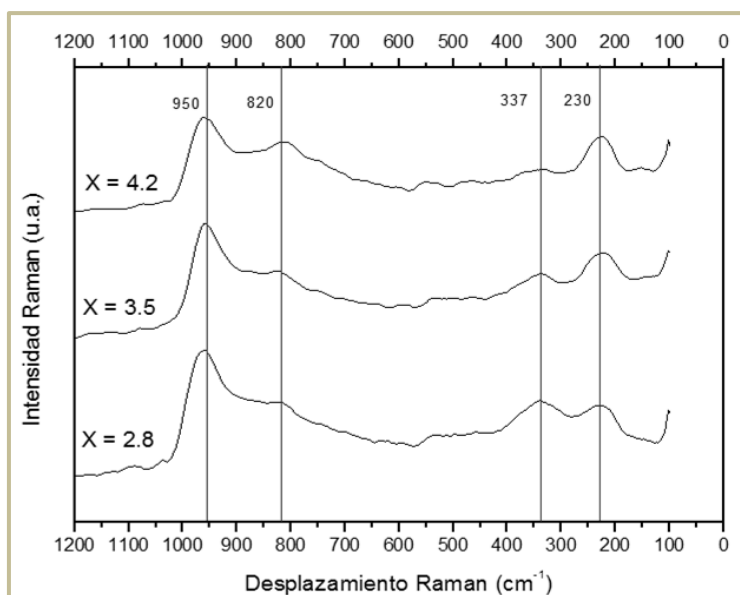
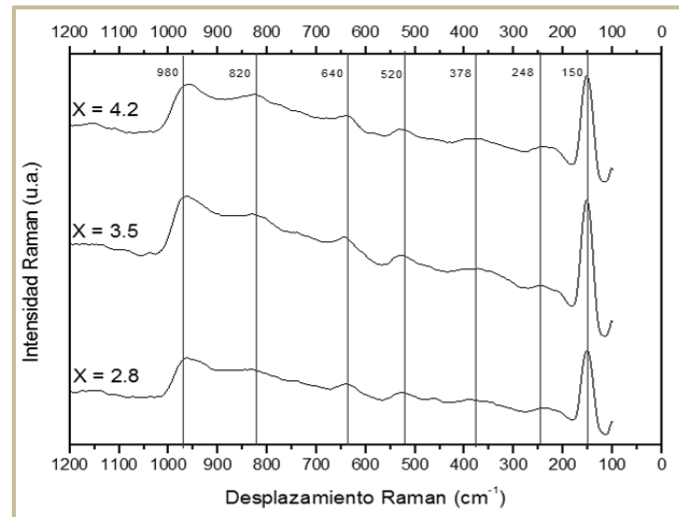


Figura 33. Espectros Raman de los catalizadores oxidados NiMo(X)P/Siral, tomados a condiciones de humedad y temperatura ambiente. X representa la cantidad de Mo/nm<sup>2</sup> teóricos.

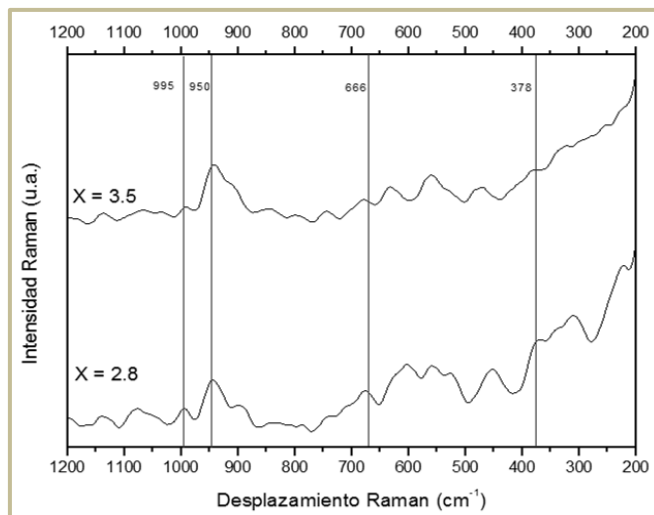
En la Figura 34 se muestran los espectros Raman obtenidos para los catalizadores NiMo(X)P/Sasol. Se observa que para los catalizadores soportados en Sasol (2.8, 3.5 y 4.2 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> teóricos) existe la presencia de bandas características de titanía (fase anatasa), que de acuerdo a la literatura se presentan en 640, 520 y 150 cm<sup>-1</sup>; esta última banda Raman es de mayor intensidad lo que corrobora con las pruebas de rayos X el alto grado de cristalinidad de este material. Además de los picos característicos del soporte, es notable la presencia de bandas Raman en 980, 820, 378 y 248 cm<sup>-1</sup> correspondientes a estructuras tipo polimolibdatos bien dispersos.

Al igual que los resultados Raman de los catalizadores oxidados soportados en Siral, para los soportados en Sasol [TiO<sub>2</sub> (10%)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] no hay presencia de la señal de fluorescencia en los espectros obtenidos.



**Figura 34. Espectros Raman de los catalizadores oxidados NiMo(X)P/Sasol, tomados a condiciones de humedad y temperatura ambiente. X representa la cantidad de Mo/nm<sup>2</sup> teóricos,**

En la Figura 35 se muestran los espectros resultantes para los catalizadores NiMo(X)P/Versal. Para los catalizadores (2.8 y 3.5 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> teóricos) soportados en Versal ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), los espectros Raman mostraron señales características de fluorescencia lo que impidió que se tuviera una señal bien definida de los picos de las especies soportadas. Solo se observa un pico con gran intensidad en 950 cm<sup>-1</sup> (característica de la vibración Mo=O<sub>terminales</sub> correspondiente a especies monoméricas) con un hombro en 995 cm<sup>-1</sup> (la cual corresponde a la vibración de estiramiento Mo=O<sub>terminales</sub> en estructuras de polimolibdatos bien dispersos). Es posible notar bandas Raman de baja intensidad en 666 y 378 cm<sup>-1</sup> que pueden asignarse a MoO<sub>3</sub>.



**Figura 35. Espectros Raman de los catalizadores oxidados NiMo(X)P/Versal, tomados a condiciones de humedad y temperatura ambiente. X representa la cantidad de Mo/nm<sup>2</sup>, teóricos.**

Finalmente, el hecho de no encontrar evidencia de los picos característicos del HPC en los catalizadores soportados en Siral, Sasol y Versal al aumentar la concentración de átomos de Mo/nm<sup>2</sup> indica que las especies superficiales presentes son tipo polimolibdatos bien dispersas. Los resultados anteriores concuerdan con los obtenidos por DRX para los mismos catalizadores.

### 5.3. Estudio cinético.

En este apartado se muestra la evaluación catalítica en HDS de 4,6-DMDBT de los 8 catalizadores sintetizados, así como su análisis de productos de reacción (rendimiento).

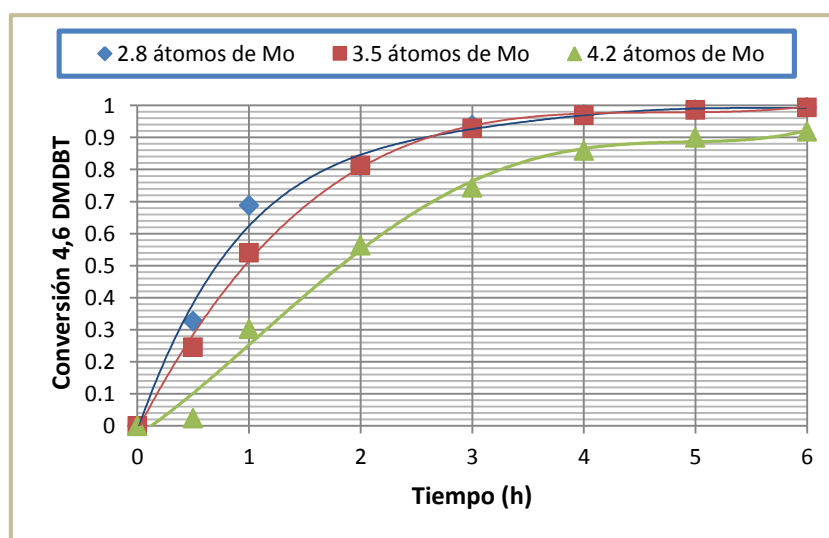
#### 5.3.1. Evaluación catalítica, HDS de 4,6-DMDBT.

La evaluación de los catalizadores se llevó a cabo mediante la HDS de la molécula 4,6-DMDBT a 1200 psi y 320 °C durante 6 h, tomando muestras en diferentes intervalos de la reacción (0, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5 y 6 h). Se inició la reacción de HDS con 1000 ppm de S como 4,6-DMDBT, calculándose la conversión en los diferentes intervalos de tiempo. Para ello fue necesario realizar una curva de calibración del 4,6-DMDBT disuelta en decano, que permitiera obtener una correlación entre las ppm del azufre y los conteos presentados por el cromatógrafo de gases de ionización de flama (*Apéndice D: Curva de calibración del 4,6-DMDBT disuelto en decano*).

Posteriormente se calculó para cada uno de los catalizadores sintetizados, los valores de las constantes de rapidez de reacción para la HDS de 4,6-DMDBT, esto con el objetivo de comparar la actividad catalítica entre ellos. Para esto se comprobó que la HDS del 4,6-DMDBT obedece un comportamiento de pseudo primer orden (*Apéndice E: Cálculo de las constantes de rapidez de reacción de los catalizadores NiMo(X)P/Soporte en HDS de 4,6-DMDBT*)

De las Gráficas 2 a la 4 se observa el avance de la conversión de HDS de la molécula 4,6-DMDBT con respecto al tiempo para los diferentes lotes de catalizadores sintetizados, esto con el objetivo de analizar el efecto de la carga en el metal entre los diferentes soportes utilizados (Siral, Sasol y Versal).

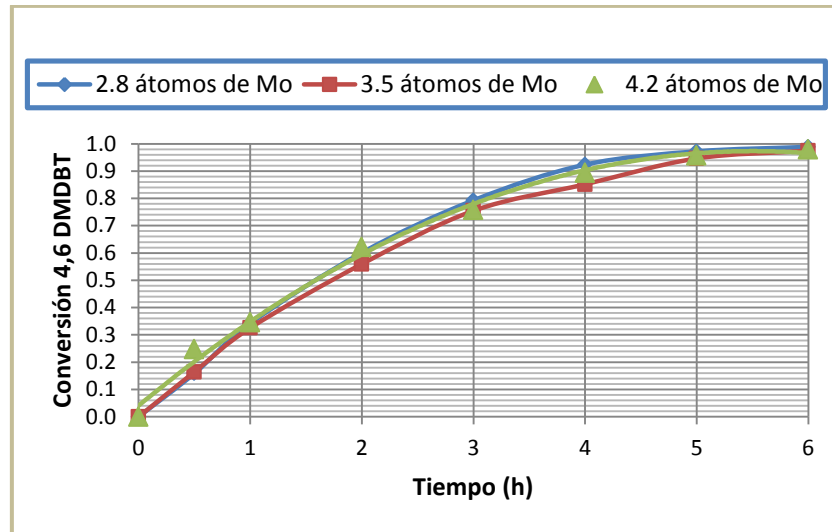
Para los catalizadores NiMo(X)P soportados en Siral (con X = 2.8, 3.5 y 4.2 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> teóricos respectivamente), la Gráfica 2 muestra que la conversión disminuye al aumentar la cantidad de Mo/nm<sup>2</sup>, además se observa diferencia en la conversión desde la primera hora, pero a partir de la segunda el comportamiento del catalizador con 2.8 y 3.5 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> es similar hasta la hora seis.



Gráfica 2. Conversión de 4,6-DMDBT en el tiempo en la reacción HDS (a 320 °C y 1200 psi) a diferentes concentraciones de átomos de Mo/nm<sup>2</sup> para el catalizador NiMo(X)P/Siral.

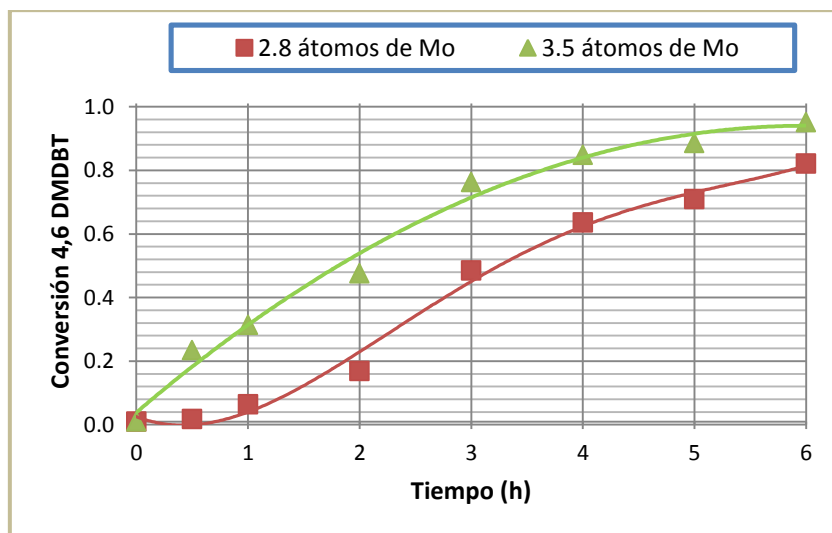
En cambio para los catalizadores NiMo(X)P soportados en Sasol (con X = 2.8, 3.5 y 4.2 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> teóricos respectivamente) la Gráfica 3 muestra similitudes en la conversión desde la primera hasta la sexta hora para los tres catalizadores.





Gráfica 3. Conversión de 4,6-DMDBT en el tiempo en la reacción HDS (a 320 °C y 1200 psi) a diferentes concentraciones de átomos de Mo/nm<sup>2</sup> para el catalizador NiMo(X)P/Sasol.

Finalmente para los catalizadores NiMo(X)P soportados en Versal (con X = 2.8 y 3.5 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> teóricos respectivamente) (Gráfica 4) se observan diferencias en la conversión desde la primera hora de reacción hasta la sexta para los catalizadores con 2.8 y 3.5 átomos de Mo/nm<sup>2</sup>.



Gráfica 4. Conversión de 4,6-DMDBT en el tiempo en la reacción HDS (a 320 °C y 1200 psi) a diferentes concentraciones de átomos de Mo/nm<sup>2</sup> para el catalizador NiMo(X)P/Versal.

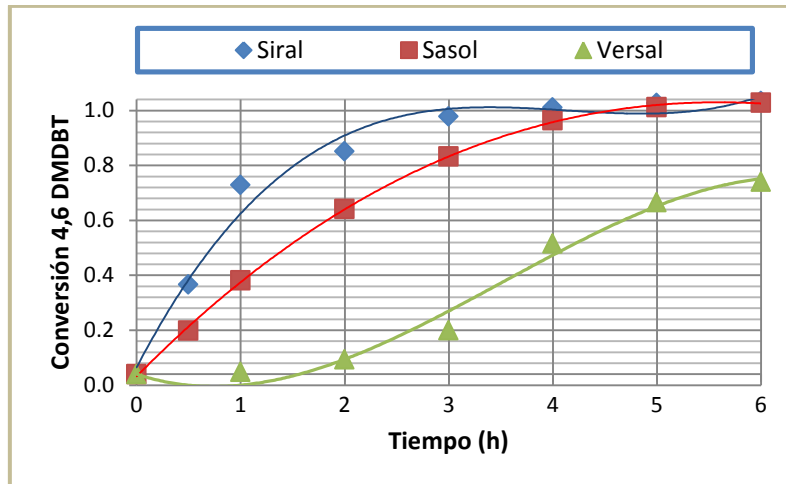
El aumento de la carga de átomos de Mo/nm<sup>2</sup> en los catalizadores con soportes diferentes repercute en lo siguiente (en la HDS del 4,6-DMDBT al término de la reacción):



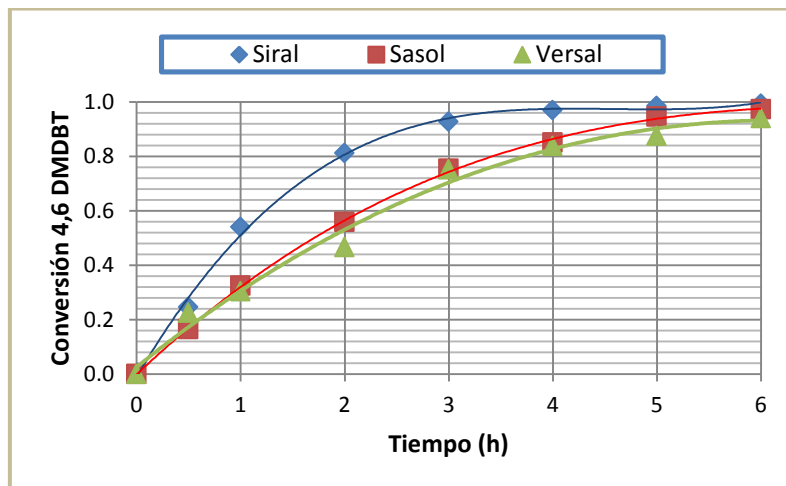
- No afecta notablemente la conversión del 4,6-DMDBT para los catalizadores NiMo(X)P/Soporte, por ejemplo: en el caso del catalizador soportado en Versal con 2.8 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> teóricos al aumentar la carga a 3.5 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> teóricos (21% más de molibdeno; cálculo de la carga real del catalizador impregnado sobre Versal, ver Tabla 10) la conversión solo aumenta 13% a las seis horas de reacción.
- En el caso del catalizador NiMo(2.8 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> teóricos)P/Siral, el aumento de la carga a 4.2 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> teóricos (29% más de molibdeno; cálculo de la carga real del catalizador impregnado en Siral, ver Tabla 10) disminuye la conversión en un 7 %.
- Para NiMo(2.8, 3.5 y 4.2 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> teóricos)P/Sasol, no hay diferencias notables en la conversión de 4,6-DMDBT con el cambio en la concentración de molibdeno. En este caso la variación máxima en la conversión es de alrededor del 1.4%.

Lo anterior muestra que de la totalidad de átomos de molibdeno impregnados, no todos muestran la misma calidad por sitio catalítico o no están disponibles en la HDS del 4,6-DMDBT.

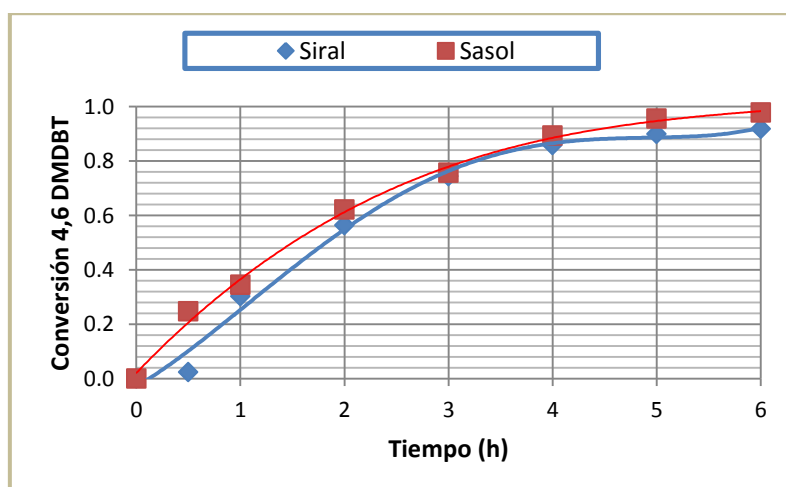
Como uno de los objetivos principales en esta investigación es analizar el efecto del soporte en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT, de las Gráficas 5 a la 7 se observa la conversión de HDS de 4,6-DMDBT con los tres soportes utilizados en la preparación de los catalizadores NiMo(X)P/(Siral, Sasol y Versal) para las diferentes concentraciones de átomos de Mo/nm<sup>2</sup> teóricos (X = 2.8, 3.5 y 4.2), tal como se muestra a continuación.



Gráfica 5. Conversión de 4,6-DMDBT en el tiempo para la HDS de 4,6-DMDBT (a 320 °C y 1200 psi), utilizando diferentes soportes en los catalizadores NiMo(2.8 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> teóricos)P/SOPORTE.



Gráfica 6. Conversión de 4,6-DMDBT en el tiempo para la HDS de 4,6-DMDBT (a 320 °C y 1200 psi), utilizando diferentes soportes en los catalizadores NiMo(3.5 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> teóricos)P/SOPORTE.



Gráfica 7. Conversión de 4,6-DMDBT en el tiempo para la HDS de 4,6-DMDBT (a 320 °C y 1200 psi), utilizando diferentes soportes en los catalizadores NiMo(4.2 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> teóricos)P/SOPORTE.



En las gráficas anteriores la tendencia de conversión de 4,6-DMDBT para las diferentes cargas de átomos de Mo/nm<sup>2</sup> es: catalizadores soportados en Siral > Sasol > Versal, excepto para la carga 4.2 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> donde la tendencia es: catalizadores soportados en Sasol > Siral.

Se observa en la Gráfica 5 que para los catalizadores con 2.8 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> el soportado en Siral muestra una mayor conversión durante las seis horas de reacción, seguido por los catalizadores soportados en Sasol; aunque estos dos soportes presentan una conversión similar desde la cuarta hasta la sexta hora de reacción. El catalizador con 2.8 átomos de Mo/Versal muestra una diferencia de conversión a las seis horas de reacción de ~18% (en comparación con los catalizadores soportados en Siral y Sasol).

En la Gráfica 6 los catalizadores con 3.5 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> tienen un comportamiento semejante al descrito anteriormente (conversión en el siguiente orden: catalizadores soportados en Siral > Sasol > Versal), excepto que los catalizadores soportados en Sasol y Versal presentan una conversión análoga desde la primera y hasta la sexta hora de reacción. El catalizador soportado en Versal con 3.5 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> muestra una diferencia de conversión de ~5% a las seis horas de reacción (comparada con el catalizador soportado en Sasol y Versal). Para los catalizadores con 4.2 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> (Gráfica 7) se observan valores similares en la conversión para los dos soportes (Siral y Sasol), es decir, no hay efecto en la conversión. Específicamente a las seis horas de reacción el catalizador que presenta mayor conversión es el 4.2 átomos de Mo/Sasol (98% conversión) comparado con el 4.2 átomos de Mo/Siral (92% conversión). (Nota: No se preparó el catalizador 4.2 átomos de Mo/Versal debido a los problemas de impregnación al aumentar la concentración de átomos de Mo/nm<sup>2</sup>. Específicamente a mayor concentración de átomos de Mo mayor dificultad para la disolución del HPC, perdiendo masa del HPC en la preparación del catalizador).

Los valores de la conversión no pueden utilizarse de manera única para clasificar a un catalizador como dominante respecto al resto (pensar que a mayor conversión mejor es el catalizador), debido a que el área superficial de los soportes es diferente.



Por ejemplo, para el soporte Siral ésta es 2.3 veces mayor que la correspondiente a Sasol (ver Tabla 11. Resultados área, volumen y tamaño de poro de soportes y catalizadores sintetizados), es decir, al impregnar el catalizador soportado en Siral se requirió una mayor cantidad de sal precursora (HPC) (*Apéndice A: Cálculo de la cantidad de HPC para la impregnación del soporte*), teniendo como consecuencia mayor cantidad de molibdeno para el catalizador.

Es por lo anterior que se calcularon las constantes cinéticas de reacción en unidades de [hora x átomo de molibdeno]<sup>-1</sup>, para que así se comparara la actividad por átomo de metal impregnado (átomo de Mo).

En la Tabla 14 se muestra el resumen de los valores de la cantidad de azufre (en ppm) y conversión después de 3 y 6 horas de reacción, así como la constante de rapidez de reacción promedio [en unidades (h\*átomo de Mo)<sup>-1</sup>] para los diferentes catalizadores en HDS de la molécula 4,6-DMDBT.

Tabla 14. Partes por millón de azufre, conversión y constante de rapidez de reacción para HDS de 4,6-DMDBT.

Catalizador NiMo(X*)P	3 h		6 h		k promedio (h*at Mo) <sup>-1</sup> x10 <sup>21</sup>
	S (ppm)	Conversión (%)	S (ppm)	Conversión (%)	
<b>X = 2.8/Siral**</b>	59	94	6	99	5.32
<b>X = 3.5/Siral</b>	68	93	5	99	4.38
<b>X = 4.2/Siral</b>	270	74	83	92	2.07
<b>X = 2.8/Sasol***</b>	200	79	10	98.9	6.26
<b>X = 3.5/Sasol</b>	240	75	23	97.5	4.40
<b>X = 4.2/Sasol</b>	239	76	20	97.8	4.04
<b>X = 2.8/Versal****</b>	503	48	176	81	2.37
<b>X = 3.5/Versal</b>	245	75	56	94	2.95

\*X representa la cantidad de átomos de molibdeno/nm<sup>2</sup> teórica contenida en el catalizador.

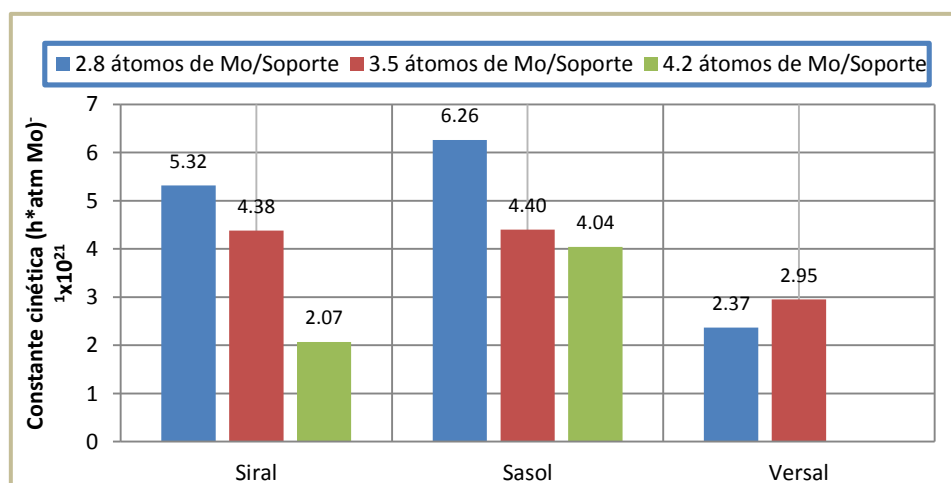
\*Siral es el soporte mixto comercial utilizado, el cual contiene SiO<sub>2</sub>(10%)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

\*\*Sasol es el soporte mixto comercial utilizado, el cual contiene TiO<sub>2</sub>(10%)/ γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

\*\*\*Versal es el soporte comercial utilizado, el cual contiene γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En resumen (Gráfica 8. Comparación de la constante cinética de los catalizadores sintetizados. Efecto del soporte y la carga de Mo/nm<sup>2</sup>):

- Los catalizadores NiMo(X)P/Soporte que presentan el mejor desempeño catalítico comparando los diferentes soportes con la misma cantidad de átomos de Mo/nm<sup>2</sup> son: 2.8 átomos de Mo/Sasol > 2.8 átomos de Mo /Siral > 2.8 átomos de Mo /Versal; 3.5 átomos de Mo /Sasol ≈ 3.5/Siral átomos de Mo > 3.5 átomos de Mo /Versal; 4.2 átomos de Mo /Sasol > 4.2 átomos de Mo /Siral. Es decir, los catalizadores soportados en Sasol son los que presentan la mayor actividad catalítica para las diferentes cargas (2.8, 3.5 y 4.2 átomos de Mo/nm<sup>2</sup>).
- Ahora comparando las diferentes cargas (2.8, 3.5 y 4.2 átomos de Mo/nm<sup>2</sup>) con el mismo soporte, el resultado es el siguiente: para los catalizadores soportados en Siral la concentración que presenta la mayor actividad catalítica es 2.8 > 3.5 > 4.2 átomos de Mo/nm<sup>2</sup>; para el caso de los catalizadores soportados en Sasol el orden es el mismo al de los soportados en Siral y finalmente para los soportados en Versal el orden es 3.5 > 2.8 átomos de Mo/nm<sup>2</sup>.
- Comparando la actividad catalítica de los 8 catalizadores sintetizados [NiMo(X)P/Soporte], el que presenta la mayor actividad es el soportado en Sasol con 2.8 átomos de Mo/nm<sup>2</sup>, lográndose después de 6 h de reacción casi el 100% de conversión (98.9%) y alcanzando una concentración de S de 10 ppm (lo cual cumple con lo establecido en la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005).



Gráfica 8. Comparación de la constante cinética de los catalizadores sintetizados. Efecto del soporte y la carga de Mo/nm<sup>2</sup>.



Finalmente, es importante mencionar las siguientes observaciones:

- Para el caso de los catalizadores soportados en óxidos mixtos, Siral [ $\text{SiO}_2$  (10%)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ] y Sasol [ $\text{TiO}_2$  (10%)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ], a mayor contenido de átomos de Mo por área de soporte disminuye la actividad catalítica.
- En anteriores trabajos, realizados en la Unidad de Investigación en Catálisis (UNICAT) (García Campos, 2011), los resultados para soportes puros mostraron que a mayor concentración de átomos de Mo/nm<sup>2</sup> la actividad catalítica incrementa: en este trabajo al incrementar 21% la cantidad de átomos de Mo/nm<sup>2</sup> en los catalizadores NiMo(2.8)P/Versal y NiMo(3.5)P/Versal, la rapidez de reacción aumentó un 36%, es decir, los resultados en la actividad con los catalizadores soportados en Versal fueron los esperados.

### 5.3.2. Análisis de productos de HDS de 4,6-DMDBT.

Anteriormente (en el marco teórico “Ruta de hidrodesulfuración”) se mencionaron las rutas principales de HDS de la molécula refractaria 4,6-DMDBT junto con los factores que influyen en la determinación de éstas. Las tres posibles rutas que puede seguir la HDS son: HYD, DDS e Isomerización.

Observando los productos obtenidos de la HDS del 4,6-DMDBT por medio de un análisis cromatográfico (*Apéndice F: Análisis cromatográfico de la HDS del 4,6-DMDBT con los catalizadores NiMoP soportados sobre Siral, Sasol y Versal*), se encuentra que la reacción sólo sigue dos de las tres posibles rutas, es decir, sólo se encontraron productos que corresponden al seguimiento de las rutas de DDS y HYD, y no se identificó ningún producto proviene de la ruta de isomerización. Se sabe que para llevar a cabo la ruta de reacción de HDS por isomerización se requiere de la presencia de sitios ácidos tipo Brønsted fuertes, sitios que en nuestros catalizadores sintetizados sabemos que no están presentes.

Si se considera el impedimento estérico que caracteriza a la molécula 4,6-DMDBT se esperaría que la ruta de DDS no sea favorecida para llevar a cabo la HDS, es decir, se pensaría que la HDS ocurriría predominantemente por la ruta de HYD.



Además, por la presencia de níquel y fósforo en los catalizadores se esperaría que la ruta preferente fuese la hidrogenación. Los resultados obtenidos nos ayudarán a corroborar esta hipótesis.

A continuación se enlistan los productos principales e intermediarios primarios que nos permitirán determinar la ruta predominante al usar nuestros catalizadores:

Ruta de desulfuración directa (DDS):

- 3,3'-DMBP (Dimetilbifenilo).

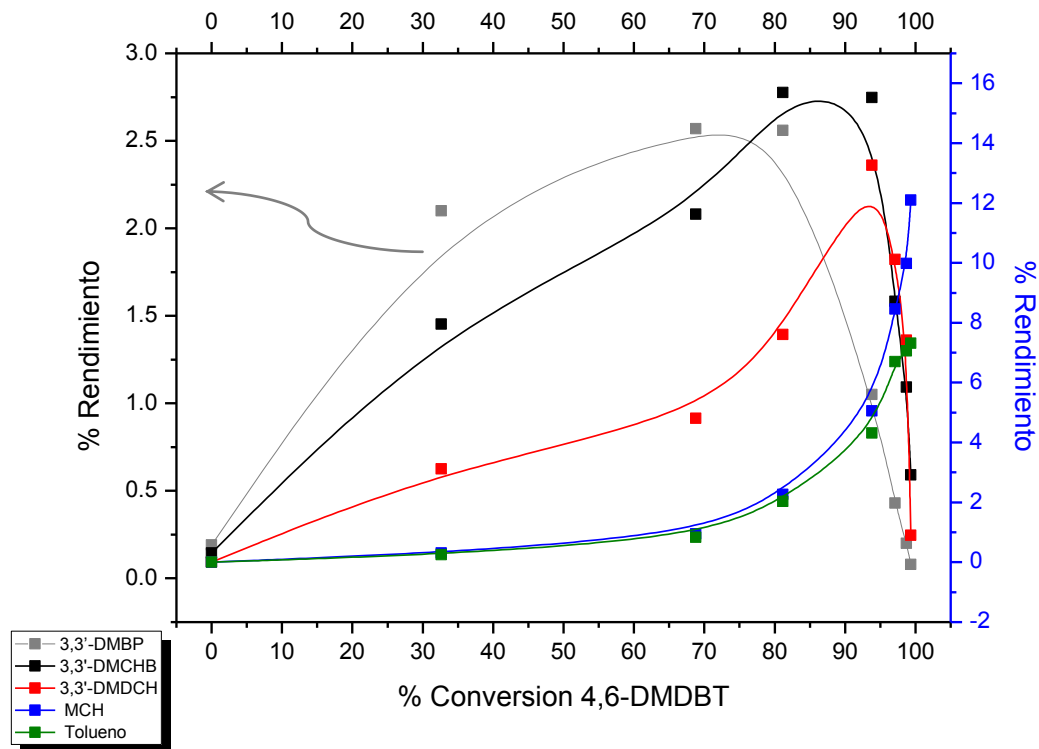
Ruta de hidrogenación (HYD):

- 3,3'-DMCHB (Dimetilciclohexilbenceno).
- 3,3'-DMDCH (Dimetildiciclohexilo).

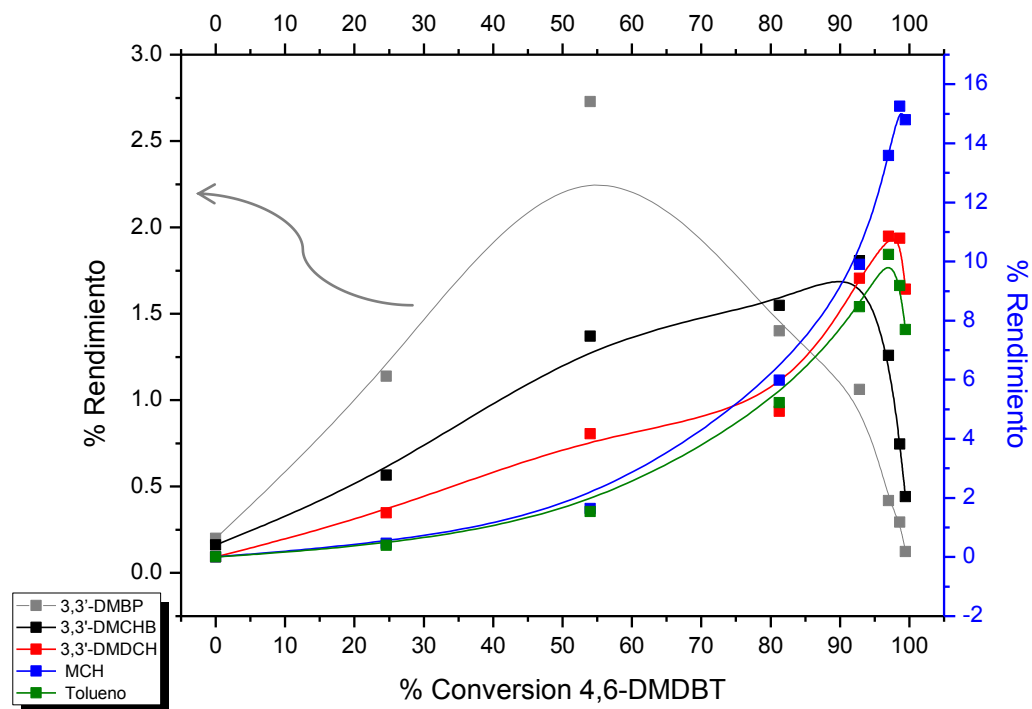
### 5.3.2.1. Análisis de productos de HDS de 4,6-DMDBT con catalizadores soportados en Siral.

De las Gráficas 9 a la 11 se muestra el % rendimiento de los productos principales de las rutas de HYD y DDS (3,3'-DMBP, 3,3'-DMCHB y 3,3'-DMDCH) provenientes de la HDS del 4,6-DMDBT, usando los catalizadores sulfurados NiMo(X = 2.8, 3.5 y 4.2 átomos de Mo/nm<sup>2</sup>)P/Siral.

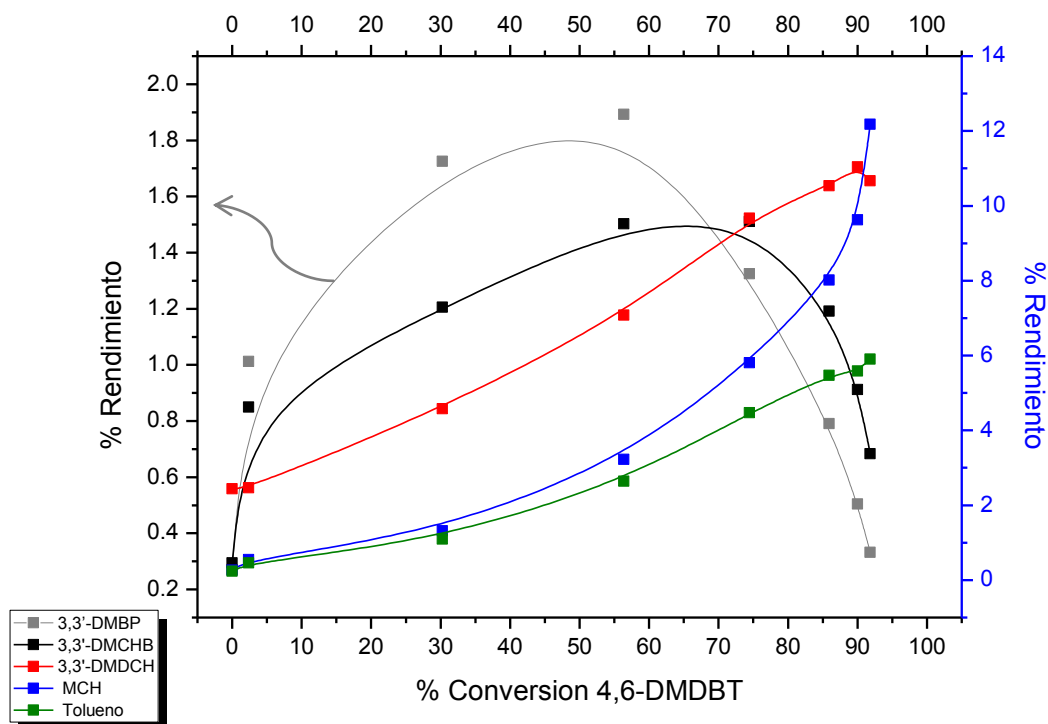




Gráfica 9. Rendimiento de productos de las rutas de HYD y DDS en la HDS de 4,6-DMDBT con el catalizador NiMo(2.8 átomos Mo/nm<sup>2</sup>)P/Siral. Condiciones de reacción: 320 °C y 1200 psi.



Gráfica 10. Rendimiento de los productos de las rutas HYD y DDS en HDS de 4,6-DMDBT con el catalizador NiMo(3.5 átomos Mo/nm<sup>2</sup>)P/Siral. Condiciones de reacción: 320 °C y 1200 psi.



Gráfica 11. Rendimiento de los productos de las rutas HYD y DDS en HDS de 4,6-DMDBT con el catalizador NiMo(4.2 átomos Mo/nm<sup>2</sup>)P/Siral. Condiciones de reacción: 320 °C y 1200 psi.

De acuerdo con la distribución de productos (Gráficas 9, 10 y 11), se observa en los catalizadores soportados en Siral que el primer producto desulfurado en aparecer de la ruta de HYD es el 3,3'-DMCHB, éste aumenta durante el transcurso de la reacción para después de determinado tiempo disminuir (en los catalizadores con concentraciones de 2.8 y 3.5 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> disminuye al alcanzar la conversión de 4,6-DMDBT ~80%, en el 4.2 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> en ~55 %). A medida que disminuye el 3,3'-DMCHB aumenta la concentración de tolueno y de metilciclohexano (MCH), esto claramente indica la presencia de una reacción en serie donde el 3,3'-DMCHB se está hidrogenando para formar tolueno y MCH.

La aparición de 3,3'-DMDCH se observa desde el inicio de la reacción y el perfil de concentración es similar al de 3,3'-DMCHB aunque con un valor inferior. La concentración de este producto (3,3'-DMDCH) se incrementa aún después de que la concentración de 3,3'-DMCHB disminuye para los catalizadores con mayor concentración de Mo/nm<sup>2</sup>. En el caso del catalizador con una carga de 2.8 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> el 3,3'-DMDCH disminuye casi al mismo tiempo que el 3,3'-DMCHB.

Además de lo descrito anteriormente, se observa lo siguiente para el compuesto 3,3'-DMDCH:

- En el catalizador con 2.8 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> la concentración de 3,3'-DMDCH decrece después de ~90% de conversión de 4,6-DMDBT, al disminuir es notable el aumento del MCH (lo que indica la hidrogenación del 3,3'-DMDCH para formar MCH).
- En el catalizador con 3.5 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> decrece el 3,3'-DMDCH al mismo tiempo que el tolueno e incrementa la concentración de MCH, esto indica la hidrogenación de 3,3'-DMDCH y de tolueno para formar MCH.
- Finalmente en el catalizador con 4.2 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> disminuye la concentración de 3,3'-DMDCH a una conversión de 4,6-DMDBT de ~90%, en esta pequeña disminución se aprecia un pequeño aumento del MCH. El 3,3'-DMBP, producto correspondiente a la DDS, aparece desde bajas conversiones de 4,6-DMDBT aumentando su concentración para después disminuir (después de 55% de conversión de 4,6-DMDBT para las tres concentraciones de Mo/nm<sup>2</sup>), cuando disminuye incrementa la concentración de tolueno y del MCH.

Con lo descrito anteriormente el esquema propuesto para los catalizadores soportados en Siral es el mostrado en la Figura 36:

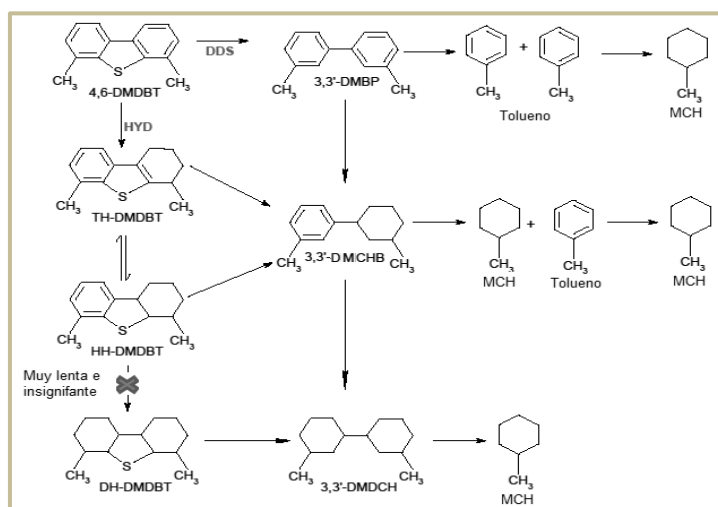


Figura 36. Esquema HDS de 4,6-DMDBT propuesto para los catalizadores NiMo(X)P/Siral.

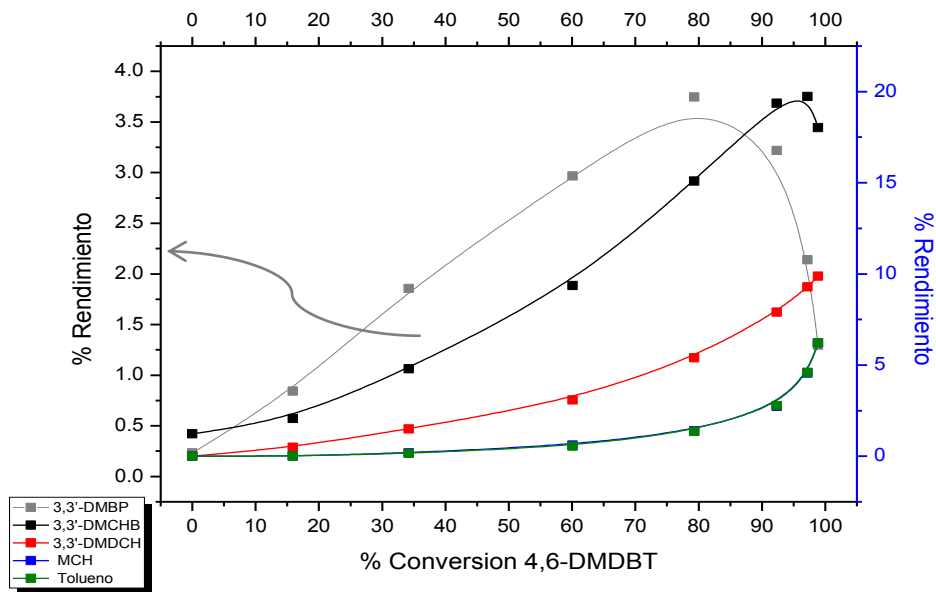


En resumen, el esquema de reacción (Figura 36) del 4,6-DMDBT con los catalizadores soportados en Siral, indica:

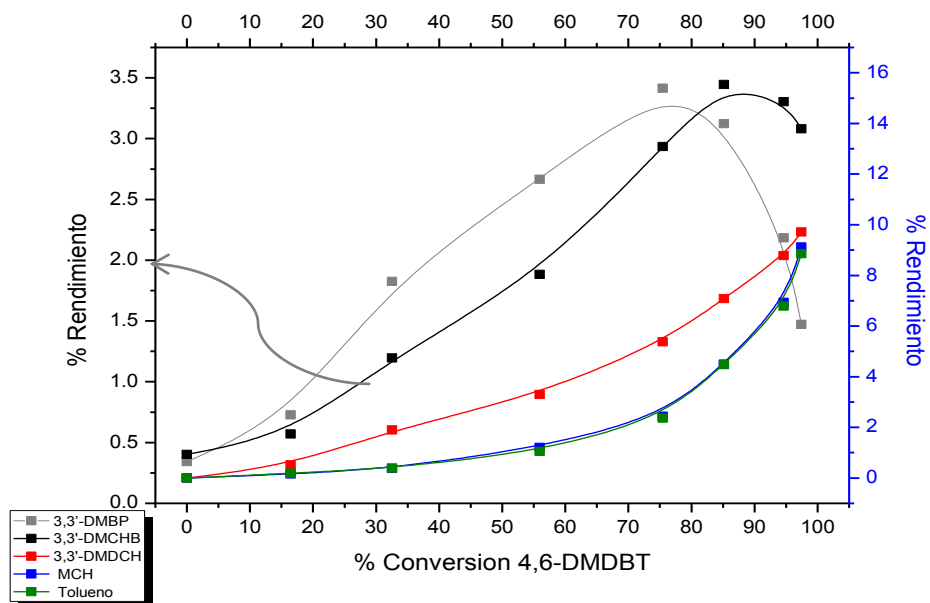
- Ruta de DDS: la desulfuración del 4,6-DMDBT forma 3,3'-DMBP, y éste a su vez se hidrogena para formar el 3,3'-DMCHB, tolueno y MCH.
- Ruta de HYD: la hidrogenación del 4,6-DMDBT da lugar a intermediarios (TH-DMDBT y HH-DMDBT) y éstos a su vez se hidrogenan y forman el 3,3'-DMCHB, éste continúa hidrogenándose y produce 3,3'-DMDCH. Posteriormente se rompe el enlace C-C del 3,3'-DMCHB para producir tolueno y MCH. La concentración de MCH puede aumentar al tener la contribución del rompimiento C-C del 3,3'-DMDCH. Diversos estudios muestran que la formación del 3,3'-DMCHB por hidrogenación del HH-DMDBT para dar DH-DMDBT es muy lenta e insignificante (F. Bataille, 2000), es decir, muy poco probable de efectuarse y si llegara a ser así se formaría en muy bajas concentraciones.

### 5.3.2.2. Análisis de productos de HDS de 4,6-DMDBT con catalizadores soportados en Sasol.

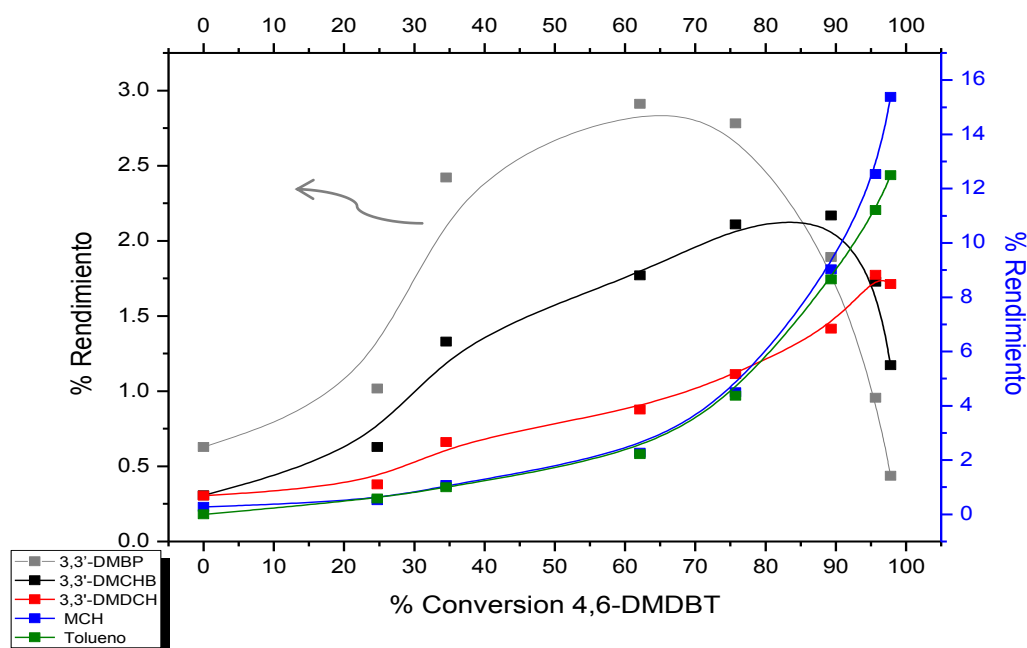
De las Gráficas 12 a la 14 se muestra el % rendimiento de los productos principales de las rutas de HYD y DDS (3,3'-DMBP, 3,3'-DMCHB y 3,3'-DMDCH) provenientes de la HDS del 4,6-DMDBT, para los catalizadores sulfurados NiMo ( $X = 2.8, 3.5$  y  $4.2$  átomos de Mo/nm<sup>2</sup>)P/Sasol.



Gráfica 12. Rendimiento de los productos de las rutas HYD y DDS en HDS de 4,6-DMDBT con el catalizador NiMo(2.8 átomos Mo/nm<sup>2</sup>)P/Sasol. Condiciones de reacción: 320 °C y 1200 psi.



Gráfica 13. Rendimiento de los productos de las rutas HYD y DDS en HDS de 4,6-DMDBT con el catalizador NiMo(3.5 átomos Mo/nm<sup>2</sup>)P/Sasol. Condiciones de reacción: 320 °C y 1200 psi.



Gráfica 14. Rendimiento de los productos de las rutas HYD y DDS en HDS de 4,6-DMDBT con el catalizador NiMo(4.2 átomos Mo/nm<sup>2</sup>)P/Sasol. Condiciones de reacción: 320 °C y 1200 psi.

De acuerdo con la distribución de productos en los catalizadores soportados en Sasol (de las Gráficas 12 a la 14), se observa que el primer producto correspondiente a la ruta de HYD es el 3,3'-DMCHB. Éste aumenta durante el transcurso de la reacción, para después de determinado tiempo disminuir (en los catalizadores con concentraciones de 2.8 y 3.5 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> disminuye al alcanzar la conversión de 4,6-DMDBT ~80%, en el catalizador con 4.2 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> ~60 %). En los catalizadores con 2.8 y 3.5 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> al disminuir el 3,3'-DMCHB aumenta la concentración de 3,3'-DMDCH, es decir, se hidrogena para formar el 3,3'-DMDCH. En el catalizador con una carga 4.2 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> al disminuir el 3,3'-DMCHB aumenta la cantidad de Tolueno y MCH.

El 3,3'-DMBP, producto correspondiente a la DDS, aparece desde bajas conversiones de 4,6-DMDBT (después de 65% de conversión de 4,6-DMDBT para las tres concentraciones de átomos de Mo/nm<sup>2</sup>) aumentando su concentración para después disminuir. En los catalizadores con una carga de 2.8 y 3.5 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> cuando disminuye el 3,3'-DMBP incrementa la concentración del 3,3'-DMCHB, MCH y del Tolueno (estos dos últimos productos tienen una similar concentración a lo largo de la conversión del 4,6-DMDBT).

En el catalizador con una carga de 4.2 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> al decrecer la concentración del 3,3'-DMBP, incrementa sólo la concentración de tolueno.

Con lo detallado anteriormente se propone el esquema para los catalizadores soportados en Sasol en la Figura 37:

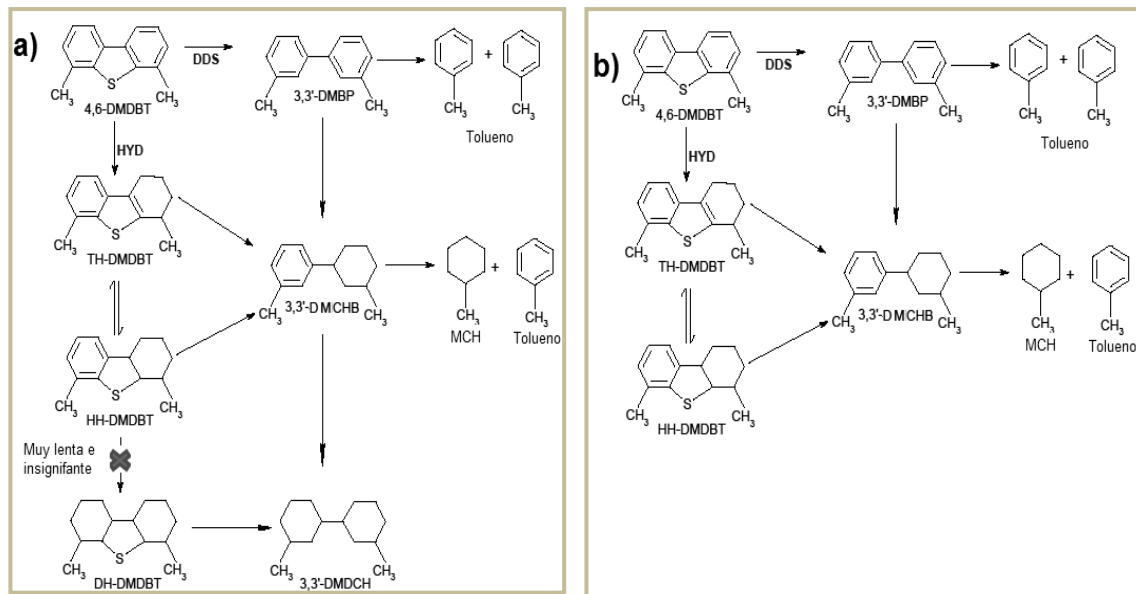


Figura 37. Esquema HDS de 4,6-DMDBT propuesto para los catalizadores NiMo(X)P/Sasol.

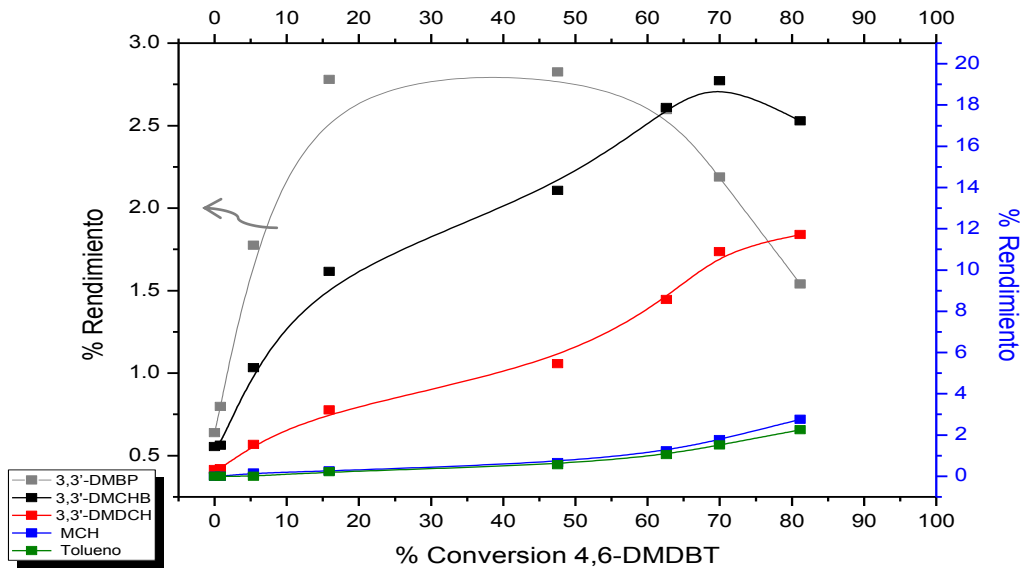
a) Catalizadores NiMo(2.8 y 3.5 átomos Mo/nm<sup>2</sup>)P/Sasol, b) Catalizadores NiMo(4.2 átomos Mo/nm<sup>2</sup>)P/Sasol.

En resumen, el esquema de reacción (Figura 37) del 4,6-DMDBT con los catalizadores soportados en Sasol, indica:

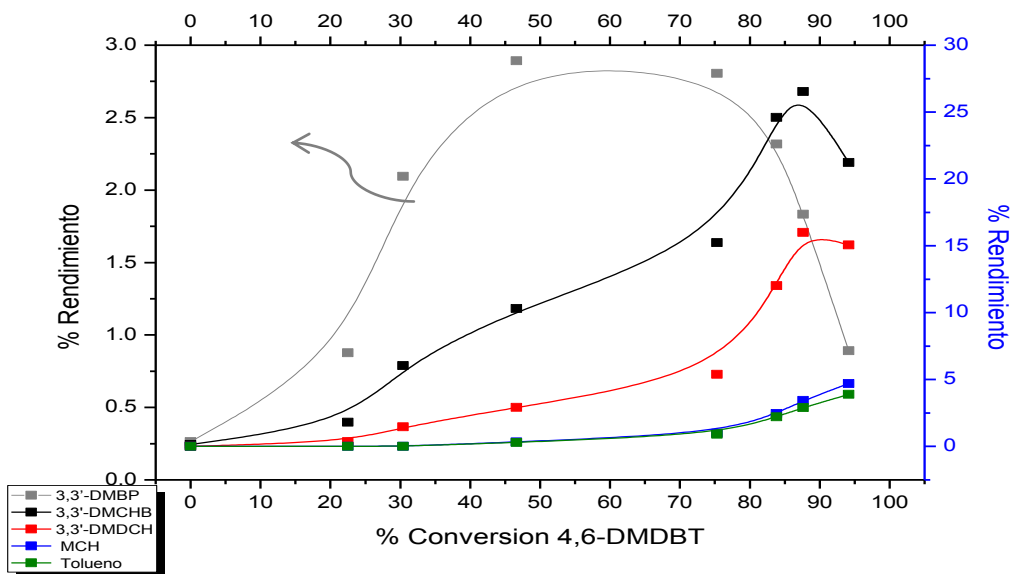
- Ruta de DDS: para las tres concentraciones de Mo/nm<sup>2</sup> la desulfuración del 4,6-DMDBT forma 3,3'-DMBP, éste a su vez se hidrogena para formar 3,3'-DMCHB, tolueno y MCH.
- Ruta de HYD: la hidrogenación del 4,6-DMDBT produce intermediarios (TH-DMDBT y HH-DMDBT) y éstos a su vez se hidrogenan y forman 3,3'-DMCHB. En el catalizador con una carga de 4.2 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> el 3,3'-DMCHB se sigue hidrogenando formando tolueno y MCH. En los catalizadores con una concentración de 2.8 y 3.5 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> el 3,3'-DMCHB se seguirá hidrogenando formando 3,3'-DMDCH, tolueno y MCH.

### 5.3.2.3. Análisis de productos de HDS de 4,6-DMDBT con catalizadores soportados en Versal.

En las Gráficas 15 y 16 se muestra el % rendimiento de los productos principales de las rutas de HYD y DDS (3,3'-DMBP, 3,3'-DMCHB y 3,3'-DMDCH) provenientes de la HDS del 4,6-DMDBT, para los catalizadores sulfurados NiMo (X = 2.8 y 3.5 átomos de Mo/nm<sup>2</sup>)P/Versal.



Gráfica 15. Rendimiento de los productos de las rutas HYD y DDS en HDS de 4,6-DMDBT con el catalizador NiMo(2.8 átomos Mo/nm<sup>2</sup>)P/Versal. Condiciones de reacción: 320 °C y 1200 psi.



Gráfica 16. Rendimiento de los productos de las rutas HYD y DDS en HDS de 4,6-DMDBT con el catalizador NiMo(3.5 átomos Mo/nm<sup>2</sup>)P/Versal. Condiciones de reacción: 320 °C y 1200 psi.





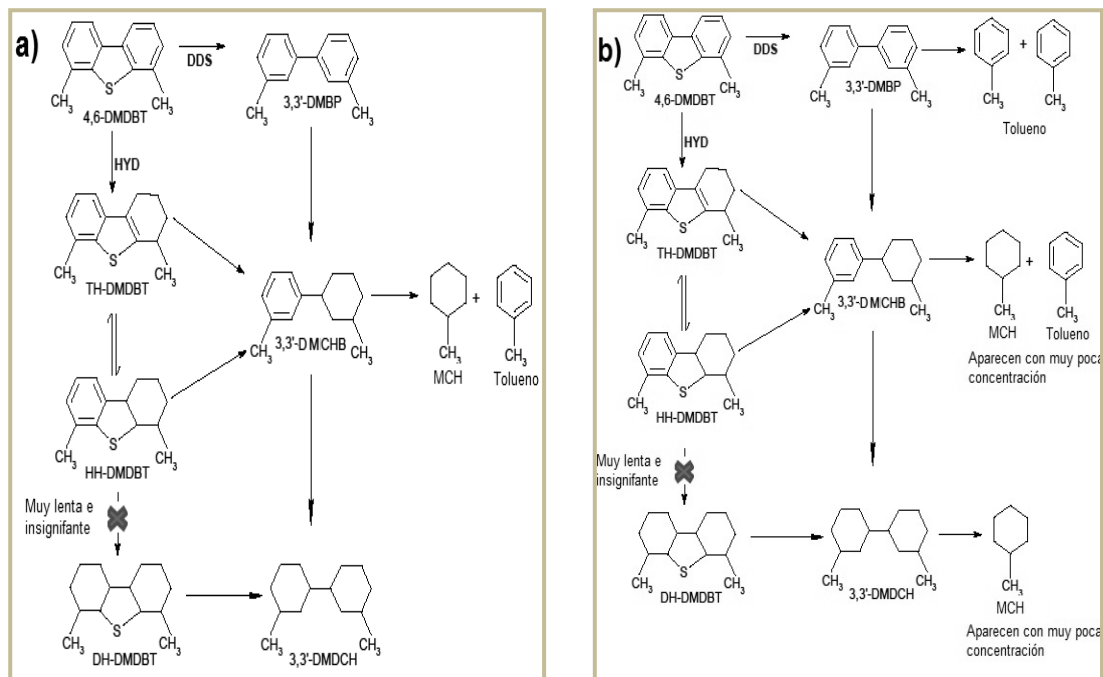
De acuerdo con la distribución de productos en los catalizadores soportados en Versal (Gráficas 15 y 16), se observa que 3,3'-DMBP, producto correspondiente a la DDS, aparece desde bajas conversiones de 4,6-DMDBT aumentando su concentración hasta alcanzar un máximo para después disminuir.

En el catalizador con una carga de 2.8 átomos de  $\text{Mo}/\text{nm}^2$  cuando disminuye el 3,3'-DMBP incrementa la concentración del 3,3'-DMCHB y del 3,3'-DMDCH. En cambio en el catalizador con 3.5 átomos de  $\text{Mo}/\text{nm}^2$  cuando decrece el 3,3'-DMBP incrementa (además del 3,3'-DMCHB y 3,3'-DMDCH) la concentración de tolueno y de MCH (estos dos últimos productos tienen una baja concentración durante el tiempo que dura la reacción).

El 3,3'-DMCHB, producto correspondiente de la ruta HYD, aumenta durante el transcurso de la reacción para después disminuir. En los catalizadores con 2.8 átomos de  $\text{Mo}/\text{nm}^2$  al disminuir el 3,3'-DMCHB aumenta la concentración de 3,3'-DMDCH, y muy poco la del tolueno y del MCH, es decir, se hidrogena poco para formar estos últimos productos (MCH y tolueno).

En el catalizador con una carga de 3.5 átomos de  $\text{Mo}/\text{nm}^2$  al disminuir el 3,3'-DMCHB aumenta la cantidad de tolueno y MCH (incrementan también cuando disminuye el 3,3'-DMDCH en este catalizador).

Con lo detallado anteriormente se propone el esquema para los catalizadores soportados en Versal en la Figura 38.



**Figura 38. Esquema HDS de 4,6-DMDBT propuesto para los catalizadores NiMo(X)P/Versal.**  
 a) Catalizadores NiMo(2.8 átomos Mo/nm<sup>2</sup>)P/Versal, b) Catalizadores NiMo(3.5 átomos Mo/nm<sup>2</sup>)P/Versal.

En resumen, el esquema de reacción (Figura 38) de 4,6-DMDBT con los catalizadores soportados en Versal, indica:

- Ruta de DDS: en el catalizador con 2.8 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> el 4,6-DMDBT se desulfura y forma el 3,3'-DMBP, éste a su vez se hidrogena para formar el 3,3'-DMCHB. En cambio, en el catalizador con carga de 3.5 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> el 3,3'-DMBP además de formar 3,3'-DMCHB se sigue hidrogenando para dar tolueno.
- Ruta de HYD: la hidrogenación del 4,6-DMDBT produce intermediarios (TH-DMDBT y HH-DMDBT) y éstos a su vez se hidrogenan y forman el 3,3'-DMCHB. El 3,3'-DMCHB se sigue hidrogenando formando el 3,3'-DMDCH, tolueno y MCH (estos dos últimos productos aparecen con muy poca concentración). En los catalizadores con una concentración de 3.5 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> el 3,3'-DMDCH se sigue hidrogenando formando pequeñas concentraciones de tolueno y MCH.

### 5.3.2.4. Determinación de la ruta preferente de HDS de 4,6-DMDBT.

En los esquemas de reacción propuestos anteriormente se observa que el tolueno es producto de la ruta DDS y de la de HYD, al ser proveniente de ambas rutas de reacción, tanto de DDS como HYD, es necesario conocer cuál de ellas aporta mayoritariamente a la concentración obtenida de tolueno. En la Figura 39 se observa que el tolueno proviene mayoritariamente de la DDS, estequiométricamente hablando se obtienen dos moles de tolueno por cada mol de 3,3'-DMBP.

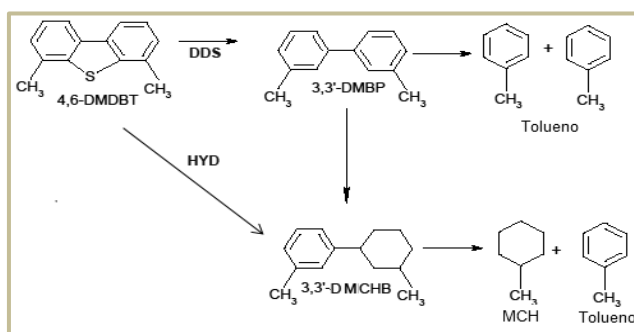


Figura 39. Esquema representativo del Tolueno proveniente de la DDS y HYD.

Para obtener el resultado cualitativo de la ruta con mayor aportación de Tolueno, se realizó la relación de las concentraciones de Tolueno y Metilciclohexano a las diferentes horas de reacción, los resultados son mostrados en la Tabla 15, así:

$\frac{\text{Tolueno}}{\text{MCH}} > 1$  ∴ Tolueno proviene mayoritariamente de la ruta de DDS.

$\frac{\text{Tolueno}}{\text{MCH}} = 1$  ∴ Tolueno proviene mayoritariamente de la ruta de HYD.

$\frac{\text{Tolueno}}{\text{MCH}} < 1$  ∴ El aumento en la concentración de MCH se debe a la hidrogenación de tolueno y el rompimiento del enlace C-C del 3,3DMDC. Predomina la ruta de HYD (se obtiene una mayor cantidad de MCH).

Tabla 15. Relación de concentraciones de Tolueno con Metilciclohexano en la HDS de 4,6-DMDBT (a 320 °C, 1200 psi a las 6 h de reacción) con los diferentes catalizadores utilizados.

CATALIZADOR NiMo(X)P/ Soporte	X= 2.8	X= 3.5	X= 4.2	X= 2.8	X= 3.5	X= 4.2	X= 2.8	X= 3.5
	Siral			Sasol			Versal	
Tolueno/MCH	0.6	0.5	0.5	1.0	1.0	0.8	0.8	0.8

Donde X representa la concentración teórica de molibdeno expresada en átomos/nm<sup>2</sup>.



En la Tabla 15 se observan los valores de la relación tolueno/MCH. En los catalizadores soportados en Siral y Versal, esta relación es menor a uno, esto nos dice que al usar estos catalizadores en la HDS de 4,6-DMDBT predomina la ruta de HYD. En los catalizadores soportados en Sasol los valores de la relación tolueno/MCH son menores o iguales a uno, lo que significa que el tolueno proviene mayoritariamente por medio de la ruta de HYD (no se forma mayor concentración de MCH debido a la hidrogenación de tolueno, esto se puede observar en las gráficas de distribución de producto de los catalizadores soportados en Sasol, donde de acuerdo al esquema el tolueno no se sigue hidrogenando). En general, en los catalizadores NiMo(X)P/[Siral. Sasol y Versal] predomina la ruta de HYD.

Con el rendimiento de los productos provenientes de la HYD (se consideró para esta ruta los productos TH-DMDBT, HH-DMDBT, 3,3'-DMCHB y 3,3'-DMDCH) y DDS (considerando como producto sólo el 3,3'-DMBP) se calculó la relación HYD/DDS a una conversión baja (20%) de 4,6-DMDBT, esto se realizó con el propósito de cuantificar sólo los productos primarios de hidrogenación (se observa en la distribución de productos de todos los catalizadores evaluados, que el tolueno y MCH aparecen después de ~1 h de reacción) y comparar los valores de rendimiento de las rutas HYD/DDS. Los valores de rendimiento de HYD/DDS al 20% de conversión de 4,6-DMDBT son mostrados en la Tabla 16.

Tabla 16. Relación HYD/DDS de todos los catalizadores sintetizados al 20 % de conversión en la hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT.

Catalizador NiMo(X)P/Soporte	k promedio (h*at Mo) <sup>-1</sup> x10 <sup>21</sup>	HYD/DDS	k <sub>1</sub> (DDS)	k <sub>2</sub> (HYD)
			(h*at Mo) <sup>-1</sup> x10 <sup>21</sup>	
X = 2.8/Siral	5.32	6.7	0.69	4.63
X = 3.5/Siral	4.38	7.2	0.53	3.85
X = 4.2/Siral	2.07	9.2	0.20	1.87
X = 2.8 Sasol	6.26	5.3	0.99	5.27
X = 3.5 Sasol	4.40	5.8	0.65	3.75
X = 4.2 Sasol	4.04	6.0	0.58	3.46
X = 2.8 Versal	2.37	6.3	0.33	2.05
X = 3.5 Versal	2.95	5.7	0.44	2.51

Donde X representa la concentración teórica de molibdeno expresada en átomos/nm<sup>2</sup>.



De acuerdo con la Tabla 16, los catalizadores soportados en Siral presentan una mayor concentración de productos provenientes de la ruta de hidrogenación (en comparación con los catalizadores soportados en Sasol y Versal), es decir, tal como se observó en las gráficas de distribución de productos los catalizadores soportados en Siral hidrogenan más. Se observa que los catalizadores soportados en Siral y Sasol que a medida que aumenta la concentración de  $\text{Mo}/\text{nm}^2$  incrementa la relación  $\text{HYD}/\text{DDS}$ , por el contrario en los catalizadores soportados en Versal al incrementar la concentración de  $\text{Mo}/\text{nm}^2$  disminuye la relación  $\text{HYD}/\text{DDS}$ . Estos resultados son congruentes con la actividad catalítica.

#### **5.4. Pruebas de caracterización en los catalizadores sulfurados.**

A continuación se presentan las pruebas de caracterización realizadas a los catalizadores en su fase activa,  $\text{MoS}_2$  (fase sulfurada). Estas pruebas son: microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), espectroscopia Raman, adsorción de monóxido de carbono y su análisis por con infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR-CO), esto con el fin de relacionar los resultados con la actividad catalítica de los catalizadores.

##### **5.4.1. Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución, HRTEM.**

Por lo general, se acepta que la fase activa de los catalizadores de HDS está constituida por nanopartículas laminares de  $\text{MoS}_2$  en forma de capas tipo sándwich. Estas estructuras contienen los átomos del promotor localizados en los bordes de las capas S-Mo-S.

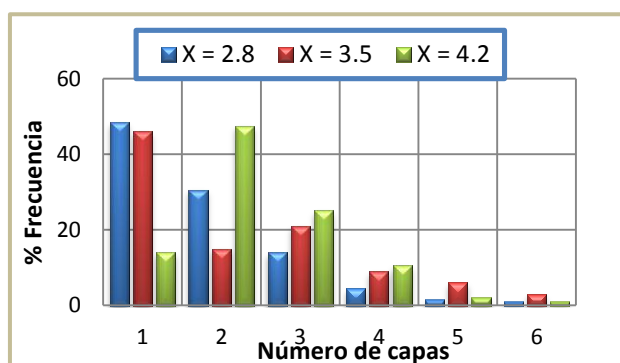
El objetivo de utilizar la técnica HRTEM es conocer la morfología, apilamiento y dispersión de los cristalitos de  $\text{MoS}_2$  presentes en la superficie del catalizador sulfurado, lo cual está relacionado con el desempeño de los catalizadores en la HDS de 4,6-DMDBT.

El grado de apilamiento de los cristalitas de  $\text{MoS}_2$  en los catalizadores depende de la interacción del Mo con el soporte, éste se ve modificado por la presencia de sílice, titanía y fósforo; que de acuerdo con la literatura la ruta de hidrogenación se favorece al tener estructuras S-Mo-S apiladas, es decir estructuras NiMoS tipo II (H. Topsøe, 1996).

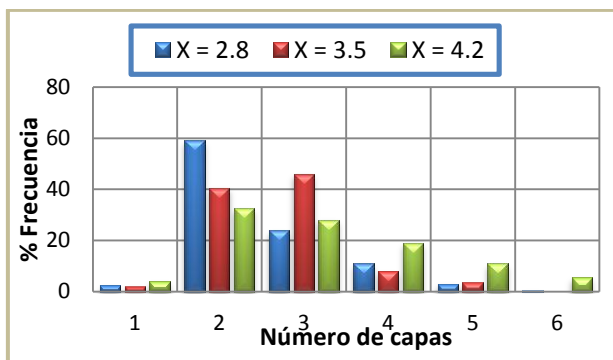
En el análisis de determinación de la ruta preferente de HDS de 4,6-DMDBT, notamos que predomina la ruta de HYD en los 8 catalizadores sintetizados.

Para estimar la dispersión relativa de cristalitas de  $\text{MoS}_2$ , más de 200 cristales [tal como lo menciona (Zhang Le, 2011) y colaboradores en su artículo] fueron contabilizados en las imágenes de HRTEM (tomadas de regiones diferentes de la misma muestra durante el análisis en el microscopio). Esta prueba se realizó en los 8 catalizadores sintetizados (previamente sulfurados, es decir, activados a las mismas condiciones que para las pruebas catalíticas).

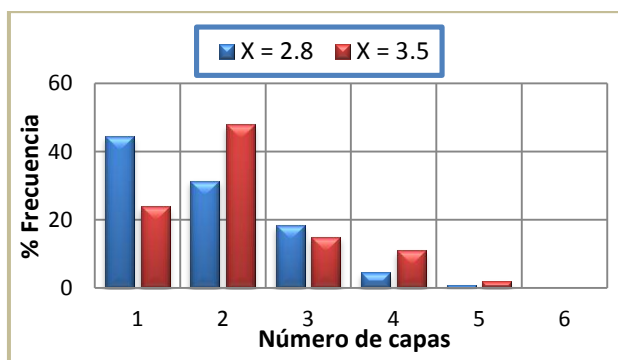
En las Gráficas 17, 18 y 19 se muestra el estudio estadístico de los catalizadores sulfurados, esto con el fin de comparar el efecto del soporte [NiMo(X)P/Siral, NiMo(X)P/Sasol y NiMo(X)P/Versal (donde X representa 2.8, 3.5 y 4.2 átomos de  $\text{Mo}/\text{nm}^2$ )]. Para comparar el efecto de la concentración de átomos de  $\text{Mo}/\text{nm}^2$  en los catalizadores sulfurados se muestran las Gráficas 20, 21 y 22 [NiMo(2.8 átomos de  $\text{Mo}/\text{nm}^2$ )P/Soporte, NiMo(3.5 átomos de  $\text{Mo}/\text{nm}^2$ )P/Soporte y NiMo(4.2 átomos de  $\text{Mo}/\text{nm}^2$ )P/Soporte].



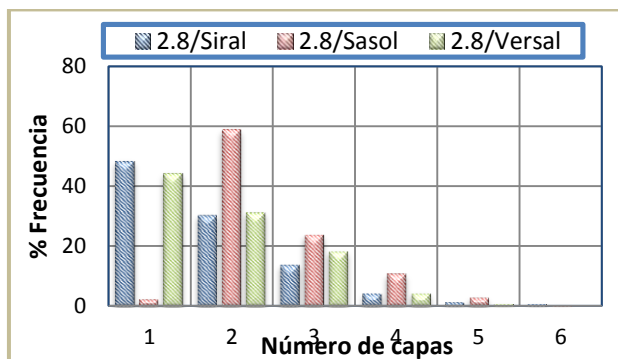
Gráfica 17. Número de capas de los cristalitas de  $\text{MoS}_2$  en NiMo(X)P/Siral.



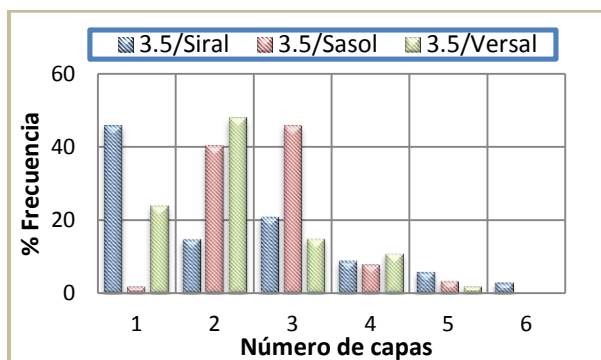
Gráfica 18. Número de capas de los cristalitas de MoS<sub>2</sub> en NiMo(X)P/Sasol.



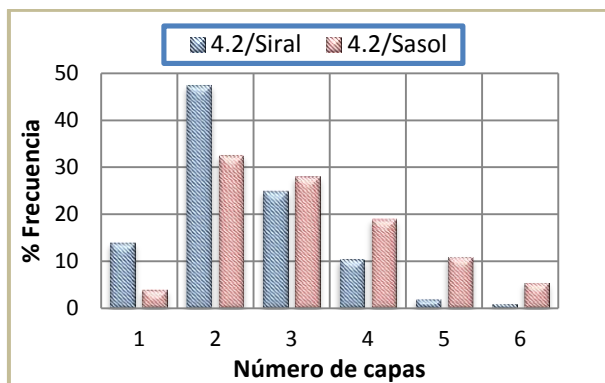
Gráfica 19. Número de capas de los cristalitas de MoS<sub>2</sub> en NiMo(X)P/Versal.



Gráfica 20. Número de capas de los cristalitas de MoS<sub>2</sub> en NiMo(2.8 átomos de Mo/nm<sup>2</sup>)P/Soporte.



Gráfica 21. Número de capas de los cristalitas de MoS<sub>2</sub> en NiMo(3.5 átomos de Mo/nm<sup>2</sup>)P/Soporte.



Gráfica 22. Número de capas de los cristalitas de MoS<sub>2</sub> en NiMo(4.2 átomos de Mo/nm<sup>2</sup>)P/Soporte.

Se obtuvo el grado de apilamiento promedio de los catalizadores sulfurados, esto con la finalidad de comparar el efecto que tiene el aumento de concentración de Mo y por cambio de soporte. El grado de apilamiento (N) se calculó de la siguiente manera:

$$N = \frac{\sum_{i=1}^{m=200} y_i \cdot n_i}{y_i}$$

Donde  $y_i$  es el número de cristales de MoS<sub>2</sub> contados y n es el número de capas en cada cristal ( $1 < n < 6$ ). Los resultados son mostrados en la Tabla 17.

Tabla 17. Grado de apilamiento promedio de los catalizadores sulfurados NiMo(X)P/Soporte.

NiMo(X)/Soporte	Siral	Sasol	Versal
X = 2.8	1.8	2.5	1.9
X = 3.5	2.2	2.7	2.2
X = 4.2	2.4	3.2	Nd

X se encuentra expresada en átomos de Mo/nm<sup>2</sup> teóricos. Nd: no determinado.

Es importante mencionar que en las micrografías de HRTEM de los catalizadores Sasol se observa cualitativamente una mayor cantidad de cristalitas de MoS<sub>2</sub> seguida por los catalizadores soportados en Siral y Versal.

Al analizar el efecto de concentración de átomos Mo/nm<sup>2</sup> en los catalizadores sulfurados, NiMo(X)P/Siral, NiMo(X)P/Sasol y NiMo(X)P/Versal, se observa que el grado de apilamiento promedio aumenta al incrementar la concentración de átomos de Mo/nm<sup>2</sup>, esto ocurre para los tres soportes utilizados.





Los catalizadores que presentan un mayor apilamiento promedio, variando la carga de  $\text{Mo}/\text{nm}^2$ , son los soportados en Sasol > Siral > Versal. Se observa de la Gráfica 17 a la 19 que en los catalizadores soportados en Siral y Versal prevalece la formación de cristalitos de  $\text{MoS}_2$  de una y dos capas, en los soportados en Sasol predominan los cristalitos de dos capas.

En cuanto al efecto del soporte en los catalizadores sulfurados,  $\text{NiMo}(2.8 \text{ átomos de Mo}/\text{nm}^2)\text{P}/\text{Soporte}$ ,  $\text{NiMo}(3.5 \text{ átomos de Mo})/\text{P}/\text{Soporte}$  y  $\text{NiMo}(4.2 \text{ átomos de Mo})/\text{P}/\text{Soporte}$ , el grado de apilamiento es mayor cuando se tiene una concentración de  $4.2 > 3.5 > 2.8$  átomos de  $\text{Mo}/\text{nm}^2$ .

Se observa de las Gráficas 20 a la 22 que en los catalizadores con una carga de 2.8 átomos de  $\text{Mo}/\text{nm}^2$  predominan cristalitos de  $\text{MoS}_2$  de una y dos capas; en los de 3.5 y 4.2 átomos de  $\text{Mo}/\text{nm}^2$  dominan los de tres y dos capas.

En la Tabla 18 se muestra la comparación del grado de apilamiento promedio con la constante de rapidez promedio obtenida en la HDS de 4,6-DMDBT (320 °C y 1200 psi) de los catalizadores sulfurados.

Cuando se analiza el apilamiento y actividad catalítica con el aumento en la concentración de molibdeno (de 2.8 hasta 4.2 átomos de  $\text{Mo}/\text{nm}^2$ ) se tiene que el aumento en el grado de apilamiento de los cristalitos de  $\text{MoS}_2$  produce el decremento de la actividad del catalizador. Estos resultados indican que cuando el precursor de la fase activa se soporta en un soporte de alúmina modificada, en este caso con titania o sílice, no se requiere tener un mayor número de estructuras NiMoS tipo II ya que la interacción de la fase soportada con la alúmina es menor. Además, en el caso de la alúmina modificada con titania (soporte Sasol), el efecto promotor de la titania en la actividad catalítica es evidente.

El comportamiento observado con catalizadores soportados en alúmina está de acuerdo con resultados previos reportados en la literatura (García Campos, 2011).



Tabla 18. Comparación del grado de apilamiento promedio con la constante de rapidez promedio (HDS de 4,6-DMDBT a 320 °C y 1200 psi de presión) de los catalizadores sulfurados NiMo(X)P/Soporte.

NiMo(X)P/Soporte	Siral		Sasol		Versal	
	Grado de apilamiento	k (h*átomo Mo) <sup>-1</sup> x10 <sup>21</sup>	Grado de apilamiento	k (h*átomo Mo) <sup>-1</sup> x10 <sup>21</sup>	Grado de apilamiento	k (h*átomo Mo) <sup>-1</sup> x10 <sup>21</sup>
X = 2.8	1.8	5.3	2.5	6.3	1.9	2.4
X = 3.5	2.2	4.4	2.7	4.4	2.2	3.0
X = 4.2	2.4	2.1	3.2	4.0	Nd	Nd

X se encuentra expresada en átomos de Mo/nm<sup>2</sup> teóricos. Nd: no determinado.

El análisis estadístico para determinar la longitud de los cristalitas de MoS<sub>2</sub> no se realizó debido a que los cristalitas no son totalmente rectos y presentan curvas en los extremos, esto se observó principalmente en los catalizadores con soportes modificados (Siral y Sasol).

En el apartado “Análisis Infrarrojo, grupos hidróxilos de los soportes” se discutió que el hecho de que los soportes Siral y Versal tengan una baja y/o nula concentración de grupos hidroxilo enlazados a Al<sup>3+</sup> en coordinación tetraédrica (grupos hidroxilos más reactivos), podría evitar una fuerte interacción entre la fase soportada y el soporte, promoviendo de este modo la formación de la fase sulfurada de molibdeno.

En esta prueba se obtuvo que los catalizadores soportados en Sasol muestran un mayor apilamiento de cristalitas de MoS<sub>2</sub>, seguido de los soportados en Siral y finalmente Versal. Lo anterior nos dirige al argumento, según lo reportado por (Nan-Yu Topsøe, 2011) y (H. Topsøe, 1996), de que la presencia de fósforo incrementa el apilamiento de los cristalitas de MoS<sub>2</sub> por lo que la interacción entre molibdeno, promotor y soporte se ve disminuida, favoreciendo así la formación de la fase activa Ni-Mo-S (obteniendo una mejor sulfuración al formar más fases MoS<sub>2</sub> promovidas con Ni).

En resumen, los resultados de HRTEM muestran un aumento en el número de capas de la fase sulfurada al aumentar la carga de átomos de Mo/nm<sup>2</sup>. El catalizador NiMo(X)P/Sasol es el que mostró un mejor desempeño catalítico y un mayor número de capas con respecto a los demás. Esto aparentemente es contradictorio debido a que sugiere una pérdida de dispersión en este catalizador.



Sin embargo, debido a que no se pudo realizar el análisis estadístico de la longitud en estos materiales, el resultado definitivo de dispersión y centros activos nos lo dará la adsorción de moléculas sonda con CO y su análisis por FTIR.

#### 5.4.2. Espectroscopia Raman en los catalizadores sulfurados ( $\text{MoS}_2$ ).

Se realizó el análisis de espectroscopia Raman en los catalizadores que presentaron un mejor desempeño catalítico en la HDS de 4,6-DMDBT (después del proceso de sulfuración, a una temperatura de 400 °C por 4 horas con un flujo de una mezcla de  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  al 15 % de  $\approx 20$  mL/min.) con el fin de cuantificar el apilamiento de cristalitas  $\text{MoS}_2$ , corroborando así los resultados obtenidos por HRTEM. Los catalizadores seleccionados son NiMo(2.8 átomos Mo/nm<sup>2</sup>)P/Siral, NiMo(2.8 átomos Mo/nm<sup>2</sup>)P/Sasol y NiMo(3.5 átomos Mo/nm<sup>2</sup>)P/Versal.

La fase cristalina  $\text{MoS}_2$  en los catalizadores no soportados se caracteriza por picos intensos en 405 cm<sup>-1</sup> (modo de vibración  $A_{1g}$ ) y en 380 cm<sup>-1</sup> (modo de vibración  $E_{2g}^1$ ) (Changgu Lee, 2010). Los espectros Raman obtenidos de los catalizadores sulfurados ( $\text{MoS}_2$ ) se presentan en el *Apéndice G*. De los resultados obtenidos del análisis de los espectros es posible obtener el número aproximado de capas de sulfuro de molibdeno presentes en el catalizador, de acuerdo a lo reportado por Lee y colaboradores (Changgu Lee, 2010).

En este trabajo los autores proponen una correlación entre el número de capas en los catalizadores sulfurados y el desplazamiento Raman de los picos correspondientes a las vibraciones  $A_{1g}$  y  $E_{2g}^1$ .

Para determinar el número de capas es necesario determinar la diferencia de frecuencia,  $\Delta w = A_{1g} - E_{2g}^1$ , con esta diferencia y la Figura 40 (Changgu Lee, 2010) se determina el número de capas de  $\text{MoS}_2$  presentes en los catalizadores después del proceso de sulfuración, los resultados son mostrados en la Tabla 19.

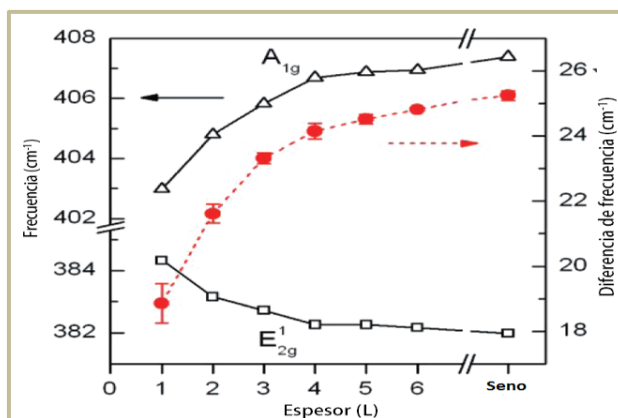


Figura 40. Frecuencias de vibración para los modos Raman A<sub>1g</sub> y E<sub>2g</sub><sup>1</sup> (eje vertical izquierdo), diferencias de las frecuencias (eje vertical derecho) en función del número de capas (Espesor). (Changgu Lee, 2010).

Tabla 19. Número de capas de MoS<sub>2</sub> presentes en los catalizadores después del proceso de sulfuración.

Catalizador	MoS <sub>2</sub> (E <sub>2g</sub> <sup>1</sup> )	MoS <sub>2</sub> (A <sub>1g</sub> )	Δw	Número de capas promedio
NiMo(2.8*)P/Siral	409	391	19	~1
NiMo(3.5*)P/Versal	401	379	22	~2
NiMo(2.8*)P/Sasol	407	385	22	~2

\*Expresado en átomos de molibdeno/nm<sup>2</sup> teórico.

En la tabla anterior se muestra el número de capas de MoS<sub>2</sub> en los catalizadores con mayor actividad catalítica; siendo una capa para el catalizador soportado en Sasol con 2.8 átomos de Mo/nm<sup>2</sup>, y dos capas para el catalizador con 2.8 y 3.5 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> soportados en Sasol y Versal respectivamente. Se concluye que se obtiene el mismo máximo en el número de capas utilizando análisis Raman o la técnica HRTEM (en HRTEM corresponde al número de capas obtenido con el mayor % de frecuencia), corroborando así la veracidad de esta técnica propuesta por Lee y colaboradores (Changgu Lee, 2010).

### 5.4.3. FTIR-adsorción de CO.

Está ampliamente aceptado que la información sobre las propiedades superficiales y cuantificación de los sitios coordinativamente insaturados (CUS) se puede obtener a partir de la técnica de espectroscopia de Infrarrojo por adsorción de moléculas sonda (como monóxido de carbono) (Federico Cesano, 2011).



Los CUS, localizados en los bordes de los cristalitos de  $\text{MoS}_2$ , están ampliamente relacionados con la actividad catalítica en las reacciones de hidrodesulfuración.

Con el objetivo de conocer y cuantificar CUS de los catalizadores sulfurados con mejor desempeño catalítico en la HDS del 4,6-DMDBT (a  $320\text{ }^\circ\text{C}$  y 1200 psi de presión) en cada serie de los tres soportes utilizados, es decir,  $\text{NiMo}(2.8\text{ átomos de Mo/nm}^2)\text{P/Siral}$ ,  $\text{NiMo}(2.8\text{ átomos de Mo/nm}^2)\text{P/Sasol}$  y  $\text{NiMo}(3.5\text{ átomos de Mo/nm}^2)\text{P/Versal}$ , se llevó a cabo la prueba de adsorción de CO a temperatura de nitrógeno líquido (77 K).

De acuerdo a la literatura la adsorción de CO en la fase sulfurada del catalizador produce bandas características en la región de  $2000$  a  $2150\text{ cm}^{-1}$  correspondientes al estiramiento C-O adsorbido. Cuando la molécula se adsorbe en sitios coordinativamente insaturados de Mo sin promover aparece una banda en  $2110\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{MoS}_2$ ), cuando lo hace en sitios promovidos aparece en  $2120\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{NiMoS}$ ). De la región de  $2157$  a  $2138\text{ cm}^{-1}$  se obtiene información acerca del soporte, específicamente en  $2160$  ó  $2155\text{ cm}^{-1}$  se asigna a la interacción del CO con los grupos hidroxilo, donde se genera una banda correspondiente a la presencia de CO adsorbido mediante un enlace de puente de hidrógeno a un grupo hidroxilo del soporte.

En  $2195\text{ cm}^{-1}$  se presenta la banda que corresponde al CO adsorbido en los sitios ácidos de Lewis ( $\text{Al}^{3+}$ ). (Mohan S. Rana, 2007) (Federico Cesano, 2011) (Adolfo Romero-Galarza, 2011) (A. Travert, 2006). Por otra parte se obtiene una banda en  $2085\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la adsorción de CO sobre níquel sulfurado ( $\text{NiS}_x$ ) y en  $2060\text{ cm}^{-1}$  se observa la banda correspondiente a la adsorción del CO sobre sitios de Mo parcialmente sustituidos con Ni.

De las Figuras 41 a la 44 se muestran los espectros IR de los catalizadores sulfurados  $\text{NiMo}(2.8\text{ átomos de Mo/nm}^2)\text{P/Siral}$ ,  $\text{NiMo}(2.8\text{ átomos de Mo/nm}^2)\text{P/Sasol}$  y  $\text{NiMo}(3.5\text{ átomos de Mo/nm}^2)\text{P/Versal}$  respectivamente después de la adsorción en pequeñas cantidades de CO hasta 1 Torr al equilibrio a condiciones de temperatura de  $\text{N}_2$  líquido.

En las tres figuras se observa que a pulsos pequeños de CO aparecen bandas correspondientes a la fase sulfurada y al incrementar la presión (hasta 1 Torr al equilibrio) dichas bandas se intensifican observando la presencia de bandas correspondientes a la interacción del CO con el soporte. También se observa, con los tres catalizadores soportados en diferentes soportes, que los máximos de las bandas en 2120, 2110 y 2085  $\text{cm}^{-1}$  se desplazan hacia mayor frecuencia a medida que aumenta la cantidad de CO adsorbido, esto puede deberse a las interacciones laterales entre las moléculas de CO (Zverev, 1988).

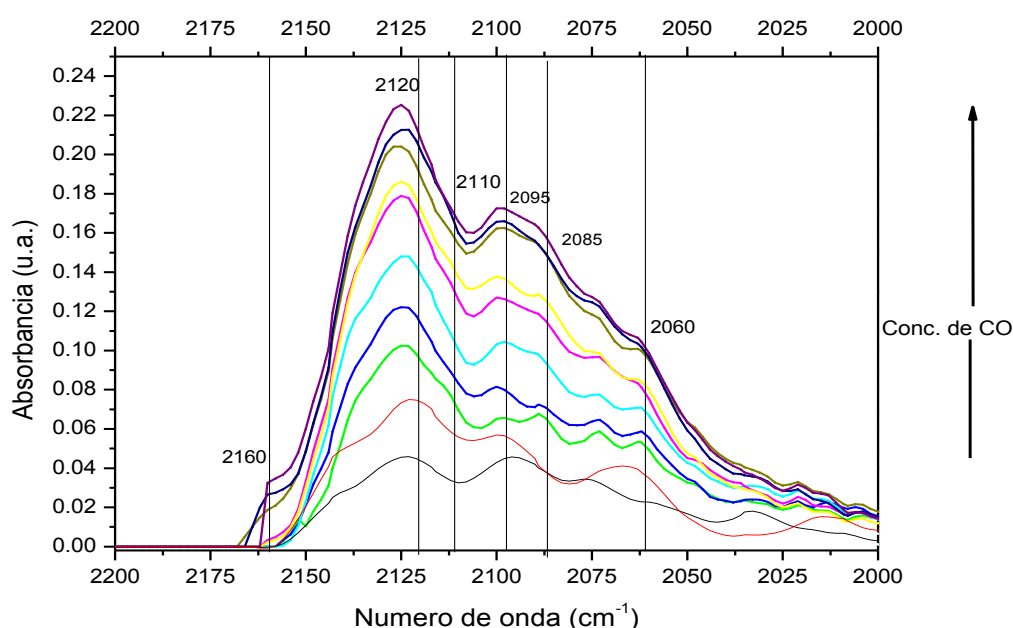


Figura 41. Espectros de FTIR-CO adsorbido en el catalizador sulfurado NiMo(2.8 átomos de Mo/nm<sup>2</sup>)P/Siral, desde pequeñas cantidades de CO hasta 1 Torr al equilibrio.

En la zona de la fase sulfurada de la Figura 41 se observa la presencia de una banda intensa en 2120  $\text{cm}^{-1}$  que indica la presencia de sitios promovidos NiMoS en el material, con un hombro débil en 2110  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde al CO adsorbido en sitios de molibdeno no promovido (MoS<sub>2</sub>). La banda en 2085  $\text{cm}^{-1}$  pertenece a la adsorción de CO sobre níquel sulfurado (NiS<sub>x</sub>). Por otro lado la banda en 2060  $\text{cm}^{-1}$  se asocia a la formación de sitios coordinativamente insaturados correspondientes a sitios en borde de Mo parcialmente sustituido con Ni. En 2160  $\text{cm}^{-1}$  está establecida la interacción de la molécula de CO con los grupos hidroxilo del soporte (sitios Brønsted).

En la zona de la fase sulfurada de la Figura 42 se observa la presencia de una banda intensa en  $2120\text{ cm}^{-1}$  que indica la presencia de sitios promovidos NiMoS en el material, con un hombro débil en  $2110\text{ cm}^{-1}$  que corresponde al CO adsorbido en sitios de Mo no promovido ( $\text{MoS}_2$ ). En  $2085\text{ cm}^{-1}$  se nota otro hombro que corresponde a la adsorción de CO sobre níquel sulfurado ( $\text{NiS}_x$ ) y en  $2060\text{ cm}^{-1}$  (igualmente tenue) se tiene un pequeño hombro asociado a la formación de sitios de Mo parcialmente sustituidos con Ni. La banda en  $2195\text{ cm}^{-1}$  corresponde a sitios ácidos de Lewis ( $\text{Al}^{3+}$ ) y en  $2160\text{ cm}^{-1}$  está establecida la interacción del CO con los grupos hidroxilos del soporte (sitios Brønsted).

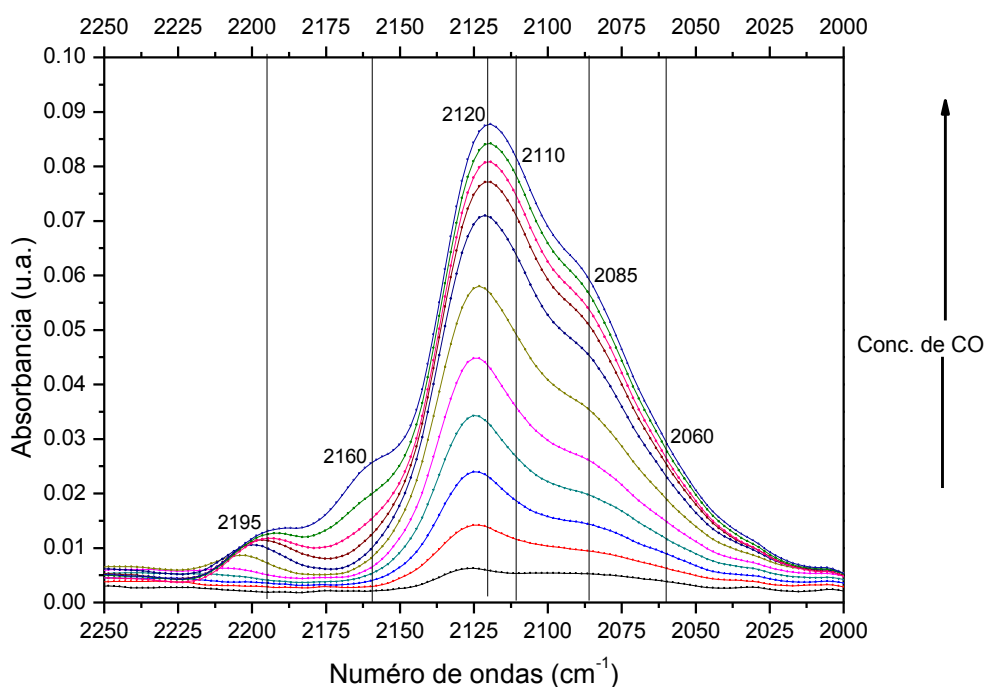


Figura 42. Espectros de FTIR-CO adsorbido en el catalizador sulfurado NiMo(2.8 átomos de Mo/nm<sup>2</sup>)P/Sasol, desde pequeñas cantidades de CO hasta 1 Torr al equilibrio.

En la Figura 43 correspondiente al catalizador NiMo(3.5 átomos de Mo/nm<sup>2</sup>)P soportado sobre Versal, en esta serie de espectros se pueden notar las mismas bandas asociadas a la interacción de la molécula de CO con la fase sulfurada y el soporte de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

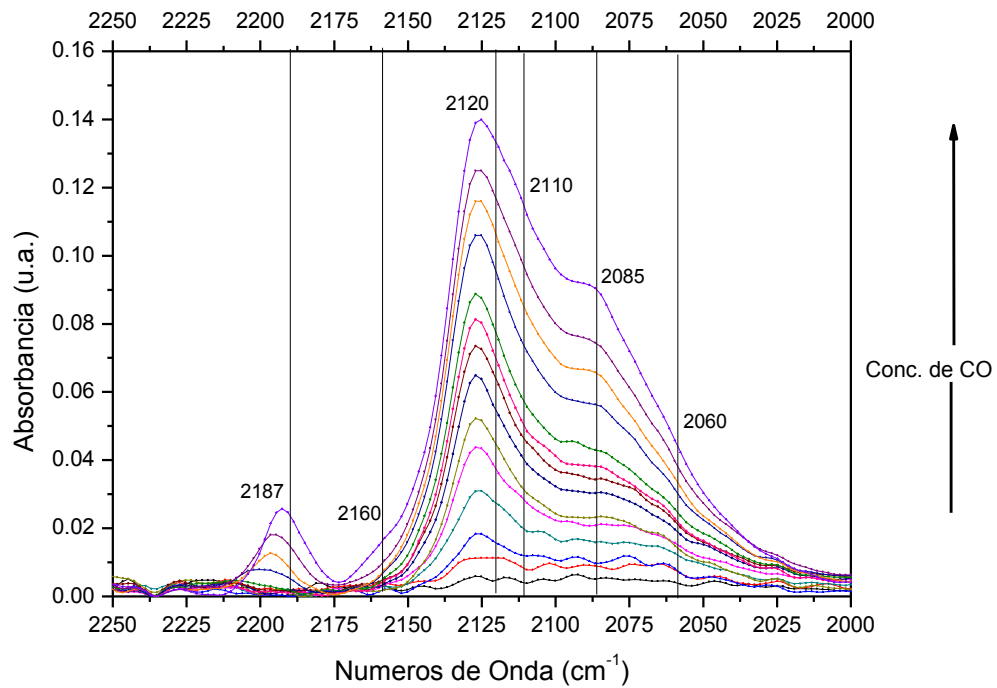


Figura 43. Espectros de FTIR-CO adsorbido en el catalizador sulfurado NiMo(3.5 átomos de Mo/nm<sup>2</sup>)P/Versal, desde pequeñas cantidades de CO hasta 1 Torr al equilibrio.

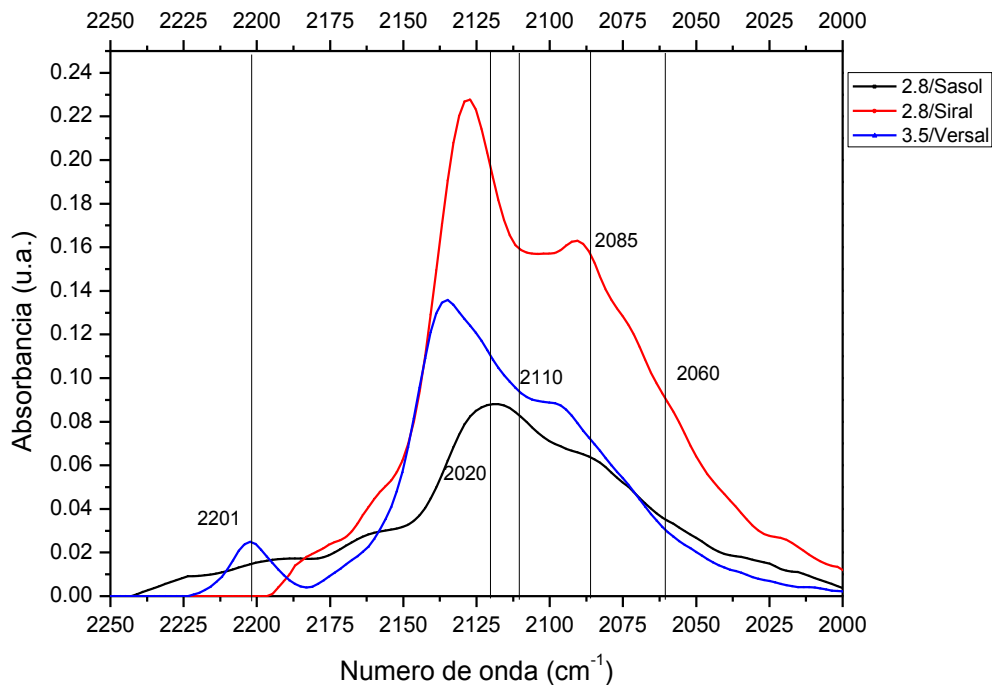


Figura 44. Espectros FTIR después de la adsorción de CO sobre los catalizadores sulfurados a 1 Torr al equilibrio.



La Figura 44 muestra los espectros de CO adsorbido a 1 Torr al equilibrio en los diferentes catalizadores sulfurados, esto con el objetivo de comparar el efecto del soporte sobre la fase sulfurada. En esta figura es evidente la influencia del soporte sobre la fase sulfurada. Esto queda de manifiesto por el corrimiento del máximo de la banda dependiendo del soporte utilizado. El máximo es de 2135, 2128 y 2120  $\text{cm}^{-1}$  para NiMo(3.5 átomos de  $\text{Mo}/\text{nm}^2$ )P/Versal, NiMo(2.8 átomos de  $\text{Mo}/\text{nm}^2$ )P/Siral y NiMo(2.8 átomos de  $\text{Mo}/\text{nm}^2$ )P/Sasol respectivamente. Esto indica un efecto de la capacidad de retrodonación del metal de transición, en este caso Mo, hacia los orbitales de antienlace de la molécula de CO, lo cual está relacionado con la interacción de la fase soportada. Para el catalizador soportado en Versal la interacción es más fuerte ya que en comparación con el catalizador soportado en Sasol la diferencia en el máximo es de  $15 \text{ cm}^{-1}$ , lo que indica en este caso, NiMo(3.5 átomos de  $\text{Mo}/\text{nm}^2$ )P/Versal, que probablemente no se encuentre completamente sulfurado el Mo.

En la Figura 44 es evidente que es difícil hacer un análisis cualitativo sobre la contribución de las diferentes especies sulfuradas soportadas en la superficie de los catalizadores bajo estudio. Por lo tanto, se procede a realizar un ejercicio de deconvolución para cada espectro resultante después de la adsorción de CO empleando el programa “ajuste de pico”. Los resultados se muestran de las Figuras 45 a la 47.

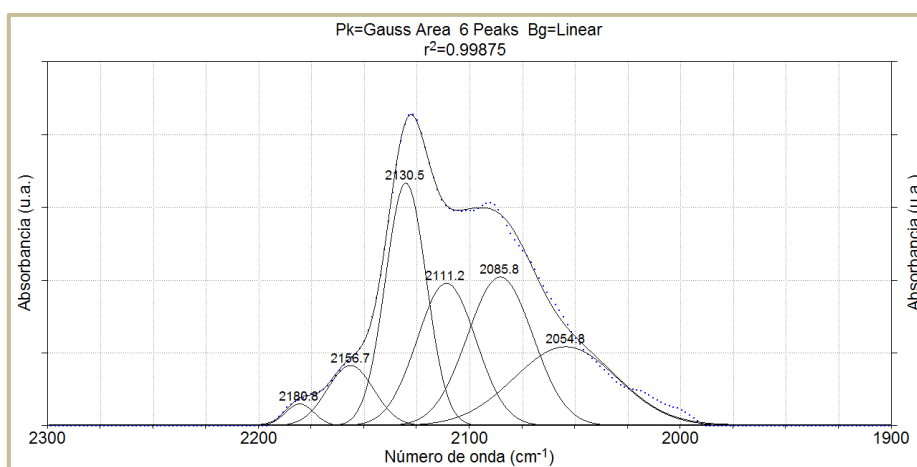


Figura 45. Deconvolución de los datos obtenidos de la adsorción de CO en la fase sulfurada del catalizador NiMo(2.8 átomos de  $\text{Mo}/\text{nm}^2$ )P/Siral.

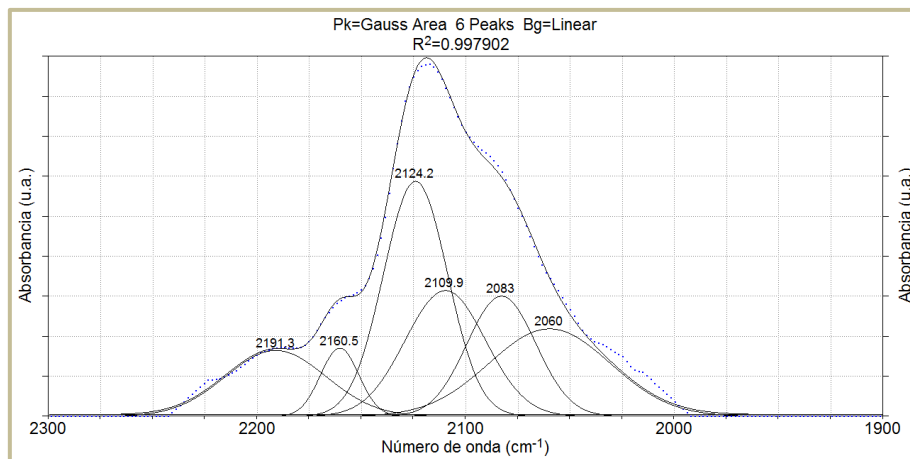


Figura 46. Deconvolución de los datos obtenidos de la adsorción de CO en la fase sulfurada del catalizador NiMo(2.8 átomos de Mo/nm<sup>2</sup>)P/Sasol.

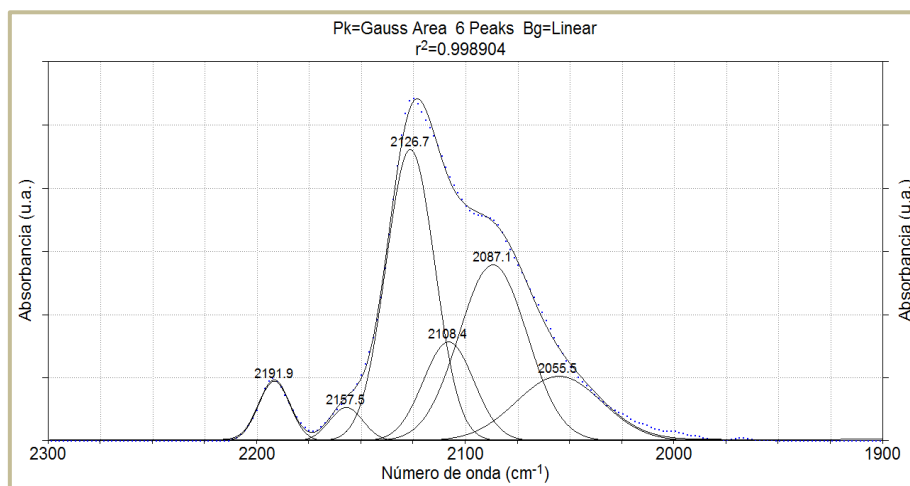


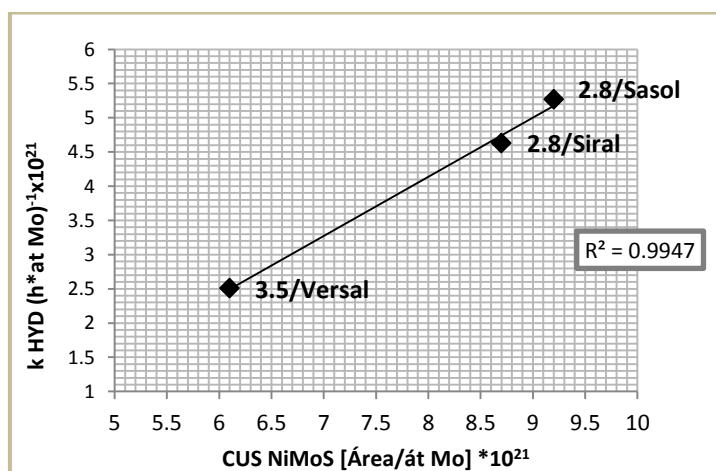
Figura 47. Deconvolución de los datos obtenidos de la adsorción de CO en la fase sulfurada del catalizador NiMo(3.5 átomos de Mo/nm<sup>2</sup>)P/Versal.

La Tabla 20 muestra el área bajo la curva de los picos correspondientes a las bandas presentes después de la adsorción de CO en los catalizadores sulfurados.

Tabla 20. Área de bandas representativas de catalizadores NiMo(2.8 átomos de Mo)P/Siral, NiMo(2.8 átomos de Mo)/Sasol y NiMo(3.5 átomos de Mo)P/Versal sulfurados con CO adsorbido.

Asignación	Banda reportada (cm <sup>-1</sup> )	NiMo(2.8 átomos de Mo)P/Siral	NiMo(2.8 átomos de Mo)P/Sasol	NiMo(3.5 átomos de Mo)P/Versal
		Banda asignada (cm <sup>-1</sup> )/ (Área/átomos Mo)*10 <sup>21</sup>		
CUS Mo en NiMoS	2060	2055/3.9	2060/3.8	2055/1.7
CUS NiS <sub>x</sub>	2085	2086/4.7	2083/3.0	2087/3.7
CUS MoS <sub>2</sub>	2110	2111/4.0	2110/3.6	2108/1.5
CUS NiMoS	2120	2130/4.8	2124/5.4	2127/4.4
		Banda asignada (cm <sup>-1</sup> )/ (Área/g catalizador)		
OH's del soporte	2155	2157/1.1	2161/0.4	2157/0.3
CUS sitios Al <sup>3+</sup> de Lewis	2190	2181/0.3	2191/1.0	2192/0.4

Como se mencionó anteriormente, la cantidad de sitios coordinativamente insaturados (CUS NiMoS, CUS NiS<sub>x</sub> y CUS MoS<sub>2</sub>) está ampliamente relacionada con la actividad catalítica en la HDS del 4,6-DMDBT. Con el objetivo de saber cuál de estos sitios favorece un mejor desempeño catalítico se graficó actividad catalítica (k promedio total, k de DDS y k de HYD) contra los diferentes CUS. En la Gráfica 23 se observa la concentración de sitios NiMoS con la actividad de hidrogenación en los catalizadores (constante de rapidez HYD expresada como de pseudo primer orden), dicha gráfica muestra la mejor correlación lineal para los catalizadores [NiMo(2.8 átomos de Mo/nm<sup>2</sup>)P/Siral, NiMo(2.8 átomos de Mo/nm<sup>2</sup>)P/Sasol y NiMo(3.5 átomos de Mo/nm<sup>2</sup>)P/Versal].


 Gráfica 23. Constante de rapidez de la ruta de HYD vs el número de sitios CUS NiMoS en los catalizadores NiMo(X expresada en átomos de Mo/nm<sup>2</sup>)P/SOPORTE.



En resumen, los resultados anteriores muestran que:

- Los sitios coordinativamente insaturados NiMoS favorecen la actividad catalítica (ruta de HYD), en la Gráfica 23 se observa que la tendencia es lineal con pendiente positiva, es decir, a mayor número de CUS NiMoS aumenta la constante de rapidez de HYD para los catalizadores NiMo(2.8, 3.5 y 4.2 átomos Mo/nm<sup>2</sup>)P/[Sasol, Siral y Versal respectivamente].
- El catalizador NiMo(2.8 átomos Mo/nm<sup>2</sup>)P/Sasol tiene la mayor concentración de CO adsorbido en sitios de Mo promovido (NiMoS), seguido de NiMo(2.8 átomos Mo/nm<sup>2</sup>)P/Siral y finalmente NiMo(3.5 átomos Mo/nm<sup>2</sup>)P/Versal. Esto nos sugiere que el uso de catalizadores NiMoP soportados en óxidos mixtos favorece la formación de sitios NiMoS, lo cual beneficia el desempeño de la actividad catalítica en la HDS de 4,6-DMDBT.
- Finalmente, es importante mencionar que los resultados obtenidos en el análisis de adsorción de CO por FTIR (cuantificación de sitios CUS) son congruentes con los obtenidos en el desempeño de la actividad catalítica en la HDS de 4,6-DMDBT.



## CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES.

- I. En la preparación de catalizadores de HDS el uso de heteropolicompuestos como sales precursoras son una buena alternativa para generar una mayor cantidad de sitios coordinativamente insaturados de fase mixta NiMoS, los cuales favorecen el desempeño de la actividad catalítica.
- II. La actividad catalítica de los catalizadores en función del soporte presenta el siguiente orden  $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Sasol) >  $\text{SiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Siral) >  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Versal). Este resultado se relaciona con la interacción entre la fase activa y el soporte, relacionado con un bajo contenido de OH's ligados a  $\text{Al}^{3+}$  en coordinación tetraédrica. Estos resultados indican que cuando el precursor de la fase activa se soporta en un soporte de alúmina modificada, en este caso con titania o sílice, no se requiere tener un mayor número de estructuras NiMoS tipo II ya que la interacción de la fase soportada con titania o sílice es menor.
- III. El análisis de las rutas de reacción (HYD, DDS) mediante la HDS de 4,6-DMDBT en los catalizadores NiMo(X)P/(Siral, Sasol y Versal) indican que predomina la ruta de HYD. La presencia de níquel y fósforo en estos catalizadores favorece que la ruta preferente sea la de hidrogenación.
- IV. El aumento en el grado de apilamiento promedio de los cristalitos de  $\text{MoS}_2$  incrementa al aumentar la concentración de Mo (de 2.8 hasta 4.2 átomos de  $\text{Mo}/\text{nm}^2$ ), produciendo el decremento de la actividad del catalizador.

Se observa un mayor apilamiento de cristalitos de  $\text{MoS}_2$  en los catalizadores NiMo(X)P soportados en Sasol > Siral > Versal. Esto se debe a que el fósforo decrece el apilamiento de los cristalitos de  $\text{MoS}_2$  por lo que la interacción entre molibdeno, promotor y soporte se ve disminuida, favoreciendo así la formación de la fase activa NiMoS.



- V. Del estudio de FTIR-CO se concluye que el tipo de soporte influye sobre la fase sulfurada. Esto indica un efecto de la capacidad de retrodonación del molibdeno hacia los orbitales de antienlace de la molécula de CO, lo cual está relacionado con la interacción de la fase soportada.
- VI. El catalizador NiMo(2.8 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> teóricos)P/Sasol tiene la mayor concentración de CO adsorbido en sitios de Mo promovido NiMoS, seguido de NiMo(2.8 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> teóricos)P/Siral y finalmente NiMo(3.5 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> teóricos)P/Versal. Esto nos sugiere que el uso de catalizadores NiMoP soportados en óxidos mixtos favorece la formación de sitios NiMoS, lo cual beneficia el desempeño de la actividad catalítica en la HDS de 4,6-DMDBT.
- VII. El catalizador NiMo(2.8 átomos de Mo/nm<sup>2</sup>)P/Sasol presenta la mayor actividad catalítica obteniéndose después de 6 h de reacción una concentración de S de 10 ppm (lo cual cumple con lo establecido en la norma 086-SEMARNAT-2005).

Como investigación subsecuente de este trabajo se propone la mejora de la concentración de átomos de Mo/nm<sup>2</sup> en los catalizadores NiMo(X)P/óxidos mixtos [SiO<sub>2</sub>(10%)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>(10%)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] así como el cambio de reactor por lotes por uno de flujo continuo para evaluar su desempeño catalítico en la HDS de moléculas refractarias. También se propone la variación de métodos de impregnación de la sal precursora (HPC) con el fin de mejorar la dispersión de esta sal en el catalizador.



---

**REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.**

---

- A. Griboval, P. Blanchard. «Alumina supported HDS catalysts prepared by impregnation with new heteropolycompounds.» Study Surface Science Catalysis 106 (1997): 181.
- A. Griboval, P. Blanchard. «Hydrotreatment catalyst prepared with heteropolycompounds: Characterization of the Oxidic Precursors.» Journal of Catalysis 188 (1999): 102-110.
- A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen,. «Alumina supported HDS catalyst by impregnation with a new heteropolycompounds. Comparison with catalyst prepared by conventional Co-Mo-P coimpregnation.» Catalysis Today (1988): 277-283.
- A. Travert, C. Dujardin, F. Mauge, E. Veilly, S. Cristol, J. -F. Paul, and E. Payen. «CO Adsorption on CoMo and NiMo Sulfide Catalysts: A Combined IR and DFT Study.» Journal of Chemical Physics 110 (2006): 1261-1270.
- A.J. Bridgeman, G. Cavigliasso,. Journal of Chemical Physics 107 (2003): 6613–6621.
- Adolfo Romero Galarza, Aída Gutiérrez-Alejandro, Jorge Ramírez. «Analysis of the promotion of CoMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> HDS catalysts prepared from a reduced H–P–Mo heteropolyacid Co salt.» Journal of Catalysis 280 (2011): 230-238.
- Antony Stanislaus, Abdulazeem Marafi, Mohan S. Rana. «Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD).» Catalysis Today (2010): 1-68.
- B. Pawelet, R.M. Navarro, J.M. Campos Matin, A. López Agudo, P.T. Vasudeman, J.L.G. Fierro. «Silica-Alumina-supported transition metal sulphide catalysts for deep hydrodesulfurization.» Catalysis Today (2003): 73-85.
- B.C. Gates, H. Topsoe. «Reactivities in deep catalytic hydrodesulfurization: challenges, opportunities, and the importance of 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene.» Polyhedron (1997): 3213–3217.
- Changgu Lee, Hugen Yan, Louis E. Brus, Tony F. Heinz, James Hone, and Sunmin Ryu. «Anomalous Lattice Vibrations of Single and Few-Layer MoS<sub>2</sub>.» American Chemical Society 4 (2010): 2695–2700.
- Chase, B. Raman Spectroscopy: From the visible to the infrared. John Wiley & sons., 1990.
- D. Duayne Whitehurst, Takaaki Isoda, Isao Mochida. «Present State of the Art and Future Challenges in the Hydrodesulfurization of Polyaromatic Sulfur Compounds.» Advances in Catalysis (1988): 345-371.
- Delmon, Bernard. «New technical challenges and recent advances in hydrotreatment catalysis.» Catalysis Letters (1993).



- E. Payen, J. Grimblot, and S. Kasztelan. «Spectroscopy, Study of Oxidic and Reduced Alumina-Supported Molybdate and Heptamolybdate Species by in Situ Laser Raman.» Journal of Chemical Physics 91 (1987): 6642-6648.
- Energy, BP Statistical Review of World. «Secretaría de Energía.» Junio de 2010. 13 de Junio de 2011 <[www.energia.gob.mx](http://www.energia.gob.mx)>.
- F. Bataille, J.L. Lenibrton, P. Michanct, G. Perot, M. Vrinai, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breyse, S. Kaszlelan. «Alkyldibenzothiophenes hydrodesulfurization-promoter effect, reactivity, and reaction mechanism.» Journal of Catalysis 191 (2000): 409-422.
- F. Richard, T. Boita, G. Pérot. «Reaction mechanism of 4,6-dimethyldibenzothiophene desulfurization over sulfided NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-zeolite catalysts.» Applied Catalysis A: General 320 (2007): 69–79.
- Federico Cesano, Serena Bertarione, Andrea Piovano, Giovanni Agostini, Mohammed Mastabur Rahman, Elena Groppo, Francesca Bonino, Domenica Scarano Carlo Lamberti, Silvia Bordiga, Luciano Montanari, Lucia Bonoldi, Roberto Millinib and Adriano Zecchina. «Model oxide supported MoS<sub>2</sub> HDS catalysts: structure and surface properties.» Catalysis Science & Technology (2011).
- Ferraro J. R., Nakamoto K. Introductory Raman Spectroscopy. Primera edición. Academic Press., 1994.
- García Campos, Mara Cindy. «Tesis de Licenciatura HDS de 4,6-DMDBT en presencia de carbazol con catalizadores NiMoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparados a partir de heteropolicompuestos reducidos.» UNAM Facultad de Química (2011).
- Gary, J. y G. Handwerk. Petroleum Refining Technology. New York: Marcel Dekker Inc, 2001.
- H. Qabazard, F. Abu-Seedo, A. Stanislaus, M. Andari, M. Absi-Halabi. «Comparison between the performance of conventional and high-metal Co–Mo and Ni–Mo catalysts in deep desulfurization of Kuwait atmospheric gas oil, Fuel.» Technology International. (1995): 1135–1151.
- H. Topsøe, B. S. Clausen, F. E. Massot. Hydrotreating Catalysis: Science & Technology. Springer-Verlag Berlín Heidelberg, 1996.
- H. Topsøe, B. S. Clausen, F. E. Massoth. Catalysis Science & Technology 11 (1996): 1-231.
- Industria petrolera: actualidad, desarrollo y proyectos. s.f. 20 de Junio de 2011 <<http://www.industriapetroleramexicana.com/tag/hidrodesulfuracion/>>.
- INEGI. Cuéntame Inegi. 2011. 14 de Junio de 2011 <<http://cuentame.inegi.org.mx/economia/petroleo/>>.
- J. Glynn Henry, et.al. Environmental Science and Engineering. USA: Prentice Hall, 1996.





- J. M. Tatibouët, C. Montalescot, K. Brückman, J. Haber, and M. Che. «A Two-Step Transformation of the Magnesium Salt of Phosphomolybdic Acid HMgPMo12O40 Supported on Silica.» Journal of Catalysis 169 (1997): 22-32.
- J. Ramirez, A. Gutierrez Alejandre. «Characterization and Hydrodesulfurization Activity of W-Based Catalyst Supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> Mixed-Oxides.» Journal of Catalysis 170 (1997): 108-122.
- K.G. Knudsen, B.H. Cooper, H. Topsoe. «Catalyst and process technologies for.» Applied Catalysis A: General (1999): 205–215.
- Kozhevnikov, Ivan V. «Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions.» Chemical Reviews 98 (1998): 171-198.
- . «Sustainable heterogeneous acid catalysis by heteropoly acids.» Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 262 (2007): 86-92.
- L.R. Pizzio, P.G. Vázquez, C.V. Cáceres, M.N. Blanco. «Supported Keggin type heteropolycompounds.» Applied Catalysis A: General 256 (2003): 125–139.
- Lizama Lilia, Klimova Tatiana. «Highly active deep HDS catalysts prepared using Mo and W.» Applied Catalysis B: Environmental 82 (2008): 139-150.
- M. Houalla, D.H. Broderick, A.V. Spare, N.K. Nag, V.H.J. De Beer, B.C. Gates, H. Kwart. «Hydrodesulfurization of methyl-substituted dibenzothiophenes catalysed by sulfided Co–Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.» Journal of Catalysis (1980): 523–527.
- M.J. Girgis, B.C. Gates,. «Reactivities, reaction networks and kinetics in high pressure catalytic hydroprocessing.» Journal of Industrial and Engineering Chemistry (1991): 2021–2058.
- Macías, Víctor Hugo. «Tesis de Maestría. Heteropolicompuestos NiMoP soportados en Ti/SBA-15 como catalizadores en la hidrodesulfuración del 4,6-dimetildibenzotiofeno.» UNAM (2011).
- Maire, Claude Brémard and Marielle Le. «Low-Frequency Raman Spectra of Dehydrated Faujasitic Zeolites.» Journal of Chemical Physics 97 (1993): 9695-9702.
- Meyers, R.A. Handbook of Petroleum Refining Processes. McGraw-Hill, 1997.
- Michael J. Janik, Billy B. Bardin, Robert J. Davis, and Matthew Neurock. «A Quantum Chemical Study of the Decomposition of Keggin-Structured Heteropolyacids.» Journal of Chemical Physics 110 (2006): 4170-4178.
- Michèle Breyse, Christophe Geantet, Pavel Afanasiev, Juliette Blanchard, Michel Vrinat. «Recent studies on the preparation, activation and design of active phases and supports of hydrotreating catalysts.» Catalysis Today 130 (2008): 3-13.
- Michèle Breyse, Pavel Afanasiev, Christophe Geantet, Michel Vrinat. «Overview of support effects in hydrotreating catalysts.» Catalysis Today 86 (2003): 5-16.



- Mohan S. Rana, Jorge Ramírez, Aída Gutiérrez Alejandre, Jorge Ancheyta, Luis Cedeño, S.K. Maity. «Support effects in CoMo hydrodesulfurization catalysts prepared with EDTA as a chelating agent.» Journal of Catalysis 246 (2007): 100–108.
- Naik, A. «Fundamentos del microscopio electrónico su aplicación en la investigación textil.» (2008).
- Nan-Yu Topsøe, Anders Tuxen, Berit Hinnemann, Jeppe V. Lauritsen, Kim G. Knudsen. «Spectroscopy, microscopy and theoretical study of NO adsorption on MoS<sub>2</sub> and Co–Mo–S hydrotreating catalysts.» Journal of Catalysis 279 (2011): 337-351.
- P. Blanchard, C. Lamonier, A. Griboval, E. Payen. «New insight in the preparation of alumina supported hydrotreatment oxidic precursors: A molecular approach.» Applied Catalysis A: General 322 (2007).
- P. Michaud, J.L. Lemberon, G. Perot. «Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene: effect of an acid component on the activity of a sulfided NiMo on alumina catalyst.» Applied Catalysis A: General (1998): 343-353.
- Perot, G. «Hydrotreating catalysts containing zeolites and related materials mechanism aspects related to deep desulfurization.» Catalysis Today (2003): 111-128.
- «Petróleos Mexicanos. Glosario de términos usados en la Industria Petrolera.» s.f. 16 de Junio de 2011.
- Pinzón, María Helena. et.al. «Nuevos catalizadores para eliminación profunda de azufre de fracciones del petróleo.» Centro de Investigaciones en Catálisis. Universidad Industrial de Santander. (2004): 104-105.
- R. Shafi, G.J. Hutchings. «Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes:» Catalysis Today (2000): 423–442.
- Reactions, Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase. «Ivan V. Kozhevnikov.» Chemistry Reviews (1988): 171-198.
- RECURSOS, SECRETARÍA DEL MEDIO AMBIENTE Y. <http://www.semarnat.gob.mx>. s.f.
- Ryuichiro Iwamoto, Jean Grimblot. «Influence of phosphorus on the properties of alumina-based hydrotreating catalysts.» Advances in Catalysis 44 (2000): 417-513.
- Secretaría de energía. «Balance Nacional de Energía.» 2010. 13 de Junio de 2011 <<http://sie.energia.gob.mx/sie/bdiController>>.
- Secretaría del medio ambiente. 2004. 15 de JUNIO de 2011 <<http://www.sma.df.gob.mx/>>.
- SEMARNAT. NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005. 30 de ENERO de 2006.
- SENER. Prospectiva de petrolíferos 2002-2011. s.f.



- Sergio Fuentes, Gabriela Díaz. Catalizadores, ¿la piedra filosofal del siglo XX? México: FONDO DE CULTURA ECONÓMICA, 1997.
- Shiflett, W.K.A. «User's guide to the chemistry, kinetics and basic reactor engineering of hydroprocessing, Proceedings of the Fifth International Conference on Refinery Processing.» AIChE 2002 Spring National Meeting, New Orleans (2002): 101–122.
- Stencel, J. Raman "Spectroscopy for catalyst". Ed. Van Nostrand Reinhold, 1990.
- V. Martinez, C. Martinet, B. Champagnon, R. Le Parc. «Light scattering in SiO<sub>2</sub>–GeO<sub>2</sub> glasses: quantitative comparison of Rayleigh, Brillouin and Raman effects.» Journal of Non-Crystalline Solids 345-346 (2004): 315–318.
- V. Sundaramurthy, A.K. Dalai, J. Adjaye. «Effect of phosphorus addition on the hydrotreating activity of NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> carbide catalyst.» Catalysis Today 125 (2007): 239–247.
- X. Ma, L. Sun, C. Song. «A new approach to deep desulfurization of gasoline, diesel fuel and jet fuel by selective adsorption for ultra-clean fuels and for fuel cell applications.» Catalysis Today (2002): 107.
- Xiang Li, Anjie Wang, Marina Egorova, Roel Prins. «Kinetics of the HDS of 4,6-dimethyldibenzothiophene and its hydrogenated intermediates over sulfided Mo and NiMo on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.» Journal of Catalysis (2007): 283–293.
- Y. Masuda, K. Kato. «Synthesis and phase transformation of TiO<sub>2</sub> nano-crystals in aqueous solutions.» Journal of the Ceramic Society of Japan 117 (2009): 373-376.
- Y. Morishima, M. Kobayashi, V. Petrykin, M. Kakihana, K. Tomita, Microwave-Assisted. «Hydrothermal Synthesis of Brookite Nanoparticles from a Water-Soluble Titanium Complex and their Photocatalytic Activity.» 115 (2007): 826-830.
- Youssef Saih, Kohichi Segawa. «Tailoring of alumina surfaces as supports for NiMo sulfide catalysts in ultra-deep Hydrodesulfurization of gas oil: case study of TiO<sub>2</sub>-coated alumina prepared by chemical vapor deposition technique.» Catalysis Today 86 (2003): 61–72.
- Zhang Le, Long Xiangyun, Li Dadong, Gao Xiaodong. «Study on high-performance unsupported Ni-Mo-W hydrotreating catalyst.» Catalysis Communications 12 (2011): 927-931.
- Zverev, A.A. Tsyganenko and S.M. «MECHANISM OF LATERAL INTERACTIONS BETWEEN MOLECULES ADSORBED ON OXIDE SURFACES.» Reaction Kinetics and Catalysis Letters 36 (1988): 269-274.

**APÉNDICES.****A. Cálculo de la cantidad de HPC para la impregnación del soporte.**

Los soportes utilizados fueron Siral [SiO<sub>2</sub>(10%)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>], Sasol [TiO<sub>2</sub>(10%)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>], y Versal (γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), los cálculos realizados para su impregnación se muestran a continuación:

$$\left(|Cantidad| \frac{\text{átomos de Mo}}{\text{nm}^2}\right) \left(\frac{10^{18} \text{ nm}^2}{1 \text{ m}^2}\right) \left(|Área| \frac{\text{m}^2}{\text{g soporte}}\right) (NA) \left(\frac{1 \text{ mol de HPC}}{12 \text{ mol de Mo}}\right) (PM \text{ de HPC})$$

$$[=] \frac{\text{g de HPC}}{\text{g de soporte}}$$

Donde:

- Cantidad = Concentraciones utilizadas de Mo, 2.8, 3.5 y 4.2 átomos de Mo/nm<sup>2</sup>.
- Área = Área del soporte.
- NA = Número de Avogadro = 6.023\* 10<sup>23</sup> átomos de Mo.
- PM del HPC reducido = 2243 g/mol.

Conociendo el volumen de impregnación del soporte:

$$\left(|V_p| \frac{\text{mL de solución}}{\text{g soporte}}\right) (\text{g soporte}) = \text{mL de solución}$$

$$\left(\left|\frac{1}{V_p}\right| \frac{\text{g soporte}}{\text{mL de solución}}\right) \left(\frac{\text{g HPC}}{\text{g soporte}}\right) (|Vol| \text{ mL de solución}) = \text{g HPC}$$

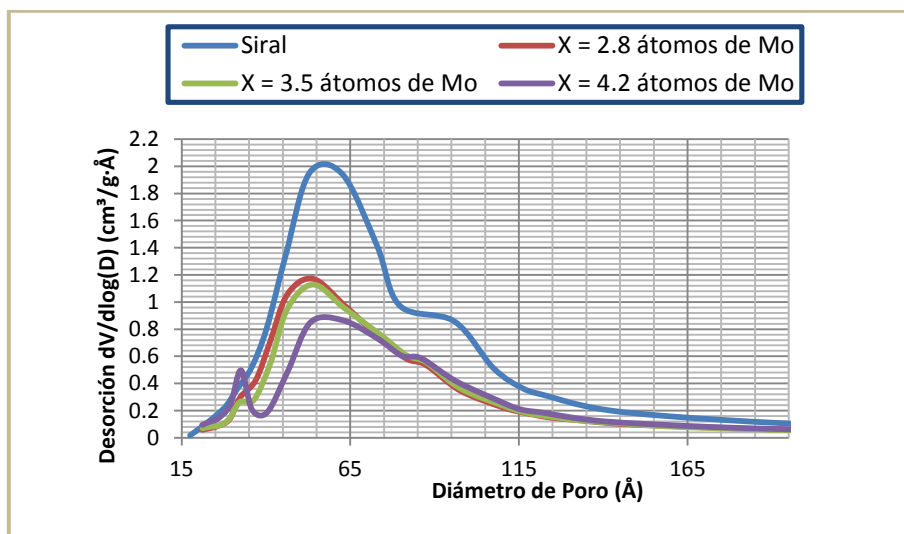
Donde:

- V<sub>p</sub> = Volumen de impregnación del soporte.
- Vol = Volumen de solución a preparar (HPC en agua).

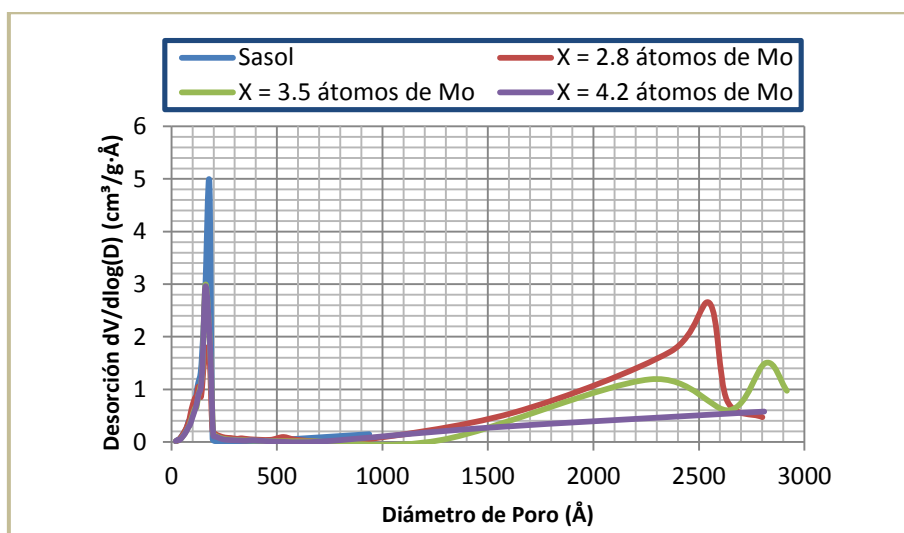
## B. Distribución de tamaño de poros usando el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

La distribución de tamaño de poros usando el método BJH correspondientes a los soportes utilizados y los catalizadores sintetizados se muestran en este apéndice.

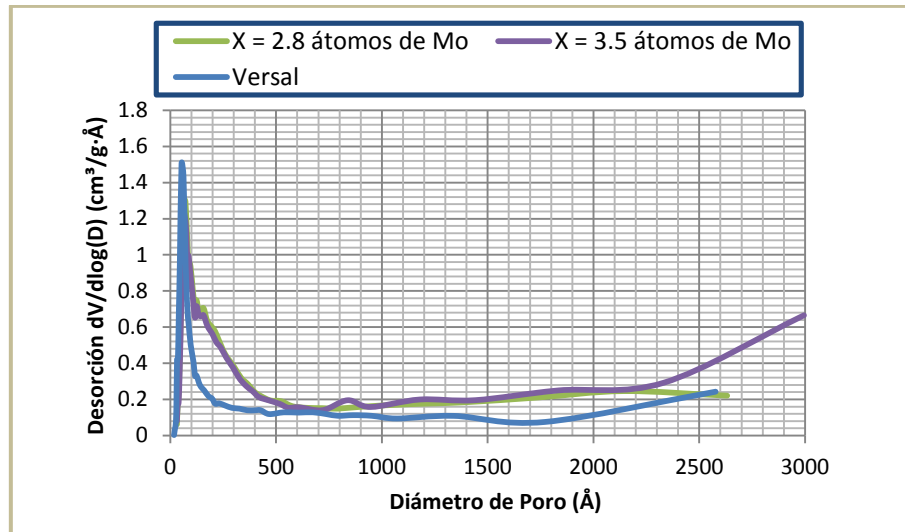
Las Gráficas 24, 25 y 26 muestran la distribución de tamaño de poros para los 8 catalizadores sintetizados y su comparación con la del soporte.



Gráfica 24. Distribución de tamaños de poros del soporte Siral y de los catalizadores NiMo(X)P/Siral.



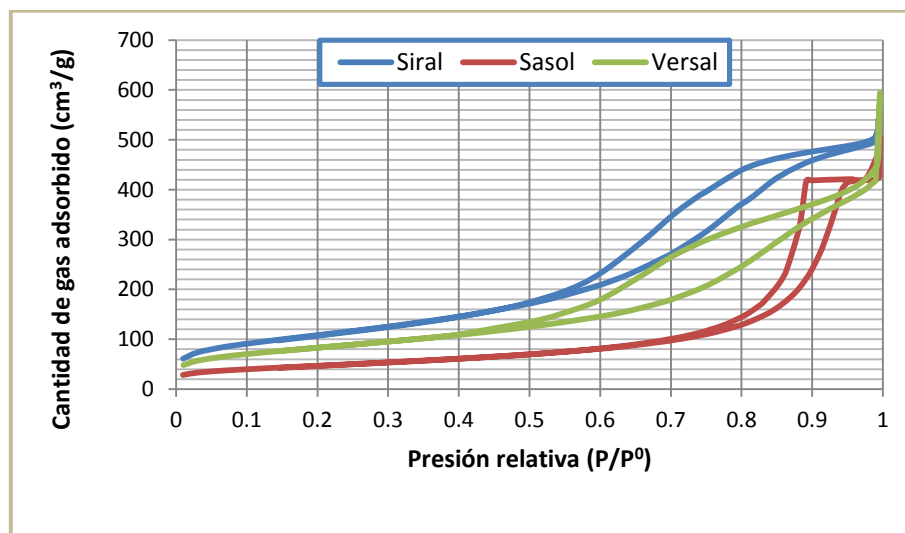
Gráfica 25. Distribución de tamaños de poros del soporte Sasol y de los catalizadores NiMo(X)P/Sasol.



Gráfica 26 Distribución de tamaños de poros del soporte Versal y de los catalizadores NiMo(X)P/Versal.

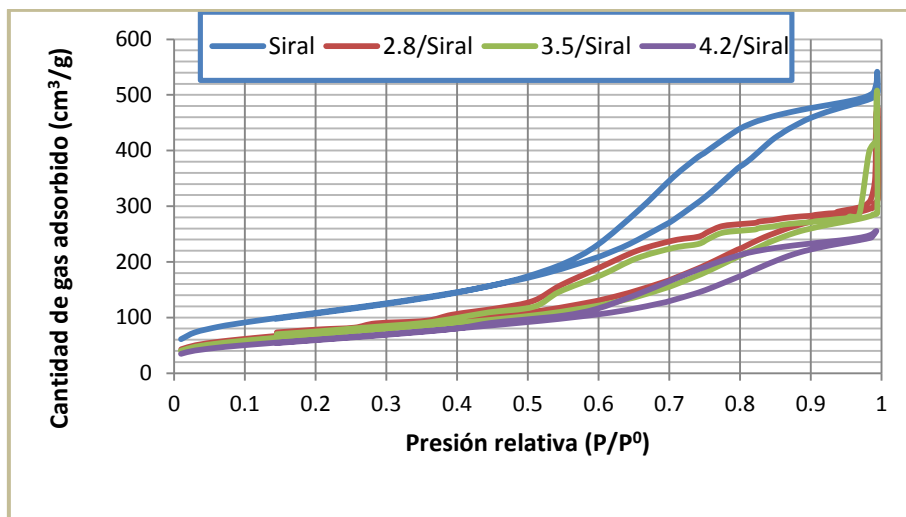
### C. Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> en los soportes Siral, Sasol, Versal y los catalizadores sintetizados.

Las isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> correspondientes a los soportes utilizados y los catalizadores sintetizados se muestran en este apéndice. Se observa en la Gráfica 27 las isotermas correspondientes a los soportes Siral, Sasol y Versal.

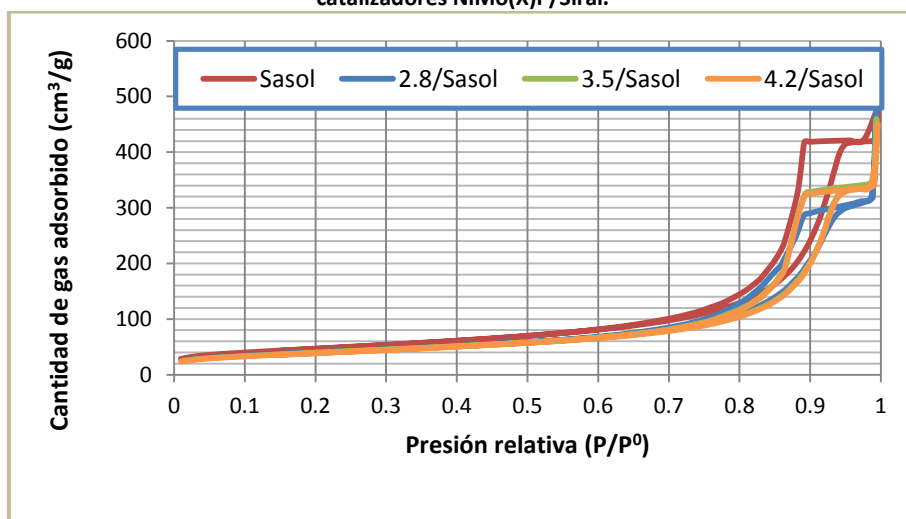


Gráfica 27. Isotermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> en los soportes: Siral, Sasol y Versal.

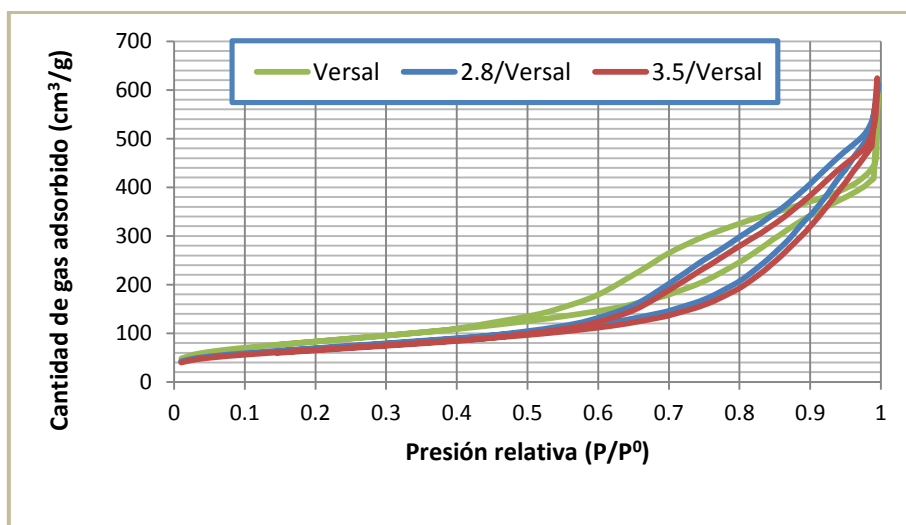
De las Gráficas 28 a la 30 podemos ver las isotermas de adsorción-desorción para los 8 catalizadores sintetizados y su comparación con la histeresis del soporte.



Gráfica 28. Isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  del soporte Siral y de los catalizadores  $NiMo(X)P/Siral$ .



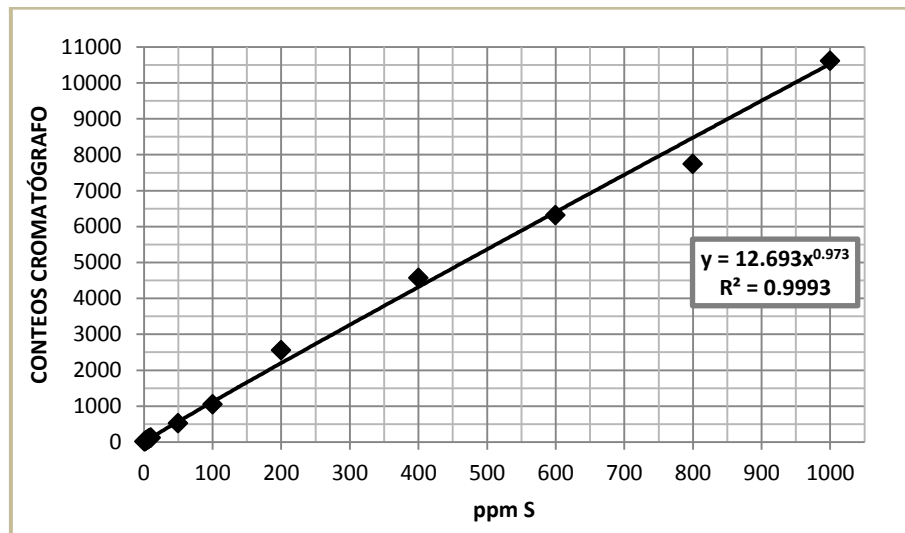
Gráfica 29. Isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  del soporte Sasol y de los catalizadores  $NiMo(X)P/Sasol$ .



Gráfica 30. Isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  del soporte Versal y de los catalizadores  $NiMo(X)P/Versal$ .

### D. Curva de calibración del 4,6-DMDBT disuelto en decano.

A continuación se presenta la curva de calibración utilizada, la cual relaciona las ppm de azufre con los conteos obtenidos del cromatógrafo utilizando como mezcla 4,6-DMDBT-decano.



Gráfica 31. Curva de calibración 4,6-DMDBT disuelto en decano, para determinar las ppm de azufre.

Por lo tanto:

$$ppm \text{ de } S = e^{\left[ \frac{\ln \text{Conteos cromatógrafo} - \ln 12.693}{0.973} \right]}$$

### E. Cálculo de las constantes de rapidez de reacción de los catalizadores NiMo(X)P/Soporte en HDS de 4,6-DMDBT.

Partiendo del balance de especies de un reactor por lotes en la HDS de 4,6-DMDBT:

$$\frac{dN_{4,6-DMDBT}}{dt} = r_{4,6-DMDBT}V \dots (1)$$

El volumen es considerado como constante durante el transcurso de reacción, por lo tanto:

$$\frac{dC_{4,6-DMDBT}}{dt} = r_{4,6-DMDBT} \dots (2)$$





Del modelo de rapidez de reacción de HDS de 4,6-DMDBT se obtiene:

$$r_{4,6-DMDBT} = kC_{4,6-DMDBT}^{\alpha} C_{H_2}^{\beta} \dots (3)$$

El hidrógeno se encuentra en exceso en la reacción, por lo tanto  $\beta = 0$ , así:

$$r_{4,6-DMDBT} = kC_{4,6-DMDBT}^{\alpha} \dots (4)$$

Sustituyendo el modelo de rapidez de reacción (4) en (2):

$$\frac{dC_{4,6-DMDBT}}{dt} = kC_{4,6-DMDBT}^{\alpha}$$

Se considera de pseudo primer orden, de esta forma:

$$\frac{dC_{4,6-DMDBT}}{dt} = kC_{4,6-DMDBT} \dots (5)$$

Resolviendo:

$$\int_{C_{inicial}}^{C_{final}} \frac{dC_{4,6-DMDBT}}{C_{4,6-DMDBT}} = \int_{t_{inicial=0}}^{t_{final}} k * dt$$
$$-\ln \frac{C_{4,6-DMDBT}}{C_{inicial}^{4,6-DMDBT}} = kt \dots (6)$$

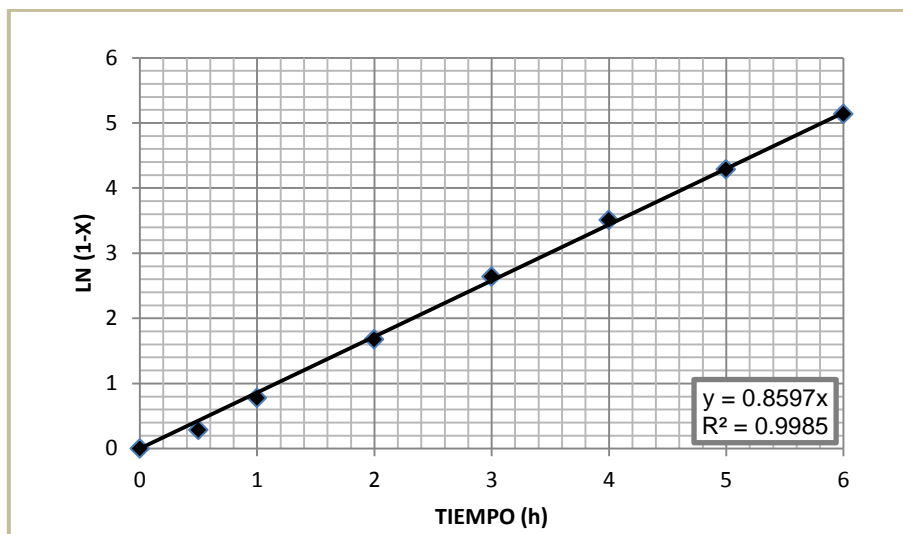
Recordando que:

$$C_{4,6-DMDBT} = C_{inicial}^{4,6-DMDBT} (1 - X) \dots (7)$$

Sustituyendo (7) en (6):

$$-\ln(1 - X) = kt \dots (8)$$

Graficando los valores anteriores obtenemos la constante de rapidez de reacción para el 4,6-DMDBT (en unidades de  $h^{-1}$ ), se verifica que el coeficiente de correlación obtenido sea mayor a 0.99 esto con el fin de corroborar la suposición de pseudo primer orden. Como ejemplo observar la Gráfica 32



Gráfica 32. Obtención de la constante de rapidez en la HDS del 4,6-DMDBT del catalizador NiMo(3.5 átomos de Mo/nm<sup>2</sup>)P/Siral.

Una vez obtenido el valor de la constante de rapidez en h<sup>-1</sup>, se realiza el cambio de unidades a [1/h<sup>-1</sup>\* átomos Mo] (con el objetivo de comparar el valor de la actividad catalítica con el uso de diferentes soportes y concentraciones de átomos de Mo/nm<sup>2</sup>). El cálculo correspondiente se muestra a continuación:

$$\frac{1}{\left[ (|Constante\ de\ rapidez|\ h) \left( |Valor|\ \frac{g\ HPC}{g\ Catalizador} \right) (W_{catalizador}) (PM\ HPC) \left( \frac{12\ mol\ de\ Mo}{1\ mol\ de\ HPC} \right) (NA) \right]}$$

$$[=] \frac{1}{h * \text{átomos de Mo}}$$

Donde:

- W<sub>catalizador</sub> = Masa de catalizador sulfurado colocado en el reactor por lotes.
- Valor = Cantidad de HPC (Ni<sub>7/2</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) por gramo de catalizador
- PM del HPC reducido = 2243 g/mol.
- NA = Número de Avogadro = 6.023\* 10<sup>23</sup> átomos de Mo.

## F. Análisis cromatográfico de los productos de reacción en la HDS del 4,6-DMDBT.

La cromatografía de gases permite identificar cuantitativamente y cualitativamente los componentes de una muestra, esto es posible por medio de los tiempos de retención (los cuales son únicos para cada compuesto a determinadas condiciones).

A continuación se presenta el cromatograma típico en la HDS del 4,6-DMDBT utilizando el catalizador NiMo(4.2 átomos de Mo/nm<sup>2</sup>)P/Sasol, después de 6 h de reacción.

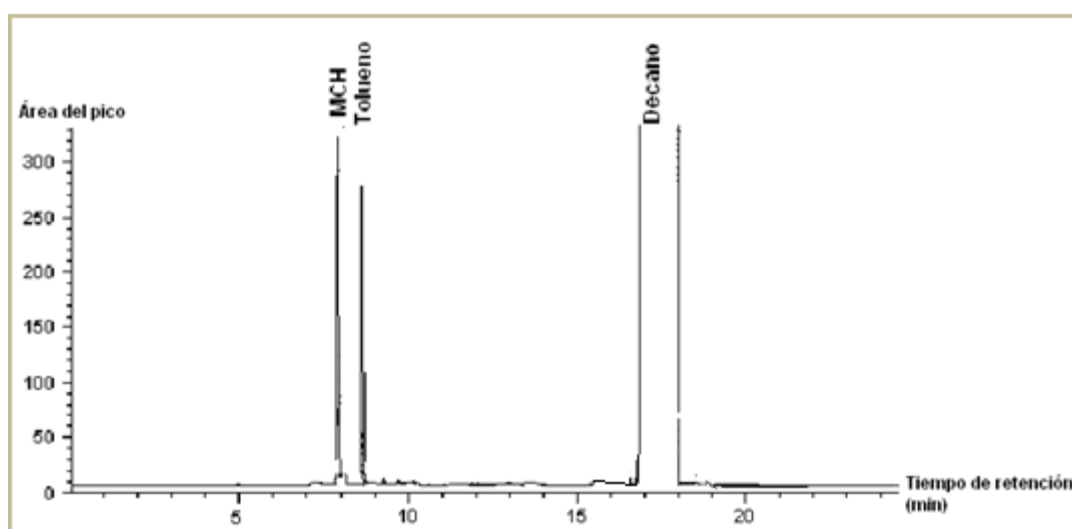


Figura 48. Cromatograma obtenido en el cromatógrafo de gases FID en la HDS del 4,6-DMDBT utilizando el catalizador NiMo(4.2 átomos de Mo/nm<sup>2</sup>)P/Sasol, después de 6 h de reacción (a 320 °C y 1200 psi). Ampliado y seleccionado en un tiempo de retención de 0 a 25 min para una mejor interpretación.

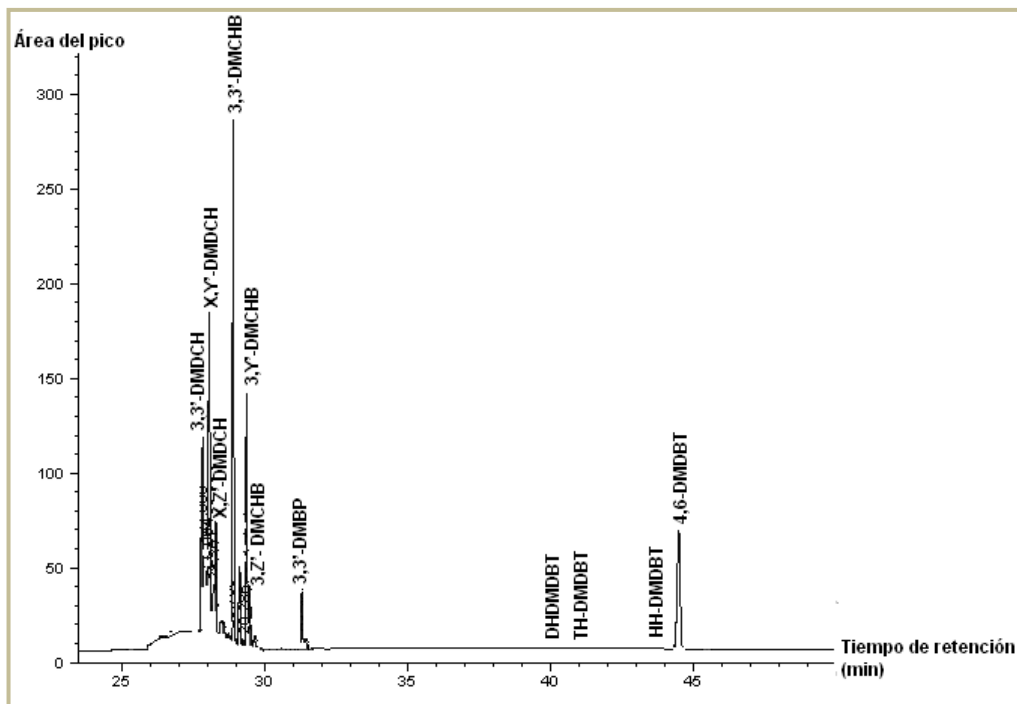


Figura 49. Cromatograma obtenido en el cromatógrafo de gases FID en la HDS del 4,6-DMDBT utilizando el catalizador NiMo(4.2 átomos de Mo/nm<sup>2</sup>)P/Sasol, después de 6 h de reacción (a 320 °C y 1200 psi). Ampliado y seleccionado en un tiempo de retención de 24 a 50 min para una mejor interpretación.

Se observan en los cromatogramas anteriores que los productos de reacción son 3,3'-DMDCH, X,Y'-DMDCH, X,Z'-DMDCH (tomados en cuenta al momento de realizar el análisis de productos como Dimetildiciclohexilo), 3,3'-DMCHB, 3,Y'-DMCHB, 3,Z'-DMCHB (tomados estos en cuenta al momento de realizar el análisis de productos como Dimetilciclohexilbenceno), 3,3'-DMBP, 4,6-DMDBT, MCH, tolueno, decano.

En los cromatogramas presentados anteriormente, no se observan los productos correspondientes a DH-MDBT, TH-DMDBT y HH-DMDBT; esto debido a que a la sexta de reacción estos productos se convirtieron totalmente en otros (observando el esquema de reacción HDS del 4,6-DMDBT se observa que se transformaron en 3,3'-DMCHB).

A continuación se presenta el reporte cromatográfico [HDS del 4,6-DMDBT a 320 °C y 1200 psi utilizando el catalizador NiMo(4.2 átomos de Mo/nm<sup>2</sup>)P/Sasol] después de 6 h de reacción.

Tabla 21. Reporte cromatográfico HDS del 4,6-DMDBT Catalizador NiMoP(4.2 átomos de Mo/nm<sup>2</sup>)/Sasol, a 320 °C y 1200 psi de presión después de 6 h de reacción

Pico	Tiempo de retención	Área	Nombre
#	[min]	Conteos	
1	7.93	1661	MCH
2	8.66	1349	Tolueno
3	17.61	603228	Decano
4	17.66	101728	Decano
5	17.86	445372	Decano
6	18.03	440917	Decano
7	18.26	8	Decano
8	27.87	772	3,3'-DMDCH
9	28.10	916	X,Y'-DMDCH
10	28.26	150	X,Z'-DMDCH
11	28.94	592	3,3'-DMCHB
12	29.40	255	3,Y'-DMCHB
13	29.53	58	3,Z'-DMCHB
14	31.35	47	3,3'-DMBP
15	41.04	0	TH-DMDBT
16	41.20	0	HH-DMDBT
17	44.53	233	4,6-DMDBT

### G. Espectros Raman de los catalizadores sulfurados (MoS<sub>2</sub>).

Los espectros Raman obtenidos de los catalizadores sulfurados (MoS<sub>2</sub>) que resultaron con mayor actividad catalítica [NiMo(2.8 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> teóricos)P/Siral, NiMo(2.8 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> teóricos)P/Sasol y NiMo(3.5 átomos de Mo/nm<sup>2</sup> teóricos)P/Versal] se muestran en este apéndice.

La Figura 50 muestra el espectro obtenido para el catalizador NiMo(2.8 átomos de Mo teóricos)P/Siral después de ser sulfurado en una zona de desplazamiento Raman de 415 a 385 cm<sup>-1</sup> (región donde se encuentran las bandas características del MoS<sub>2</sub>). En este espectro son notables los picos con máximo en 391 y 409 cm<sup>-1</sup> correspondientes a la fase activa (sulfuro de molibdeno E<sub>2g</sub><sup>1</sup> y A<sub>1g</sub> respectivamente).

La Figura 51 muestra el espectro obtenido para el catalizador NiMo(3.5 átomos de Mo teóricos)P/Versal después de ser sulfurado en una zona de desplazamiento Raman de 410 a 370 cm<sup>-1</sup> (región donde se encuentran las bandas características del MoS<sub>2</sub>).

En este espectro son notables los picos 379 y 401  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes a la fase activa, es decir, sulfuro de molibdeno ( $E_{2g}^1$  y  $A_{1g}$  respectivamente).

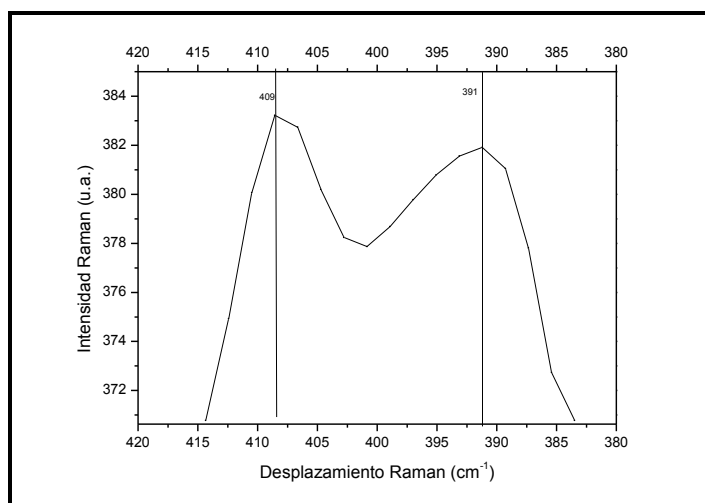


Figura 50. Espectro Raman del catalizador NiMo(2.8 átomos de  $\text{Mo}/\text{nm}^2$ )P/Siral sulfurado en una región de 415 a 385  $\text{cm}^{-1}$ .

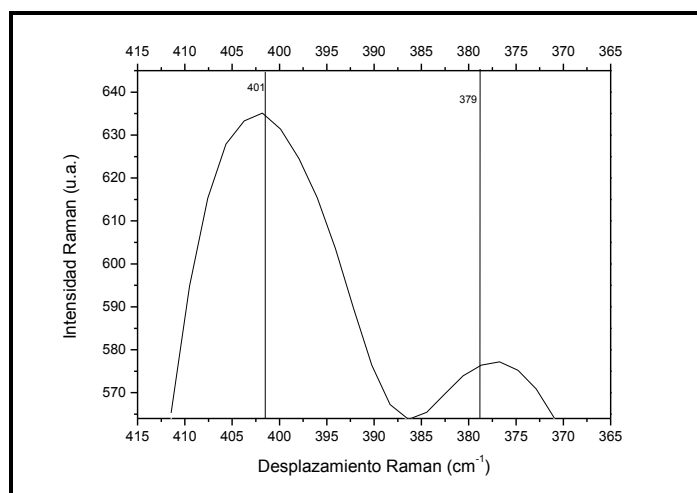


Figura 51. Espectro Raman del catalizador NiMo(3.5 átomos de  $\text{Mo}/\text{nm}^2$ )P/Versal sulfurado en una región de 410 a 370  $\text{cm}^{-1}$ .

Finalmente, en la Figura 52 se presenta el espectro Raman en la región de 410-380  $\text{cm}^{-1}$  para el catalizador NiMo(2.8 átomos de Mo teóricos)P/Sasol. Se pueden observar 2 bandas intensas, la primera presenta un pico con un máximo en 385  $\text{cm}^{-1}$  asignado al sulfuro de molibdeno (modo de vibración  $E_{2g}^1$ ). En la segunda banda (región 395-410  $\text{cm}^{-1}$ ) la asignación de los picos correspondientes a la fase sulfurada es difícil, ya que no aparecen como máximos definidos y existe un traslape con la contribución del soporte Titania que tiene una banda Raman en  $\sim 400 \text{ cm}^{-1}$ .

Para obtener la información de la contribución de la banda de  $\text{MoS}_2$  ( $\sim 405 \text{ cm}^{-1}$  modo de vibración  $A_{1g}$ ) y la de la Titania ( $\sim 400 \text{ cm}^{-1}$ ), se procede a realizar la deconvolución del espectro Raman en esa región, por lo que se recurre al programa “ajuste de pico”. Los resultados son mostrados en la Figura 53: en esta figura puede observarse el pico correspondiente a la contribución del soporte titania (fase anatasa) en  $401 \text{ cm}^{-1}$  y el correspondiente a la fase activa ( $\text{MoS}_2 A_{1g}$ ) en  $406.5 \text{ cm}^{-1}$ .

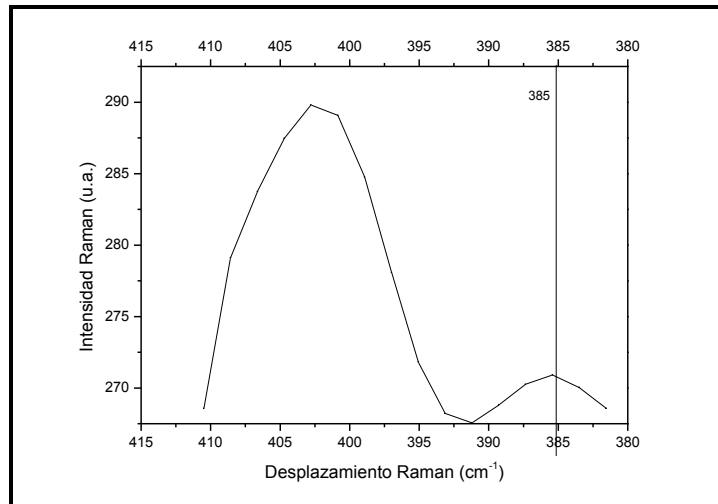


Figura 52. Espectro Raman del catalizador NiMo(2.8 átomos de  $\text{Mo}/\text{nm}^2$ )P/Sasol sulfurado en una región de 410 a 370  $\text{cm}^{-1}$ .

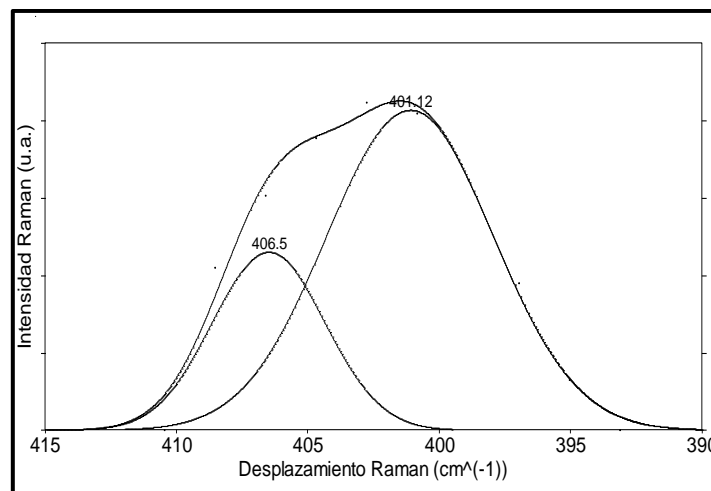


Figura 53. Espectro Raman del catalizador NiMo(2.8 átomos de  $\text{Mo}/\text{nm}^2$ )P/Sasol sulfurado después del análisis de deconvolución.