



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“EFECTO DE LA CARGA METÁLICA EN CATALIZADORES NiMo
SOPORTADOS EN TITANIA”**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA

ALEXANDER GARCÍA LÓPEZ



MÉXICO, D.F.

2013



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesora Lucila Cecilia Méndez Chávez

VOCAL: Profesor Marco Antonio Uresti Maldonado

SECRETARIO: Profesora Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva

1er. SUPLENTE: Profesor Juan Arturo Mendoza Nieto

2° SUPLENTE: Profesora Ileana Rodríguez Castañeda

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio 222, conjunto "E", Facultad de Química,
Departamento de Ingeniería Química, UNAM

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva

Firma

SUPERVISOR TÉCNICO:

M. en I. Rodrigo Arturo Ortega Domínguez

Firma

SUSTENTANTE:

Alexander García López

Firma

1. Introducción.....	12
2. Objetivos	15
2.1 Objetivo general	15
2.2 Objetivos particulares.....	15
3. Antecedentes	16
3.1 El petróleo. México y el mundo	16
3.2 Hidrotratamiento.....	17
3.3 Hidrodesulfuración	18
3.3.1 Reactividad de compuestos de azufre en hidrodesulfuración	21
3.3.2 La reacción de HDS de dibenzotiofeno	22
3.4 Preparación de catalizadores heterogéneos para hidrodesulfuración.....	24
3.5 Componentes de catalizadores de HDS	25
3.5.1 Fase activa.....	25
3.5.2 Promotor	29
3.5.3 Soporte	29
3.6 Efecto de la carga metálica en catalizadores para el hidrotratamiento	34
3.7 Métodos de caracterización	35
3.7.1 Fisisorción de nitrógeno	35
3.7.2 Difracción de rayos X (DRX)	44
3.7.3 Reducción a temperatura programada (TPR)	46
3.7.4 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)	48
3.7.5 Cromatografía de gases	49
4. Desarrollo experimental.....	50
4.1 Síntesis de soportes y catalizadores.....	50
4.1.1 Soportes.....	50

4.1.2 Preparación de catalizadores.....	50
4.2 Métodos de caracterización	53
4.2.1 Fisorción de nitrógeno	53
4.2.2 Difracción de rayos X (DRX)	54
4.2.3 Reducción a temperatura programada (TPR)	54
4.2.4 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)	55
4.3 Pruebas de actividad catalítica	55
4.3.1 Activación de los catalizadores	55
4.3.2 Evaluación de la actividad catalítica.....	56
4.4 Cromatografía de gases.....	57
5. Resultados y discusión	58
5.1 Soportes.....	58
5.1.1 Fisorción de N ₂	58
5.1.2 Difracción de rayos X	62
5.2 Caracterización de los catalizadores en su estado oxidado	63
5.2.1 Fisorción de N ₂	63
5.2.2 Difracción de rayos X.....	67
5.2.3 Reducción a temperatura programada.....	70
5.3 Caracterización de los catalizadores en su estado sulfurado	76
5.3.1 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución	76
5.3.2 Evaluación de la actividad catalítica	81
5.3.3 Determinación de las constantes cinéticas de la hidrosulfuración de DBT	84
5.3.4 Evaluación de la selectividad	85
6. Conclusiones.....	90
7. Referencias bibliográficas.....	92

8. Anexos	96
8.1 Impregnación de la fase activa (MoO_3 y NiO)	96
8.2 Materiales y equipos utilizados para la síntesis de catalizadores	97
8.3 Materiales y equipos utilizados para la activación de catalizadores.....	98
8.4 Preparación de disoluciones para las pruebas de actividad catalítica	98
8.5 Materiales y equipos utilizados para realizar las pruebas de actividad catalítica.....	98
8.6 Cálculo de grado de reducción.....	99
8.7 Relación de productos	100
8.8 Constantes de rapidez de reacción.....	101

Nomenclatura

API	Siglas en inglés de American Petroleum Institute.
°C	Grados Celsius (unidad de temperatura).
4,6-DMBDT	4,6-Dimetildibenzotiofeno.
4-MBDT	4-Metildibenzotiofeno.
Å	Angström (unidad de longitud, 10^{-10} m).
Atm	Atmósfera (unidad de presión).
BF	Bifenilo.
CHB	Ciclohexilbenceno.
DBT	Dibenzotiofeno.
DRX	Difracción de Rayos X.
DSD	Ruta de desulfuración directa en la reacción de HDS.
EPA	Siglas en inglés de Environmental Protection Agency.
FN₂	Fisisorción de Nitrógeno.
H_{ads}	Entalpía de adsorción.
HDS	Hidrodeshulfuración.
HHDBT	1, 2, 3, 4, 4a, 9b-hexahidrodibenzotiofeno.
HID	Ruta de hidrogenación en la reacción de HDS.
HMA	Heptamolibdato de amonio tetrahidratado.
HRTEM	Siglas en inglés de High-Resolution Transmission Electron Microscopy.
IUPAC	Siglas en inglés de International Union of Pure and Applied Chemistry.
kJ	kilojoules (unidad de energía).
MCM-41	Siglas en inglés de Mobil Composition of Matter.
N_A	Número de Avogadro $6.0221 \cdot 10^{23}$ moléculas/mol.
NiNi	Nitrato de níquel hexahidratado.
nm	Nanómetro (unidad de longitud, 10^{-9} m).
OCDE	Siglas en inglés de Organisation for Economic Co-operation and Development.
ppm	Partes por millón.

S_{BET}	Área superficial específica o área BET (m^2g^{-1}).
SEM-EDS	Siglas en inglés de Scanning Electron Microscopy with Energy –Dispersive X-ray Spectroscopy.
SO_x	Óxidos de azufre.
STM	Siglas en inglés de Sulphur Transition Metal.
Titania	Conjunto de compuestos generados a partir de TiO_2 .
THDBT	1, 2, 3, 4-tetrahidrodibenzotiofeno.
TRP	Siglas en inglés de Temperature-Programmed Reduction.
U.A.P.	Ultra Alta Pureza
α	Grado de reducción total.
σ	Área ocupada en la superficie por una molécula adsorbida. Para el N_2 corresponde a 16.2×10^{-20} ($\text{m}^2\text{molécula}^{-1}$).
τ	Tensión superficial del adsorbato (para la fase líquida del nitrógeno es igual a 8850 erg cm^{-2}).
ω	Volumen molar del nitrógeno líquido ($34.65 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$).

Resumen

El objetivo del presente trabajo es evaluar el efecto que tiene la variación de la carga metálica en el comportamiento de los catalizadores de hidrodesulfuración profunda con base en Mo, promovidos con Ni y soportados en titania.

Para cumplir con este objetivo se utilizaron dos diferentes materiales nanoestructurados como soportes: TiO₂ nanopolvo (NP) y TiO₂ nanotubos (NT). Los NT se sintetizaron a través de un tratamiento hidrotérmico utilizando como materia prima la titania (TiO₂) en su fase anatasa.

Los catalizadores de HDS se sintetizaron mediante el método de co-impregnación incipiente de Ni y Mo. La composición de los catalizadores preparados fue la siguiente: 0.75 % en peso de NiO y 3 % en peso de MoO₃ (catalizador 1), 1.5 % en peso de NiO y 6 % en peso de MoO₃ (catalizador 2), 3 % en peso de NiO y 12 % en peso de NiO (catalizador 3) y 4.5 % en peso de NiO y 18 % en peso de MoO₃ (catalizador 4). En cada catalizador se mantuvo la relación molar Mo:Ni de 2:1.

Los catalizadores preparados, se caracterizaron en estado oxidado con las técnicas de fisisorción de nitrógeno, difracción de rayos X y reducción a temperatura programada. La caracterización en estado sulfurado se realizó con la técnica de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución y finalmente se evaluó la actividad catalítica de los catalizadores por medio de la reacción modelo de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT).

Los resultados obtenidos de las pruebas de caracterización efectuadas a los catalizadores indicaron que el soporte de NT tiende a dispersar mejor la fase activa (Mo) y promotor (Ni) en su superficie que el soporte NP. Los catalizadores soportados en NT presentan un mayor grado de reducción y cristales de MoS₂ más pequeños y menos apilados que los soportados en NP. Los catalizadores

soportados en NP tienden a desulfurar al dibenzotiofeno preferentemente por la ruta de desulfuración directa (DSD) y los catalizadores soportados en NT por la ruta de hidrogenación (HID).

En el presente trabajo se observó que al aumentar la carga metálica de óxido de níquel (NiO) y óxido de molibdeno (MoO₃) aumenta la actividad de los catalizadores, para un mismo soporte. En el soporte NP, el aumento de actividad se observó hasta la carga de 1.5 % en peso de NiO y 6 % en peso de MoO₃. En el segundo material (NT), la mayor actividad se obtuvo con la carga de 3 % en peso de NiO y 12 % en peso de MoO₃. Esto indica que el soporte NT tiene mayor capacidad para dispersar especies depositadas de Ni y Mo.

Como resultado final se observó que los catalizadores de NiMo soportados en NT presentan mayor conversión de DBT que sus análogos soportados en NP. El catalizador 3 soportado en NT fue el más activo entre todos los catalizadores estudiados ya que desulfuró el 100 % de las moléculas presentes en la solución modelo y además es quien presentó el mayor valor de la constante de rapidez de reacción.

1. Introducción

Actualmente el cuidado del medio ambiente es una prioridad. Así, el uso irracional de los recursos naturales comenzó y continúa generando contaminantes que dañan los hábitats naturales de muchas especies, incluida la nuestra. Por otra parte, es difícil prescindir de los recursos naturales debido a que es necesario satisfacer las altas demandas energéticas de la sociedad contemporánea. Esta paradoja ha generado la necesidad de desarrollar una serie de fuentes alternativas de energía, entre las que destacan la energía eólica, solar, biocombustibles, etc. Sin embargo, dichas fuentes de energía aún no son rentables comparadas con el uso de los combustibles fósiles, por lo tanto, se vislumbran como futuras alternativas para cuando éstos se acaben o como complementos para disminuir su uso.

El petróleo, mezcla de hidrocarburos, materia prima para la obtención de una diversa gama de productos y principal fuente de energía, ha llevado su consumo a nivel mundial a una escala nunca antes imaginada. Las reservas de petróleo ligero que son fáciles de procesar están disminuyendo drásticamente, consecuentemente para satisfacer la demanda se ha vuelto necesario el uso de las fracciones más pesadas de petróleo, las cuales contienen una gran cantidad de compuestos con heteroátomos (S, N, O) y algunos metales.

Actualmente, existen muchas etapas de procesamiento de petróleo antes de poder ser utilizado. Una de ellas es la refinación, proceso en donde se busca dar valor agregado al petróleo crudo, al eliminar a los compuestos indeseados y dejar en mayor cantidad a aquellos que pueden comercializarse. Así mismo, dentro de la refinación un subproceso de gran importancia es la hidrodesulfuración (HDS), que consiste en la reacción del petróleo crudo con hidrógeno a elevada temperatura y presión en presencia de un catalizador heterogéneo ¹. En este subproceso se busca la reducción en concentración de azufre, heteroátomo presente en mayor concentración en el petróleo y principal responsable de la formación de una amplia gama de compuestos indeseados ².

1. Introducción

Los niveles de azufre a nivel mundial en el petróleo crudo oscilan entre 0.1 % y 5.5 % en peso y como caso específico del petróleo mexicano, éste contiene entre 1 % a 4.0 % en peso ³, dependiendo del tipo de crudo. Es necesario eliminar el azufre del petróleo dado que al llevarse a cabo la combustión de sus derivados, se desprenden a la atmosfera óxidos de azufre (SO_x). Los óxidos de azufre traen consecuencias como: lluvia ácida, alteraciones del genoma, enfermedades de las vías respiratorias, cáncer, etc. Por lo tanto, la Agencia de Protección Ambiental (EPA, por sus siglas en inglés) de los Estados Unidos de América y su homóloga en la Unión Europea, han establecido gradualmente niveles cada vez más bajos de azufre en combustibles. En 2006, Estados Unidos de América estableció que el contenido de azufre en la gasolina y diésel debería ser menor a 30 ppm, así mismo, en 2008 la Unión Europea y México establecieron un nivel menor a 10 ppm y 15 ppm de azufre, respectivamente ^{4, 5}.

Remover los altos contenidos de azufre es un problema serio causado por dos situaciones: primero, los organismos reguladores demandan niveles cada vez más bajos de azufre en gasolina y diésel, y segundo, cada año también aumenta el contenido de azufre en el petróleo, es decir, la gravedad API (American Petroleum Institute) del petróleo está disminuyendo ⁶.

Los compuestos orgánicos presentes en el petróleo poseen diferente reactividad bajo las mismas condiciones de reacción. Los compuestos alifáticos de azufre son mucho más reactivos que los aromáticos (refractarios) ⁶. Hasta el momento no existen catalizadores que puedan efectuar la remoción de todas las moléculas azufradas presentes en el petróleo. Los compuestos más difíciles de eliminar son aquellos que contienen anillos aromáticos condensados como es el caso del dibenzotiofeno (DBT) y sus análogos impedidos estéricamente como son el 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). En los últimos dos, los sustituyentes alquílicos presentes en las posiciones 4 ó 4 y 6 provocan que el átomo de azufre resulte prácticamente inaccesible para los sitios activos del catalizador. Los compuestos azufrados mencionados anteriormente son los responsables del alto contenido de azufre presente en los combustibles,

incluso aún después de haber sido sometidos a procesos de hidrot ratamiento ⁷. Se ha encontrado que para la eliminación de los compuestos aromáticos de azufre existen dos rutas principales que son: hidrogenación (HID) y desulfuración directa (DSD). El dibenzotiofeno y sus análogos reaccionan por las dos rutas, sin embargo, se trata de sintetizar catalizadores que proporcionen tendencia hacia la DSD, de esta forma se evita el aumento en el costo del proceso generado por el consumo de hidrógeno.

Para la HDS convencional, los catalizadores más utilizados son aquellos que poseen como fase activa sulfuro de molibdeno, promovido por sulfuro de níquel o sulfuro de cobalto y soportados en gamma-alúmina. Para satisfacer los estándares internacionales actuales en cuanto al nivel de azufre en gasolina y diésel se ha propuesto cambiar el catalizador por uno más activo, de esta forma el costo implicado es mínimo y se pueden mantener las condiciones de operación de la planta. Para lograrlo se han investigado diferentes opciones que van desde el uso de catalizadores másicos, reducción de la carga metálica en los catalizadores pero sin afectar su actividad o cambiar el soporte convencional por otros que posean mejores propiedades fisicoquímicas.

Al mismo ritmo que los problemas crecen, la tecnología desarrolla nuevas herramientas para poder enfrentarlos, así, en catálisis se deja atrás a los materiales convencionales y se da la bienvenida a los materiales nanoestructurados, los cuales por sus propiedades fisicoquímicas se convierten en una opción para ser utilizados como soportes y que posiblemente puedan mejorar la actividad de los catalizadores.

El presente trabajo de tesis se enfocó en investigar el efecto de la carga metálica de la fase activa y del promotor, así como de las propiedades fisicoquímicas de los soportes nanoestructurados de titania sobre la reacción de HDS del DBT.

2. Objetivos

2.1 Objetivo general

Evaluar el efecto de la carga metálica en catalizadores de NiMo soportados en diferentes materiales nanoestructurados de dióxido de titanio y evaluar su comportamiento catalítico en la reacción de HDS de DBT.

2.2 Objetivos particulares

- Sintetizar estructuras tubulares por el método hidrotérmico para ser utilizadas como soportes catalíticos.
- Caracterizar los soportes catalíticos por las técnicas de: fisisorción de nitrógeno (FN_2), difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido con espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (SEM-EDS).
- Preparar catalizadores NiMo de diferentes cargas metálicas soportadas en TiO_2 nanopolvo (NP) y TiO_2 nanotubos (NT).
- Caracterizar los catalizadores preparados en su estado oxidado y sulfurado por las técnicas de: FN_2 , DRX, reducción a temperatura programada (TPR) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).
- Evaluar la actividad y selectividad de los catalizadores sintetizados en la reacción de HDS de DBT.
- Evaluar la relación que existe entre la variación de la carga metálica, las propiedades texturales del soporte, las características del catalizador en estado oxidado y sulfurado en su desempeño en la reacción de HDS del DBT.

3. Antecedentes

3.1 El petróleo. México y el mundo

Análisis hechos por la Organización para la Cooperación y Desarrollo Económico (OCDE), señalan que en México se consumen 740 millones de barriles de petróleo por año, es decir, el 2.3 % de todo el petróleo que se consume a nivel mundial. En 2011 el consumo mundial de petróleo alcanzó los 32.13 miles de millones de barriles de petróleo ⁸.

En 2013 la Administración de Información de Energía de los Estados Unidos señala en su último análisis interno que, los niveles de azufre presentes en el petróleo están en constante crecimiento, así, para el año 2012 se alcanzó 1.41 % en peso de azufre en el petróleo de aquel país, es decir, 60% más de lo que contenía el petróleo extraído en 1985 ⁹. Esta misma problemática ha surgido en todos los países del mundo.

En la Figura 3.1, se ubican algunos tipos de petróleos, en ella se señala su gravedad API, así como su contenido de azufre. Los grados API dan una idea de las características para la destilación del petróleo y la cantidad de productos útiles como la gasolina y el queroseno que se pueden obtener de ellos. Si el número de grados API es pequeño, como es el caso del crudo de Athabasca, Canadá, los productos que se pueden obtener por un volumen definido son mucho menores que los obtenidos a partir de un petróleo con un alto grado API.

El petróleo mexicano (crudo Maya), se encuentra entre los petróleos con más bajos grados API (22 grados API), es por ello que siempre se cotiza con un precio más bajo con respecto a otros petróleos del mundo.

El petróleo crudo no tiene ninguna aplicación, es por ello que es sometido a un proceso de refinación. El proceso de refinación tiene la finalidad de separar los

3. Antecedentes

componentes útiles del petróleo y, adecuar las características de los productos terminados para satisfacer las necesidades de la sociedad ¹⁰.

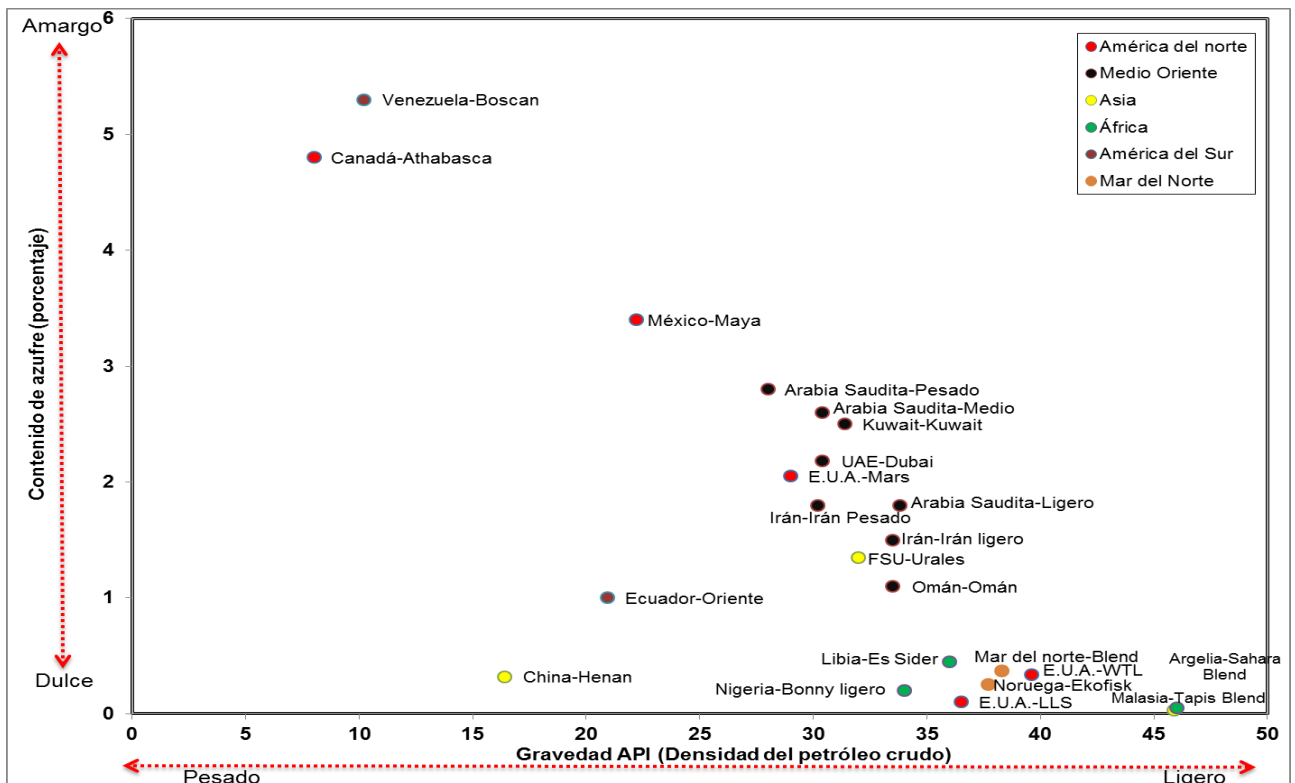


Figura 3.1. Petróleo crudo y sus diferentes características de calidad ⁹.

3.2 Hidrotratamiento

El hidrotratamiento (HDT) es un proceso catalítico utilizado en las refinerías para saturar hidrocarburos insaturados y para remover elementos no deseados de las corrientes de petróleo por medio de una reacción de la corriente de proceso con gas hidrógeno a presión y temperatura elevadas. El HDT implica pequeños cambios en los pesos moleculares de los reactivos, pero tratando de mantener estructuras similares a las iniciales ¹¹.

El hidrotratamiento es un proceso usado para remover cerca del 90 % de los compuestos que generan contaminantes al momento de la combustión en los motores de combustión interna. Dentro de los elementos que se remueven por este proceso son: azufre, hidrodesulfuración (HDS); nitrógeno,

3. Antecedentes

hidrodesnitrogenación (HDN); oxígeno, hidrodesoxigenación (HDO); y metales, hidrodesmetalización (HDM). La remoción de estos contaminantes se hace para disminuir el impacto ambiental, es decir, evitar la formación de los SO_x y NO_x cuando estos productos sean utilizados, y para aumentar la vida útil de las unidades de refinación, es decir, evitar que los catalizadores de las unidades de reformación de petróleo se envenenen.

Algunos problemas a considerar dentro del desarrollo de nuevos catalizadores son: evitar la pérdida de octanaje de las gasolinas producidas a partir de petróleo, disminuir el consumo de H_2 y evitar el aumento en el costo del proceso. Se ha propuesto que para lograr lo antes mencionado es necesario usar catalizadores con preferencia hacia la ruta DSD ¹². La selectividad del catalizador hacia la ruta de DSD o la ruta de HID dependen de una serie de factores entre los cuales destacan: la naturaleza, composición y condiciones de impregnación de la fase activa (Mo/W), del promotor (Ni/Co), del soporte utilizado, así como de su tratamiento térmico ¹².

3.3 Hidrodesulfuración

El método utilizado industrialmente para remover el azufre del petróleo es conocido como hidrodesulfuración catalítica (HDS). En la reacción de HDS el hidrógeno gaseoso reacciona con los compuestos de azufre en presencia de un catalizador heterogéneo a alta temperatura y presión. En esta reacción se produce el correspondiente hidrocarburo desulfurado y H_2S (Figura 3.2) ².

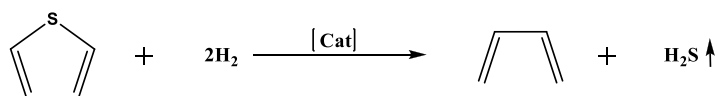


Figura 3.2. Esquema general de la reacción de HDS ².

Los catalizadores utilizados industrialmente para HDS generalmente están conformados por sulfuros de molibdeno o tungsteno como fase activa, sulfuro de

3. Antecedentes

níquel o cobalto como promotor, y soportados en gamma-alúmina. Las condiciones típicas de operación del proceso de HDS varían entre 300 a 450 °C de temperatura y de 10 a 250 atm de presión con hidrógeno, dependiendo de la fracción del petróleo a ser tratado ².

El proceso de HDS es un paso importante durante el hidrotratamiento del petróleo debido a que remueve gran parte de los compuestos azufrados. Sin la HDS los catalizadores utilizados en pasos subsecuentes de refinación serían envenenados. El azufre presente en el petróleo puede llegar a concentraciones entre 0.1 % en peso (petróleo ligero) y 5.5 % en peso (petróleo pesado). En México, el petróleo Maya que constituye más de la mitad de la producción nacional es catalogado dentro del petróleo pesado debido a su alto contenido de azufre, el cual puede llegar a ser de hasta el 4.0 % en peso ^{13, 14}. El azufre generalmente se presenta en una gran variedad de compuestos entre los que destacan: tioles, sulfuros, disulfuros, tiofenos, benzotiofenos y dibenzotiofenos (Figura 3.3) ².

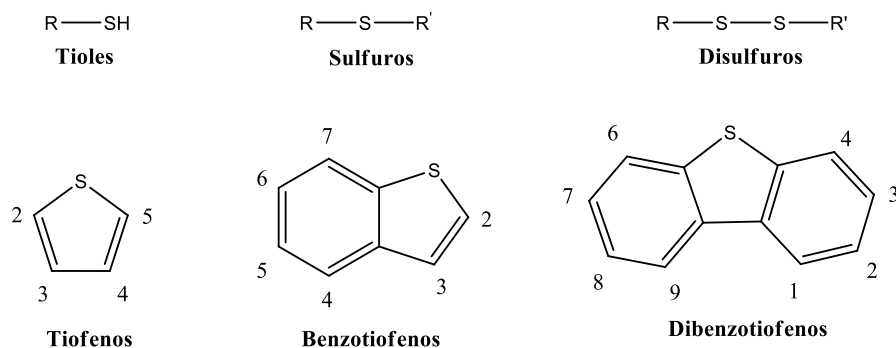


Figura 3.3. Compuestos de azufre presentes en el petróleo.

El proceso convencional de HDS es efectivo para remover los compuestos azufrados de cadena alquílica (tioles, sulfuros y disulfuros), así como el tiofeno, benzotiofeno y sus derivados alquilados, pero enfrenta dificultades para desulfurar al DBT y sus derivados sustituidos en las posiciones 4 y 6 como son: el 4-MDBT y el 4,6-DMDBT. Éstos últimos dos son los responsables del alto contenido de azufre que presentan los combustibles derivados del petróleo aún después del proceso de HDS. La dificultad para la eliminación del azufre de las moléculas de 4-

3. Antecedentes

MDBT y 4,6-DMDBT está relacionada con la estabilidad generada por la resonancia entre los electrones de los anillos aromáticos y los electrones del azufre. Cuando el proceso de HDS es capaz de desulfurar una mayor cantidad de moléculas, llegando a una concentración menor a las 10 ppm de azufre se conoce como “desulfuración profunda”. El desarrollo de este tipo de procesos es objeto de estudio de un gran número de grupos de investigación a nivel mundial debido a que no se ha encontrado una solución satisfactoria a este problema ^{13, 14}.

Actualmente, una de las posibilidades para disminuir la cantidad de S, es el aumento en la temperatura de operación del proceso. Sin embargo, esta opción presenta dos problemáticas: primero, no se puede eliminar compuestos refractarios como son el dibenzotiofeno y sus derivados alquilados (ver Figura 3.4) ^{13,14}, y segundo, para llevar a cabo el proceso se requiere una alta cantidad de energía; por lo anterior no se considera como un método viable ^{13, 14}.

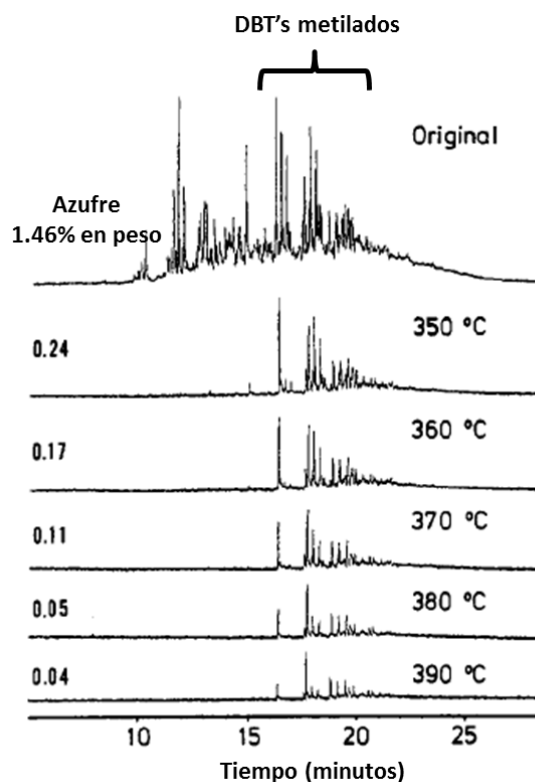


Figura 3.4. Cromatograma de petróleo sometido al proceso de HDS a diferentes temperaturas con un catalizador industrial ^{13, 14}.

3.3.1 Reactividad de compuestos de azufre en hidrodesulfuración

Para la reacción de HDS los compuestos de azufre presentan la siguiente tendencia: “A mayor tamaño, menor reactividad”. Para los compuestos con anillos aromáticos fusionados a la molécula, la baja reactividad es una consecuencia de la estabilidad proporcionada por los sistemas resonantes dentro de él, así, entre más anillos aromáticos hayan en un compuesto de azufre, éste será menos reactivo ¹⁵.

En la Figura 3.5 se encuentran las estructuras químicas de los compuestos con azufre más comunes en las corrientes de petróleo, en ella se grafica su reactividad en la reacción de HDS versus el tamaño de la molécula ¹⁶.

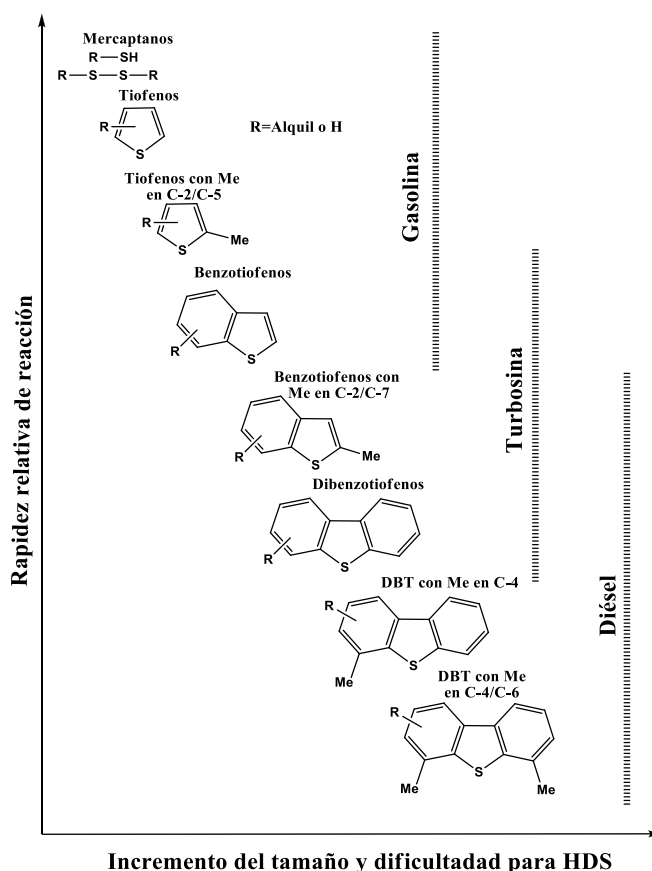


Figura 3.5. Reactividad de compuestos orgánicos de azufre en la reacción de HDS versus tamaño y posición de sustituyentes alquílicos en la molécula ¹⁶.

Como se observa en la Figura 3.5, el dibenzotiofeno (DBT) es uno de los compuestos que presenta mayor resistencia a la eliminación de azufre en las gasolinas, por ello el DBT es una molécula modelo para el estudio y evaluación de catalizadores para la reacción de HDS en laboratorios de investigación ^{17, 18}.

3.3.2 La reacción de HDS de dibenzotiofeno

La Figura 3.6 se presenta el esquema de B. Gates ¹⁹ para la reacción de hidrodesulfuración (HDS) del dibenzotiofeno (DBT). La reacción de HDS puede ocurrir por dos rutas diferentes: la primera es la desulfuración directa (DSD), en donde ocurre el rompimiento de los enlaces C-S de forma directa y se forma como producto principal al bifenilo (BF). La segunda ruta es la hidrogenación (HID), donde, primero se saturan algunos de los enlaces dobles C=C del anillo aromático fusionado a la molécula del tiofeno, para posteriormente desulfurarlo. El producto principal obtenido por esta ruta es el ciclohexilbenceno (CHB).

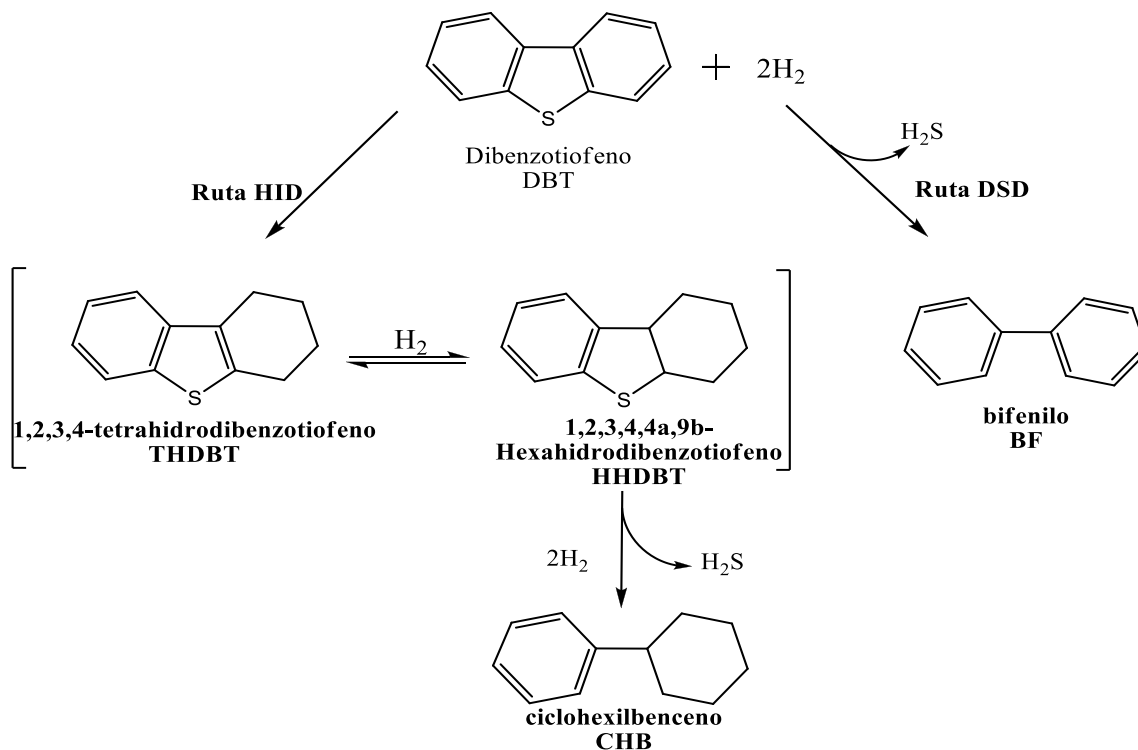


Figura 3.6. Rutas de reacción de HDS del dibenzotiofeno,
DSD = desulfuración directa, HID = hidrogenación.

3. Antecedentes

El objetivo general de la HDS es la eliminación de azufre por cualquiera de las dos rutas. Al conocer las condiciones de operación, así como la naturaleza y reactividad de las especies presentes, es posible manipular y dirigir la reacción hacia algún producto deseado, es decir, es posible hacer a la reacción selectiva.

La selectividad de la HDS puede ser modificada por medio de la variación de las propiedades fisicoquímicas del catalizador empleado. La ruta de eliminación está relacionada con el modo de adsorción de la molécula de azufre, la cual depende de factores como: la cantidad de sitios activos disponibles, la concentración de los reactivos, la concentración de compuestos que compitan por los sitios activos, la composición química de la fase activa y el soporte, solo por mencionar algunos ^{20, 21}.

En la Figura 3.7 se señalan las dos formas de adsorción de la molécula de azufre: la primera (Figura 3.7, A) es la adsorción σ (perpendicular), en ella, la cantidad de sitios activos es baja, por lo que únicamente se presenta interacción entre la molécula de azufre y el sitio activo, este tipo de adsorción corresponde a la DSD. Y la segunda (Figura 3.7, B), es la adsorción π (plana), en ella, la cantidad de sitios activos debe ser alta para que los compuestos de azufre encuentren tres sitios activos próximos, así cada uno de ellos interactuará con cada anillo aromático. Ésta forma de adsorción es la que se presenta en la desulfuración vía HID ^{20 - 22}.

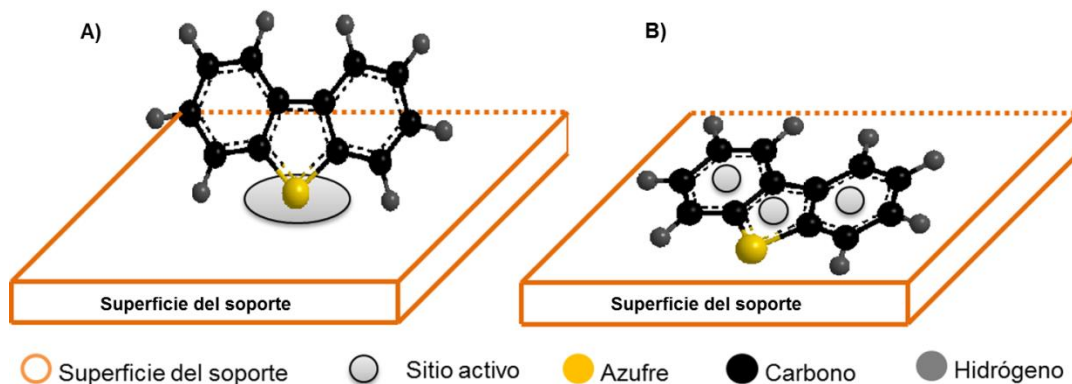


Figura. 3.7. Formas de adsorción del DBT en catalizadores heterogéneos, (A) adsorción perpendicular, (B) adsorción plana ²².

3.4 Preparación de catalizadores heterogéneos para hidrodesulfuración

Los catalizadores son sustancias químicas que disminuyen la energía de activación requerida para iniciar una reacción y traen como consecuencia el aumento en la rapidez de la misma sin alterar de forma alguna los productos finales de la reacción ²³.

En la industria, entre un 85 y 90 por ciento de los procesos hacen uso de los catalizadores para convertir las materias primas en productos con valor agregado ²³.

En los últimos años la catálisis heterogénea ha alcanzado una gran importancia dentro de los procesos industriales debido a las múltiples ventajas que ofrecen los catalizadores heterogéneos frente a los convencionales homogéneos.

En la actualidad, los métodos de preparación de los catalizadores heterogéneos es un tema de gran interés que requiere el manejo de estrategias enfocadas al mejoramiento de los procesos catalíticos, teniendo en cuenta variables como: las condiciones de operación del proceso, los costos de operación, tiempo de vida del catalizador, así como los efectos ambientales que éste pueda generar.

Para la reacción de HDS se hace uso de la catálisis heterogénea, es decir, se utiliza un catalizador que se encuentra en una fase distinta (sólida) a la de los reactivos. Dentro de los catalizadores más utilizados destacan aquellos que utilizan como fase activa metales de transición en estados de oxidación cero o sales de metales de transición (sulfuros, carburos, nitruros, etc.), promovidos por níquel (Ni) o cobalto (Co) y soportados en gamma-alúmina.

El método de impregnación incipiente es el más utilizado industrialmente en la preparación de catalizadores heterogéneos. Este método al igual que todos los que involucran procesos de impregnación del material activo sobre la superficie

del soporte implican una secuencia de pasos como la propuesta por Blanco y Linarte ²⁴:

- a. Evaluación del soporte o transportador.
- b. Contacto del soporte con la disolución impregnante.
- c. Eliminación del exceso de disolución y secado.
- d. Calcinación-activación.

Durante los pasos de impregnación de los metales en el soporte ocurren tres fenómenos principalmente: el flujo capilar de la disolución hacia el cuerpo del soporte, la difusión del ión metálico hacia la interfase sólido-líquido y la adsorción de éstos en las paredes de los poros del soporte (ver Figura 3.8). Dependiendo de la importancia de cada fenómeno, se obtienen diferentes macrodistribuciones de las especies activas a lo largo del cuerpo del catalizador después de la impregnación y del tratamiento térmico ²⁵.



Figura 3.8. Preparación de catalizadores vía impregnación incipiente.

Los poros del soporte se llenan con disolución después de la impregnación (en azul). El catalizador final se muestra en gris indicando que la fase activa se depositó ²⁵.

3.5 Componentes de catalizadores de HDS

3.5.1 Fase activa

La fase activa es el componente principal del catalizador, es la sustancia catalíticamente activa y responsable del aumento en la rapidez de la reacción química.

3. Antecedentes

Para la reacción de HDS se ha implementado el uso de metales de transición como fase activa, principalmente por la capacidad que poseen sus orbitales “*d*” para participar en la formación de enlaces con los electrones de los orbitales “*p*” del azufre. Así, para un elemento dado del bloque *p*, la probabilidad y fuerza de enlace con un metal de transición crece de izquierda a derecha y de abajo hacia arriba en la tabla periódica. Para la reacción de HDS se busca un metal de transición que presente una interacción fuerte con los adsorbatos para que se lleve a cabo la reacción, pero no tan fuerte que la adsorción sea la etapa que domine el proceso ²⁶.

Como se observa en la Figura 3.9, para la reacción de HDS los catalizadores más activos son aquellos que se encuentran en los grupos intermedios del periodo 5 de la tabla periódica. Sin embargo, la mayoría de estos catalizadores son caros y contaminantes potenciales del medio ambiente ²⁶.

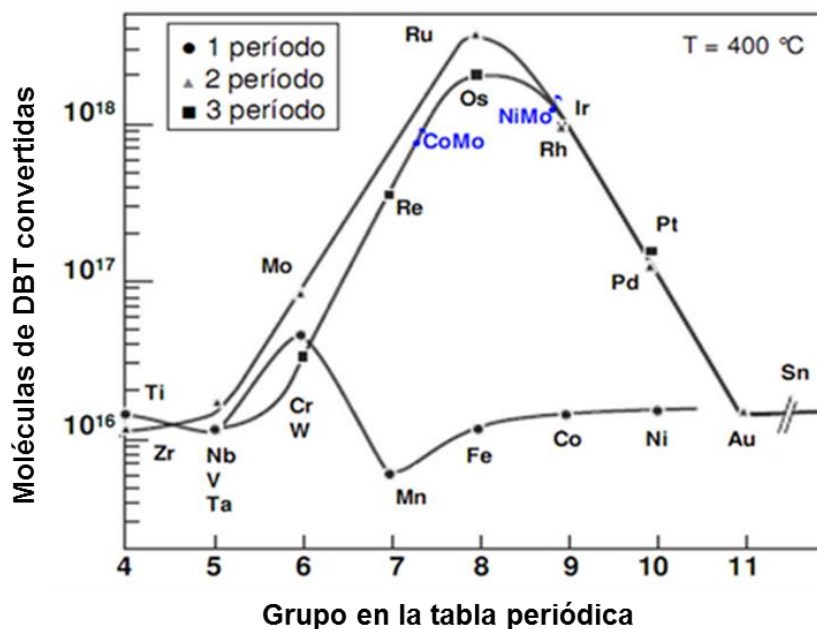


Figura 3.9. Curva de volcán para la conversión de DBT por sulfuros de metales de transición (STM) ²⁶.

Para la fase activa de sulfuro de molibdeno se ha propuesto un modelo como el que se muestra en la Figura 3.10. Un cristal de sulfuro de molibdeno se

3. Antecedentes

forma de átomos de molibdeno que se encuentran entre dos capas de átomos de azufre. Al apilarse los sulfuros de molibdeno, se forma un cristal hexagonal. Dentro de cada capa de MoS_2 , un átomo de Mo(IV) se coordina de forma de prisma trigonal con seis iones de azufre (S^{2-})²⁷.

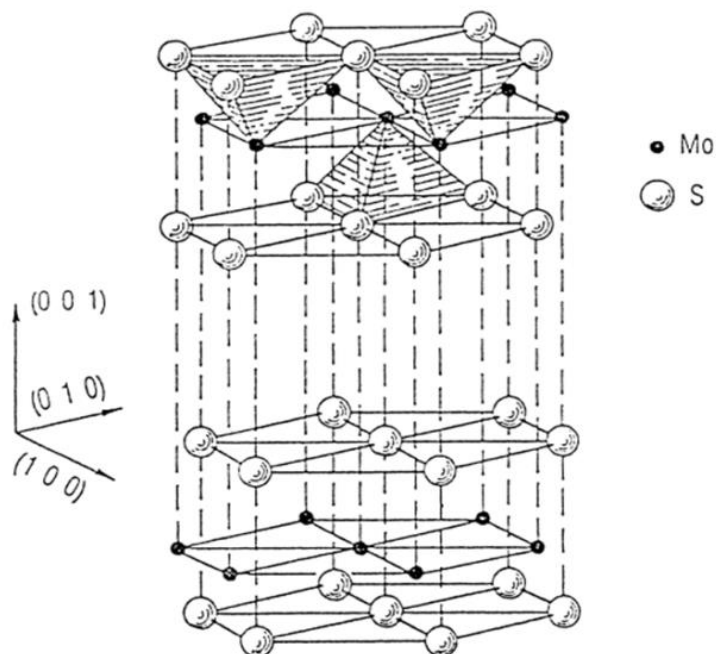


Figura 3.10. Morfología de los cristales de MoS_2 ²⁷.

Daage y Chianelli²⁸ propusieron un modelo denominado “Rim-Edge”. En él se señala el efecto de la variación de la longitud (L) así como del número de capas (n) de la fase activa de MoS_2 sobre la actividad catalítica (ver Figura 3.11, A)²⁸. Daage y Chianelli²⁸ establecieron la existencia de dos tipos de sitios activos: “rim” y “edge”. Los sitios “rim” se asociaron a las orillas de las capas terminales del cristal de MoS_2 , los sitios “edge” se asociaron con las orillas de las capas internas del cristal y los planos basales como sitios inertes (ver Figura 3.11, A)²⁸.

En la reacción de HDS del DBT, Daage y Chianelli²⁸ propusieron que: fases activas con muchas capas de sulfuro de molibdeno desulfuran por la vía DSD y HID, y fases activas de sulfuro de molibdeno muy dispersas (1 pila) solo desulfuran por la vía HID (ver Figura 3.11, B)²⁸.

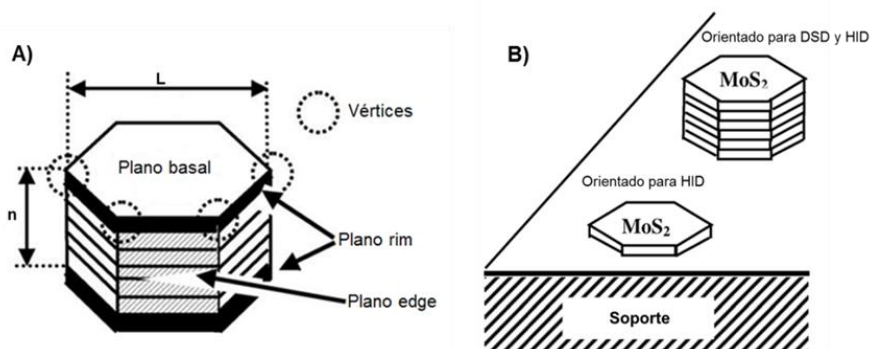


Figura 3.11. Modelo "Rim-Edge" ²⁸.

Shimada ²⁹ señala que la actividad de cada sitio activo depende de la forma en como se encuentren orientados los cristales de sulfuro de molibdeno (MoS_2), es decir, un cristal enlazado al soporte por el cuerpo es más activo en la reacción de HDS que un cristal enlazado al soporte por la base (ver Figura 3.12) ²⁹.

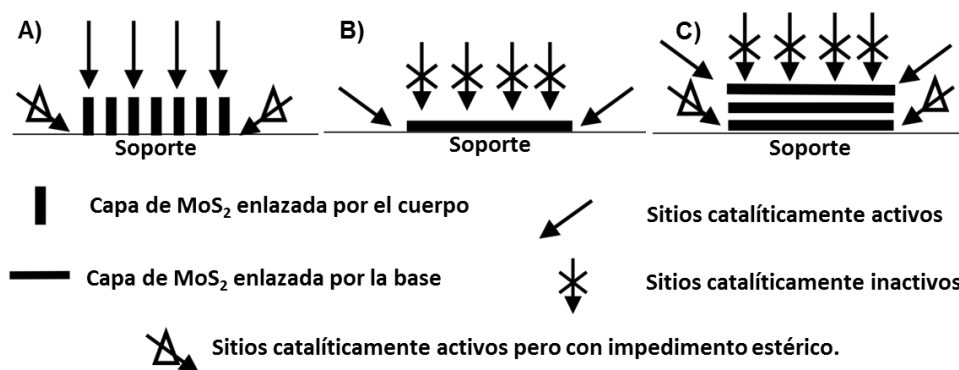


Figura 3.12. Orientación y morfología de los apilamientos de sulfuros de molibdeno en el soporte: A) Cristales de sulfuro de molibdeno enlazados por el cuerpo, B) Cristales de sulfuro de molibdeno en monocapa enlazados por la base al soporte, C) Cristales de sulfuro de molibdeno en multicapas enlazados por la base al soporte ²⁹.

Como una alternativa, diversos grupos de investigación encontraron que para aumentar la actividad de catalizadores con base en sulfuros de molibdeno es necesario hacer uso de un promotor como níquel o cobalto. Los promotores al combinarse con los sulfuros de molibdeno ofrecen una actividad similar a los catalizadores con sulfuro de rutenio pero a un menor costo y toxicidad ²⁶.

3.5.2 Promotor

El promotor es una sustancia que se agrega al catalizador en menor proporción que la fase activa y tiene como función mejorar el desempeño del catalizador ³⁰.

Los promotores se clasifican en dos tipos:

Promotores texturales: Estos promotores conservan y mejoran la dispersión de la fase activa, es decir, ayudan a la formación de microcristales y evitan la pérdida de superficie activa en el catalizador.

Promotores electrónicos: Participan de forma directa en la reacción, disminuyen la energía de activación de la reacción a través de la formación de intermediarios ³⁰.

Los promotores utilizados comúnmente en HDS son: cobalto (Co) y níquel (Ni). Estos promotores son tanto estructurales como texturales.

3.5.3 Soporte

El soporte es la matriz donde se depositan la fase activa y el promotor. En muchos casos, la actividad de un catalizador depende fuertemente del soporte utilizado y de las propiedades que éste posea ³¹.

Los materiales utilizados como soportes pueden diferenciarse entre sí por el tamaño de sus poros ³¹. Con base en esta propiedad, los materiales se dividen en tres tipos:

- Microporosos. Tienen poros con diámetros menores a 20 Å.
- Mesoporosos. Tienen poros con diámetros entre 20 Å y 500 Å.
- Macroporosos. Tienen poros con diámetros mayores a 500 Å.

3. Antecedentes

En la síntesis de un catalizador, es necesario considerar las siguientes características del soporte: naturaleza química, área superficial, tamaño de poros, tipos y fuerzas de interacción (fase activa – soporte y promotor – soporte), tamaño de sulfuros, capacidad para dispersar la fase activa y promotor, etc. Estas propiedades cambian dependiendo del material y condiciones en que han sido sintetizados.

Topsøe^{32,18}, señala que la actividad catalítica depende de la forma, orientación y crecimiento de las especies de sulfuros de molibdeno sobre la superficie del soporte. Por ello una de las alternativas para aumentar la actividad de los catalizadores sólidos es modificando al soporte utilizado.

En el pasado, por las propiedades físicas y mecánicas que ofrecía la gamma-alúmina se consideraba como el soporte ideal para la reacción de HDS, sin embargo, en la actualidad su uso como soporte ha disminuido por lo siguiente:

- Alto consumo energético en su elaboración. Para obtener y utilizar a la gamma-alúmina es necesario tratar térmicamente a la Boehmita Catapal B por 4 horas a (480-780) °C.
- Fuertes interacciones. Dificultad para reducir y sulfurar a la fase activa y al promotor en su superficie.

Trabajos de investigación señalan que cambiar el soporte es una opción viable para mejorar el desempeño del catalizador en la reacción de HDS. Así, en los últimos años se han desarrollado los siguientes materiales como soportes para catalizadores de HDS: sílice mesoestructurada (MCM-41, SBA-15, etc.), zirconia tetragonal, carbón, zeolitas y óxidos mixtos de diferentes composiciones.

3. Antecedentes

El MCM-41 es uno de los primeros materiales mesoporosos ordenados que mostraron regularidad y distribución uniforme en el arreglo de los poros, esto le otorgó propiedades texturales importantes, como:

- Área superficial específica grande ($700 - 1400 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$)
- Volumen de poro específico grande ($0.7 - 1.5 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$)

Sin embargo, el MCM-41 tiene la estabilidad térmica y resistencia mecánica bajas ³³, además de tamaño de poro pequeño para reacciones que involucran hidrocarburos como los presentes en el diésel.

El soporte SBA-15 es el material más recientemente sintetizado. Entre las ventajas que ofrece están:

- Poseer un tamaño de poro uniforme y grande de hasta 300 \AA .
- Espesor de pared grande ($31 - 64 \text{ \AA}$).
- Se puede sintetizar a bajas temperaturas ($35 - 80 \text{ }^\circ\text{C}$).

El SBA-15 posee textura similar al MCM-41, pero con mayor estabilidad térmica y resistencia mecánica.

El dióxido de titanio (TiO_2) es un material recientemente utilizado en catálisis y en otras áreas. Este material posee propiedades físicas y químicas que han atraído la atención de diversos grupos de investigación por lo que hoy en día es pieza fundamental en: fotocátalisis, en celdas para la producción de hidrógeno y energía eléctrica, así como en la producción de pigmentos ³⁴.

En catálisis, se hace uso del TiO_2 como catalizador o soporte catalítico. Los catalizadores que tienen MoS_2 como fase activa y utilizan dióxido de titanio como soporte, presentan mayor actividad catalítica (expresada por mol de Mo) que cuando se encuentran soportados sobre gamma-alúmina ^{35, 36}.

3. Antecedentes

Los soportes de dióxido de titanio tienen baja área superficial específica ($9 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ a $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) comparado con la gamma-alúmina ($230 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) o con el MCM-41 ($700 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ - $1400 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), por lo tanto, una mayor cantidad de sulfuro de molibdeno puede ser dispersado sobre gamma-alúmina o MCM-41 que sobre TiO_2 .

El uso de TiO_2 como soporte en la reacción de HDS mejora la actividad del catalizador, sin embargo, sus propiedades texturales la limitan. Para superar esta limitante, se han propuesto diferentes soluciones: una de ellas es sintetizar soportes mixtos del tipo $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^{37, 38}, o mejorar las propiedades texturales de los materiales con base en TiO_2 .

Para mejorar la textura del TiO_2 , la Corporación Chiyoda ³⁹ desarrolló un método novedoso que permite preparar dióxido de titanio mesoporoso con un área superficial mayor que el TiO_2 convencional. Así también, en 1997 Tomoko Kasuga ³⁹, propuso un método sencillo para la síntesis de nanotubos de titania partiendo de TiO_2 en fase anatasa. A partir de este proceso él obtuvo nanotubos con 8 nm de diámetro, 100 nm de longitud y $400 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ de área superficial específica. Los nanotubos de titania se convierten en un soporte útil para la síntesis de catalizadores para HDS.

El método de Kasuga ^{39, 40}, consiste en tratar una fuente de TiO_2 con hidróxido de sodio concentrado a temperatura de entre $90 \text{ }^\circ\text{C}$ y $170 \text{ }^\circ\text{C}$ dependiendo de las características del nanotubo que se desee obtener, seguido de un lavado con agua.

Wang ⁴¹, propuso un mecanismo para la formación de nanotubos de titania (ver Figura 3.13) de Kasuga ⁴⁰ en donde se señalan los siguientes pasos:

- a) El NaOH reacciona con el TiO_2 .
- b) Se perturba la estructura primaria de los cristales de TiO_2 y se disuelven en el medio de reacción.
- c) Las especies de óxido de titanio que se encuentran en el medio de la reacción se acoplan y forman puentes hidroxilo con los iones Ti dando como resultado una estructura en zig-zag.
- d) Posteriormente ocurre la formación de estructuras en forma de capas u hojas.
- e) La alta temperatura provoca que el número de enlaces insaturados en las placas aumente, siendo muy inestable. Para saturar los enlaces y disminuir la energía total de la placa las hojas cristalinas se enrollan y forman los nanotubos.

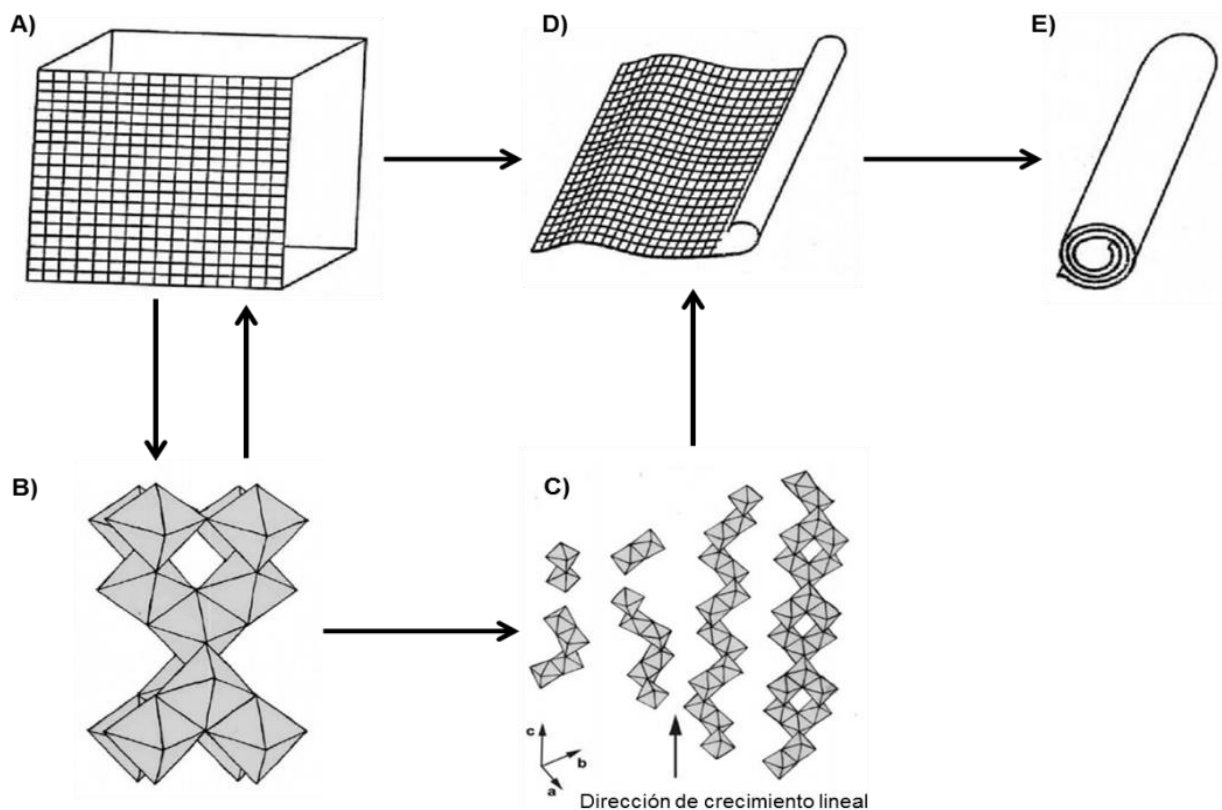


Figura 3.13. Representación del proceso de formación de los nanotubos de titania ⁴¹.

3.6 Efecto de la carga metálica en catalizadores para el hidrotratamiento

Desde un punto de vista comercial los criterios que influyen en el precio del catalizador son: la actividad y la selectividad que ofrecen.

Para evitar el aumento en el precio de los catalizadores de HDS se busca crear la máxima cantidad de sitios activos (“Ni-Mo-S”) y evitar la formación de estructuras aglomeradas y de fases inactivas.

El efecto de la carga metálica de la fase activa (Mo o W) y del promotor (Ni o Co) sobre la actividad en catalizadores para hidrotratamiento es objeto de numerosos estudios ^{42 - 52}. Emiel Jan ⁵³, señala que cuando se hace uso de cargas muy bajas de molibdeno en catalizadores soportados en gamma-alúmina éstos generalmente son menos activos que cuando se utilizan cargas altas. Emiel Jan ⁵³, atribuye este fenómeno a la interacción que existe entre el Mo y los grupos hidroxilos de la alúmina (Mo-O-Al). A baja carga, los enlaces Mo-O-Al permanecen aún después de la etapa de sulfuración del catalizador.

Por encima de la capacidad de adsorción de la monocapa del soporte, entidades de MoO₃ se forman de manera independiente, provocando la formación de fases sulfuradas sobre las ya sulfuradas ^{54, 55}, es decir, el MoO₃ se aglomera en la superficie del soporte. Si las fases activas se aglomeran, los planos basales aumentan y los edge (planos necesarios para unirse con el promotor) disminuyen, resultando en una menor actividad.

Para el promotor existe también una carga óptima. El valor de carga óptima generalmente es expresada a través de una relación atómica entre el fase activa/promotor. El valor óptimo depende del número de sitios edge de MoS₂ así como la probabilidad de que el precursor se pueda unir y formar estructuras del tipo “promotor-Mo-S” al ser sulfurados ¹⁸. Para la reacción de HDS se ha encontrado que la relación fase activa:promotor que mejores resultados ha generado es de 2:1.

Los soportes con base en TiO_2 , presentan una menor interacción con la fase activa que los soportados en gamma-alúmina, por lo tanto, tienden a dispersar mejor a la fase activa como al promotor, además, la titania facilita la reducción y sulfuración de las especies de molibdeno.

3.7 Métodos de caracterización

En laboratorios de investigación, se hacen uso de diversas técnicas para determinar características y propiedades de materiales de estudio. En catálisis, entre las más destacadas se encuentra la fisisorción de nitrógeno (FN_2) difracción de rayos X (DRX), reducción a temperatura programada (TPR) y microscopía de transmisión de alta resolución (HRTEM).

3.7.1 Fisisorción de nitrógeno

En catálisis heterogénea (sólido-líquido o sólido-gas) las reacciones químicas se llevan a cabo en la superficie del sólido, es por ello que es importante conocer sus propiedades texturales. Para poder determinar dichas propiedades cualitativa y cuantitativamente se hace uso del fenómeno de adsorción ⁵⁶.

En la adsorción se fijan las moléculas de una fase fluida (adsorbato) sobre la superficie de un sólido (adsorbente); y dependiendo del tipo de interacción entre ellos la adsorción puede ser:

- Adsorción física o fisisorción: Consiste en una interacción del tipo Van der Waals entre el adsorbato y el adsorbente. Se origina por la interacción entre dipolos permanentes o inducidos, sin alteración de los orbitales atómicos o moleculares de las especies comprometidas. La fisisorción es semejante a una condensación de gas en la superficie del sólido ⁵⁶.

3. Antecedentes

- Adsorción química o quimisorción: Corresponde a una interacción de tipo química donde los electrones experimentan un reordenamiento entre el adsorbato y el absorbente y los orbitales respectivos cambian de forma o grado de ocupación, es semejante a lo que ocurre en una reacción química. La intensidad del enlace en la quimisorción puede alcanzar distintos niveles según sea el grado de intercambio electrónico entre el adsorbato y el adsorbente ⁵⁶.

Para distinguir entre fisorción y quimisorción se utilizan diferentes criterios, los cuales se enlistan en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Comparación entre quimisorción y fisorción ⁵⁶.

Fisorción	Quimisorción
<ul style="list-style-type: none">• Fuerzas de interacción débiles.• Interacciones de tipo Van der Waals.• Similar a una condensación.• E_a pequeña, inferior a 41.8 kJ/mol.• ΔH_{ads} pequeña.• Proceso reversible.• No depende de la naturaleza del sólido.• Al aumentar la temperatura la cantidad adsorbida disminuye.• Formación de multicapas.	<ul style="list-style-type: none">• Fuerzas de interacción fuertes.• Interacciones donde se forman enlaces de valencia.• Similar a una reacción química.• E_a grande, superior a 83.7 kJ/mol.• ΔH_{ads} grande.• Es un proceso irreversible.• Depende de la naturaleza del sólido.• Al aumentar la temperatura la velocidad de adsorción aumenta (se cumple la ecuación de Arrhenius)• Formación de una monocapa.

En la catálisis heterogénea la reacción química se lleva a cabo en la superficie del catalizador. Para aumentar el área de contacto, los catalizadores deben ser porosos. El arreglo, forma, tamaño y volumen de éstos dependen del método de síntesis. Las formas típicas de poros se muestran en la Figura 3.14 ³¹.

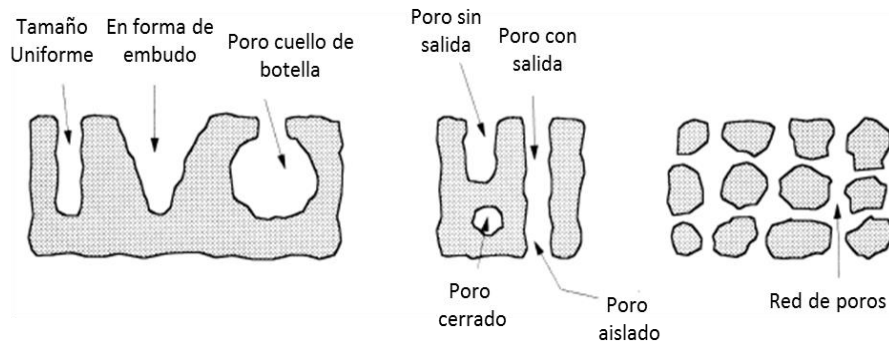


Figura 3.14. Tipos de poros presentes en un catalizador ³¹.

Los poros se clasifican según su tamaño en:

- I. Microporos: Poseen un diámetro menor a 20 Å.
- II. Mesoporos: Poseen un diámetro entre 20 Å a 500 Å.
- III. Macroporos: Poseen un diámetro mayor a 500 Å.

Las isotermas de adsorción-desorción de N₂ proporcionan información sobre la forma y tamaño de poro. La forma típica de representar a la isoterma de adsorción-desorción se obtiene graficando el volumen de N₂ adsorbido en función de la relación $\frac{p}{p^0}$.

Donde:

- p = Es la presión del gas que se encuentra en equilibrio con las capas adsorbidas.
- p⁰ = Es la presión de saturación del gas.

La forma de la isoterma guarda una estrecha relación con el tamaño de poro del material. La IUPAC clasificó las isotermas en 6 tipos (Figura 3.15) ⁵⁸:

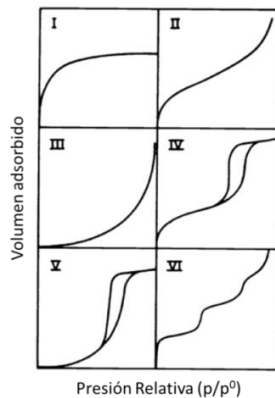


Figura 3.15. Clasificación de isotermas hecha por la IUPAC ⁵⁸.

3. Antecedentes

- Tipo I: Corresponde a una isoterma tipo Lagmuir (quimisorción), indica la formación de una monocapa y es característica de sólidos microporosos.
- Tipo II: Corresponde a una isoterma tipo BET, indica la formación de múltiples capas con una fuerte interacción entre el adsorbato y el adsorbente, es característica de sólidos no porosos o macroporos.
- Tipo III: Indica fuertes interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas e interacciones débiles entre el adsorbente y el adsorbato. El calor de licuefacción es igual o menor que el calor de adsorción de adsorbato.
- Tipo IV: Presenta el fenómeno de histéresis, indica la formación de múltiples capas y es característica de sólidos mesoporosos.
- Tipo V: Presenta el fenómeno de histéresis, indica la formación de múltiples capas e interacciones débiles entre el adsorbato y el adsorbente.
- Tipo VI: Indica la formación de múltiples capas, es característica de adsorbentes no porosos.

La condensación-evaporación del gas dentro de los poros genera la aparición de histéresis. El fenómeno de histéresis está relacionado con la forma del poro y es común en sólidos mesoporosos.

Dependiendo de la forma del poro se producirá un camino diferente entre la curva de adsorción y la curva de desorción. Generalmente la curva de desorción queda en una posición más alta que la curva de adsorción. La IUPAC clasificó los ciclos de histéresis en 4 tipos dependiendo de su forma (Figura 3.16) ⁵⁸:

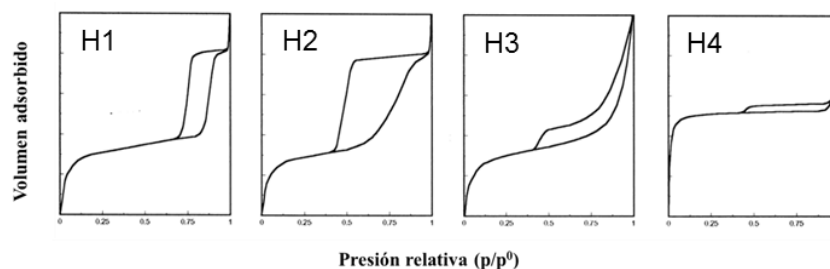


Figura 3.16. Clasificación de la IUPAC para los ciclos de histéresis (La línea sólida es la isoterma de adsorción; línea punteada es la isoterma de desorción) ^{31, 58}.

3. Antecedentes

- H1: Característica de poros en forma cilíndrica y esférica abiertos por ambos lados, de tamaño y forma uniforme.
- H2; Característica de poros en forma cilíndrica y esférica abiertos por ambos lados, de tamaño y forma no uniforme.
- H3: Característica de materiales con poros en forma de rendijas o que presentan bordes como cubos de tamaño y forma uniforme.
- H4: Característica de materiales con poros en forma de rendijas o que presentan bordes como cubos de tamaño y forma no uniforme ³¹.

Determinación del área superficial específica (Método BET)

El modelo utilizado para calcular el valor del área superficial específica (S_{BET}) es el modelo de BET (Brunauer, Emmett y Teller). Este modelo es utilizado cuando la muestra presenta una adsorción en forma de multicapas. Para poder aplicarlo es necesario hacer las siguientes suposiciones:

- Todos los sitios de adsorción son iguales. La adsorción se lleva a cabo en un sólido homogéneo donde se adsorbe una molécula de adsorbato por cada sitio de adsorción con la misma interacción (superficie ideal).
- Se forman varias capas adsorbidas (adsorción en multicapas).
- Las interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas son despreciables.
- La cantidad máxima adsorbida en cada una de las capas adsorbidas corresponde a la monocapa completa.
- La primera capa sirve como sitio de adsorción para la siguiente capa y así sucesivamente.

El método de BET representa de forma general la isoterma, obtiene valores razonables del calor de adsorción de la primera capa y calcula el volumen del gas requerido para la formación de la monocapa.

3. Antecedentes

La ecuación de BET en términos de las presiones parciales es representada de la siguiente manera ^{57, 60}:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{c * p}{(p_0 - p) \left(1 + (c - 1) \frac{p}{p_0}\right)} \dots\dots [1]$$

De tal manera que la ecuación [1] se puede representar en forma lineal de la siguiente manera:

$$\frac{p}{V(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c - 1}{V_m c} \frac{p}{p_0} \dots\dots [2]$$

Donde:

V = Volumen de gas adsorbido a condiciones STP.

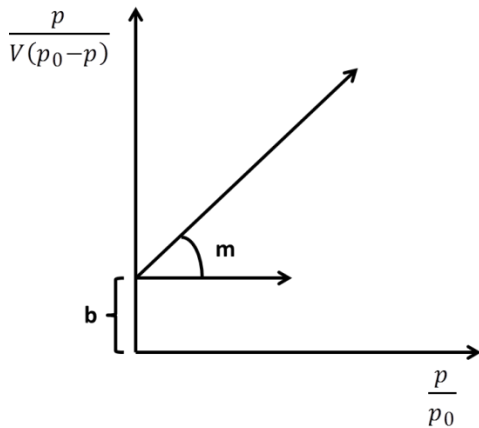
p = Es la presión del gas que se encuentra en equilibrio con las capas adsorbidas.

p₀ = Es la presión de saturación del gas.

V_m = Volumen de la monocapa.

c = Constante de BET.

En la Figura 3.17, se muestra de forma gráfica la ecuación de BET, en ella se gráfica $\frac{p}{V(p_0 - p)}$ en función de $\frac{p}{p_0}$ para un intervalo de $\frac{p}{p_0}$ entre 0.05 y 0.3. La pendiente y ordenada obtenidas a través de la gráfica permiten calcular V_m y C, tal y como se muestra en las ecuaciones [3] y [4].



$$m = \frac{c - 1}{V_m * c} \dots\dots [3]$$

$$b = \frac{1}{V_m * c} \dots\dots [4]$$

Figura. 3.17. Representación gráfica de la ecuación de BET en su forma lineal.

3. Antecedentes

Resolviendo las ecuaciones [3] y [4], para el volumen de gas correspondiente a la monocapa se obtiene la ecuación [5]:

$$V_m = \frac{1}{b + m} \dots [5]$$

Con el valor de V_m y la ecuación [5] se calcula el área por unidad de masa de material ⁶¹:

$$S_{BET} = \frac{V_m N_A \sigma}{V} \dots [6]$$

Donde:

S_{BET} = Área superficial específica o área de BET (m^2g^{-1}).

N_A = Número de Avogadro 6.0221×10^{23} (moléculas mol^{-1}).

σ = Área ocupada en la superficie por una molécula adsorbida. Para el N_2 corresponde a 16.2×10^{-20} ($\text{m}^2\text{molécula}^{-1}$).

V_m = Volumen de la monocapa (a STP, mLg^{-1}).

V = Volumen de un mol de gas a STP ($22414 \text{ mL mol}^{-1}$).

Para obtener el área y volumen de microporos se utiliza el método t-plot desarrollado por De Boer ⁶². Éste método se basa en la observación de una gran cantidad de sólidos macroporosos. En una gráfica de volumen adsorbido por unidad de superficie (el grosor estadístico, “t”, de la capa adsorbida) contra la presión relativa, produce una curva única, independiente de la naturaleza del sólido. De la gráfica se obtiene una línea recta que pasa por el origen, la pendiente de la línea es proporcional al área superficial (Figura 3.18, A).

Si existen microporos la superficie de adsorción disminuirá mientras estos se van llenando (lo que resulta en la disminución de la pendiente), al llenarse el total de los microporos se habrá trazado una línea recta, que al extrapolarse a $t=0$ indica que el volumen adsorbido corresponde al volumen de gas necesario para llenar los microporos (Figura 3.18, B).

3. Antecedentes

Se puede observar un cambio de pendiente correspondiente a la condensación capilar. Después de haberse llenado los mesoporos se obtiene una línea recta, que al ser extrapolada a $t = 0$ muestra el volumen de mesoporos (Figura 3.18, C).

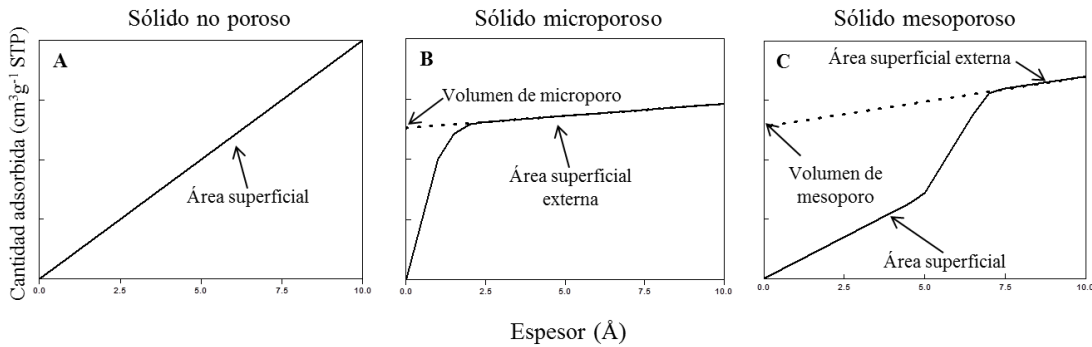


Figura 3.18. Gráficas de adsorción “t-plot” usuales en fisisorción de N_2 ³¹.

Dado a que no existe una isoterma de referencia que se ajuste a todos los tipos de sólidos, es necesario, que si se desea aplicar este método, primero se seleccione una isoterma de referencia que determine la dependencia de t contra p/p^0 .

Para poder obtener el área (S_μ) y volumen (V_μ) de microporos se emplean las siguientes ecuaciones [7] y [8]:

$$S_\mu = \frac{m}{22414} t_m N_A \sigma \dots [7]$$

$$V_\mu = \frac{V_f}{22414} \frac{m}{\rho_l} \dots [8]$$

Donde:

m = Pendiente correspondiente al llenado de microporos.

t_m = Espesor de microporo (valor estadístico).

V_f = Volumen de N_2 necesario para llenar los poros.

ρ_l = Densidad del líquido.

Distribución de poros (BJH)

La distribución de volumen de poros se determina utilizando el modelo de Barrett, Joyner y Halenda ⁵⁸. El método supone que los poros son cilíndricos, con una misma longitud, y que la cantidad de adsorbato en equilibrio con la fase gas se retiene por el adsorbente mediante dos mecanismos: la adsorción física sobre las paredes de los poros y la condensación capilar en el interior de los poros.

El tamaño de un espacio vacío de un poro se denomina como un radio r_c y la distribución del volumen de poros se define en términos de esta variable.

Puede suceder que el poro de radio r_c no esté lleno completamente, entonces sus paredes se encuentran cubiertas de gas condensado formando una capa de espesor (δ), y el espacio libre que queda en el poro está dado por el radio libre (r), el cual es igual a:

$$r = r_c - \delta \dots [9]$$

La ecuación de Kelvin modificada relaciona el radio libre con la presión del gas que está en contacto con las moléculas condensadas y con el espesor de las capas de N_2 adsorbido (ecuación [10])

$$r_c - \delta = \frac{2 \tau \omega \cos\theta}{-RT \ln \left(\frac{p}{p_0} \right)} \dots [10]$$

Donde:

p_0 = Presión de saturación.

p = Presión a la que se llena el poro.

θ = Ángulo de contacto (para la desorción es igual a cero).

ω = Volumen molar del nitrógeno líquido ($34.65 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)

τ = Tensión superficial del adsorbato (para la fase líquida del nitrógeno es igual a 8850 erg cm^{-2}).

3. Antecedentes

La ecuación [11] es una relación semi-empírica entre el espesor de la capa adsorbida de nitrógeno y la presión relativa. La ecuación fue propuesta por Halsey y es utilizada para obtener el valor de δ empleado en el método de BJH ⁶².

$$\delta = 3.54 \left(\frac{-5}{\ln\left(\frac{p}{p_0}\right)} \right)^{\frac{1}{3}} \dots [11]$$

Las ecuaciones [10] y [11] permiten medir el volumen adsorbido de nitrógeno a distintos valores de $\frac{p}{p_0}$, con dichos valores se determinan los volúmenes de poros que corresponden a distintos diámetros y se construye la curva de distribución de poros por tamaño.

3.7.2 Difracción de rayos X (DRX)

Los rayos X son un tipo de radiación electromagnética con una longitud de onda corta de (0.1 nm a 10 nm) y con una gran cantidad de energía. Los rayos X son producidos por la desaceleración de partículas cargadas de alta energía, como, por ejemplo, los electrones colisionando en metales ⁶³. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X comprende de 10^{-5} Å hasta 100 Å; sin embargo, la espectroscopía de rayos X convencional se limita en su mayor parte a la región 0.1 Å a 25 Å ⁶³.

Los cristales están constituidos por un arreglo regular de átomos en tres dimensiones. Este arreglo puede ser representado por una unidad simétrica llamada celda unitaria, la cual se define como la unidad más pequeña de toda la estructura cristalina. Una celda unitaria está compuesta por la unión de una serie de átomos llamados puntos de red. Los planos que se forman al unir los puntos de red se les asigna tres números conocidos como índices de Miller ⁶³.

3. Antecedentes

W. L. Bragg trató la difracción de rayos X por cristales como se muestra en la Figura 3.19, donde se observa como una porción del haz se dispersa por la capa de átomos de la superficie y la porción que atraviesa ésta se dispersa en las capas inferiores del material ⁶³.

Cabe señalar que los rayos X solo son reflejados por el cristal solo si se satisface la condición de que el ángulo de incidencia sea:

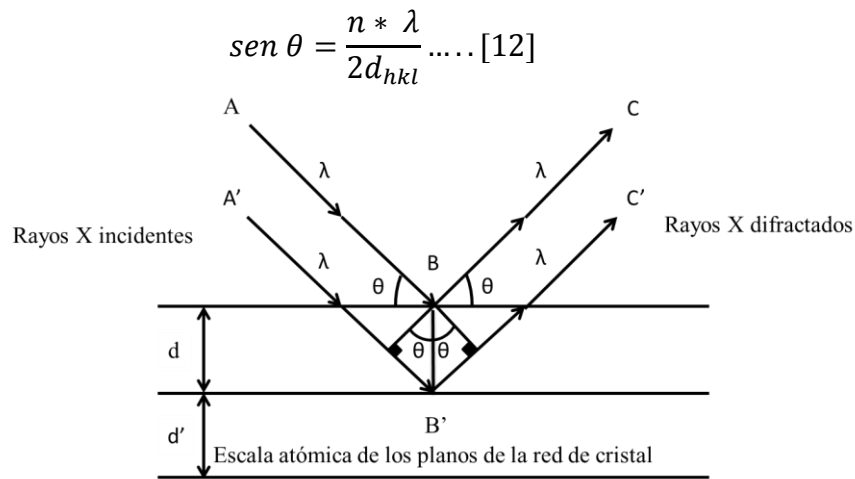


Figura 3.19. Representación de la ley de Bragg ⁶³.

Es decir, que el espacio entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que un número entero de las longitudes de onda de la radiación y que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera regular.

Reacomodando los términos de la ecuación [12] se obtiene la ecuación de Bragg [13]:

$$d_{hkl} = \frac{n * \lambda}{2 \text{sen } \theta} \dots [13]$$

Donde:

d_{hkl} = Distancia interplanar (espacio entre dos planos de átomos definidos con los índices de Miller hkl)

hkl = Índices de Miller.

n^* = Número entero. ($n = 1, 2, 3, \dots, n$)

θ = Ángulo entre el plano y el haz incidente.

λ = Longitud de onda del haz (Å).

Scherrer encontró una ecuación que permite obtener el tamaño promedio de las fases cristalinas presentes en un sólido:

$$D = \frac{k\lambda}{(B - b) \cos \theta} * 53.7 \dots [14]$$

Donde:

D = Tamaño promedio del cristal.

θ = Ángulo en grados.

B = Ancho de pico a media altura.

b = Constante del equipo (0.12)

k = Constante del equipo, en este caso de 0.9.

λ = Longitud de onda de la radiación de Cu K $_{\alpha}$ 1.5406 Å.

3.7.3 Reducción a temperatura programada (TPR)

La reducción a temperatura programada (TPR) es una técnica de caracterización termoanalítica que permite determinar el número de especies reducibles, así como la temperatura a la cual se reduce cada una de ellas.

En un análisis de reducción a temperatura programada (TPR), un precursor catalítico en su estado oxidado, se somete a una mezcla de gases con propiedades reductoras (generalmente la mezcla de H₂ con algún gas inerte como N₂ o Ar); mientras tanto, la temperatura se va incrementando de forma programada.

El experimento permite monitorear la composición de la mezcla gaseosa; con lo cual, se puede determinar el consumo de hidrógeno total durante la reacción de la muestra, el grado de reducción de la muestra y la temperatura a la cual ocurre la reducción. Para determinar la composición de la mezcla se hace uso de un medidor de conductividad térmica (TCD) ^{64, 65}.

3. Antecedentes

Los experimentos de TPR dan como resultado termogramas y en ellos se pueden observar una serie de señales. Para determinar a partir del área de una señal el volumen de H₂ consumido se utiliza la ecuación [15]:

$$V_{H_2} = A_p * F_c \dots [15]$$

Donde:

V_{H₂} = Volumen de H₂ consumido (mL).

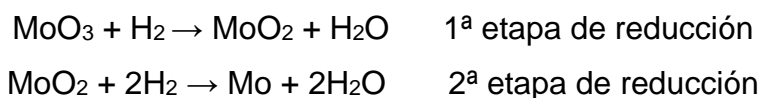
A_p = Área de la señal.

F_c = Factor de calibración propio del equipo.

El grado de reducción (α) es una relación que permite conocer la fracción de lo que se reduce en la muestra y se determina mediante la ecuación [16]:

$$\alpha = \frac{\text{Consumo experimental de H}_2}{\text{Consumo teórico de H}_2} \dots [16]$$

La reducción de los óxidos metálicos se lleva a cabo de la siguiente manera: el óxido de molibdeno se reduce en dos etapas de Mo⁶⁺ a Mo⁴⁺ y de Mo⁴⁺ a Mo⁰ mediante las siguientes reacciones:



El óxido de níquel se reduce en una sola etapa de Ni²⁺ a Ni⁰ por medio de la siguiente reacción:



La temperatura de reducción de los óxidos de molibdeno y níquel depende del estado de oxidación, la coordinación, la dispersión y la interacción entre las especies de NiO y MoO₃ con el soporte.

3.7.4 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

La microscopía electrónica de transmisión provee información que permite entender la estructura y morfología de materiales sólidos. Los microscopios electrónicos permiten visualizar estructuras más pequeñas que los microscopios ópticos, debido a que utilizan un haz de electrones. Actualmente los microscopios de transmisión de alta resolución obtienen imágenes de sólidos con resolución de hasta 1 Å. La imagen depende mucho de la correcta operación del microscopio, la calidad en la preparación de la muestra y la alineación del haz de electrones ⁶⁶.

El microscopio se conforma por un cañón de electrones (filamento de tungsteno calentado al vacío) para producir el haz de electrones que atravesará la muestra, una serie de lentes magnéticas y una pantalla fluorescente que emite luz cuando se perturba por los electrones (Figura 3.20). Todo el proceso se lleva a cabo a vacío, debido a que los electrones fácilmente podrían ser desviados por las moléculas presentes en el ambiente.

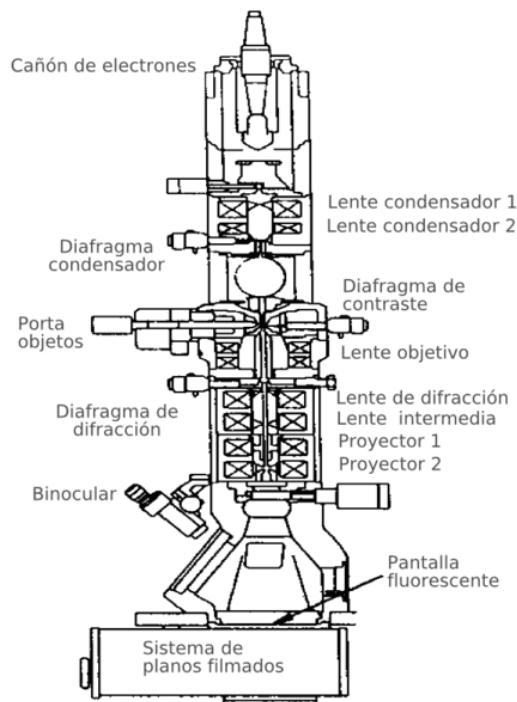


Figura 3.20. Esquema de un microscopio electrónico de transmisión ⁶⁶.

3.7.5 Cromatografía de gases

La cromatografía es un método físico de separación en el cual los componentes a ser separados son distribuidos entre dos fases, una de las cuales es estacionaria mientras la otra se mueve en una dirección definida. Los componentes son separados por sus diferentes velocidades de migración. La cromatografía puede ser clasificada por su utilidad y en base al material que se utilice como eluyente para separar los solutos. De acuerdo con su utilidad la cromatografía se clasifica en analítica, utilizada para determinar los compuestos químicos así como su concentración en una mezcla; y preparativa, utilizada para purificar grandes cantidades de compuestos ⁶⁹.

4. Desarrollo experimental

En esta sección se presentan los procedimientos experimentales utilizados para sintetizar y caracterizar los soportes y catalizadores.

4.1 Síntesis de soportes y catalizadores

4.1.1 Soportes

Para el presente proyecto se hizo uso de dos diferentes soportes con base en dióxido de titanio. El primero de ellos fue TiO₂ nanopolvo (NP, soporte comercializado por Aldrich®) y el segundo, nanotubos de titania (NT), fue sintetizado por el método de Kasuga ⁴⁰.

4.1.2 Preparación de catalizadores

Para el presente proyecto se prepararon 4 catalizadores para ser utilizados en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) con distinta carga metálica para cada soporte. Las composiciones de los catalizadores fueron de 0.75, 1.5, 3 y 4.5 % en peso de NiO (promotor) y 3, 6, 12 y 18 % en peso de MoO₃ (fase activa), respectivamente. La nomenclatura utilizada para nombrar los catalizadores preparados fue X-NiMo/NP y X-NiMo/NT, donde NP o NT representan al soporte utilizado y X corresponde a la carga metálica depositada. X = 1 para el catalizador con menor carga (0.75 % NiO y 3 % MoO₃) y X = 4 para el catalizador con mayor carga (4.5 % NiO y 18 % MoO₃). En las Tablas 4.1 y 4.2 se muestran las cantidades necesarias, en gramos, de heptamolibdato de amonio tetrahidratado (NH₄)₆Mo₇O₂₄ • 4H₂O (HMA) y nitrato de níquel hexahidratado Ni(NO₃)₂ • 6H₂O (NiNi) para lograr las composiciones deseadas (Ver Anexo 8.1). Cabe señalar que en todos los catalizadores se guardó una relación molar de molibdeno/níquel de 2:1. Los materiales y equipos utilizados para la síntesis de los catalizadores se señalan en el Anexo 8.2.

4. Desarrollo Experimental

Tabla 4.1. Composición de catalizadores soportados en TiO₂ nanopolvo.

Catalizadores				
	Fases oxidadas	% peso	Precursor	Cantidad utilizada en la preparación (g)
1-NiMo/NP	NiO	0.75	HMA	0.0386
	MoO ₃	3.00	NiNi	0.0303
	NP	96.25	NP	1.0000
2-NiMo/NP	NiO	1.50	HMA	0.0804
	MoO ₃	6.00	NiNi	0.0631
	NP	92.50	NP	1.0000
3-NiMo/NP	NiO	3.00	HMA	0.1748
	MoO ₃	12.00	NiNi	0.1374
	NP	85.00	NP	1.0000
4-NiMo/NP	NiO	4.50	HMA	0.2878
	MoO ₃	18.00	NiNi	0.2258
	NP	77.50	NP	1.0000

Tabla 4.2. Composición de catalizadores soportados en titania nanotubos.

Catalizadores				
	Fases oxidadas	% peso	Precursor	Cantidad utilizada en la preparación (g)
1-NiMo/NT	NiO	0.75	HMA	0.0502
	MoO ₃	3.00	NiNi	0.0394
	NT	96.25	NT	1.0000
2-NiMo/NT	NiO	1.50	HMA	0.1045
	MoO ₃	6.00	NiNi	0.0821
	NT	92.50	NT	1.0000
3-NiMo/NT	NiO	3.00	HMA	0.2274
	MoO ₃	12.00	NiNi	0.1786
	NT	85.00	NT	1.0000
4-NiMo/NT	NiO	4.50	HMA	0.3741
	MoO ₃	18.00	NiNi	0.2938
	NT	77.50	NT	1.0000

4. Desarrollo Experimental

Se determinó el volumen de impregnación de los soportes por el método de impregnación incipiente (Tabla 4.3).

Tabla 4.3. Volumen de poro para cada soporte.

Soporte	Volumen de poro (mL/g)
NP	0.8
NT	2.6

El volumen de impregnación presentado en la Tabla 4.3, representa el volumen de agua desionizada en la cual han de disolverse el heptamolidabato de amonio (HMA) y el nitrato de níquel (NiNi) reportados en las Tablas 4.1 y 4.2, respectivamente, para preparar cada catalizador.

La fase activa (en disolución) se agregó por co-impregnación incipiente al soporte y se dejó secar a temperatura ambiente por 24 horas. Después de este tiempo el catalizador se calcinó en una mufla donde se programaron las siguientes rampas de calentamiento (ver Tabla 4.4). El catalizador se calcinó con la finalidad de descomponer las sales precursoras utilizadas y obtener especies de MoO_3 y NiO .

Tabla 4.4. Rampas de calcinación de catalizadores preparados.

Catalizadores soportados en	Rampa	Rapidez de incremento de temperatura ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	Tiempo (h)	Temperatura final ($^{\circ}\text{C}$)
NP	1	1	6	100
	2	1	2	350
NT	1	2	6	120
	2	1	2	350

4.2 Métodos de caracterización

Para la determinación de las características físico-químicas de los soportes, como de los catalizadores, se realizaron las siguientes técnicas de caracterización: fisisorción de N_2 , difracción de rayos X (DRX), reducción a temperatura programada (TPR) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM). La fisisorción de N_2 se utilizó para conocer el área superficial, el volumen de poro y el diámetro de poro de los materiales, en tanto que la técnica de DRX se utilizó para identificar fases cristalinas de los soportes y catalizadores. La reducción a temperatura programada (TPR) se utilizó para determinar la cantidad de especies reducibles de los óxidos metálicos de los catalizadores. Finalmente, la HRTEM se utilizó para caracterizar la morfología de especies activas (MoS_2 y NiS) en cada catalizador.

4.2.1 Fisisorción de nitrógeno

En el presente trabajo se utilizó la técnica de fisisorción de nitrógeno la cual de forma conjunta con los métodos BET y BJH nos permitió conocer las siguientes propiedades texturales ^{31, 57 – 59}:

- I. Área superficial específica (S_{BET}) en m^2g^{-1} .
- II. Área de microporos (S_{μ}) en m^2g^{-1} .
- III. Volumen total de poros (V_p) en cm^3g^{-1} .
- IV. Volumen de microporos (V_{μ}) en cm^3g^{-1} .
- V. Diámetro de poro de adsorción (Dp_{ads}) en Å.
- VI. Diámetro de poro de desorción (Dp_{des}) en Å.
- VII. Distribución de volumen de poro por tamaño.

La medición de las propiedades texturales se llevó a cabo en un equipo ASAP 2020 de Micromeritics. El proceso experimental consta de dos pasos: en el primero se desgasificó el sólido ($p < 10^{-1}$ Pa y 523 K por 6 horas) para remover las

moléculas adsorbidas del ambiente en la muestra, y en el segundo se realizó la adsorción de N₂ sobre la muestra a 77 K.

4.2.2 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica que se utilizó para caracterizar los compuestos cristalinos de los óxidos metálicos presentes en los catalizadores.

Para la caracterización de los soportes y catalizadores, las muestras se pulverizaron en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino y homogéneo. Posteriormente, la difracción de rayos X de polvos se llevó a cabo en un difractómetro SIEMENS D500, a 35 kV y 30 mA, donde se realizó un barrido a las muestras en un intervalo de $3^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$, usando radiación Cu K α ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) y con una velocidad de $1^\circ (2\theta) \text{ min}^{-1}$.

4.2.3 Reducción a temperatura programada (TPR)

Esta técnica provee información sobre la reducibilidad de las especies de NiO y MoO₃, además de las fuerzas con las que interactúan las fases metálicas con el soporte.

Antes de realizar la caracterización por TPR, se eliminó el agua de las muestras, calentándolas a 350 °C durante 1 hora, con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. Posteriormente la muestra se colocó en un reactor de cuarzo donde se hizo pasar una corriente de la mezcla gaseosa (H₂/Ar al 10% de H₂) y se calentó en forma programada, con una velocidad de calentamiento constante de 10 °C/min hasta alcanzar una temperatura de 1000°C.

Los experimentos de TPR se realizaron en un equipo Micromeritics Auto Chem II 2920 equipado con un detector de conductividad térmica (TCD).

4.2.4 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

La técnica de HRTEM permite realizar un análisis de la morfología (el tamaño y apilamiento) de la fase activa de MoS₂. La importancia de la morfología de la fase sulfurada radica en la influencia que tiene sobre la actividad y selectividad de los catalizadores ⁶⁷.

Para poder realizar la caracterización por HRTEM, se sulfuraron los catalizadores (ver sección “4.3.1 Activación de catalizadores”). Una vez sulfurados los catalizadores, se dispersaron en n-heptano (99% pureza, Aldrich®). Se colocó una gota de la suspensión (catalizador activado / n heptano) sobre la rejilla de cobre con recubrimiento de carbón y se secó a temperatura ambiente, para posteriormente ser analizado. Para la caracterización se hizo uso de un microscopio electrónico TEM JEOL 2010 a 200 kV con resolución de punto a punto de 1.9 Å.

4.3 Pruebas de actividad catalítica

4.3.1 Activación de los catalizadores

Para poder llevar a cabo reacciones de hidrodesulfuración (HDS), los catalizadores calcinados se sometieron a una sulfuración *ex-situ*. Para ello se tomaron 0.15 g de los catalizadores calcinados y se secaron a 100 °C para eliminar el agua adsorbida del medio ambiente. Los catalizadores secos se colocaron en un reactor de vidrio en forma de “U” y se instaló en el horno cerámico. A través el reactor se hicieron pasar dos flujos, uno de N₂ y otro de H₂S/H₂ (15 % en volumen de H₂S), y utilizando el programa que se muestra en la Tabla 4.7.

Las reacciones que se llevaron a cabo para la activación de los catalizadores son las siguientes:

4. Desarrollo Experimental

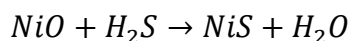
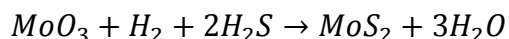


Tabla 4.7. Programa de activación de los catalizadores.

Etapa	Tiempo (min)	Gas de alimentación	Flujo (mL/min)	Temperatura °C
1	15	N ₂	20	Tamb – 150
2	5	H ₂ S/H ₂	15	150
3	40	H ₂ S/H ₂	15	150 – 400
4	240	H ₂ S/H ₂	15	400
5	30	H ₂ S/H ₂	15	400 – 150
6	30	N ₂	20	150 - Tamb

Los materiales y equipos utilizados para la activación de los catalizadores de enlistan en el Anexo 8.3.

4.3.2 Evaluación de la actividad catalítica

La actividad y selectividad de los catalizadores sintetizados se evaluó en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT). Para ello, se preparó una disolución de DBT de 1300 ppm de azufre utilizando DBT de 98% pureza marca Aldrich® y como disolvente n-hexadecano marca Aldrich® (ver Anexo 8.4).

Las pruebas de actividad catalítica se realizaron en un reactor por lotes de alta presión marca Parr de 500 cm³ (Figura 4.1), en el cual se depositaron 0.15 g de catalizador previamente activado y 40 mL de la solución. Posteriormente el reactor se cerró, colocándole el cabezal equipado con manómetro y las abrazaderas de seguridad.

Cerrado el reactor, se procedió a eliminar el aire atrapado, para ello se purgó 2 veces el reactor con H₂ a 500 psi de presión. Finalmente se volvió a presurizar el reactor hasta 700 psi de presión con H₂. Después de este

4. Desarrollo Experimental

procedimiento de purga, se fijó el reactor en una base metálica, se le colocó la mantilla de calentamiento y se instaló el motor de agitación, así como el colector de muestras. Posteriormente, se comenzó a calentar el reactor como se comentó hasta que alcanzó la temperatura de 300 °C y una presión de 1100 psi de H₂, estas condiciones de operación se mantuvieron constantes durante las 8 horas de reacción.

Bajo estas condiciones de operación, se comenzó a tomar muestras a cada hora de reacción, mismas que se analizaron en un cromatógrafo de gases.

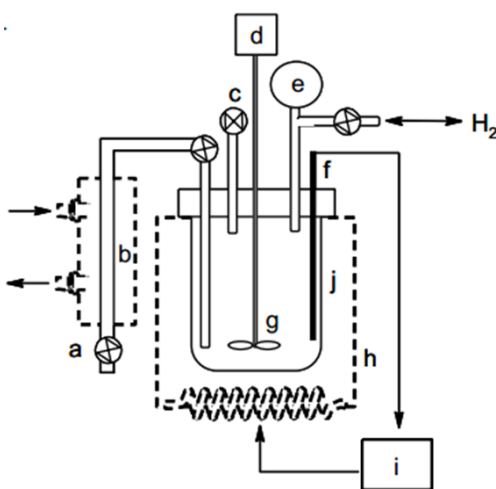


Figura 4.1. Sistema de reacción: a) dispositivo para tomar muestras, b) chaqueta de enfriamiento con circulación de agua, c) válvula de seguridad, d) motor, e) manómetro, f) termopar, g) agitador, h) manta de calentamiento, i) control de temperatura, j) reactor ⁶⁸.

Los materiales y equipos utilizados para la activación de los catalizadores se enlistan en el Anexo 8.5.

4.4 Cromatografía de gases

El equipo utilizado para analizar las muestras de la mezcla reaccionante fue un cromatógrafo de gases Agilent 6890 con inyección automática y columna capilar no polar HP-1 de 50 m de longitud compuesta por metilsiloxano.

5. Resultados y discusión

En esta sección se muestran y discuten los resultados obtenidos de las pruebas de caracterización efectuadas a los soportes, así como las pruebas de caracterización y evaluación de la actividad catalítica de los diferentes catalizadores NiMo.

5.1 Soportes

En el presente trabajo se usaron tres diferentes materiales de TiO₂, uno como materia prima (el TiO₂ fase anatasa) y dos como soportes (NP y NT). Los materiales TiO₂ anatasa y NP son compuestos comerciales distribuidos por Aldrich®, el material NT se sintetizó utilizando el método de Kasuga⁴⁰.

5.1.1 Fisisorción de N₂

Las propiedades texturales de los soportes obtenidas a través de la técnica de fisisorción de nitrógeno se muestran en la tabla 5.1. Se observa que los materiales NP y NT muestran área superficial específica y volumen de poro (V_p), notablemente mayores que la TiO₂ anatasa. Se puede notar que el área superficial aumenta conforme aumenta la porosidad del material, así, el material de TiO₂ anatasa posee la menor área superficial específica y los NT la mayor área superficial específica.

Tabla 5.1. Propiedades texturales de los soportes.

Soporte	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	V_p ads (cm ³ g ⁻¹)	D_p ads (Å)
TiO ₂ anatasa	8	0.06	>1000
NP	89	0.36	124
NT	254	1.18	30; 448

5. Resultados y Discusión

A través del tratamiento dado a la TiO_2 anatasa durante la síntesis de los NT, se reestableció la estructura física y química de esta materia prima, lográndose que el nuevo material nano-estructurado obtuviera 38 veces más volumen de poro y 31 veces más área superficial específica que su precursor TiO_2 anatasa.

En la Figura 5.1 se muestran las isothermas de fisorción de N_2 de los soportes.

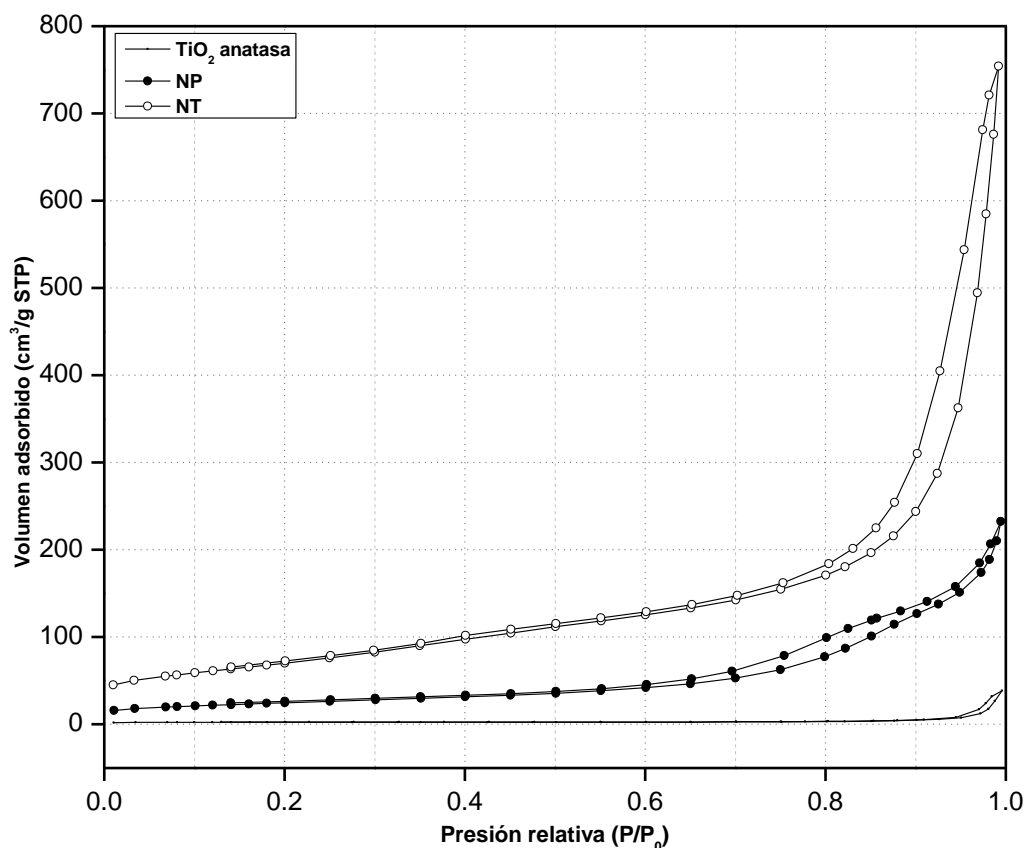


Figura 5.1. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 en los soportes.

En la figura 5.1 se observa que la TiO_2 fase anatasa es el material que adsorbió una menor cantidad de N_2 , consecuentemente, es el material con menor área superficial y volumen de poros. La isoterma de adsorción-desorción de N_2 del material se ajusta al tipo II de la clasificación de la IUPAC^{31, 57}; y es característica para los sólidos macroporosos, que poseen un diámetro de poro mayor a 500 Å. Esto se comprueba al observar el diámetro de poro reportado en la Tabla 5.1.

5. Resultados y Discusión

Complementario a esto, la forma de la isoterma hace referencia a un ciclo de histéresis del tipo H3 indicando la presencia de poros de forma y tamaño no uniforme.

Los nanotubos (NT) es el material que adsorbió una mayor cantidad de N_2 , por lo tanto, este es el material que presenta mayor área superficial y volumen de poros entre los tres materiales de titania caracterizados. Las isotermas de adsorción-desorción de N_2 del NP y del NT son similares, ambas se ajustan al tipo IV de la clasificación de la IUPAC ^{31, 57}; y son características de los sólidos mesoporosos, que poseen un diámetro de poro entre 20 Å y 500 Å. Además, las formas de las isotermas hacen referencia a un ciclo de histéresis del tipo H3 indicando la presencia poros de forma y tamaño no uniforme.

A través de las isotermas de adsorción-desorción de la TiO_2 anatasa y NT, se encontró, que por medio del tratamiento hidrotérmico (método de Kasuga), fue posible modificar propiedades texturales, obteniéndose para la TiO_2 anatasa una isoterma tipo II (material macroporoso) y para los NT una isoterma tipo IV (material mesoporoso).

En la Figura 5.2, se muestran las distribuciones de tamaño de poro obtenidas a partir de las isotermas de adsorción de N_2 . Para la TiO_2 anatasa se observa un solo pico en el intervalo de 400 a 1100 Å y para el NP un solo pico de 50 a 300 Å.

Los NT presentan dos picos en su distribución, uno que va de 20 a 40 Å y otro de 200 a 1000 Å, debido a la presencia de dos tipos de poros. Poros de menor tamaño corresponden a espacios vacíos dentro de los tubos, y poros de tamaño mayor son los espacios entre los tubos.

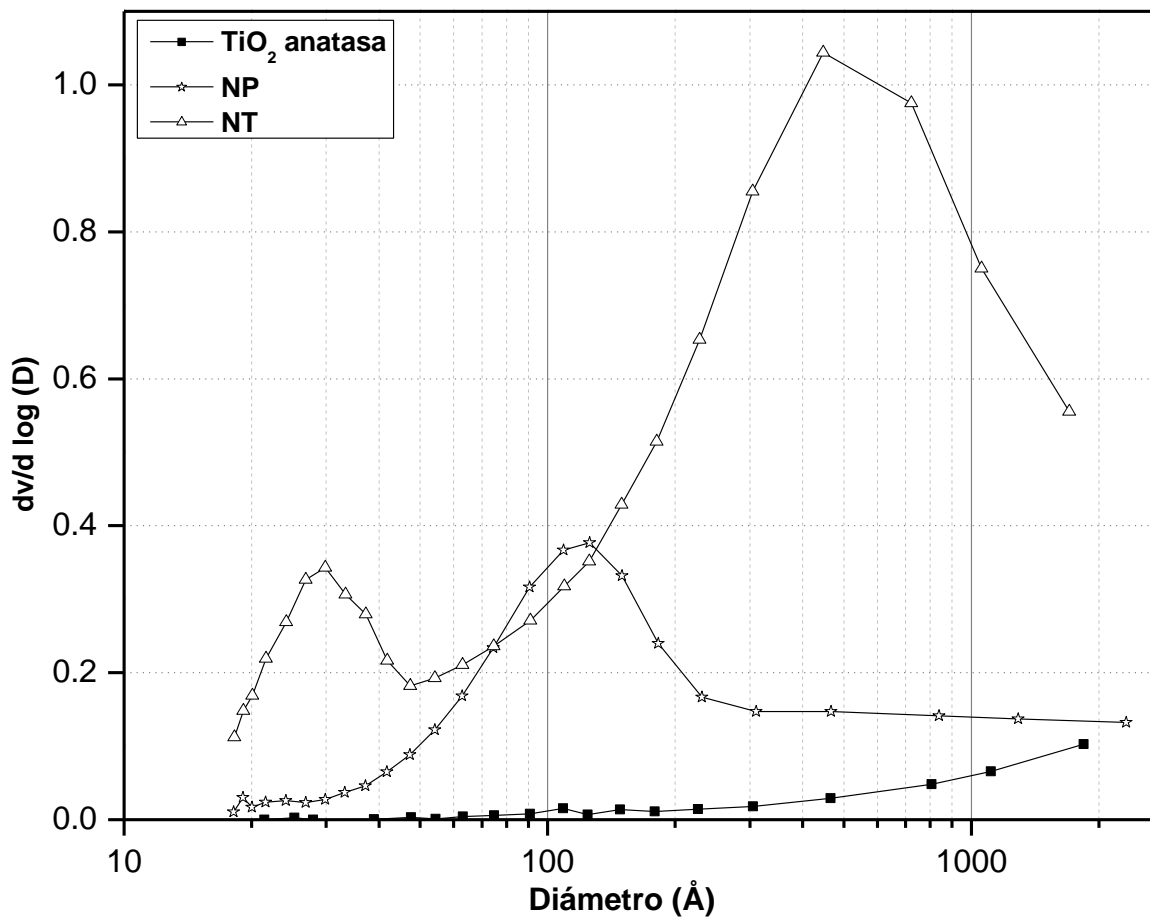


Figura 5.2. Distribuciones de tamaño de poro de los soportes.

Como se observa, partiendo de un precursor con porosidad muy baja (TiO₂) es posible obtener un material (NT) con diferentes propiedades texturales.

Los NT se obtienen a través del tratamiento hidrotérmico, en condiciones suaves, de una materia prima relativamente barata como lo es la TiO₂ anatasa comparada con el NP y sus propiedades texturales son mejores que de los otros dos soportes.

5.1.2 Difracción de rayos X

En la Figura 5.3 se muestran los difractogramas de los diferentes materiales utilizados: TiO_2 anatasa, NP y NT.

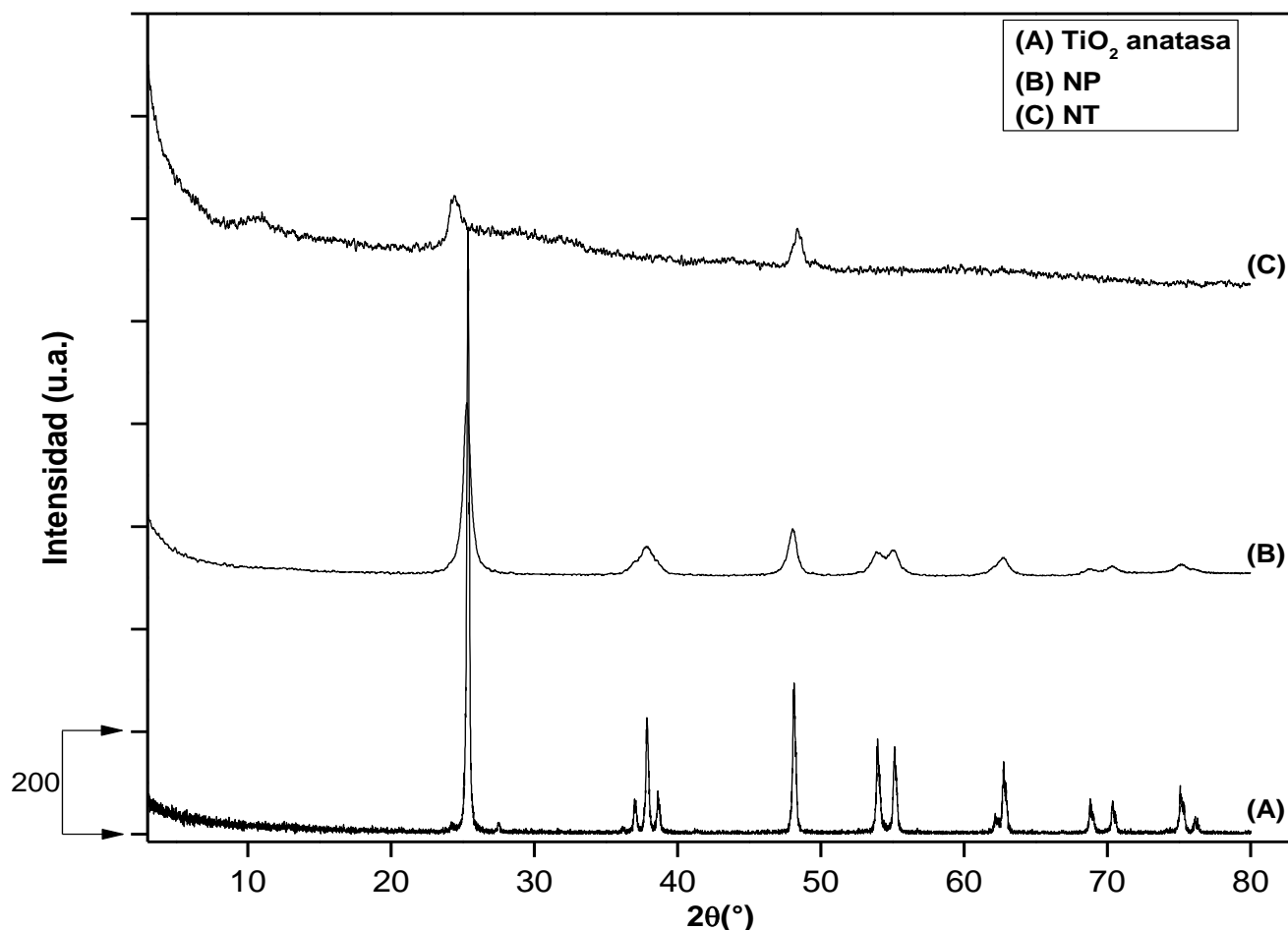


Figura 5.3. Patrones de DRX de los soportes.

En la Figura 5.3 (A) y (B), se observan los difractogramas de polvos del precursor de TiO_2 y NP. Los dos materiales presentan señales en 25° , 37° , 48° , 53° , 55° , 62° , 68° , 70° y 75° en la escala 2θ correspondientes a la fase cristalina de TiO_2 anatasa (No. de tarjeta 71-1169-JCPDS-ICCD). Las señales presentadas por el precursor de TiO_2 son más intensas y mejor definidas que las señales que presenta el TiO_2 nanopolvo. Este fenómeno se debe al mayor tamaño de cristal en el precursor TiO_2 que en el NP.

5. Resultados y Discusión

En la Tabla 5.2, se presentan los tamaños promedio de cristal del TiO₂ anatasa y NP, calculados a partir de la ecuación [14].

Tabla 5.2. Tamaño promedio de cristal para el TiO₂ anatasa y NP.

Material	Tamaño promedio de cristal (nm)
TiO ₂ anatasa	101
NP	16

En la Figura 5.3 (C), se presenta el difractograma del soporte NT. El soporte presenta solo tres señales características en 11°, 24° y 48° en la escala 2θ. Estas señales corresponden a una nueva fase cristalina.

Con base en la caracterización de los soportes por fisisorción de nitrógeno y DRX se puede concluir que los materiales NP y NT usados como soportes para preparar los catalizadores, tienen diferentes propiedades texturales y están formados por diferentes fases cristalinas.

5.2 Caracterización de los catalizadores en su estado oxidado

En esta sección se presentan y discuten los resultados obtenidos de las caracterizaciones efectuadas a los catalizadores NiMo, en estado oxidado, soportados en NP y NT.

5.2.1 Fisisorción de N₂

Las propiedades texturales de los catalizadores obtenidas mediante la técnica de fisisorción de nitrógeno se muestran en la Tabla 5.3.

5. Resultados y Discusión

Comparando las Tablas 5.1 y 5.3, se observa que las propiedades texturales de los catalizadores son inferiores a las de los soportes (NP y NT). La disminución en las propiedades texturales se genera por la impregnación de la fase activa (Mo) y del promotor (Ni). Los metales impregnados se introducen en los poros del soporte, disminuyendo el volumen de poros ⁶⁴.

Tabla 5.2. Propiedades texturales de los catalizadores NiMo.

Catalizadores	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	V _{p ads} (cm ³ g ⁻¹)	D _{p ads} (Å)
1-NiMo/NP	86	0.34	125
2-NiMo/NP	78	0.32	125
3-NiMo/NP	66	0.30	125
4-NiMo/NP	73	0.30	125
1-NiMo/NT	221	1.01	30, 438
2-NiMo/NT	217	1.05	30, 430
3-NiMo/NT	204	0.95	30, 432
4-NiMo/NT	178	0.96	30, 444

Se considera que la impregnación de Mo y Ni aumenta la densidad del material resultando en la disminución de las características específicas de los catalizadores. En la tabla 5.3 se observa que conforme aumenta la carga metálica de los catalizadores, el volumen de poro y el área superficial disminuyen. El área superficial presenta una disminución desde un 3 % a un 26 % en los catalizadores soportados en NP, y de un 13 % a un 30 % en los catalizadores soportados en NT.

Isotermas de fisisorción de N₂

Las isotermas de fisisorción de N₂ de los catalizadores soportados en NP y NT se muestran en las Figuras 5.4 y 5.5, respectivamente.

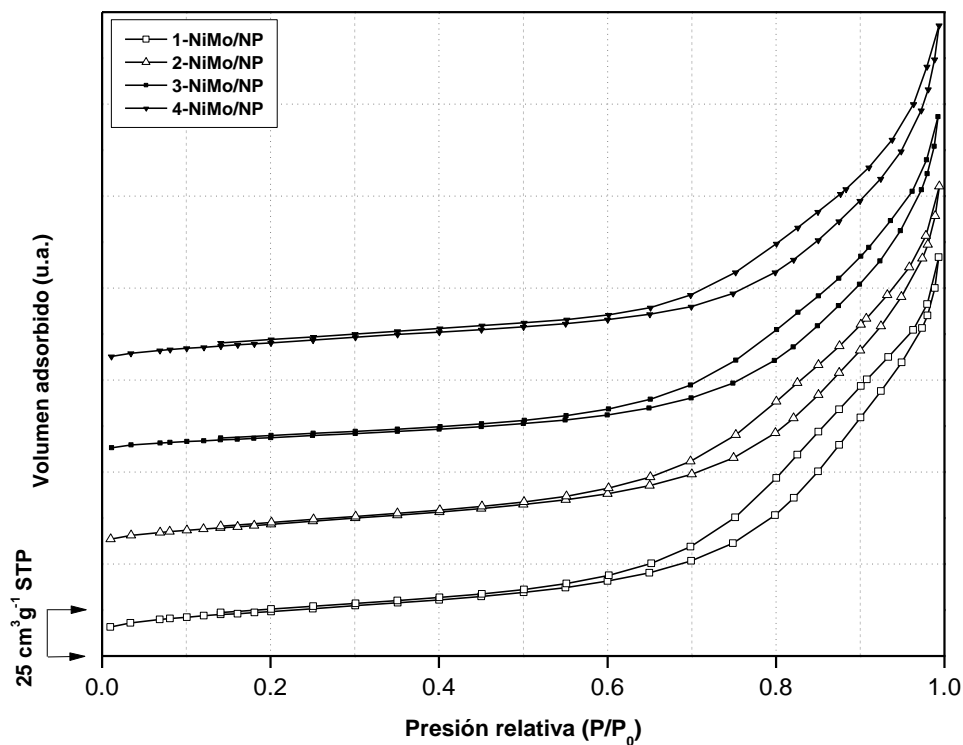


Figura 5.4. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 de los catalizadores soportados en NP.

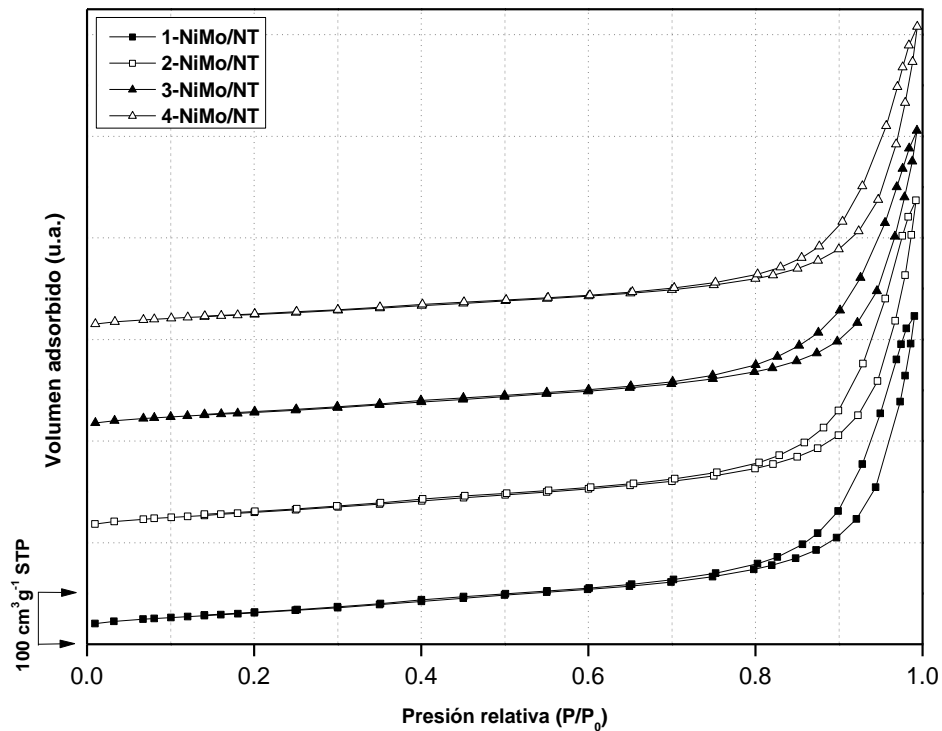


Figura 5.5. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 de los catalizadores soportados en NT.

5. Resultados y Discusión

En las Figuras 5.4 y 5.5 se observa que las isothermas de adsorción-desorción de N_2 para los catalizadores con diferentes cargas metálicas de Ni y Mo, soportados en NP y NT presentan forma similar a las isothermas de los soportes correspondientes (Figura 5.1). Ambas isothermas se ajustan al tipo IV de la clasificación de la IUPAC ^{31, 57} y las formas de sus histéresis son del tipo H3, indicando, que la incorporación de los metales a los soportes no afectó de forma significativa las propiedades principales de sus sistemas porosos.

En la Figura 5.6 (A y B) se presentan las distribuciones de tamaño de poro de los catalizadores de NiMo soportados en NP y NT.

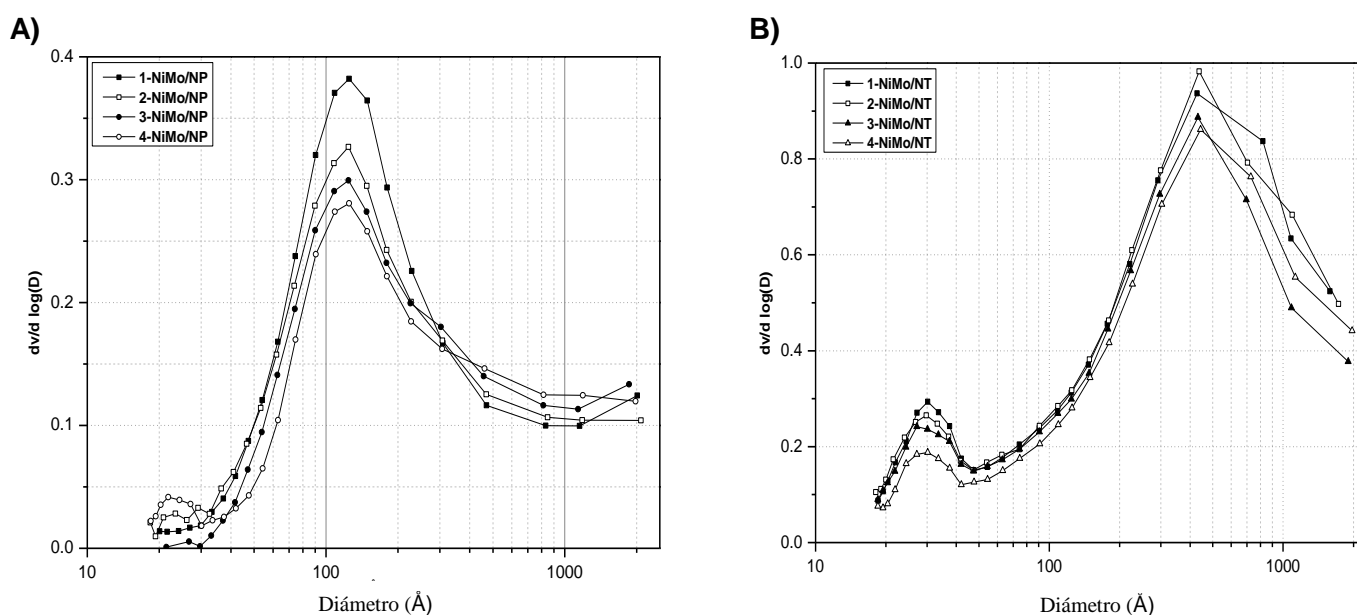


Figura 5.6. Distribución de tamaño de poro de los catalizadores NiMo soportados en A) NP y B) NT.

Como se observa en la Figura 5.6, la impregnación de las diferentes especies metálicas (Ni, Mo), no afectó de forma considerable la distribución de los poros de los soportes. Los catalizadores soportados en NP presentan un solo pico en el intervalo de 80 a 300 Å igual que el soporte NP, así mismo, los catalizadores soportados en NT presentan dos picos, uno entre 20 y 40 Å y otro entre 200 y 1000 Å, iguales al soporte NT sin impregnar.

Lo anterior, reafirma que la impregnación de los metales (Mo y Ni) no afectó la estructura porosa de los materiales.

5.2.2 Difracción de rayos X

En la figura 5.7 se muestran los difractogramas de los catalizadores soportados en NP con diferentes cargas metálicas. Estos difractogramas se obtuvieron antes del proceso de calcinación de los catalizadores.

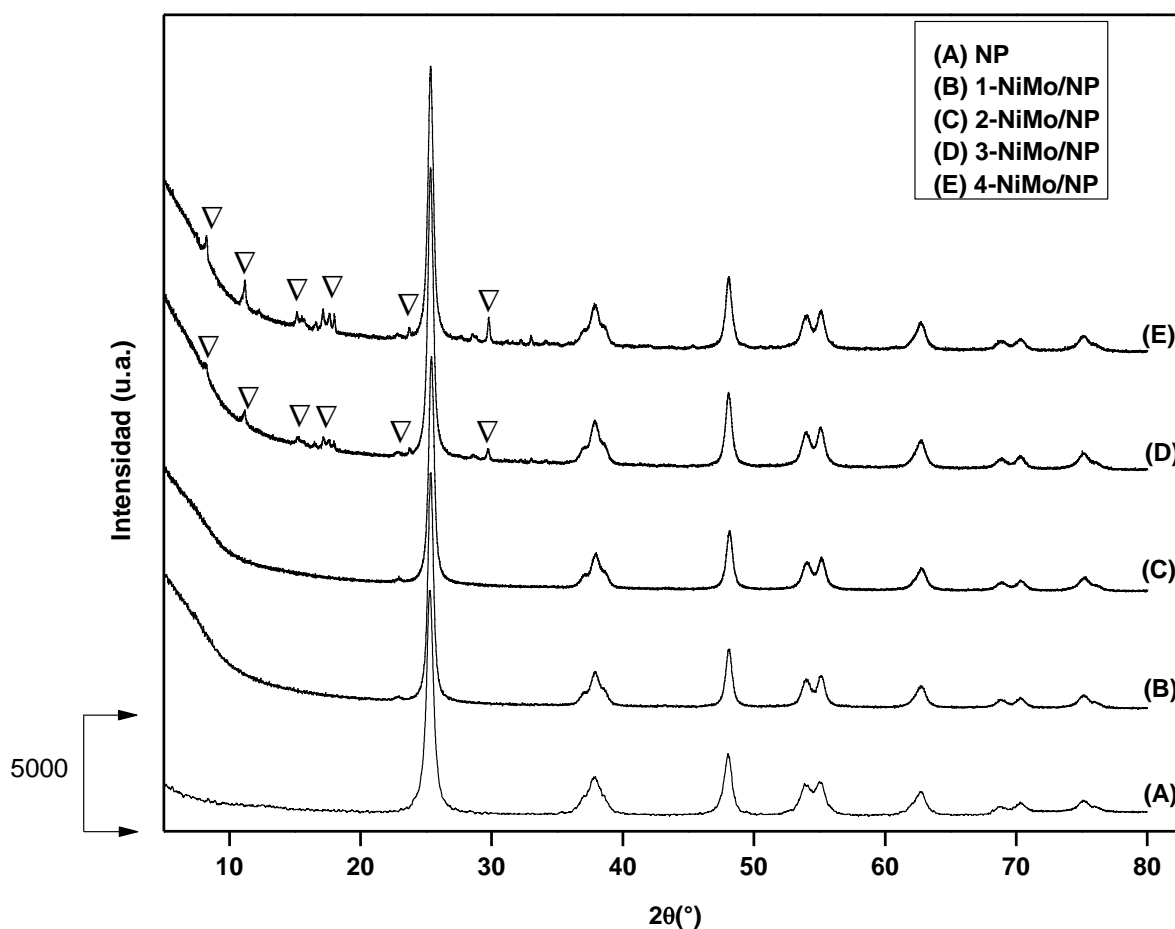


Figura 5.7. Patrones de difracción de los catalizadores no calcinados NiMo soportados en NP. ∇ Representa las señales de la fase cristalina $H_6[NH_4]_4Mo_6NiO_{24}[H_2O]_4$ (No. de tarjeta 04-011-1932-JCPDS-ICCD).

5. Resultados y Discusión

En los difractogramas de los catalizadores 1-NiMo/NP y 2-NiMo/NP, sin calcinar, solo es posible observar señales correspondientes al soporte (NP), lo que indica que las especies de MoO₃ y NiO se dispersaron bien sobre la superficie del soporte. En los difractogramas de polvos de los catalizadores 3-NiMo/NP y 4-NiMo/NP es posible apreciar reflexiones en 8°, 11°, 15°, 17°, 23° y 29° características del compuesto H₆[NH₄]₄Mo₆NiO₂₄[H₂O]₄ (∇, No. de tarjeta 04-011-1932-JCPDS-ICCD). Las difracciones mencionadas corresponden a un compuesto de complejación denominado sal de Anderson. Este complejo se forma *in-situ* en la disolución de impregnación (Ver sección 4.1.2 Preparación de catalizadores).

En la Figura 5.8 se muestran los difractogramas de polvos de los mismos catalizadores NiMo soportados en NP después de ser calcinados a 350 °C por 2 horas.

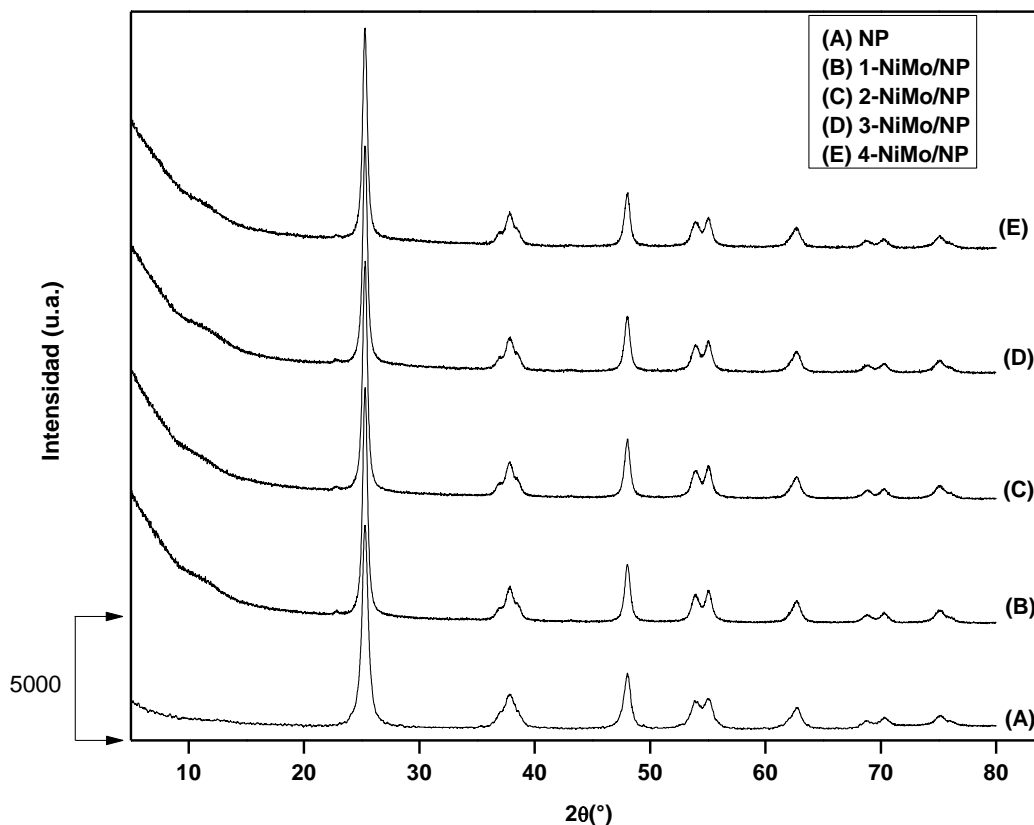


Figura 5.8. Patrones de difracción de los catalizadores calcinados NiMo soportados en NP.

5. Resultados y Discusión

En los difractogramas de los catalizadores D y E sólo es posible observar las difracciones del soporte (NP), lo que indica que después de la calcinación las especies de MoO_3 y NiO se han dispersado mejor sobre la superficie del soporte. A través del proceso de calcinación ha sido posible descomponer la especie $\text{H}_6[\text{NH}_4]_4\text{Mo}_6\text{NiO}_{24}[\text{H}_2\text{O}]_4$ en los correspondientes óxidos de níquel y molibdeno, tal como se señala en la Figura 5.9.

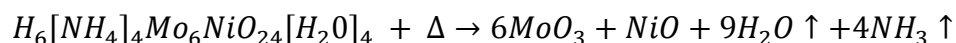


Figura 5.9. Reacción de descomposición de la sal de Anderson durante la calcinación a 350 °C.

En la Figura 5.10 (A), se muestran los difractogramas de los catalizadores soportados en NT con diferentes cargas metálicas antes de ser calcinados, y en la Figura 5.10 (B) se muestran los difractogramas de los mismos catalizadores después del proceso de calcinación.

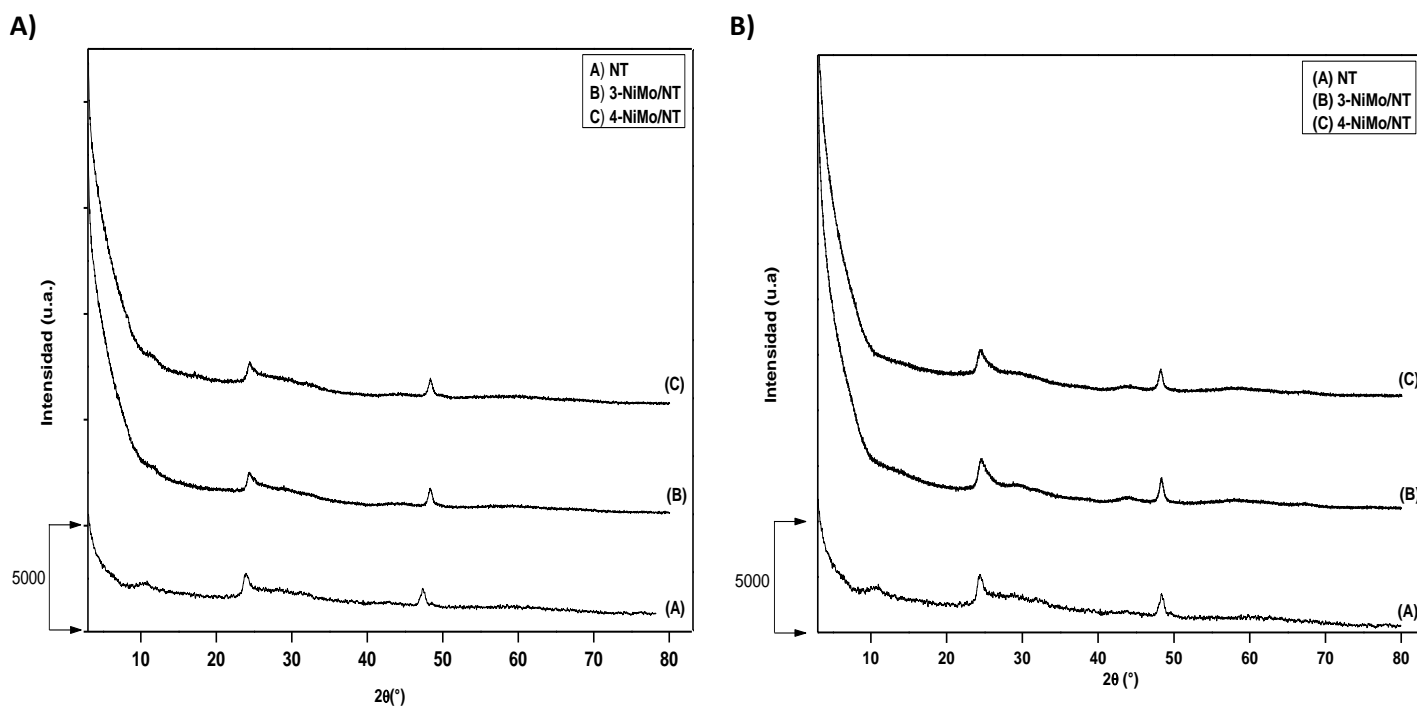


Figura 5.10. DRX de los catalizadores NiMo soportados en NT, A) sin calcinar y B) calcinados.

En los difractogramas de los catalizadores solo es posible observar las difracciones del soporte (NT), lo que indica que las especies de MoO_3 y NiO se han dispersado bien sobre la superficie del soporte.

En los catalizadores con alta carga metálica (3 y 4-NiMo) soportados en NT sin calcinar no se presenta problemas por la formación de la sal de Anderson, como en los catalizadores con alta carga metálica (3 y 4-NiMo) soportados en NP, esto debido a que los NT presentan mayor área superficial para dispersar a la fase activa y al promotor.

5.2.3 Reducción a temperatura programada

La técnica de reducción a temperatura programada (TPR), se empleó para determinar la temperatura a la cual las especies de NiO y MoO_3 se reducen.

Las especies octaédricas de molibdeno, presentan una primera etapa de reducción de $200\text{ }^\circ\text{C}$ a $600\text{ }^\circ\text{C}$ (Mo^{6+} a Mo^{4+}). Una segunda etapa de reducción de las especies octaédricas de molibdeno se presenta de $600\text{ }^\circ\text{C}$ a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ (Mo^{4+} a Mo^0). En este mismo intervalo de temperaturas se lleva a cabo también la primera etapa de reducción de las especies en coordinación tetraédrica del molibdeno ⁷⁰.

En la Figura 5.11y 5.12 se presentan los termogramas de reducción de los catalizadores NiMo soportados en NP.

5. Resultados y Discusión

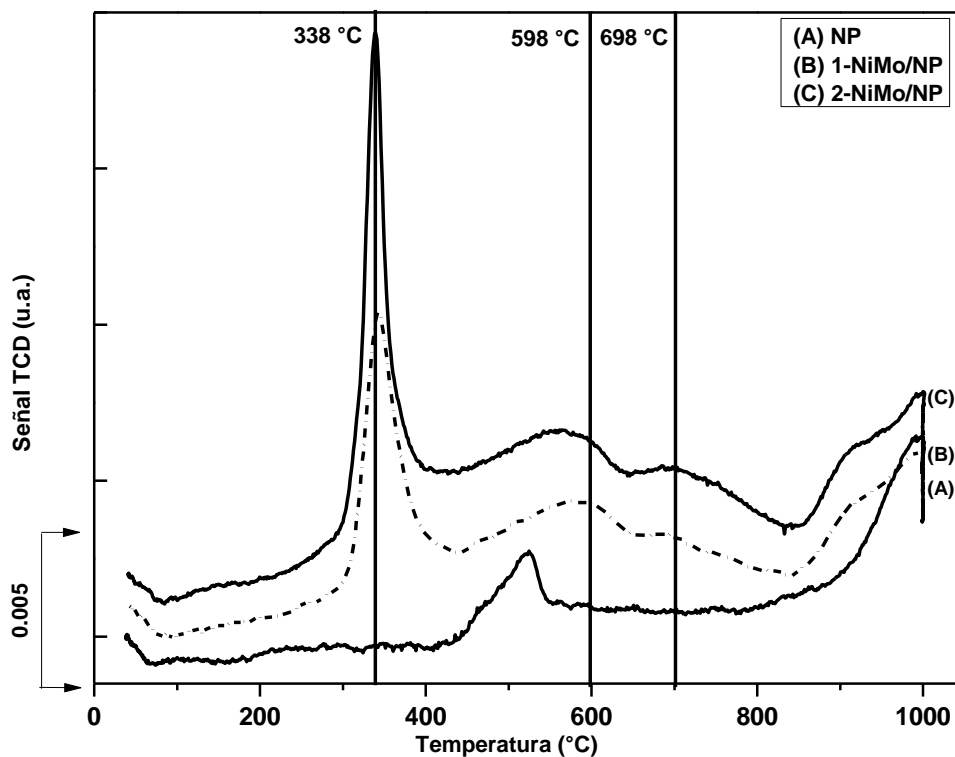


Figura 5.11. Termogramas de reducción de los catalizadores de NiMo soportados en NP (carga metálica baja).

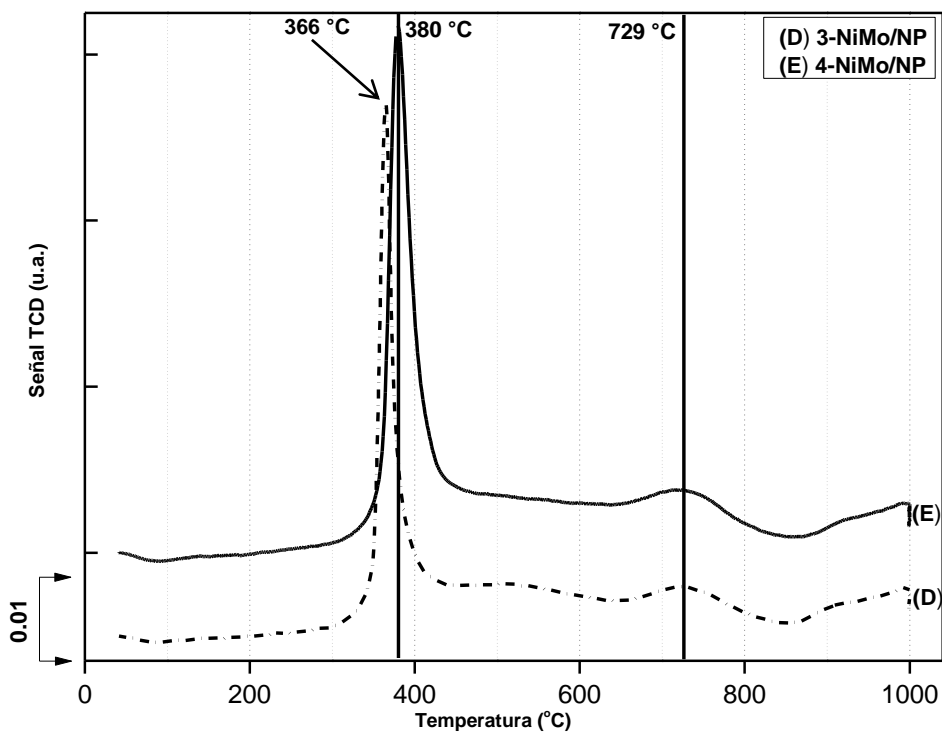


Figura 5.12. Termogramas de reducción de los catalizadores de NiMo soportados en NP (carga metálica alta).

5. Resultados y Discusión

Los catalizadores 1-NiMo/NP, 2-NiMo/NP, 3-NiMo/NP y 4-NiMo/NP presentan el primer pico de reducción entre 300 °C y 440 °C. De acuerdo con la literatura⁷⁰, esta señal corresponde a la primera etapa de reducción de Mo⁶⁺ a Mo⁴⁺ de las especies en coordinación octaédrica dispersas con una baja interacción con el soporte. De 400 °C a 600 °C es posible observar en los termogramas un hombro de baja intensidad que se puede asignar a la reducción de especies octaédricas de Mo aglomeradas.

Los catalizadores 1-NiMo/NP, 2-NiMo/NP, 3-NiMo/NP y 4-NiMo/NP presentan un pico de reducción entre 650 °C y 860 °C. Las señales que se presentan en esta zona corresponden a la segunda etapa de reducción de las especies de molibdeno en coordinación octaédrica y a la primera etapa de reducción de la especie de molibdeno en coordinación tetraédrica con fuerte interacción al soporte⁷⁰.

En los termogramas es posible apreciar que al aumentar la carga metálica del catalizador aumenta la temperatura máxima del primer pico de reducción (1-NiMo/NP = 338 °C y 4-NiMo/NP = 380 °C). Este fenómeno se debe principalmente a un aumento en el grado de aglomeración de especies oxidadas de Mo en la superficie del catalizador.

En la Figura 5.13 se presentan los termogramas de reducción de los catalizadores NiMo soportados en NT.

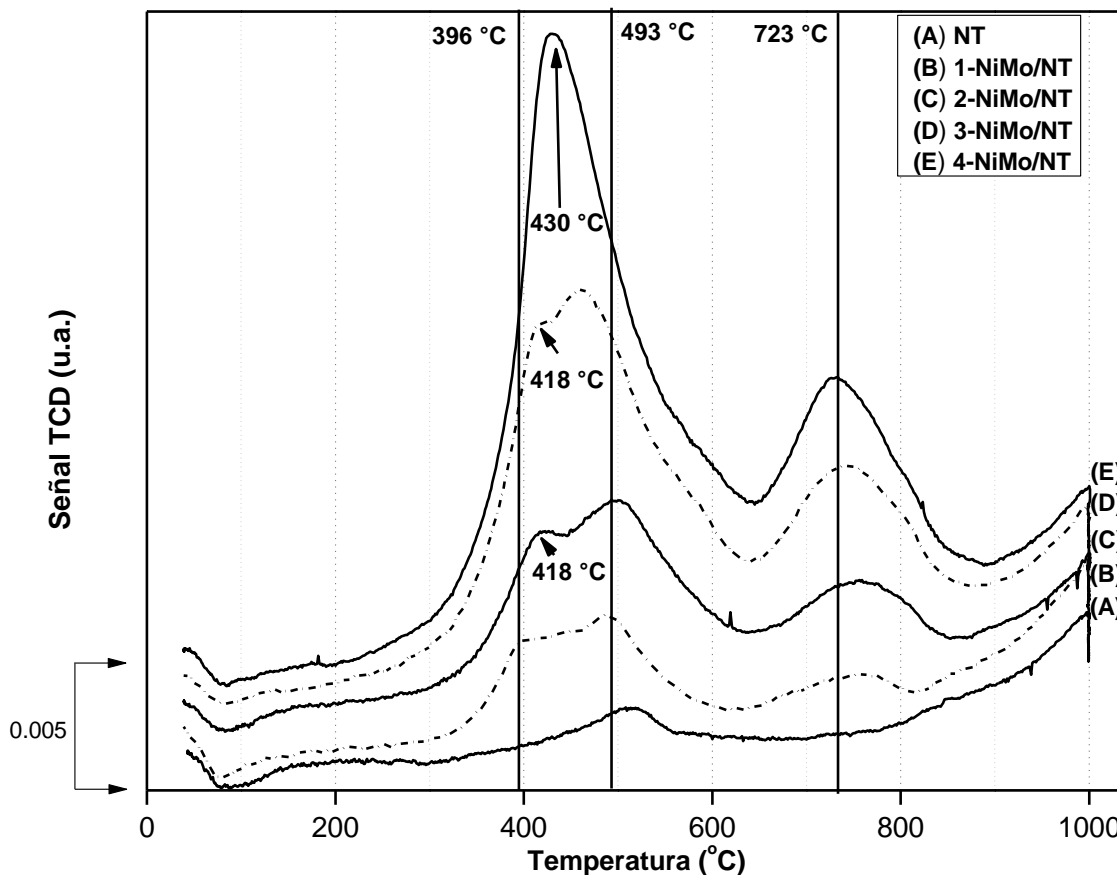


Figura 5.13. Termogramas de reducción de los catalizadores de NiMo soportados en NT.

Los catalizadores 1-3 NiMo/NT presentan dos picos de reducción en el intervalo de temperaturas de 330 °C a 600 °C. El primero de ellos corresponde a la primera etapa de reducción del Mo^{6+} a Mo^{4+} en coordinación octaédrica. El segundo pico de reducción corresponde a la reducción de Mo octaédrico polimérico ⁷⁰. En los termogramas es posible apreciar que conforme aumenta la carga metálica los picos de reducción se van uniendo. La unificación de las señales se debe a la aglomeración de las especies en el soporte, de tal forma que es imposible determinar la sección en que termina la señal de una especie y comienza la de otra (4-NiMo/NT).

En los termogramas, es posible apreciar un tercer pico de reducción ubicado entre 640 °C y 900 °C. Este pico de reducción corresponde a la

5. Resultados y Discusión

segunda etapa de reducción del molibdeno (Mo^{4+} a Mo^0) en coordinación octaédrica y a la primera etapa de reducción de la especie de Mo^{6+} a Mo^{4+} en coordinación tetraédrica y con fuerte interacción con el soporte.

Las especies ubicadas en la segunda etapa de reducción (para cada soporte) se encuentran en menor proporción que las de la primera etapa, por lo tanto no afectará mucho a los catalizadores al momento de ser activados.

Los resultados de TPR en los catalizadores soportados en NP y los soportados en NT indican que al aumentar la carga metálica aumenta también la intensidad de las señales. Estos resultados son congruentes dado a que la intensidad de una señal está relacionada con el consumo de hidrógeno. Por estequiometría, al aumentar la concentración de la fase activa y del promotor es necesario aumentar la cantidad de hidrógeno para reducirlos.

En forma general, para una misma carga metálica, los catalizadores soportados en NT presentan una temperatura de reducción mayor que los soportados en NP, esto se debe principalmente a que la interacción que existe entre los óxidos de molibdeno, óxidos de níquel y el soporte NT son ligeramente mayores que las que se forman con el NP.

El hidrógeno total requerido para la reducción de las especies de níquel y molibdeno está directamente relacionado con la cantidad de especies presentes (MoO_3 , NiO y derivados) en los catalizadores sintetizados. En la Tabla 5.3 se reporta el consumo de hidrógeno de cada catalizador NiMo. El consumo de hidrógeno se divide en dos intervalos, el primero de 200 °C a 600 °C correspondiente al consumo de hidrógeno para la primera etapa de reducción de las especies octaédricas y, el segundo intervalo de 600 °C a 1000 °C correspondiente al consumo de hidrógeno para la segunda etapa de reducción de las especies octaédricas y para la primera etapa de reducción de las especies tetraédricas.

5. Resultados y Discusión

Tabla 5.4. Consumo de hidrógeno y grado de reducción para los diferentes catalizadores NiMo.

Catalizador	Consumo de H ₂ experimental (mL/g)		Reducción del soporte (mL/g)	Reducción de Ni y Mo (mL/g)		Grado de reducción (α)
	200 °C-600 °C	600 °C-1000 °C	Total	Exp.	Teórico	
1-NiMo/NP	13.9	14.1	14.4	13.6	16.3	0.84
2-NiMo/NP	22.0	21.5	13.9	29.7	32.5	0.91
3-NiMo/NP	44.0	26.1	12.8	57.4	65.1	0.88
4-NiMo/NP	54.3	42.2	11.6	84.9	97.6	0.87
1-NiMo/NT	9.6	26.7	22.0	14.3	16.3	0.88
2-NiMo/NT	21.0	32.3	21.2	32.2	32.5	0.99
3-NiMo/NT	49.3	45.1	19.5	64.9	65.1	0.99
4-NiMo/NT	55.0	54.0	17.7	91.3	97.6	0.94
Soportes						
NP	2.7	12.3	15.0	-----		-----
NT	1.4	21.5	22.9	-----		-----

El consumo de hidrógeno total para cada catalizador se determinó mediante la ecuación [17]:

$$\text{Consumo total de } H_2 = (\text{Consumo de } H_2)_{\text{catalizador}} - x(\text{Consumo de } H_2)_{\text{soporte}} \dots [17]$$

Donde:

x = fracción de soporte en cada catalizador.

El grado de reducción (α) señalado en la tabla 5.3 para cada catalizador se calculó mediante la ecuación [18]:

$$\alpha = \frac{\text{Consumo total de } H_2 \text{ experimental}}{\text{Consumo total de } H_2 \text{ teórico}} \dots [18]$$

El grado de reducción (α) representa la fracción de especies reducidas en presencia de hidrógeno para cada catalizador.

5. Resultados y Discusión

El consumo de hidrógeno en el intervalo de temperaturas de 200 °C a 600 °C permite estimar la proporción de molibdeno octaédrico presente en el catalizador. Las especies de molibdeno que se reducen en esta etapa, representan la cantidad de molibdeno que puede reaccionar con el H₂S (activación del catalizador) para dar lugar a la formación de las especies activas (MoS₂) en la reacción de HDS.

En la tabla 5.4, es posible apreciar que para una misma carga metálica, los catalizadores soportados en NT presentan un mayor grado de reducción. El grado de reducción como se mencionó, hace referencia a la fracción de todas las especies soportadas que se redujeron hasta alcanzar los 1000 °C.

5.3 Caracterización de los catalizadores en su estado sulfurado

En esta sección se presentan y discuten los resultados obtenidos de las caracterizaciones y pruebas de actividad catalítica, efectuadas a los catalizadores NiMo en estado sulfurado, soportados en NP y NT.

5.3.1 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

Los catalizadores sulfurados se analizaron mediante la técnica de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), para determinar la morfología (tamaño y apilamiento) de la fase activa de MoS₂ en la superficie del catalizador.

En las figuras 5.14, 5.15, 5.16 y 5.17, se muestran las micrografías de los catalizadores de NiMo soportados en NP y NT. Las flechas presentes en cada micrografía señalan los lugares en donde se encuentran los sulfuros de molibdeno-níquel.

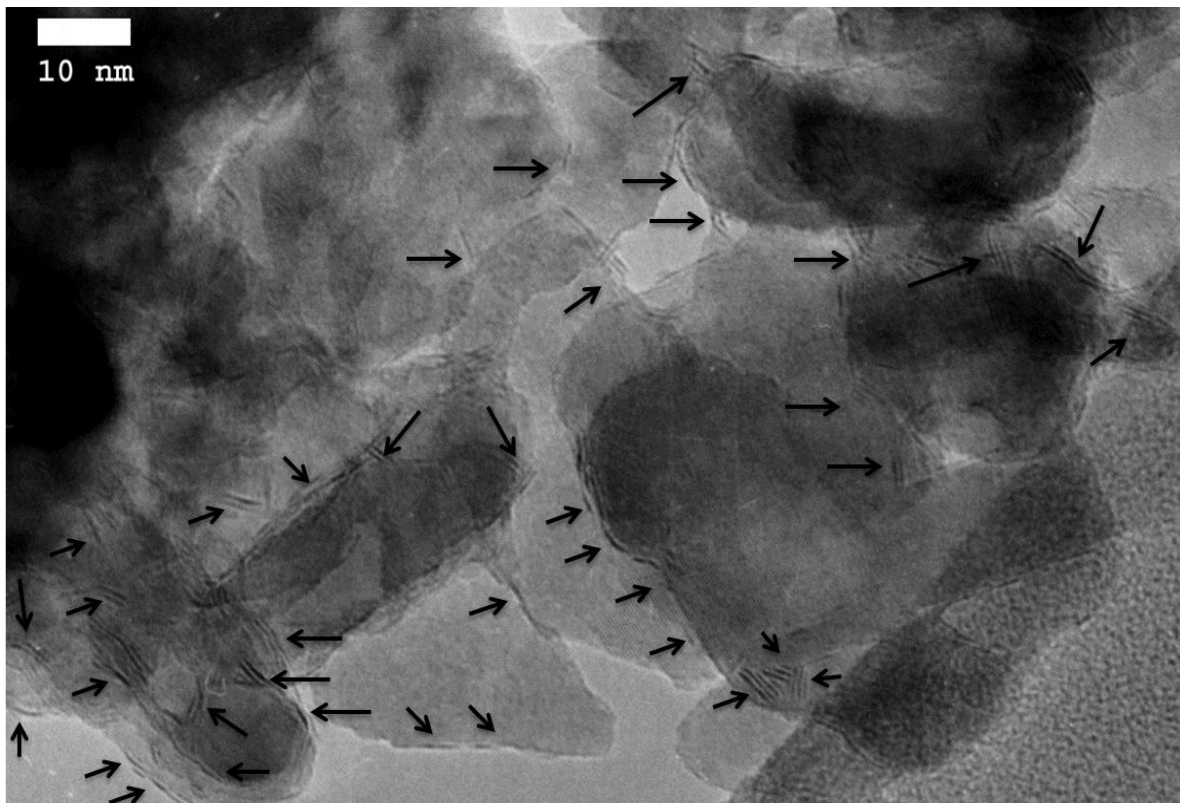


Figura 5.14. Micrografía de HRTEM del catalizador sulfurado 3-NiMo/NP.

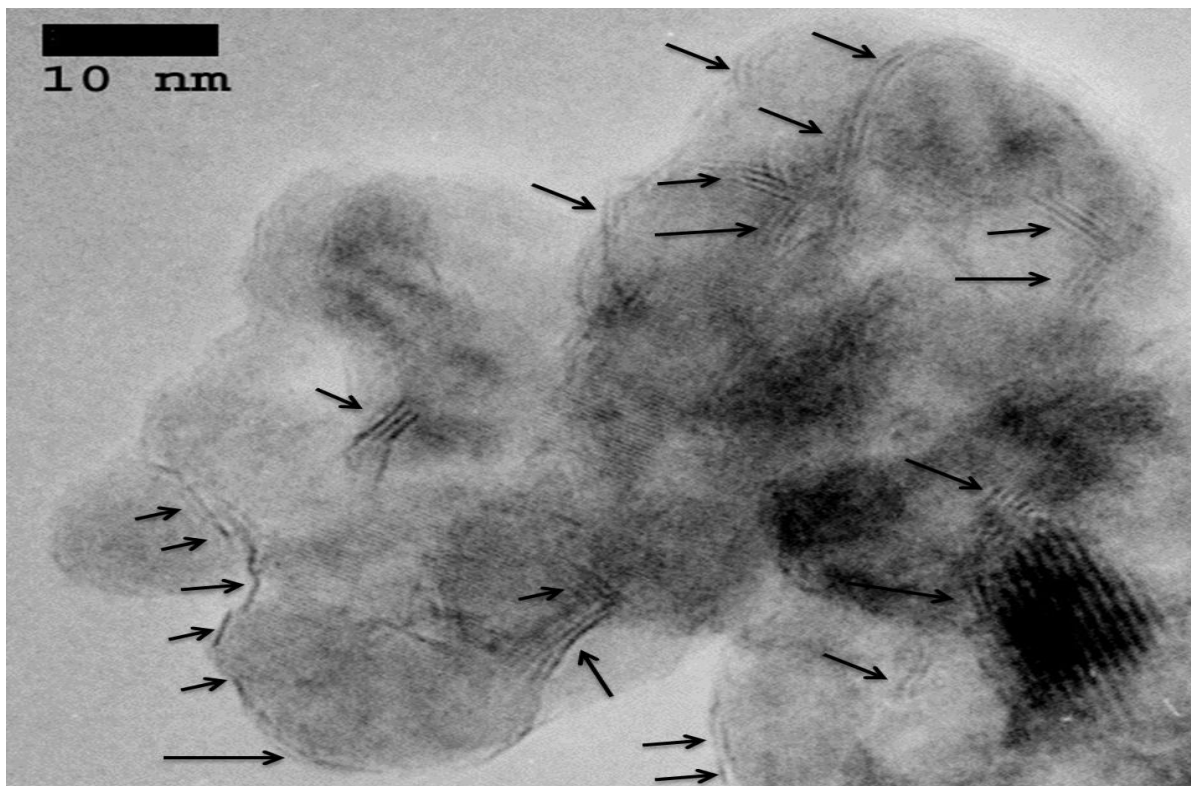


Figura 5.15. Micrografía de HRTEM del catalizador sulfurado 4-NiMo/NP.

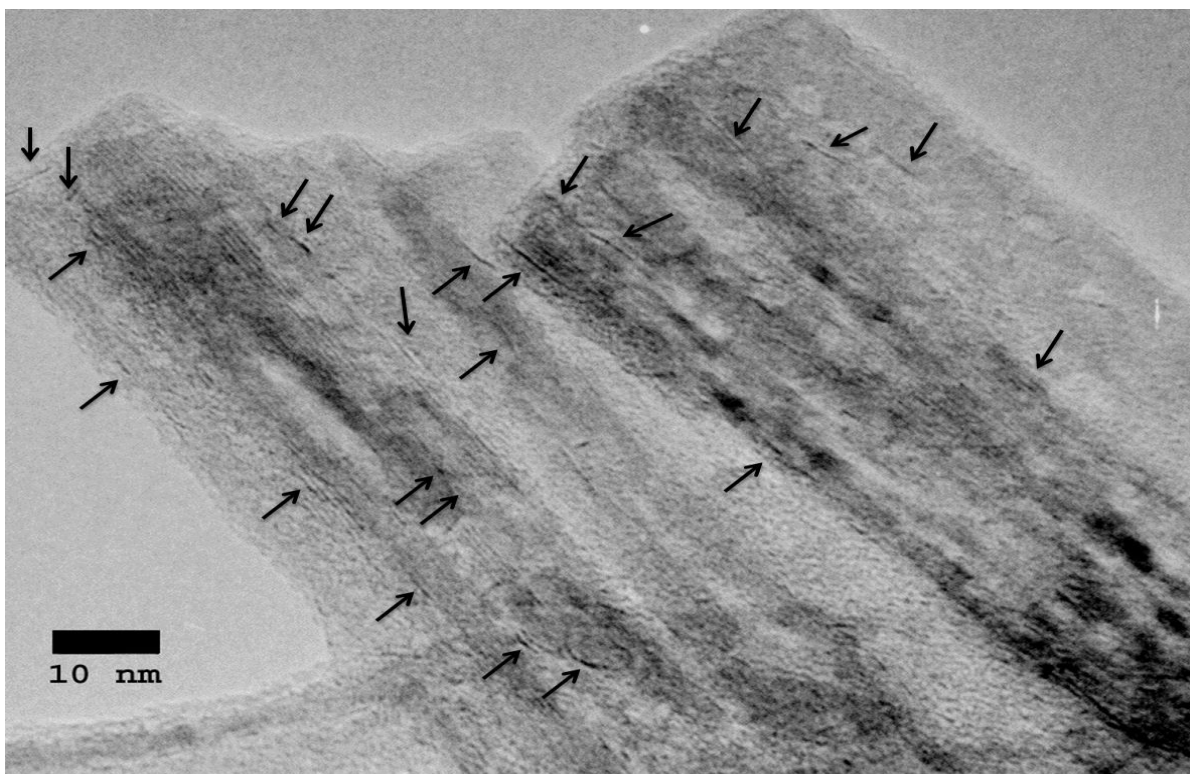


Figura 5.16. Micrografía de HRTEM del catalizador sulfurado 3-NiMo/NT.

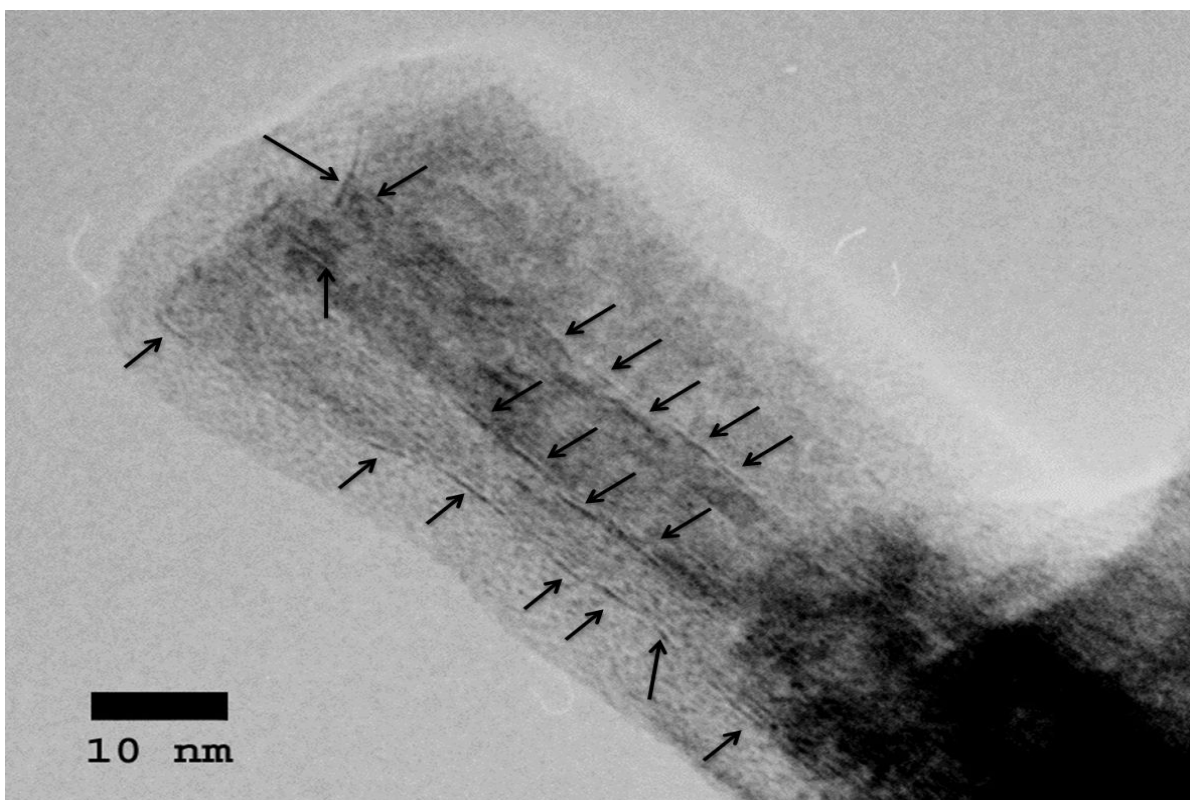


Figura 5.17. Micrografía de HRTEM del catalizador sulfurado 4-NiMo/NT.

5. Resultados y Discusión

Al observar las micrografías de los catalizadores con la misma carga metálica soportados en diferentes materiales (Figuras 5.14, 5.15 y 5.16), se observa que la fase activa de “Ni-Mo-S” (líneas negras señaladas con flechas) soportada en NT presenta una mayor dispersión (menor tamaño y apilamiento) que las especies soportadas en NP.

En las Figuras 5.18 y 5.19, se presentan las distribuciones de tamaño y de apilamiento, respectivamente, para los sulfuros de molibdeno en los catalizadores NiMo soportados en NP y NT.

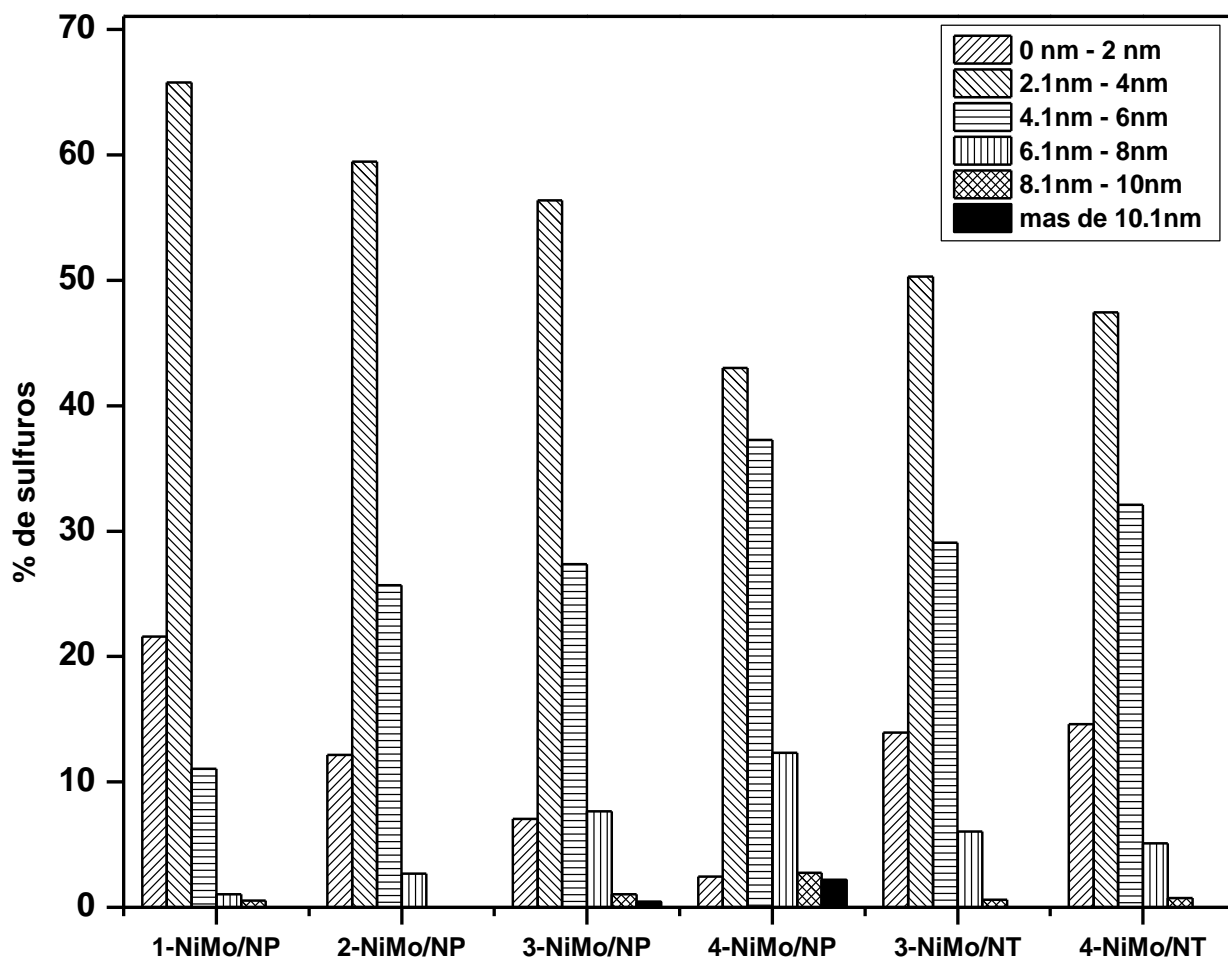


Figura 5.18. Distribución de tamaño de cristales de Ni-Mo-S en los catalizadores NiMo soportados en NP y NT.

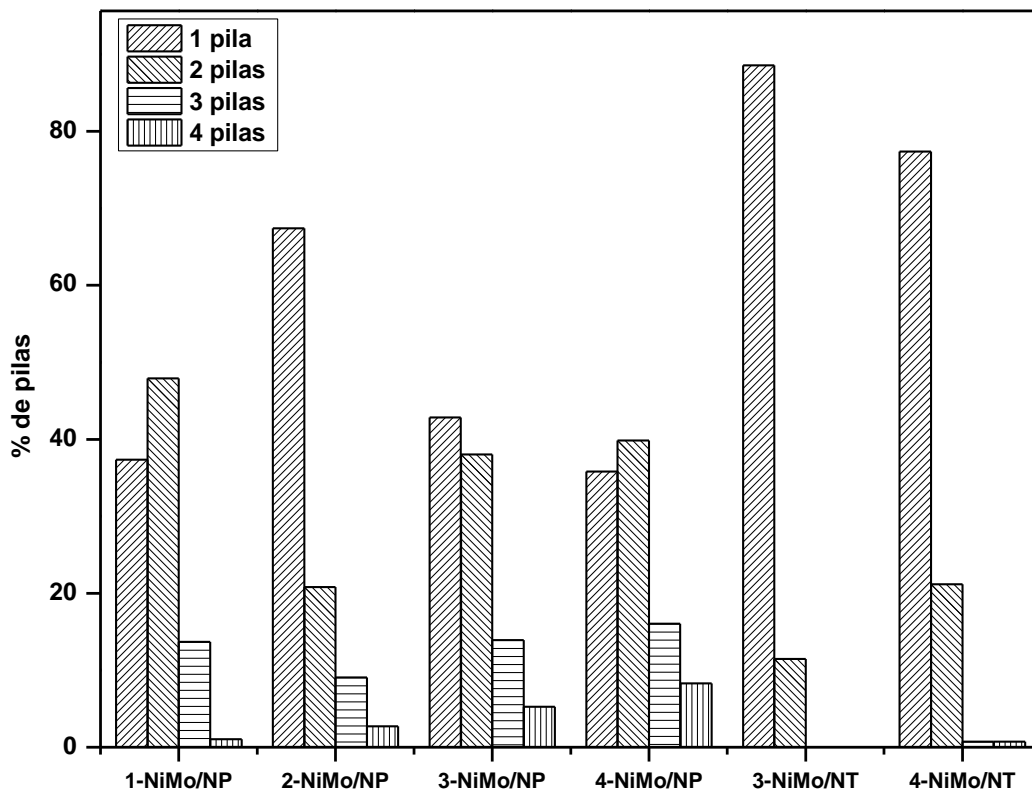


Figura 5.19. Distribución de apilamiento de cristales de Ni-Mo-S en los catalizadores NiMo soportados en NP y NT.

En la tabla 5.5, se presentan los datos de tamaño y número de pilas promedio de MoS_2 en los diferentes catalizadores NiMo soportados en NP y NT.

Tabla 5.5. Tamaño y número de pilas de MoS_2 promedio en los diferentes catalizadores.

Catalizador	Longitud (nm)	# Pilas
1-NiMo/NP	2.7	1.5
2-NiMo/NP	3.3	1.6
3-NiMo/NP	3.8	1.8
4-NiMo/NP	4.4	2.1
3-NiMo/NT	3.8	1.1
4-NiMo/NT	3.6	1.2

5. Resultados y Discusión

En la Figura 5.18 y la Tabla 5.5, se observa que los catalizadores NiMo soportados en NP presentan una buena dispersión cuando la carga metálica es baja. Sin embargo, conforme aumenta la carga metálica, el soporte no es capaz de dispersar a las fases, por lo que tienden a formarse cristales más grandes en los catalizadores soportados en NP, la longitud promedio de los cristales aumenta de 2.7 nm para el catalizador con baja carga a 4.3 nm para el catalizador con alta carga. De forma general, se encuentra que para cada aumento en la carga metálica en los catalizadores NiMo soportados en NP, la longitud promedio de cada cristal aumenta en un 20 % con respecto a su predecesor.

Los catalizadores soportados en NT presentan una mejor dispersión de las fases activas, así para los catalizadores (3 y 4)-NiMo/NT se tienen longitud de cristal de 3.8 nm y 3.6 nm, respectivamente.

Un segundo parámetro que permite conocer el grado de dispersión en un catalizador es el apilamiento de los cristales de sulfuro de molibdeno. En la Figura 5.19 y la Tabla 5.5, se observa que conforme aumenta la carga metálica en los catalizadores soportados en NP aumenta el número de especies con mayor apilamiento.

El soporte de NT al presentar una mayor área superficial que el NP tiene la capacidad para dispersar una mayor cantidad de fase activa y promotor en su superficie, por lo tanto, para catalizadores con la misma carga, los catalizadores soportados en NT presentan menor longitud y grado de apilamiento de los cristales de MoS₂ que los soportados en NP.

5.3.2 Evaluación de la actividad catalítica

Las pruebas de actividad catalítica para los catalizadores NiMo soportados en NP y NT se realizaron para la reacción de HDS de DBT. En la Tabla 5.6, se presentan los resultados obtenidos para cada catalizador.

Tabla 5.6. Conversiones de DBT obtenidas con diferentes catalizadores.

Catalizadores	Conversión (%)			
	2 h	4 h	6 h	8 h
1-NiMo/NP	20	45	65	79
2-NiMo/NP	24	56	81	90
3-NiMo/NP	24	56	80	90
4-NiMo/NP	22	57	80	92
1-NiMo/NT	20	41	59	73
2-NiMo/NT	36	67	90	97
3-NiMo/NT	57	89	97	100
4-NiMo/NT	54	82	93	100

Para las dos series de catalizadores se encontró que al aumentar la carga metálica aumentaba la conversión de DBT, sin embargo, ambos llegan a un límite en el cual la presencia de más fase activa no genera un efecto positivo sobre la conversión.

Para los catalizadores soportados en NP se encontró que el límite de carga es de 6 % de óxido de molibdeno y 1.5 % de óxido de níquel. Bajo estas condiciones se alcanzó el 90 % de conversión de DBT. Por debajo de esta carga (1-NiMo/NP) se alcanza un 79 % de conversión y por encima de ella (3-NiMo/NP y 4-NiMo/NP) la conversión ya no aumenta, quedando en aproximadamente 90 %.

Para los catalizadores soportados en NT se encontró que el límite de carga es de 3 % de óxido de níquel y 12 % de óxido de molibdeno. Bajo estas condiciones de carga se alcanzó el 100 % de conversión de DBT a la hora 7. Por debajo de esta carga (1-NiMo/NT y 2-NiMo/NT) se alcanzó el 73 % y 93 % de conversión de DBT, respectivamente y por encima de ella 4-NiMo/NT se alcanzó el 100 % de conversión de DBT a la hora 8.

5. Resultados y Discusión

Los catalizadores 2, 3 y 4 soportados en NT presentaron mayor conversión de DBT que los similares soportados en NP. Estos resultados concuerdan con el grado de reducción, en donde los catalizadores 2, 3 y 4-NiMo/NT presentaron un grado de reducción mayor que los soportados en NP (Tabla 5.4).

Adicionalmente, mayor conversión de DBT obtenida con los catalizadores de la serie NiMo/NT se puede atribuir a la morfología de los cristales de MoS₂ (longitud y apilamiento), en donde, como se observa en la Tabla 5.5 los cristales de MoS₂ soportados en NP son más aglomerados que los soportados en NT.

En la Figura 5.20, se muestran las curvas de conversión de DBT (%) en la reacción de HDS.

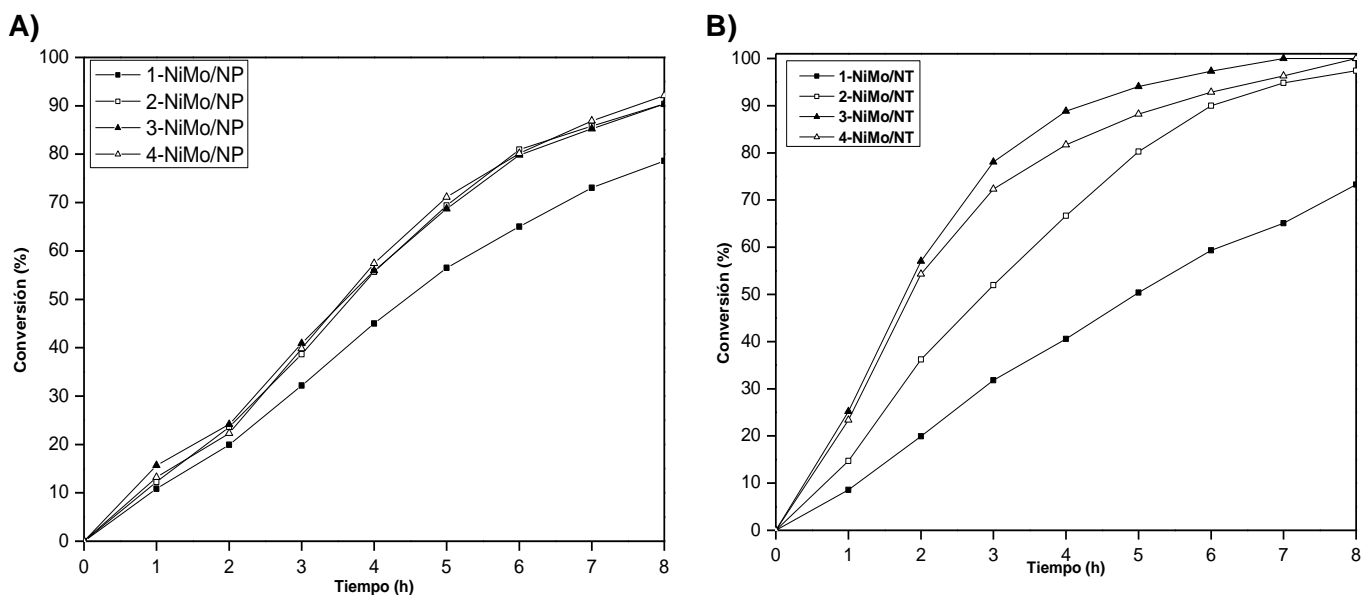


Figura 5.20. Curvas de conversión de DBT (%) obtenidas para catalizadores (A) NiMo/NP y (B) NiMo/NT.

Como se observa en la Figura 5.20, los catalizadores NiMo/NP tienen buena actividad a baja carga (1-NiMo/NP y 2-NiMo/NP) dado a que convierten el 79 % y 90 % de las moléculas de DBT. Por arriba de la carga que posee el

catalizador 2-NiMo/NP el soporte no es capaz de dispersar a la fase activa “Ni-Mo-S” por lo que tiende a aglomerar a las especies y por ende ya no aumenta su capacidad para desulfurar.

Los NT al presentar una mayor área que el NP es capaz de dispersar mejor la fase activa de Ni-Mo-S en su superficie, de tal forma que, los catalizadores de alta carga (3 y 4)-NiMo/NT desulfuran al 100 % las moléculas de DBT de la solución modelo.

5.3.3 Determinación de las constantes cinéticas de la hidrodesulfuración de DBT

En la Tabla 5.7, se presentan las constantes de rapidez de reacción, calculadas para cada uno de los catalizadores en la reacción de HDS de DBT.

Tabla 5.6. Constantes de rapidez de reacción de pseudo-orden cero, calculadas en $\text{mol s}^{-1}\text{g}_{\text{catalizador}}^{-1}$.

Catalizador	$k \cdot 10^6$	Catalizador	$k \cdot 10^6$
1-NiMo/NP	26.05	1-NiMo/NT	24.18
2-NiMo/NP	32.06	2-NiMo/NT	40.27
3-NiMo/NP	32.10	3-NiMo/NT	63.22
4-NiMo/NP	31.35	4-NiMo/NT	59.08

Como se observa en la tabla 5.7, las constantes de rapidez de reacción siguen la tendencia mostrada durante las pruebas de actividad catalítica. De forma general, para la reacción de HDS de DBT los catalizadores 2-4 soportados en NT presentan constantes de rapidez más grande que los soportados en NP. Aunque para el catalizador 1-NiMo el soporte NP resulto ser mejor que NT.

Al aumentar la carga metálica en los soportes es posible observar que la constante de rapidez también aumenta sin importar el tipo de material en el cual estén soportados (NP o NT). Sin embargo, para el soporte NP, el valor de la constante de rapidez prácticamente ya no varía a partir de la carga metálica 1.5 % en peso de NiO y 6 % en peso de MoO₃. En el caso del soporte NT, el valor máximo de la constante de velocidad se alcanza en el catalizador con 3 % en peso de NiO y 12 % en peso de MoO₃.

Los valores de constantes de rapidez de reacción confirman que los catalizadores NiMo soportados en NT son más activos que los soportados en NP debido a que, desulfuran más y más rápido a las moléculas de DBT.

5.3.4 Evaluación de la selectividad

En este apartado se presentan los resultados obtenidos para la relación de productos obtenidos en la reacción de HDS de DBT para cada catalizador. Las trayectorias de esta reacción se muestran en la Figura 5.21, donde se resaltan en negritas los principales productos desulfurados tomados en cuenta para caracterizar la selectividad.

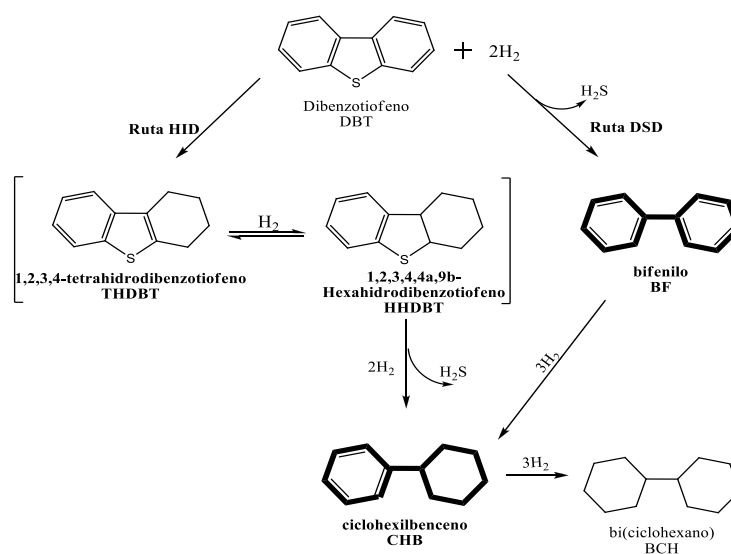


Figura 5.21. Esquema de reacción de HDS del DBT.

5. Resultados y Discusión

La Tabla 5.8 muestra la relación de productos de HDS de DBT, calculados a 50% de conversión del reactivo. La relación de productos CHB/BF representa la relación entre las dos rutas principales de la reacción HID/DSD.

Tabla 5.8. Relación de productos obtenidos con los catalizadores de NiMo a 50 % de conversión de DBT.

Catalizador	CHB/BF	Catalizador	CHB/BF
1-NiMo/NP	0.37	1-NiMo/NT	0.69
2-NiMo/NP	0.58	2-NiMo/NT	1.03
3-NiMo/NP	0.75	3-NiMo/NT	1.89
4-NiMo/NP	0.77	4-NiMo/NT	2.29

Como se puede observar en la tabla 5.8, bajo las mismas condiciones de carga metálica, los catalizadores de NiMo soportados en NP, promueven más la ruta de DSD y los catalizadores soportados en NT promueven más la ruta HID.

Para los catalizadores soportados en NP, al poseer baja área superficial, estos tienden a apilar a la fase activa aun cuando la carga es baja, por ello, son capaces de desulfurar por la vía DSD más que por la vía HID. Sin embargo, conforme la carga metálica de fase activa y promotor aumenta, el cociente CHB/BF aumenta pero no tanto como para que pre-domine la reacción por la vía HID.

Para todos los catalizadores soportados en NP los valores de HID/DSD son menores a la unidad lo que indica que estos catalizadores son más activos hacia la ruta de DSD que para la ruta HID.

En la Tabla 5.8, se observa que los catalizadores NiMo soportados en NT tienden a desulfurar al DBT en mayor proporción por la ruta HID que por la ruta DSD, y conforme aumenta la carga metálica, esta tendencia crece.

5. Resultados y Discusión

En la Figura 5.22, se muestra como varía la composición de la mezcla reaccionante (reactivos y productos) durante la reacción del DBT en presencia del catalizador 2-NiMo/NT.

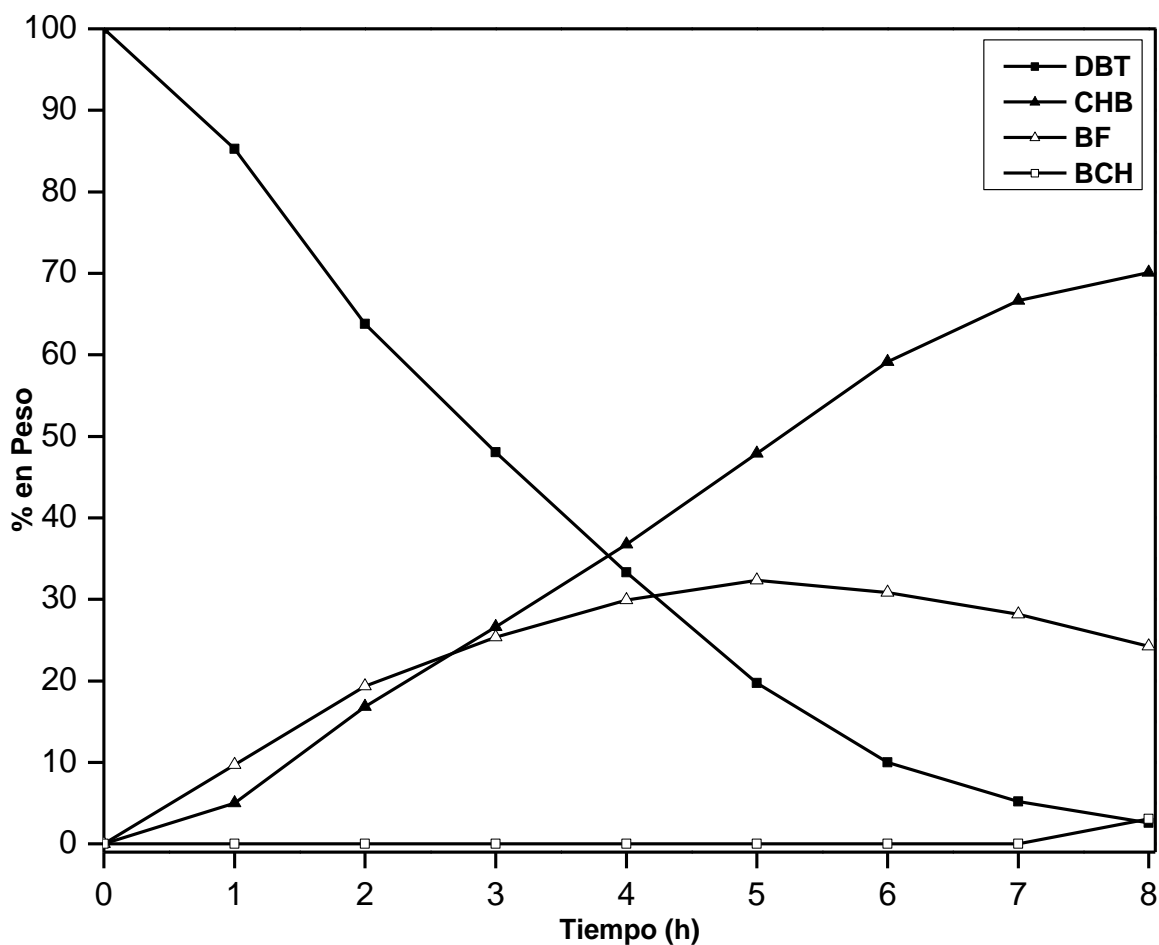


Figura 5.22. Comportamiento del reactivo y los productos obtenido en la reacción de HDS de DBT con catalizador 2-NiMo/NT.

En la Figura 5.22, es posible observar como el BF llega a un máximo de formación a la hora 5, mismo tiempo en el que solo queda 20 % de DBT en la mezcla reaccionante. A partir de este momento, los sitios activos comienzan a hidrogenar al BF, de tal forma que a la hora 8 de reacción se está obteniendo principalmente el BCH.

5. Resultados y Discusión

Los catalizadores soportados en NT tienden a incrementar su capacidad hidrogenante conforme aumenta la carga metálica. En la Figura 5.23, se muestra la composición de la mezcla reaccionante en la reacción del DBT en presencia del 4-NiMo/NT.

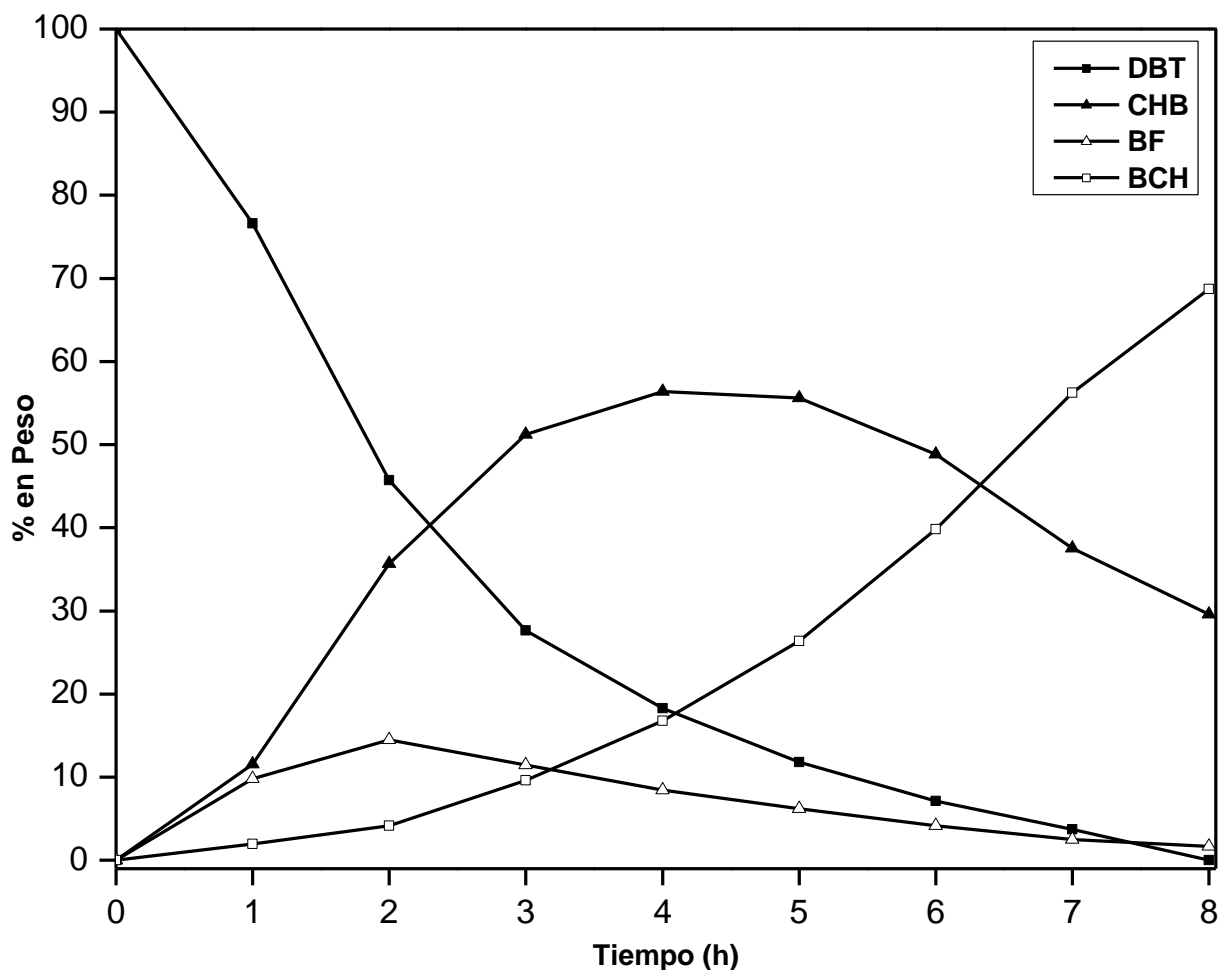


Figura 5.23. Comportamiento de los reactivos y productos obtenido en la reacción de HDS de DBT con catalizador 4-NiMo/NT.

En la Figura 5.23, se observa la alta capacidad hidrogenante del catalizador, de tal forma que al finalizar el tiempo de reacción ha logrado desulfurar el 100 % de las moléculas de DBT dando como productos desulfurados al CHB y BCH.

5. Resultados y Discusión

Para la serie de catalizadores soportados en NT se encuentra que conforme aumenta la carga metálica, aumenta la tendencia a seguir la ruta HID, es decir, el catalizador se vuelve más hidrogenante. Estos resultados concuerdan con la teoría "rim-edge". La teoría "rim-edge" propone que para que un catalizador sea hidrogenante debe de poseer cristales pequeños y poco apilados de la fase activa. Los cristales de fase activa que posee los catalizadores soportados en NT son muy pequeños (0.1 nm a 4 nm de longitud) y poco apilados (promedio de una pila), por lo que tienden a favorecer la HDS por la vía HID.

En términos de conversión, se observó que los catalizadores soportados en NT son mejores que los soportados en NP, dado a que son capaces de desulfurar el 100 % de las moléculas de DBT presentes en la disolución modelo.

6. Conclusiones

En el presente trabajo se sintetizaron catalizadores de NiMo soportados en dos diferentes materiales nanoestructurados de titania para analizar el efecto de la variación de la carga metálica de fase activa y el promotor sobre la actividad y selectividad en la reacción de HDS del DBT.

Con base en los resultados obtenidos utilizando diferentes métodos de caracterización y las pruebas de actividad catalítica, se pueden hacer las siguientes conclusiones:

El soporte NT de titania sintetizado en el presente estudio mostró la estructura nanotubular y las propiedades texturales mejores que de nanopolvo de titania anatasa comercial (NP).

El método de coimpregnación utilizado para la incorporación de especies de NiMo en los dos soportes de titania permitió obtener catalizadores con las cargas metálicas deseadas y las partículas de MoO_3 y NiO bien dispersas. La estructura porosa de los soportes NT y NP se mantuvo también en los catalizadores preparados.

Con respecto a la reducibilidad de los catalizadores preparados se observó (TPR) que el comportamiento de las especies oxidadas de Ni y Mo dependen del soporte utilizado. Las especies soportadas en NP se redujeron a una temperatura ligeramente menor que las soportadas en NT. Sin embargo, el grado de reducción total (α) más alto se obtuvo para los catalizadores soportados en NT.

La caracterización de catalizadores sulfurados (HRTEM) mostró que la dispersión de las partículas de la fase activa de Ni-Mo-S fue mejor en la serie de catalizadores soportados en NT que los soportados en NP comercial.

6. Conclusiones

La evaluación de la actividad catalítica en HDS de DBT mostró que el catalizador 2-NiMo/NP fue el más activo entre todas las muestras soportadas en NP, cuando el catalizador 3-NiMo/NT resultó ser más activo en la serie de catalizadores soportados en NT. La constante de rapidez de reacción obtenida con el catalizador 3-NiMo/NT fue dos veces más grande que del análogo correspondiente soportado en NP.

Los catalizadores de NiMo soportados en material NP mostraron una mayor capacidad hidrogenante que las muestras soportadas en nanopolvo comercial. En ambas series de catalizadores, NiMo/NP y NiMo/NT, la habilidad hidrogenante creció con el aumento de la carga metálica en el catalizador.

7. Referencias bibliográficas

1. **Valencia Mendoza D. G.**, Síntesis, caracterización y evaluación en hidrodesulfuración profunda de catalizadores heterogéneos NiMo/SBA-15 modificados con ácido cítrico, Tesis de doctorado, Ciudad de México, 2012.
2. **Sanchez Delgado R. A.**, Organometallic Modeling of the Hydrodesulphurization and Hydrodenitrogenation Reactions. Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 2002.
3. <http://www.imp.mx>.
4. **Environmental Protection Agency**, <http://www.epa.gov/otaq/gasoline.htm>. European Union, 1998.
5. **Norma Mexicana**. NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI. 2006.
6. **M. F. Ali et al.**, Fuel 85 (2006) 1354-1363.
7. El diesel. www.ref.pemex.com.
8. BP Global Homepage. www.bp.com.
9. U.S. Energy Information Administration. www.eia.gov. 2012.
10. Refinación. www.sener.gov.mx. 2012.
11. **Escalona N. et al.**, Catal. Today, 287 (2005) 47-53.
12. **Blanco J.**, Catálisis fundamentos y aplicaciones industriales. Trillas, 1997.
13. **Kabe T. et al.**, Ind. Eng. Chem. Res., 31 (1992) 1577-1580.
14. **Whitehurst D. et al.**, Adv. Catal., 42 (1998) 345.
15. **García Cruz I. et al.**, J. Mol. Catal. A., 281 (2008) 79-84.
16. **Song C.**, Fuel Chemistry Division Preprints. 47(2) (2002) 438-444.
17. **Angielici R. J.**, Encyclopedia of Inorganic Chemistry., Wiley and Sons., New York, 1994. pag. 1433.
18. **Topsøe H. et al.**, Hydrotreating Technology, Catalyst, Science and Technology., Springer-Verlag., New York, Vol. 11, 1996.
19. **Girgis M. J. et al.**, Ind. End. Chem., 30 (1991) 2021-2058.
20. **Zaera F.**, Acc. Chem. Res., 35 (2002) 129-136.
21. **Kubota J. et al.**, J. Am. Chem. Soc., 123 (2001) 11115-11116.
22. **Yang H. et al.**, Energy and Fuels, 17 (2003) 387-398.
23. **Rodríguez-Gregorich A. et al.**, Tecnología Química, 31(2011) 70-74.

7. Referencias Bibliográficas

24. **Blanco J. et al.**, Catálisis. Fundamentos y Aplicaciones Industriales. LIMUSA., México, 1979.
25. **Espinoza-Alonso L. et al.**, Acc. Chem. Res., 43 (2010) 1279-1288.
26. **Pecoraro T. A. et al.**, J. Catal., 67 (1981) 430-445.
27. **Grimblot J.**, Catal. Today, 41 (1998) 111-128.
28. **Daage M. et al.**, J. Catal., 149 (1994) 414-429.
29. **Shimada H.**, Catal. Today, 86 (2003) 19-29.
30. **C N Satterfield.**, "Heterogeneous Catalyst in Practice". Mc. Graw Hill. 1980.
31. **Leofanti G. et al.**, Catal. Today, 41 (1998) 207-219.
32. **Knudsen G. K. et al.**, Appl. Catal. A. Gen., 189 (1999) 205-215.
33. **Wang A. et al.**, J. Catal., 210 (2002) 319-327.
34. **Dzwigaj S. et al.**, Appl. Catal., 41 (2003) 181-191.
35. **Ng K. Y. S. et al.**, J. Catal., 120 (1989) 29.
36. **Vrinat M. et al.**, Proceedings of the IX Simposio Iberoamericano de Catalisis. (1988) 1029.
37. **Segawa K. et al.**, Catal. Today, 29 (1996) 215.
38. **Harlé V.**, University of Lion, France, PhD thesis, 1994. 193.
39. **Kasuga T et al.**, Langmuir, 14 (1998) 3160-3163.
40. **Kasuga T. et al.**, 11 (1999) 1307-1311.
41. **Wang W. et al.**, J. Mater. Res., 19 (2004) 417-422.
42. **Madema J. et. al.**, J. Catal., 53 (1978) 386.
43. **Chung K. S. et al.**, J. Catal., 64 (1980) 320.
44. **Wang L. et al.**, J. Catal., 77 (1982) 232.
45. **Arnoldy P. et al.**, J. Catal., 92 (1985) 35.
46. **Arnoldy P. et al.**, J. Catal., 96 (1985) 381.
47. **Clausen B. S. et al.**, H. Polyhedron, 5 (1986) 199.
48. **De Beer V. H. J. et al.**, J. Catal., 43 (1976) 78.
49. **Li C. P. et al.**, J. Phys. Chem., 88 (1984) 456.
50. **Shimada H. et al.**, Catal. Letter., 20 (1993) 81.
51. **Bachelier J. et al.**, Bull. Soc. Chim. Belg., 96 (1987) 925.
52. **Payen E. et al.**, J. Phys. Chem., 93 (1989) 6501.

7. Referencias Bibliográficas

53. **Jan Maria H. E.** Hidrodesulfurization Catalysis and Mechanism of Supported Transition Metal Sulfides. Universiteit Eindhoven. 2000.
54. **Van Veen J. A. R. et al.**, J. Catal., 133 (1992) 112.
55. **Gosselink J.W. et al.**, Appl. Catal., 32 (1987) 337.
56. **Droguett S. E.**, "Elementos de catálisis heterogénea". Secretaria regional de Desarrollo de los Estados Americanos. Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico, Washington D. C., 1983.
57. **Brunauer S. et al.**, J. Am. Chem. Soc., 60 (1938) 309-319.
58. **Sing K. et al.**, Pure and Appl. Chem., 57 (1985) 603-619.
59. **Smith J. M.**, Ingeniería de la Cinética Química. 3a. Edición. México : Compañía editorial continental S.A. de C. V., 1986.
60. **Carberry J.**, "Chemical and Catalytic Reaction Engineering". Mc. Graw Hill Engineering Series, 1976.
61. **Castellan G. W.**, "Fisicoquímica". Segunda Edición: Pearson, 1987.
62. **Lippens B. C. et al.**, J. Catal., 4 (1965) 319-323.
63. **West R. A.**, "Basic Solid State Chemistry". Second Edition: Wiley, 1990.
64. **Skoog D. A. et al.**, "Principios de Análisis instrumental". Mc. Graw Hill, Quinta Edición., 2001.
65. **Webb P.**, Introduction to Chemical Adsorption Analytical Techniques and their Applications to Catalysis. MIC Technical Applications., 2003.
66. **Yao N. et al.**, "Handbook of Microscopy for nanotechnology". Kluwer Academic Publishers, 2005.
67. **Delannay F.**, "Characterization of Heterogeneous Catalysts., Marcel Dekker, 1 (1984).
68. **Gutiérrez Tinoco O. Y.**, "Efecto del soporte en las características y actividad del catalizador Ni(Mo)/ZrO₂-SBA-15 en HDS profunda". Tesis de doctorado, Universidad Nacional Autónoma de México. Ciudad de Mexico, 2009.
69. **Olguín Pérez L. P., Rodríguez Magadán H. M.**, Cromatografía de Gases. Biología, Universidad Nacional Autónoma de México. Ciudad de México, 2004.

7. Referencias Bibliográficas

70. **Delgado R. A.**, Organometallic Modeling of the Hydrodesulphurization and Hydrodenitrogenacion Reactions. Kluwer Academic Publishers. Netherlands : King, R.B., 2002.
71. **Satterfield C.D.**, Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice. Mc.Graw Hill. New York : 2nd. Ed., 1991.
72. **Walas S. M.**, Cinética de las reacciones Químicas. Pueblo y Educación. La Habana, 1979.

8. Anexos

8.1 Impregnación de la fase activa (MoO₃ y NiO)

Para sintetizar un catalizador con carga nominal de 12 % en peso de MoO₃ y 3 % en peso de NiO, se necesitan: 0.1411 g de MoO₃ y 0.0353 g de NiO soportados en un gramo de soporte.

Material	Masa (g)	% en peso
Soporte	1	85
MoO ₃	0.1411	12
NiO	0.0353	3
Total	1.1764	100

La cantidad de precursor de MoO₃ utilizada se calculó con la ecuación [18]:

$$\left(\frac{0.1411 \text{ g de MoO}_3}{1 \text{ g de soporte}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol de MoO}_3}{143.94 \text{ g MoO}_3}\right) \left(\frac{1 \text{ mol de HMA}}{7 \text{ moles de MoO}_3}\right) \left(\frac{1235.86 \text{ g HMA}}{1 \text{ mol de HMA}}\right) \left(\frac{1}{0.99}\right)$$

$$= 0.1748 \frac{\text{g de HMA}}{\text{g de soporte}} \dots [18]$$

La cantidad de precursor de NiO utilizada se calculó con la ecuación [19]:

$$\left(\frac{0.0353 \text{ g de NiO}}{1 \text{ g de soporte}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol de NiO}}{74.71 \text{ g NiO}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol de NiNi}}{1 \text{ mol de NiO}}\right) \left(\frac{290.82 \text{ g NiNi}}{1 \text{ mol de NiNi}}\right)$$

$$= 0.1374 \frac{\text{g de HMA}}{\text{g de soporte}} \dots [19]$$

Los precursores deben de ser disueltos en una cantidad de agua destilada igual al volumen de impregnación o bien por algún múltiplo de él.

Cabe señalar que la relación molar existente entre la fase activa:promotor debe de ser igual a 2, para ello se hace la siguiente relación:

$$(0.1411 \text{ g de MoO}_3) * \left(\frac{1 \text{ mol de MoO}_3}{143.94 \text{ g de MoO}_3} \right) = 9.8 * 10^{-4} \text{ mol de MoO}_3$$

$$(0.0353 \text{ g de NiO}) * \left(\frac{1 \text{ mol de NiO}}{74.69 \text{ g de NiO}} \right) = 4.7 * 10^{-4} \text{ mol de NiO}$$

$$\text{Relación molar} = \frac{9.8 * 10^{-4} \text{ mol de MoO}_3}{4.7 * 10^{-4} \text{ mol de NiO}} = 2$$

Los precursores deben de ser disueltos en una cantidad de agua destilada igual al volumen de impregnación o bien por algún múltiplo de él.

8.2 Materiales y equipos utilizados para la síntesis de catalizadores

Materiales y equipos

- 4 Espátulas
- 4 Cápsulas de porcelana
- 1 Mortero con pilón
- 1 Probeta
- 8 Vasos de precipitados
- 4 Pipetas graduadas de 5 mL
- 4 Pipetas graduadas de 1 mL
- 1 Balanza
- 1 Agitador magnético
- 4 Moscas para agitador magnético
- 1 Mufla

Reactivos

Nitrato de níquel J. T. Baker®

Heptamolibdato de amonio Merck®

Agua desionizada

Dióxido de titanio nanopolvo Aldrich®

Dióxido de titanio fase anatasa Aldrich®

8.3 Materiales y equipos utilizados para la activación de catalizadores

Materiales y equipos

- 1 Reactor de vidrio
- 1 Horno cerámico
- 1 Balanza
- 1 Equipo de montaje para activación de catalizadores

Reactivos

Mezcla de sulfuro de hidrógeno en hidrógeno (15 % en volumen de H₂S/H₂), PRAXAIR®

Nitrógeno, PRAXAIR®, U.A.P.

8.4 Preparación de disoluciones para las pruebas de actividad catalítica

Para las reacciones de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT), se preparó una disolución con una concentración de 1300 ppm de DBT en n-hexadecano (Hdx), la cantidad de reactivo se calculó con la ecuación [20]:

$$\left(\frac{1300 \text{ mg S}}{1000 \text{ g Hdx}}\right) \left(\frac{1 \text{ g S}}{1000 \text{ mg S}}\right) \left(\frac{184.26 \text{ g DBT}}{32.07 \text{ g S}}\right) \left(\frac{77.3 \text{ g Hdx}}{100 \text{ mL Hdx}}\right) \\ = \frac{0.5773 \text{ g DBT}}{100 \text{ g solución}} \dots [20]$$

8.5 Materiales y equipos utilizados para realizar las pruebas de actividad catalítica

Materiales y equipos

- 1 Sistema de reactor por lotes

Reactivos

Dibenzotiofeno (sólido) 98 % pureza Aldrich®

Hexadecano Aldrich®

Hidrógeno, PRAXAIR®, U.A.P.

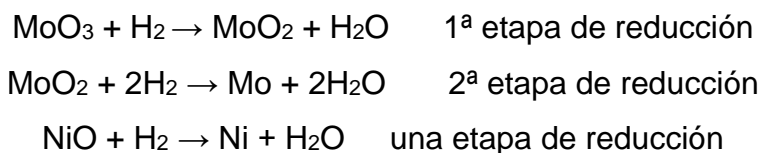
8.6 Cálculo de grado de reducción

Para calcular el grado de reducción (α) se utiliza una relación entre el consumo de hidrógeno experimental y el consumo de hidrógeno teórico (ecuación 21).

$$\alpha = \frac{\text{Consumo de hidrógeno experimental}}{\text{Consumo de hidrógeno teórico}} \dots [21]$$

El consumo experimental de hidrógeno, se calcula integrando el área bajo la curva del termograma de reducción del catalizador.

El consumo teórico de hidrógeno se calcula tomando en cuenta el mecanismo de reducción de los óxidos metálicos. Por ejemplo, para los catalizadores NiMo, la reducción se lleva a cabo de la siguiente manera:



Como se observa en el mecanismo de reducción del MoO_3 y el NiO , durante la reducción del MoO_3 se consume un total de 3 moles de hidrógeno y en la reducción del NiO , solo se consume un mol de hidrógeno. Por lo tanto, si los catalizadores de NiMo CONTIENEN $8.3 \cdot 10^{-4}$ moles de MoO_3 y $4 \cdot 10^{-4}$ moles de Ni por gramo de catalizador. El consumo de hidrógeno teórico, de estos catalizadores será de $28.9 \cdot 10^{-4}$ mol de H_2/g catalizador. Este valor equivale a 64.78 mL de H_2 STP/g catalizador, tal y como se demuestran en las ecuaciones [22] y [23].

$$(8.3 * 3 + 4) * 10^{-4} \text{ moles de } H_2 = 28.9 * 10^{-4} \text{ mol de } H_2 \dots [22]$$

Calculando en mL a condiciones estándares de temperatura y presión:

$$28.9 * 10^{-4} \text{ mol de } H_2 \left(\frac{22414 \text{ mL}}{1 \text{ mol de } H_2} \right) = 64.78 \text{ mL} \dots [23]$$

8.7 Relación de productos

Para calcular la relación de productos al 50 % de conversión del DBT en la reacción de HDS, se tomó en cuenta al bifenilo como producto de la ruta DSD y al ciclohexilbenceno como producto desulfurado por la ruta HID.

Para calcular la relación de productos (HID/DSD) al 50 % de conversión del DBT, primero se grafican todos los productos involucrados en el análisis (Ver Figura 8.1) y se traza una línea vertical en el valor correspondiente al 50 % de conversión del DBT, posteriormente se leen los valores de área de los productos de la reacción. Finalmente se obtienen los valores de la relación de productos al dividir los valores de área leídos, tal y como se muestra en las ecuaciones [24].

$$\frac{CHB}{BF} = \frac{33.1}{17.5} = 1.89 \dots [24]$$

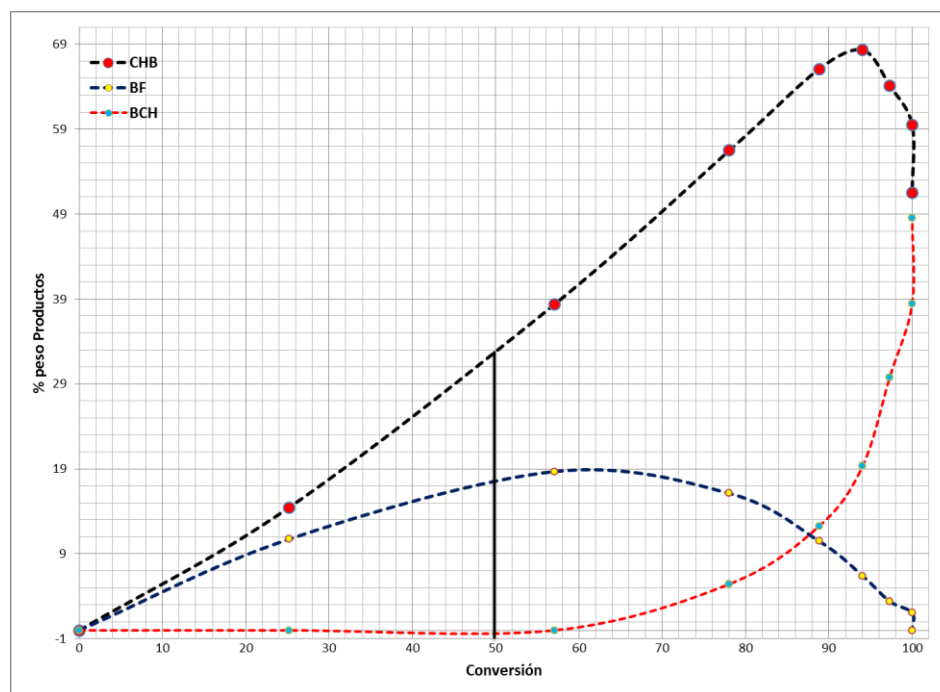


Figura 8.1. Distribución de productos de la reacción de HDS de DBT efectuadas con el catalizador 3-NiMo/NT.

8.8 Constantes de rapidez de reacción

Para el cálculo de las constantes de rapidez de reacción se graficó la conversión de DBT en función del tiempo de reacción (Figura 8.3).

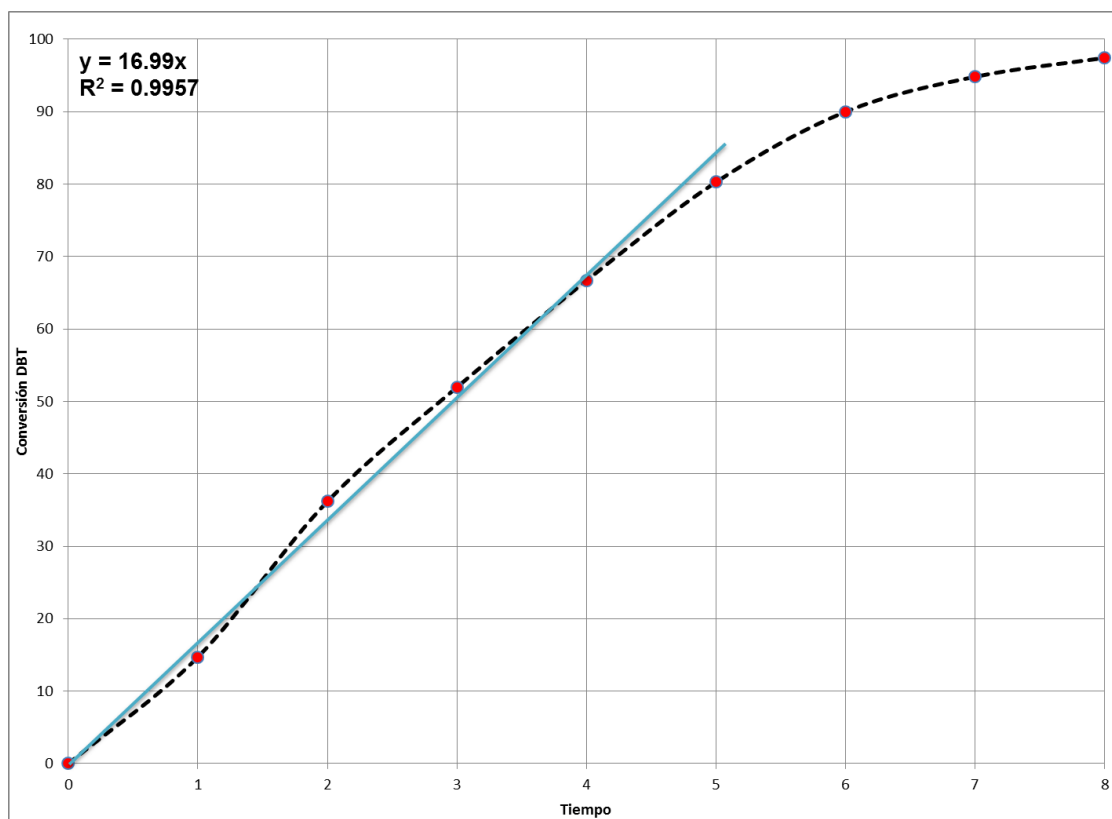


Figura 8.3 Conversión de DBT (%) vs Tiempo (h) para el catalizador 2-NiMo/NT.

Debido a que durante los primeros puntos de la gráfica de conversión vs tiempo se observó una tendencia lineal (línea azul Figura 8.3), se afirmó que la reacción es de pseudo orden cero.

En la Figura 8.3, el valor de la pendiente es igual a:

$$m = \frac{k}{[C_A]_0} \dots [25]$$

Por lo tanto:

$$k \left(\frac{\text{mol}}{\text{L} \cdot \text{h}} \right) = m \left(\frac{1}{\text{h}} \right) * [C_A]_0 \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) \dots [26]$$

Y sustituyendo:

$$k \left(\frac{\text{mol}}{\text{L} * \text{h}} \right) = 16.99 \left(\frac{1}{\text{h}} \right) * 0.032 \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}} \right) = 0.54 \left(\frac{\text{mol}}{\text{L} * \text{h}} \right) \dots [27]$$

Las unidades señaladas en la ecuación anterior hacen referencia a una constante de rapidez de reacción para catálisis homogénea, por lo tanto, para hacer referencia a la catálisis heterógena, se hace necesario considerar la cantidad de catalizador utilizado así como el volumen de la mezcla de reacción.

$$k \left(\frac{\text{mol}}{\text{h} * g_{\text{cat}}} \right) = k \left(\frac{\text{mol}}{\text{L} * \text{h}} \right) * \left(\frac{V_{\text{RXN}}}{g_{\text{cat}}} \right) = 0.54 \left(\frac{\text{mol}}{\text{L} * \text{h}} \right) * \left(\frac{0.04 \text{ L}}{0.15 g_{\text{cat}}} \right) = 0.145 \left(\frac{\text{mol}}{\text{h} * g_{\text{cat}}} \right) \dots [28]$$

$$k(10^6) = 0.145 \left(\frac{\text{mol}}{\text{h} * g_{\text{cat}}} \right) * \left(\frac{1 \text{ h}}{3600 \text{ s}} \right) * (10^6) = 40.27 \left(\frac{\text{mol}}{\text{s} * g_{\text{cat}}} \right) \dots [29]$$