



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA – CATÁLISIS E INGENIERÍA DE REACCIONES

**Caracterización de catalizadores de NiMo(W) soportados
en alúmina modificados con tiosales**

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRA EN INGENIERÍA

PRESENTA:
I.Q. MARCELA LILIANA ESPINOZA ALMERAYA

TUTOR PRINCIPAL
DRA. AIDA GUTIÉRREZ ALEJANDRE
DEPTO. DE INGENIERÍA QUÍMICA, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

MÉXICO, D. F. noviembre 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Dra. Aguilar Pliego Julia.

SECRETARIO: Dr. Nares Ochoa Héctor Rubén.

VOCAL: Dr. Gómez Romero José
Ricardo.

1er. SUPLENTE: Dra. Rayo Mayoral Patricia.

2do. SUPLENTE: Dra. Gutiérrez Alejandre Aida.

LUGARES DONDE SE REALIZÓ LA TESIS:

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

Laboratoire Catalyse et Spectrochimie, ENSICAEN, Université de Caen, CNRS, 6 Boulevard Maréchal Juin, 14050 Caen, France.

TUTOR DE TESIS :

DRA. AIDA GUTIÉRREZ ALEJANDRE

FIRMA

MÉXICO, D. F. DICIEMBRE 2013

AGRADECIMIENTOS

A mi familia, amigos, familia y compañeros.

A la Unidad en Investigación en Catálisis de la Facultad de Química de la UNAM por permitirme ser parte de su equipo.

A la Dra. Aída Gutiérrez Alejandre por todo su apoyo y por ser el ejemplo de una gran persona, la admiro mucho.

A la Dra. Françoise Maugé por permitirme realizar los experimentos de infrarrojo en las instalaciones del LCSS, ENSICAEN, Francia. Gracias por los conocimientos y experiencias que adquirí en mi estancia de investigación

A los doctores que forman parte del UNICAT, al Dr. Jorge Ramírez, Dr. Rogelio Cuevas, Dra. Perla Castillo y Dr. Luis Cedeño por su apoyo en mis experimentos.

Al equipo del LCS que me apoyo con mis experimentos de adsorción de CO, Laurence Mariey, Laetitia Oliviero, y Jianjun Chen. Muchas gracias por sus enseñanzas, su tiempo y su apoyo.

A Iván Puente Lee por su ayuda en la caracterización por HRTEM.

Gracias especiales al CONACYT por la asignación de la Beca Nacional para Estudios de Posgrado y la Beca Mixta con número de becario 422385 y número de CVU 263067.

ÍNDICE

- Índice
- Resumen
- Abreviaturas y símbolos
- 1. Introducción
 - 1.1 Planteamiento del problema
 - 1.2 Justificación
- 2. Marco teórico
 - 2.1 Petróleo
 - 2.2 Refinación de crudo
 - 2.3 Diésel
 - 2.4 Contenido de azufre en el diésel
 - 2.5 Normatividad
 - 2.6 Hidrodesulfuración
 - 2.7 Catalizadores para HDS
 - 2.8 Uso de tiosales en catalizadores de HDS
 - 2.9 Objetivo
- 3. Diseño experimental
 - 3.1 Elección y preparación del soporte
 - 3.2 Preparación de catalizadores
 - 3.3 Evaluación catalítica HDS de 4,6-DMDBT
 - 3.4 Caracterización de catalizadores
- 4. Resultados y discusión
 - 4.1 Resultados de actividad
 - 4.1.1 Resultados de actividad catalizadores base molibdeno
 - 4.1.2 Resultados de actividad catalizadores base tungsteno
 - 4.1.3 Selectividad y rendimiento para catalizadores base molibdeno
 - 4.1.4 Selectividad y rendimiento para catalizadores base tungsteno
 - 4.2 Métodos de caracterización

- 4.2.1 Área superficial y tamaño de poro
- 4.2.2 Espectroscopia UV-vis-NIR
- 4.2.3 Difracción de rayos X
- 4.2.4 Espectroscopia Raman
- 4.2.5 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
- 4.2.6 Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier

5. Conclusiones

Referencias

Anexo A. Preparación del catalizador

Anexo B. Determinación de la conversión, rapidez de reacción y constante de rapidez

Anexo C. Rendimiento y selectividad de productos de reacción

Anexo D. Curvas de histéresis

Anexo E. Determinación de la concentración de sitios activos y curvas de adsorción de CO

Anexo F. Determinación de la energía de borde

RESUMEN

Con la creciente demanda de combustibles limpios surge la necesidad de mejorar sus procesos de producción; una de las alternativas con mayor auge, es el uso de catalizadores para hidrosulfuración profunda. El trabajo que se presenta a continuación reporta la investigación realizada en el uso de tiosales de molibdeno y tungsteno como precursores para catalizadores soportados en alúmina.

Se prepararon cuatro catalizadores base molibdeno, un par sin promover y el otro promovidos con níquel ($\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoT}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiMoT}/\text{Al}_2\text{O}_3$) y cuatro más base tungsteno ($\text{W}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{WT}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiWT}/\text{Al}_2\text{O}_3$). Se impregnaron los componentes en un solo paso con una carga de 2,8 átomos de Mo o W por nm^2 de Al_2O_3 y para el promotor una relación atómica de $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo})=0,3$.

Antes de su evaluación catalítica, los catalizadores se sulfuraron por 4 horas a 400 °C con una mezcla de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (15/85). Se evaluaron en un reactor por lotes a 320 °C y 1200 psig durante cuatro horas en una mezcla de 4,6-dimetildibenzotiofeno y decano a una concentración de 1000 ppm de azufre.

La incorporación de tetratiomolibdato de amonio o tetratotungstato de amonio en catalizadores sin promover no reporta un aumento en la actividad catalítica comparada con catalizadores convencionales. Sin embargo, en catalizadores promovidos y preparados con tiosales (NiMoT) la actividad aumenta 59 % con respecto al catalizador convencional (NiMo). Al comparar los catalizadores promovidos base tungsteno (NiWT y NiW), solamente se observa un incremento del 14% con el catalizador preparado con tiosal.

Para conocer las propiedades físicas, estructurales y químicas de los catalizadores que mostraron mejor desempeño en la HDS de 4,6-DMDBT se caracterizaron mediante espectroscopias UV-Vis-NIR y Raman, difracción de rayos X, microscopia electrónica de transmisión de alta resolución y adsorción de CO analizado por FTIR.

ABSTRACT

The more is clean fuels' demand, new and better production process are required. One of the most booming alternatives to solve this problem is modify catalysts for deep hidrodesulfurization. The aim of this work is use thiosalts as precursors in NiMo/Al₂O₃ and NiW/ Al₂O₃ catalysts.

The performance of catalysts based on NiMo and NiW supported on γ -Al₂O₃ and prepared with ammonium tetrathiomolybdate - (NH₄)₂MoS₄ - and ammonium tetrathiotungstate - (NH₄)₂WS₄ - was studied in the HDS of 4,6-DMDBT. The activity results were compared with conventional catalysts NiMo/ γ -Al₂O₃, NiW/ γ -Al₂O₃, Mo/ γ -Al₂O₃ and W/ γ -Al₂O₃. All samples were prepared in one step by impregnation with a 2,8 Mo(W) atom/nm² and a Ni/(Ni+Mo)=0,3 molar ratio.

Samples were sulfide at 400 °C during 4 hours with a H₂S/H₂ (15/85) mixture. Catalytic activity was tested on the HDS of 4,6-DMDBT with a 1000 ppm S concentration, in a batch reactor at 1200 psig and 320°C.

In not promoting samples the thiosalts addition did not increase the catalytic activity compared with conventional catalysts. However, promoted catalysts and prepared with thiosalts (NiMoT) increased 59% activity compared to conventional catalyst (NiMo). When comparing the sample based W (NiWT and NiW), there was an increase of 14% with the catalyst prepared with tiosal.

In addition to get insight about physical, structural and chemical properties of the catalysts; base-molybdenum catalysts were characterized by several techniques such as UV-vis DRS, X-ray diffraction, Raman spectroscopy, high resolution transmission electron microscopy and CO adsorption analyzed by IR spectroscopy.

ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

°C	Grado Celsius
θ	Ángulo de difracción
α	Orden de reacción
λ	Longitud de onda
μL	Micro litros
ρ_{mezcla}	Densidad de la mezcla
Σ	Suma
φ	Rendimiento fraccional instantáneo
Φ	Rendimiento fraccional global
$\Phi_{\text{B/C/A}}$	Rendimiento fraccional de los compuestos B y C con respecto al compuesto A
$\Phi_{\text{D/A}}$	Rendimiento fraccional del compuesto D con respecto al compuesto A
Φ_{DDS}	Rendimiento fraccional en la ruta de desulfuración directa
Φ_{HYD}	Rendimiento fraccional en la ruta de hidrogenación
3,3'-DMDF	3,3'-dimetildifenilo
3,3'-MCHT	3,3'-dimetilciclohexilbenceno
3,3-DMDCH	3,3-dimetildiciclohexilo
3,3'-DMDFL	3,3'-dimetildifenilo
3,Y'-MCHT	3,3'-dimetilbicilohexilo
4,6-DMDBT	4, 6-dimetildibenzotiofeno
4-MDBT	4-metildibenzotiofeno
a	Orden de reacción del 4,6-DMDBT
Å	Angstrom
A_A	Área bajo la curva reportada en el cromatograma del compuesto A
A_B	Área bajo la curva reportada en el cromatograma del compuesto B
A_C	Área bajo la curva reportada en el cromatograma del compuesto C
ACEA	European Automobile Manufacturers' Association
A_D	Área bajo la curva reportada en el cromatograma del compuesto D
A_{feed}	Área bajo la curva obtenida en el cromatograma de la corriente de alimentación
API	American Petroleum Institute
ASTM	American Society for Testing Materials
A_t	Área bajo la curva obtenida en el cromatograma a tiempo t
atm	Atmósfera de presión
A_{tot}	Área bajo la curva total reportada en el cromatograma
ATT	Tetratiotungstato de amonio
ATM	Tetratiomolibdato de amonio
b	Orden de reacción del hidrógeno

BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
C	Carbono
C _{4,6}	Concentración de 4,6-dimetildibenzotiofeno
C _{4,6 t}	Concentración de 4,6-dimetildibenzotiofeno a tiempo t
C ₅	Hidrocarburos de cinco carbonos
C ₆	Hidrocarburos de seis carbonos
C _a	Concentración de un compuesto a
C _A	Concentración de un compuesto a
C _{ao}	Concentración inicial de un compuesto a
C _{H2}	Concentración de hidrógeno
cm	Centímetros
Co	Cobalto
CO	Monóxido de carbono
C _o	Concentración inicial
CO ₂	Dióxido de carbono
COV	Compuestos orgánicos volátiles
Cu	Cobre
CUS	sitos coordinativamente insaturados
D _(borde)	Dispersión de molibdeno de borde
D _(esquina)	Dispersión de molibdeno de esquina
D _(total)	Dispersión total
DBT	Dibenzotiofeno
DDS	Desulfuración directa
DRS	Espectroscopia de Reflectancia Difusa
DRX	Difracción de rayos X
E.U.A.	Estados Unidos de América
Eg	Energía de borde
eV	Electron volt
F(R)	Función de Kubelka-Munk
FCC	Fluid Cracking Catalytic (desintegramiento catalítico fluido)
FTIR	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier
g	Gramo
γ	Gamma
γ-Al ₂ O ₃	Gamma Alúmina
g _{cat}	Gramo de catalizador
GLP	Gas licuado del petróleo
g _{sop}	Gramo de soporte
h	Hora

H	Hidrógeno
H ₂	Hidrógeno molecular
H ₂ S	Ácido sulfhídrico
HC	Hidrocarburos
HDS	Hidrodesulfuración
HHDMDBT	4,6-hexahidrodimetildibenzotiofeno
HMA	Heptamolibdato de amonio
HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
HYD	Ruta de hidrogenación
IMP	Instituto Mexicano del Petróleo
INEGI	Instituto Nacional de Estadística y Geografía
IR	Infrarrojo
k	Coefficiente cinético
km	Kilómetro
L	Litro
LCO	Light cycle oil
LP	Licuado de petróleo
M	Átomo de algún metal
m	Metro
m _{4,6}	Masa del 4,6-dimetildibenzotiofeno
MA	Metatungstato de amonio
Mbd	Miles de barriles diarios
Mg	Miligramo
min	Minuto
mL	Mililitro
mm	Milímetro
MMbcd	Millones de barriles de crudo diario
MMM	Miles de millones
Mo	Molibdeno
Mo _{borde}	Distribución de moléculas de molibdeno en el borde
Mo _{esquina}	Distribución de moléculas de molibdeno en la esquina
MoO ₃	Trióxido de molibdeno
Mo _{total}	Distribución de moléculas de molibdeno total
MTA	Metatungstato de amonio
n	Orden de reacción, número entero.
N ₂	Nitrógeno
N _i	Número total de átomos
n _i	Número de átomos de molibdeno sobre un lado del critaalito MoS ₂
Ni(NO ₃) ₂	Nitrato de Níquel
NIR	infrarojo cercano

nm	Nanómetro
NN	Nitrato de níquel
NOM	Norma Oficial Mexicana
NO _x	Óxidos de nitrógeno
NTSS	Número total de sitios sulfurados
OH	Ion hidroxilo
Oh	Octaédrico
P°	Presión de equilibrio del vapor con su líquido a la temperatura de adsorción
PEMEX	Petróleos Mexicanos
PM	Partículas suspendidas
PM _{4,6}	Peso molecular del 4,6-dimetildibenzotiofeno
PM _A	Peso molecular de A
PM _B	Peso molecular de B
PM _C	Peso molecular de c
PM _D	Peso molecular de D
PM _i	Peso molecular del compuesto i
ppm	Partes por millón
psig	Libra fuerza sobre pulgada cuadrada
Q _o	Flujo volumétrico
R ²	Coeficiente de correlación de la recta
R ² ₁	Coeficiente de correlación lineal para orden 1
R ² ₂	Coeficiente de correlación lineal para orden 2
R ² _o	Coeficiente de correlación lineal para orden 0
r _{4,6}	Rapidez de desaparición del 4,6-dimetildibenzotiofeno
r _a	Rápidez del compuesto a
S	Azufre
S	Superficie de la pastilla
S _{B/C}	Selectividad global de B/C
S _{B/C}	Selectividad instantánea de B/C
SCFI	Secretaría de Comercio y Fomento Industrial
SEMARNAT	Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales
SENER	Secretaría de Energía
S _{HYD/DDS}	Selectividad de la ruta de hidrogenación sobre la desulfuración
SO _x	Óxidos de azufre
STP	Temperatura y presión estándar
T	Tiempo
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión
Th	Tetraédrico
THDMDBT	Tetrahidrodimetildibenzotiofeno
Tnf	Toneladas fuerza

TOF	turn over frequency
Ton	Tonelada
u. a.	Unidades arbitrarias
U.S.D.	Dólar de Estados Unidos
UNICAT	Unidad de Investigación en Catálisis
ν_{OH}	Frecuencia vibracional de grupos OH
USAI	Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación
v	Volumen
V	Volumen inyectado en el cromatografo
Vp	Volumen de poro
W	Tungsteno
wt	Peso
wt%	Por ciento en peso
$X_{4,6}$	Conversión del 4, 6-dimetildibenzotiofeno
X_a	Conversión del compuesto a
X_A	Conversión del compuesto a
XYDMDCH	Isómero de Dimetildiciclohexilo
ZMG	Zona Metropolitana de Guadalajara
ZMM	Zona Metropolitana de Monterrey
ZMVM	Zona Metropolitana del Valle de México

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La industria y vehículos emiten contaminantes que causan deterioro a la calidad ambiental por ello es necesario mejorar los combustibles en el transporte, procesos de combustión, usar fuentes alternativas de energía, entre otras soluciones.

Los convertidores catalíticos que trabajan con diesel de ultra bajo azufre, reducen las emisiones de óxidos de azufre, partículas suspendidas y óxidos de nitrógeno, promoviendo la durabilidad del propio sistema como de sus catalizadores. Además los vehículos con diésel limpio, los cuales producen menos dióxido de carbono que los vehículos que funcionan con gasolina, son importantes para combatir el calentamiento global. Así que el diésel de ultra bajo azufre contribuye también a reducir la emisión de dióxido de carbono.

Actualmente la introducción de combustibles provenientes de la hidrodesulfuración profunda tiene una mayor importancia debido a estrictas normas de regulación ambiental. Gobiernos en muchos países tales como Estados Unidos de Norteamérica, la Unión Europea, Rusia, Japón, China, han introducido normas para disminuir la concentración de estos contaminantes. Para atender los problemas de contaminación en México se propone mejorar la calidad de los combustibles incluyendo su contenido de azufre a través de la norma NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005.

1.2 JUSTIFICACIÓN

En la actualidad la remoción de compuestos azufrados en las refinerías requiere de procesos especiales, sin embargo, nunca se logra una remoción completa por las

limitaciones técnicas y económicas. El problema de la eliminación profunda de azufre se agrava debido a que las normas nacionales e internacionales exigen cada vez una menor cantidad de emisiones a la atmósfera de óxidos de azufre o nitrógeno, producidos en la combustión de diesel. La dificultad se debe a las moléculas refractarias, presentes en el petróleo, con sustituyentes que impiden la remoción del átomo de azufre, por ejemplo el 4-MDBT y el 4,6-DMDBT.

El uso de nuevos catalizadores para HDS profunda es más viable que cambiar configuraciones completas en las plantas de hidrotratamiento del país, lo que conlleva a una mayor inversión por parte de PEMEX.

El trabajo que presento, contribuye a disminuir el contenido de azufre en combustibles con catalizadores novedosos en la hidrodeshulfuración profunda y de esta manera cumplir con las restricciones ambientales actuales.

Esta contribución se hace a través de la modificación de catalizadores NiMo/ γ -Al₂O₃ y NiW/ γ -Al₂O₃ con una variación del método de preparación al usar tiosales (tetratiomolibdato de amonio y tetratitungstato de amonio).

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

MARCO TEÓRICO

2.1 PETRÓLEO

En la actualidad, el petróleo se usa principalmente para producción de energía, en industria química y como combustible. El aceite crudo es una mezcla compleja de cientos de especies diferentes, los más comunes son los hidrocarburos, principalmente parafinas, naftenos, aromáticos o una combinación de éstos (Figura 2.1). En dónde están presentes heteroátomos de oxígeno, nitrógeno y azufre, e incluso se han encontrado trazas de metales como níquel, vanadio o arsénico (Maples, R., 2000). En las tablas 2.1 y 2.2 se muestran las diferencias de algunos crudos.

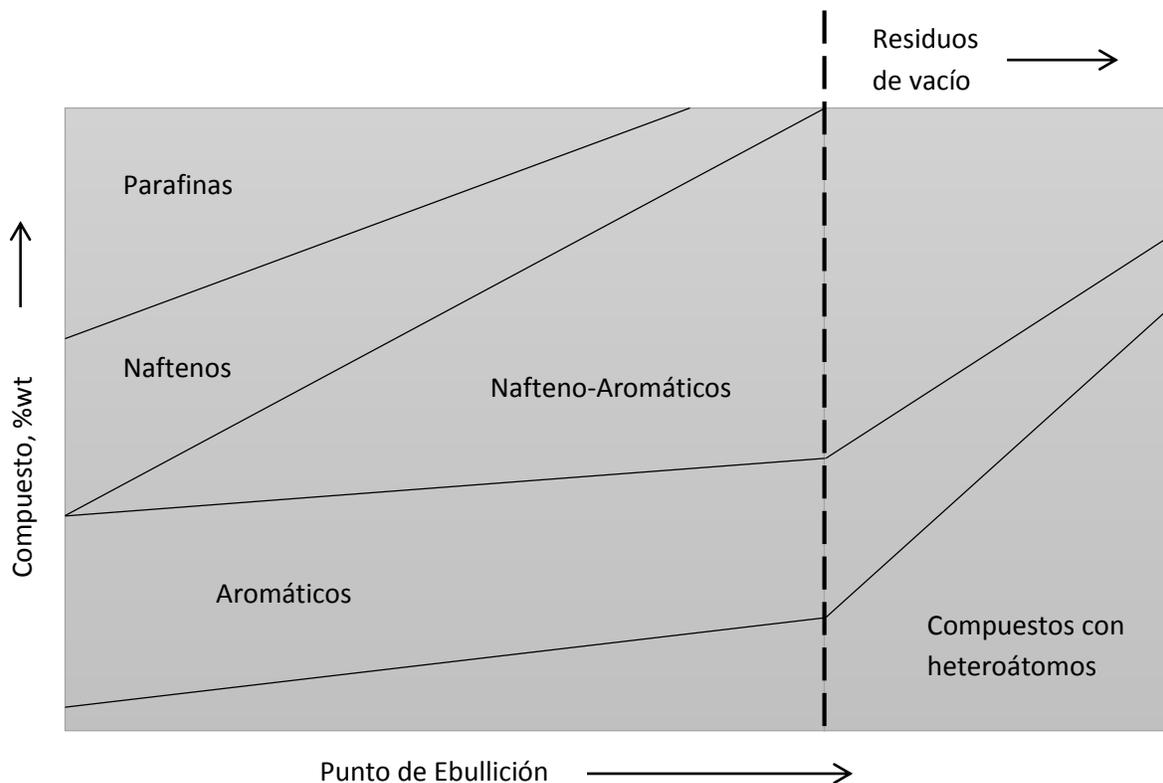


Figura 2.1 Distribución de los diferentes compuestos en el petróleo (Speight J., 2001)

Tabla 2.1 Propiedades de Crudos según origen (István, 2003)

Crudo	Brent (Inglaterra)	Sahara (Argelia)	Ligero Árabe (Arabia Saudita)	Safaniyah (Arabia Saudita)	Boscan (Venezuela)
Densidad (g/cm ³)	0,834	0,806	0,855	0,893	0,99
Contenido de azufre (wt%)	0,38	0,2	1,7	2,8	5,27
Gas (wt%)	2	4	2	3	-
Gasolina (wt%)	29	35	27	17	-
Destilados medios (wt%)	33	35	21	28	22
Productos pesados (wt%)	36	26	40	52	78

En México, se producen tres variedades de petróleo crudo para exportación (Tabla 2.2)

Tabla 2.2 Variedades de petróleo crudo en México para exportación (IMP, 2013)

Istmo	Ligero con densidad de 33.6 grados API y 1.3% en peso de azufre.
Maya	Pesado con densidad de 22 grados API y 3.3% en peso de azufre.
Olmeca	Súper ligero con densidad de 39.3 grados API y 0.8% en peso de azufre.

La refinación de crudo pertenece a la industria primaria y es una de las principales actividades en el mundo, tan sólo en México la producción de crudo en 2012 fue de 2.55 MMbcd y el ingreso total debido a la venta de gas natural, productos petrolíferos y otros servicios fue de \$1,647 MMM (PEMEX, 2013). En 2006 sus ventas, representaron el 10% del Producto Interno Bruto y contribuyeron, aproximadamente, con 37% de los ingresos del sector público del país (INEGI, 2013).

2.2 REFINACIÓN DE CRUDO

Al inicio, las refinerías destilaban petróleo crudo para producir keroseno que competía con el aceite de parafina. Después, el uso de lámparas de petróleo hizo necesario separar destilados con un menor punto de ebullición antes de obtener el

keroseno. Este destilado se empezó a usar en carruajes sin caballos y conforme el número de automóviles crecía la demanda de gasolina también. En un corto tiempo la gasolina llegó a ser el mayor producto producido en las refinerías.

La exigencia de calidad en los productos fue hecha al inicio por los fabricantes de automóviles, recientemente influyó la competencia entre las refinerías y el mercado. Sin embargo, el principal factor de cambio en las refinerías son el gobierno y en particular sus agencias regulatorias.

Desde sus inicios la industria de la refinación ha ido cambiando. Las primeras refinerías consistían de una destilación simple que producía keroseno, gasóleo y combustible. Posteriormente se adoptó la destilación continua. El descubrimiento de la desintegración térmica propició un incremento de la demanda para gasolina con un mejor octanaje. Posteriormente la era catalítica inició, permitiendo la producción de propileno y butileno.

Tabla 2.3 Ejemplos de unidades de proceso en una refinería (Maples R., 2000)

Proceso General	Ejemplo
Separación	Destilación de crudo Absorción y Adsorción Extracción
Reducción del peso molecular promedio	Visbreaking, Coquización retardada Fluid/Flexicoking FCC Rompimiento de aceite pesado Hidrocraqueo
Mejora de la calidad	Hidrotratamiento Reformado catalítico Isomerización
Incremento del peso molecular promedio y calidad	Alquilación Polimerización catalítica
Procesos auxiliares	Generación de hidrógeno, Recuperación de Azufre y Tratamiento de agua Tratamiento de residuos

El incremento en la capacidad de varios procesos ha hecho posible se satisfaga las demandas del mercado. Las refinerías han crecido de una unidad de destilación

simple a complejos que pueden contener 10 ó 15 tipos de unidades de proceso – Tabla 2.3 - (Maples R., 2000).

La refinación de crudo es un proceso que incluye fraccionamiento y su transformación química para producir derivados comercializables. Los procesos realizados en una refinería se pueden clasificar, por orden de realización y de forma general, en: destilación, conversión y tratamiento (Anderson J., 1995). Un esquema general de refinación de crudo se presenta en la figura 2.2.

La ruta por la cual se procesa cada crudo depende de sus propiedades químicas y físicas. De la multitud de bienes petroleros producidos actualmente, los más representativos se muestran en la tabla 2.4.

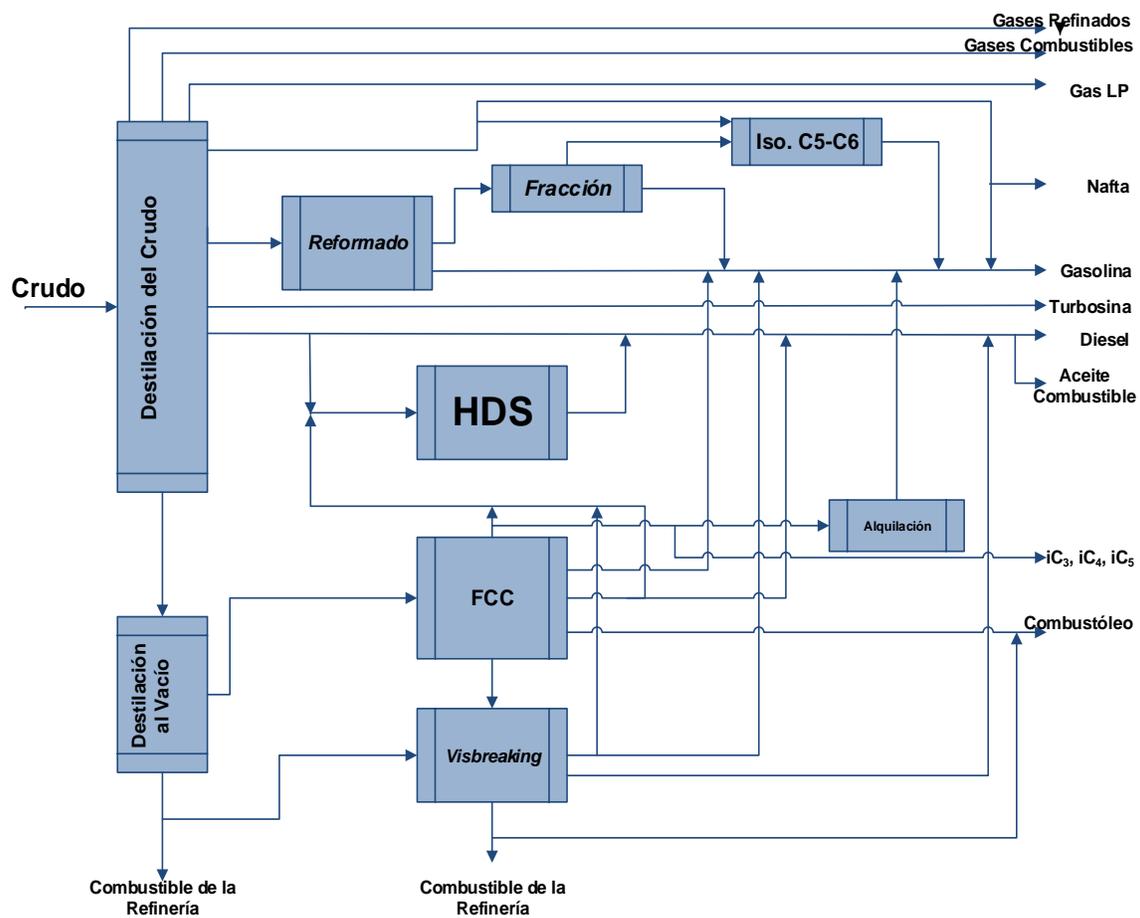


Figura 2.2 Proceso general de refinación de petróleo (Anderson J., 1995)

Tabla 2.4 Productos representativos en la refinación de crudo (Maples R., 2000).

	Intervalo de Ebullición (°F)	PM promedio	Número de Cs
Gas LP	-44-31	44-5831	3-4
Gasolina	31-400	100-110	4-11
Keroseno, Turbosina	380-520	160-190	10-15
Diesel	520-650	245	15-20
Gasóleo Atmosférico	650-800	320	20-25
Residuo Atmosférico	800 +	-	25+
Gasóleo de vacío	800-1000	430	25-50
Residuo de vacío	1000+	800+	50+
Coque	2000-	2500+	200+

2.3 DIESEL

En 2012 la producción de diesel fue de 300 Mbd, equivalente al 22 % con respecto a la producción total. Asimismo, de 2011 a 2012 su producción aumentó 9,5%. La figura 2.3, muestra la producción desde 2008 hasta 2012 de gas LP, gasolina, diesel, combustóleo y otros, (PEMEX, 2013).

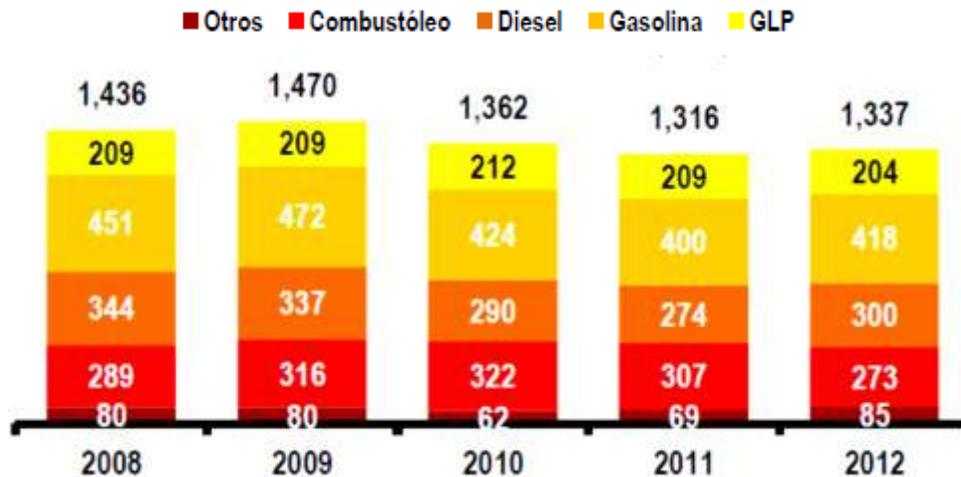


Figura 2.3 Producción de petrolíferos en Mbd (PEMEX, 2013)

El diesel es uno de los tres combustibles más importantes junto con la gasolina y la turbosina, que alimentan al transporte en todo el mundo. Se espera que la demanda y utilización de diesel incremente en los próximos años debido a que los motores de

diesel son más eficientes que los motores de gasolina. Sin embargo es visto como un combustible “sucio” porque se observa humo negro a la salida del motor en los vehículos impulsados por el mismo. En varios países, sobre todo desarrollados, han impulsado regulaciones cada vez más estrictas, tanto en la composición de diesel como en las emisiones de motores que usan éste. Uno de los mayores problemas es su contenido de azufre. (Chunshan S., 2000)

Los motores diesel encuentran una amplia aplicación como fuentes de energías móviles y estacionarias. Su alta eficiencia y economía innata han presentado recientemente un crecimiento sin precedentes en la industria automotriz. La durabilidad del motor de diesel también lo ha posicionado como una fuente de fuerza motriz para la industria del transporte (Corro G., 2002).

El motor de diesel es más eficiente que su contraparte de gasolina, lo que resulta en un crecimiento en la popularidad de autos que funcionan con éste por su bajo costo y eficiencia térmica. La tabla 2.5 muestra propiedades de la gasolina, diesel y turbosina. (Chunshan S., 2000)

Tabla 2.5 Comparación de combustible diesel con gasolina y turbosina (Chunshan S., 2000)

Combustible	Fración del destilado	Intervalo de ebullición, °C	Contenido de azufre %wt	Motor	Indicador de calidad
Gasolina	Gasolina	30-225	0,035	Encendido por chispa	Número de octano
Turbosina	Keroseno	160-300	0,1-0,4	Turbina de Gas	Depende de especificaciones
Diesel	Gasóleo Ligero	160-380	0,05	Encendido por compresión	Número de cetano

El uso de vehículos con motores de diesel convenció a las autoridades de regular y controlar los contaminantes emitidos de escapes, por ello las normas se hacen más estrictas cada año. Los efectos en la salud por la emisión de partículas han sido un motivo de preocupación durante muchos años, debido tanto a la composición química, como al tamaño de partícula. Los dos componentes principales son partículas de hollín e hidrocarburos pesados. (Corro G., 2002).

El desarrollo tecnológico de los motores de automoción y tecnologías de reducción de emisiones, da como necesidad la reducción aún más del azufre en los combustibles. Los combustibles sin azufre permitirán aminorar las emisiones contaminantes necesarias para cumplir con las futuras normas de emisiones. Sin una reducción del contenido de azufre de 50 ppm a menos de 10 ppm en diesel y gasolina surgirán los problemas siguientes:

- En motores de gasolina: No se logrará la reducción potencial del consumo de combustible de los motores de inyección directa.
- En motores diesel: Las tecnologías de pos tratamiento de emisiones necesarias para alcanzar los límites de emisiones no estarán disponibles en todos los vehículos.
- Se aumentará el consumo de combustible.
- Se pueden formar partículas ultra finas. (ACEA, 2000).

2.4 CONTENIDO DE AZUFRE EN DIESEL

Los motivos principales de producción de diesel de ultra bajo azufre (<10 ppm) en las refinerías son:

- I. Los problemas causados al ambiente y a la salud por las emisiones de vehículos impulsados con diesel,
- II. La formación de partículas suspendidas, NO_x, SO_x y CO propiciado por su contenido de azufre, y
- III. Las legislaciones ambientales (ACEA, 2000).

El diesel es una mezcla compleja de hidrocarburos con diferentes pesos moleculares y puntos de ebullición, se compone principalmente por parafinas, aromáticos y compuestos de azufre y nitrógeno. Desarrollos recientes en las técnicas de separación y analíticas han facilitado un análisis cuantitativo de los compuestos individuales de azufre presentes en el diesel. La figura 2.4 muestra los

compuestos típicos presentes en una corriente de diesel en un crudo de Kuwait, (Stanislaus A., 2010).

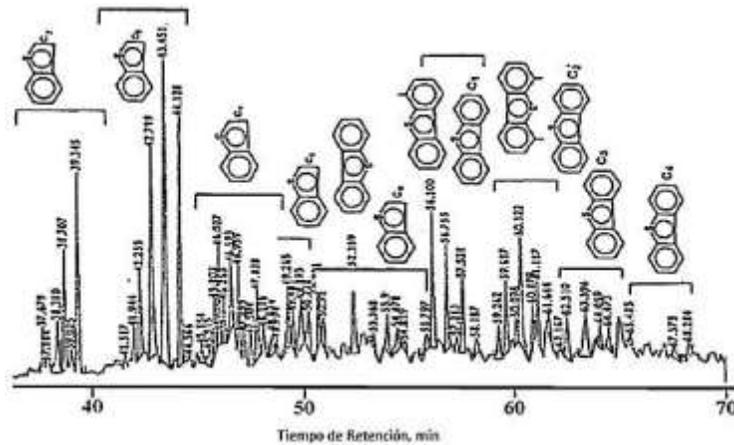


Figura 2.4 Compuestos detectados por cromatografía de gases en una corriente de diesel (Stanislaus A., 2010).

En la figura 2.5 se representan los compuestos, en el producto final, para un caso de diesel comercial proveniente de E.U.A. (Song, C., 2003).

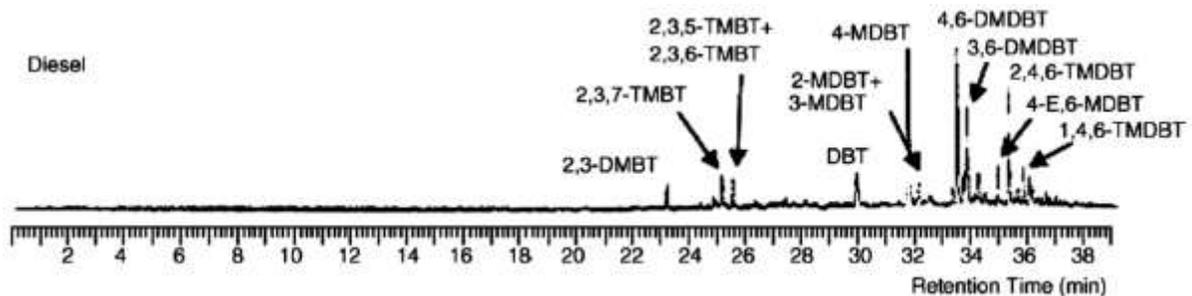


Figura 2.5 Compuestos azufrados en diesel comercial identificados por un análisis GC-FPD con GC-MS y análisis cinético de reacción. (Song, C. 2003:215)

Los compuestos azufrados típicos en el diesel son los alquilbenzotiofenos, dibenzotiofenos y alquildibenzotiofenos que provienen de las corrientes de destilados intermedios FCC,LCO y coque de gasóleo (Song, C., 2003).

Un estudio realizado por la ACEA en 2000 advierte sobre la necesidad de reducir el contenido de azufre de combustibles por debajo de 50 ppm y es dirigido a fabricantes de automóviles y camiones. Presenta el efecto del azufre en avanzadas tecnologías de control de emisiones.

Su primer caso de estudio en tecnologías disponibles para tratar emisiones de diesel, es el efecto del azufre en catalizadores de oxidación. Se reporta que la presencia de azufre afecta su eficiencia. Con diesel, que contiene 350 ppm de azufre se alcanza 100% de conversión a 240°C. Por el contrario, con un diesel de 10 ppm de azufre la temperatura alcanzada fue de 170°C. Otro ejemplo, es en el caso de los acumuladores de NO_x, donde el azufre sigue el mismo camino de reacción que el nitrógeno y llega a la trampa diseñada para almacenar nitratos formando sulfatos, lo que dificulta su remoción y el catalizador no puede regenerarse. En las figuras 2.6 a 2.8 se observa el efecto del contenido de azufre en la eficiencia del sistema.

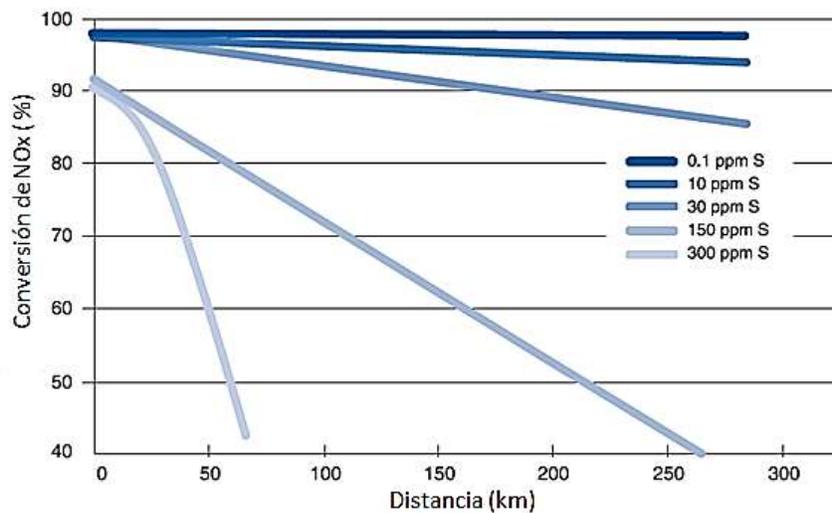


Figura 2.6 Conversión de NO_x en el convertidor catalítico como función del contenido de azufre en el diesel, General Motors (ACAE, 2000)

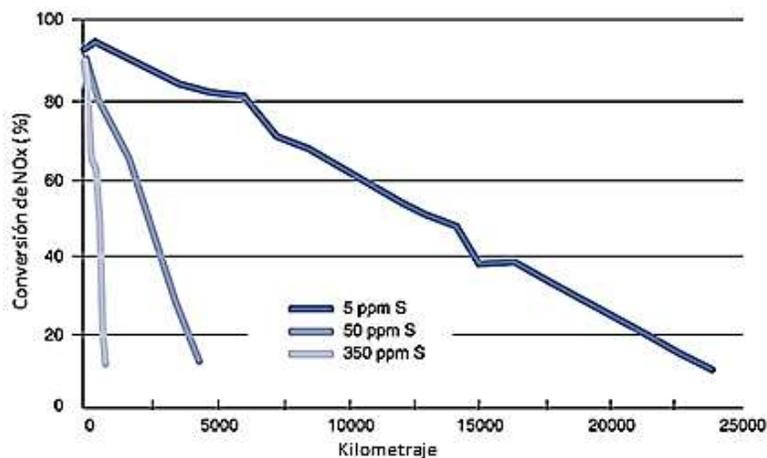


Figura 2.7 Influencia del contenido de azufre sobre la conversión de NO_x-Renault (ACAE, 2000)

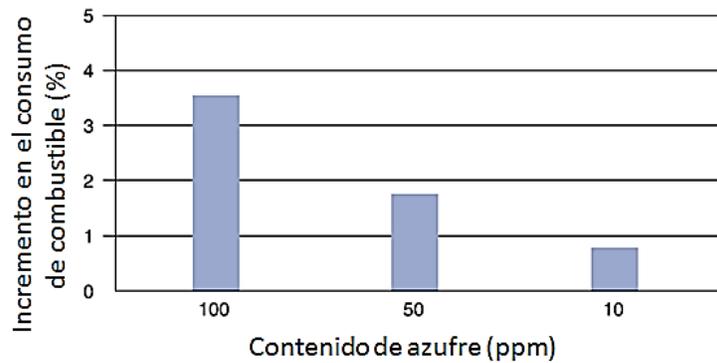


Figura 2.8 Consumo de diesel como función del contenido de azufre en el sistema de almacenamiento de NOx – Volkswagen (ACAE, 2000)

2.5 NORMATIVIDAD

Estudios muestran que una combinación de concentraciones bajas de azufre en el combustible y filtros para partículas, trae consigo una disminución del 90% de partículas suspendidas, además de reducir las emisiones de CO y HC y ahorros en los gastos de operación de más de \$ 400,000, 000 U.S.D (Stanislaus A., 2010).

Especificaciones de contenidos de azufre cada vez más bajo son el objetivo de varios países (Tabla 2.6) y se prevé que durante la próxima década otros países trabajen sobre la misma línea.

En México, las industrias y vehículos que usan combustibles, generan contaminantes cuya emisión produce deterioro a la calidad del aire, y para mejorar la calidad, los procesos de combustión, los sistemas de control, etc., se emitió la norma oficial mexicana (NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005-“Especificaciones De Los Combustibles Fósiles Para La Protección Ambiental”), con el objetivo de definir la relación sobre protección ambiental en combustibles y con ello disminuir significativamente las emisiones a la atmósfera, en particular, de su contenido de azufre.

Tabla 2.6 Estándares de azufre en diesel para algunos países. (Stanislaus A., 2010)

Región	País	Contenido de azufre (ppm)	Año de Implementación
América	Argentina	50	2008
	Brasil	50	2009
	Chile	50	2010
	Perú	50	2010
	Uruguay	50	2009
	E.U.A	15	2006
Asia	China	50	2012
	Hong Kong	50	2007
	India	50	2010
	Singapore	50	2005
	Taiwan	50	2007
	Australia	10	2009
Medio Este	Kuwait	50	2010
	Arabia Saudita	10	2013
	Bahrain	50	2008
	Qatar	10	2010
	Irán	50	2008
	Jordania	350	2012
	Rusia	50	2010
Unión Europea	Alemania, Francia, Dinamarca, Suiza	<10	2010

La norma citada se expidió debido a cambios en los esquemas de producción de Petróleos Mexicanos que incorporan avances para mejorar la calidad de sus productos desde el punto de vista ambiental. Este documento establece las especificaciones sobre protección ambiental que deben cumplir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se comercializan en el país.

Las siguientes tablas muestran los valores permitidos para la emisión de azufre en gasolinas y en diesel.

Tabla 2.6 Especificaciones de Emisión de Azufre para Gasolinas. (NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005).

Especificaciones			Nombre del Producto	
Propiedad	Unidad	Método de Prueba	Pemex Premium	Pemex Magna
Azufre	ppm en peso	Determinación de S en productos de petróleo por espectroscopia de rayos X y de fluorescencia por dispersión de energía. (ASTM D 4294-03) Determinación de azufre total en hidrocarburos ligeros (ASTM D 5453-05)	250 ppm promedio 300 ppm máximo Octubre 2006: 30 ppm prom./ 80 máx.	300 ppm promedio 500 ppm máximo ZMVM, ZMG, ZMM. Octubre 2008: 30 ppm prom. / 80 ppm máx. Resto del País Enero 2009: 30 ppm prom./ 80 máx.

Tabla 2.7 Especificaciones de Emisión de Azufre del Diesel. (NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005).

Especificaciones			Nombre del Producto	
Propiedad	Unidad	Método de Prueba	PEMEX DIESEL	DIESEL
Azufre total	ppm en peso	Determinación de azufre en productos de petróleo por espectroscopia de rayos X de fluorescencia por dispersión de energía (ASTM D 4294-03). Determinación de azufre total en hidrocarburos ligeros (ASTM D 5453-05).	500 ppm máximo Zona Fronteriza Norte Enero 2007: 15 ppm máximo ZMVM, ZMG, ZMM. Enero 2009: 15 ppm máximo. Resto del País Septiembre 2009: 15 ppm máximo.	5000 ppm máx.

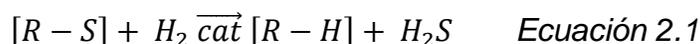
Aunque las nuevas normas limitan los niveles de azufre en diesel y otros combustibles de transporte a niveles muy bajos, éstas son benéficas desde el punto de vista medioambiental porque proponen especificaciones estrictas requeridas. El rigor de las especificaciones de azufre a niveles muy bajos en combustibles requiere desulfuración ultra profunda. El cambio de la HDS normal a la ultra profunda es un problema técnico muy complicado. Muchos factores tales como: catalizadores, parámetros de proceso, fuente de materia prima y calidad, reactividad de los compuestos de azufre, efectos de inhibición de H₂S, compuestos de nitrógeno y

compuestos aromáticos presentes en la alimentación, pueden tener influencia significativa sobre el grado de desulfuración.

Algunos compuestos de azufre que contienen cadenas de alquinos secundarias en las posiciones 4 - y 6- de la molécula de dibenzotiofeno, cerca al átomo de azufre (por ejemplo 4,6-dimetildibenzotiofeno, 4-metil dibenzotiofeno, 6-etildibenzotiofeno, 4,6-dietildibenzotiofeno) son difíciles de desulfurar en condiciones convencionales. La eliminación de dichas especies refractarias de azufre en HDS es un duro desafío. El hidrotratamiento convencional tiene que ser modificado y renovado (Stanislaus A., 2010).

2.6 HIDRODESULFURACIÓN

La hidrodesulfuración es la reacción en la cual el azufre es removido de las corrientes del petróleo por medio de una reacción con hidrógeno sobre un catalizador sólido. Se representa de acuerdo a la siguiente ecuación.



La HDS es obligatoria como un pretratamiento a alimentaciones subsecuentes de los pasos de refinación con el fin de reducir las cantidades de compuestos azufrados en los combustibles; considerando los volúmenes actuales de petróleo procesados en el mundo, esta es la aplicación industrial más grande de cualquier reacción catalizada por un metal de transición. (István, T., 2003).

El hidrotratamiento ocurre en un reactor de camas catalíticas y los pasos del proceso son:

- La corriente de alimentación se precalienta con los efluentes del reactor.

- La corriente de hidrógeno se combina con la corriente de alimentación caliente y se eleva a la temperatura deseada en un calentador de flama directa.
- Ambos pasan al reactor empacado con varios tipos de catalizadores dependiendo de las reacciones deseadas.
- Los efluentes del reactor se enfrían e ingresan a un separador a alta presión, que separa el hidrocarburo líquido de la corriente gaseosa compuesta por hidrógeno, amoniaco y ácido sulfhídrico.
- Los gases ácidos se apartan del hidrógeno en un absorbedor de amina.
- La corriente de hidrógeno, menos las purgas, se recicla y se mezcla con hidrógeno fresco.
- La separación adicional de los gases de LP se produce en el separador a baja presión antes de enviar los líquidos de hidrocarburos a fraccionamiento.

El proceso de hidrotratamiento descrito se presenta en la figura 2.7.

El interés por renovar la tecnología en la HDS se debe, como ya se ha dicho, a los problemas ambientales y las nuevas legislaciones, pues la tecnología con la que se opera desde hace ya varios años, no satisface las nuevas propuestas; es por ello que se ha enfocado recientemente el estudio de la hidrodesulfuración profunda.

La hidrodesulfuración profunda y ultra profunda se refiere al proceso de remover azufre a menos de 15 ppm para diesel y menos de 30 ppm para gasolina. (Song, C., 2003).

En las diferentes corrientes de refinación del petróleo se encuentran compuestos azufrados que bajo operaciones estándar el hidrotratamiento, funciona eficientemente removiendo tioles, sulfuros y disulfuros, pero no así con los benzotiofenos y alquil benzotiofenos. Remover estos compuestos estables, en especial el 4,6-dimetildibenzotiofeno, se conoce como hidrodesulfuración profunda y es un gran desafío actual para nuevos procesos y nuevos catalizadores (István T., 2003). El DBT y el 4,6-DMDBT son a menudo usados como moléculas modelo de compuestos sulfurados presentes en las corrientes de crudo (Prins R., 2004).

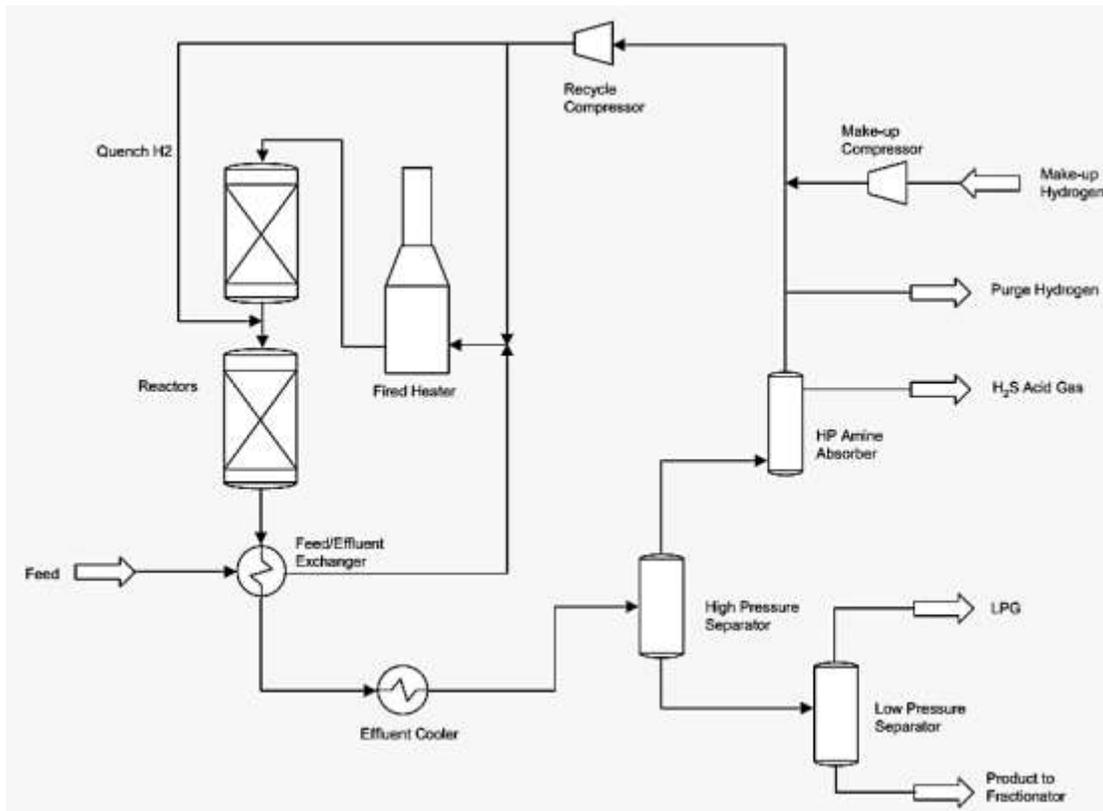


Figura 2.7 Esquema del proceso de hidrot ratamiento (Colwell R., 2009).

De la figura 2.8 es evidente que los benzotiofenos y sus derivados pueden desulfurarse más rápidamente que los alquil dibenzotiofenos. El 4,6-DMDBT es de 4 a 10 veces menos reactivo que el DBT sobre catalizadores convencionales como NiMo soportados en alúmina (Stanislaus A., 2010).

Para mejorar los procesos de HDS es necesario tener un mejor entendimiento de los mecanismos de conversión (Prins R., 2004). Está bien establecido que la HDS de DBT y de las moléculas con grupos alquilo de DBT proceden principalmente a través de dos vías paralelas, como se muestra en la figura 2.9. La primera ruta consiste en una desulfuración directa (DDS) que conduce a la formación de difenilo, mientras que la segunda vía consiste en la hidrogenación (HYD) donde en el primer paso uno de los anillos de benceno del DBT produce tetrahidrodibenzotiofeno que

posteriormente se desulfura a ciclohexilbenceno. Un gran número de ensayos han demostrado que la reacción de HDS de DBT sin sustituyentes progresa preferentemente a través de la extracción directa de azufre (DDS). Los sustituyentes alquilo afectan a la HDS de DBT de dos maneras: (i) reducen su capacidad de reacción de HDS y (ii) modifican la relación entre selectividad de las dos rutas. La HYD se convierte en dominante con la introducción de sustituyentes alquilo en las posiciones 4 y/o 6 del DBT. La saturación parcial cambia la configuración espacial de la molécula, haciendo al azufre, antes estéricamente impedido, más accesible para una eficaz adsorción en el sitio activo y la subsecuente reacción (Stanislaus A., 2010).

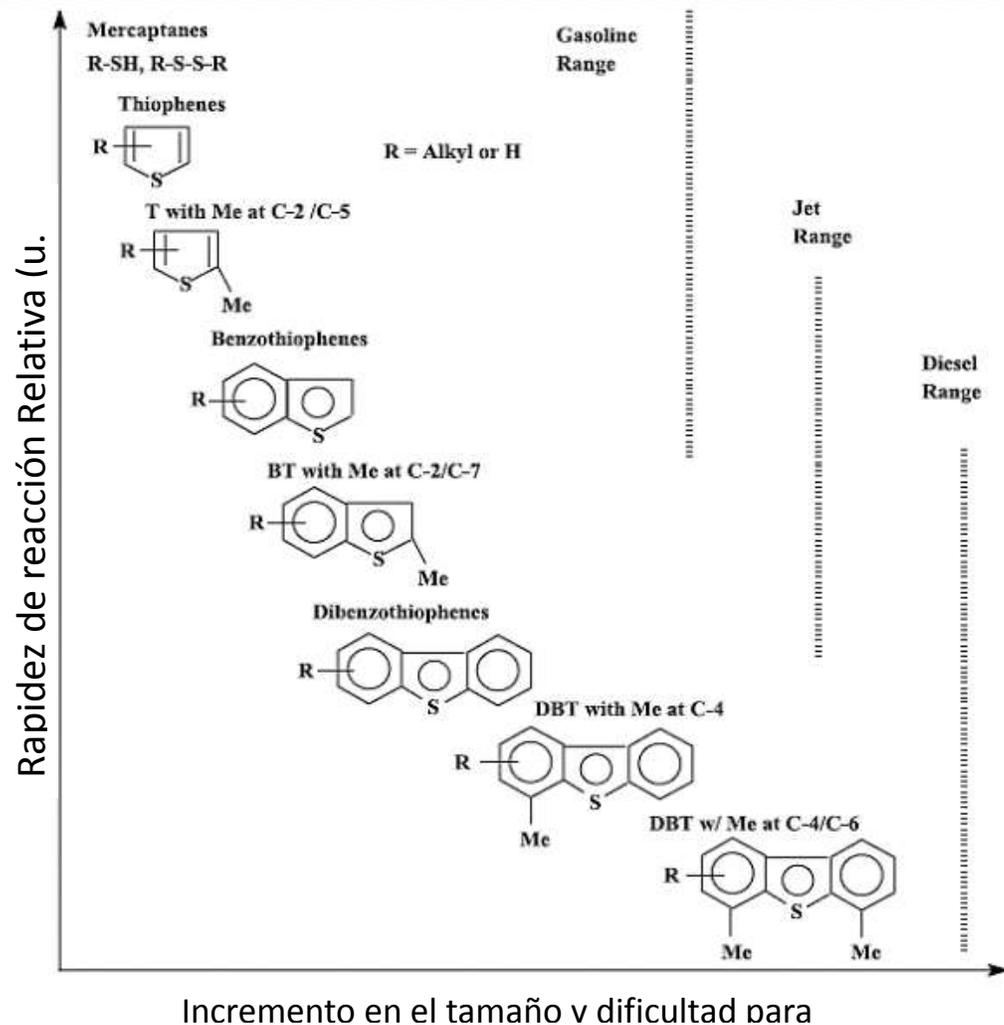


Figura 2.8 Reactividad de varios compuestos orgánicos en la HDS versus el tamaño de sus anillos y la posición de sus sustituyentes alquilo (Song C., 2003)

La ruta DDS está muy inhibida, mientras que la ruta HYD apenas se ve afectada por la presencia de grupos alquilo del DBT en las posiciones 4 - y 6 -. Se ha sugerido que los grupos alquilo en el 4,6-DMDBT no juegan un papel importante en la reactividad de 4,6-DMDBT a lo largo de la vía HYD, y la diferencia en la reactividad entre DBT y 4,6-DMDBT se origina básicamente en el efecto selectivo de promoción en la vía DDS (Stanislaus A., 2010).

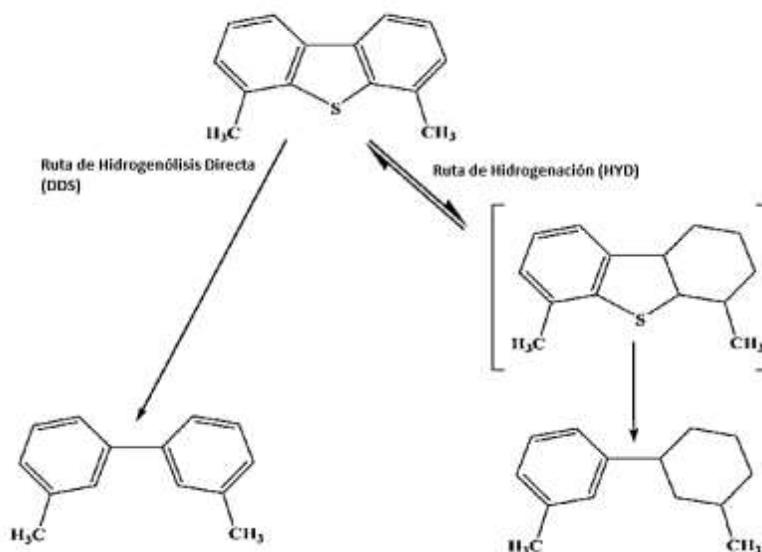


Figura 2.9 Esquema de reacción, DDS y HYD del 4,6-DMDBT (Stanislaus A., 2010).

La isomerización del grupo alquilo presente en las posiciones 4 y 6 de las moléculas DBT a otras posiciones del átomo de azufre puede reducir el impedimento estérico y mejorar la reactividad de las especies refractarias de azufre a través de la ruta DDS (figura 2.10). Se ha encontrado que catalizadores con función ácida (por ejemplo zeolita) promueven la HDS del 4,6-DMDBT, estéricamente impedido, a través de la ruta de isomerización. Sin embargo, es importante tener un equilibrio entre acidez y las funciones de hidrogenación / hidrogenólisis para obtener la conversión óptima de compuestos de azufre y mantener la estabilidad del catalizador (Stanislaus A., 2010).

de preparación clásicos es impregnación por volumen de poro con una disolución de las sales de los metales.

La fase activa se obtiene después de la sulfuración de los precursores óxidos. Este paso es clave en la formación del catalizador. En laboratorios de investigación, el proceso de sulfuración se lleva a cabo en una atmosfera de H_2S/H_2 . A nivel industrial, este proceso se lleva a cabo en fase líquida, usando directamente compuestos sulfurados, los cuales están presentes en cortes de petróleo y a alta presión de hidrógeno. Sin embargo, este proceso requiere una rampa de calentamiento lenta debido a que los compuestos sulfurados se descomponen en H_2S ; lo que provoca la reducción de los metales precursores. Existen varios modelos que describen la estructura de la fase sulfurada.

En catalizadores de molibdeno se presenció, a través de la microscopia electrónica de transmisión, pequeñas capas de MoS_2 , con una longitud entre 20 y 40 Å y con apilamientos de entre 1 a 5 escalones. En su trabajo de 1984, Kaztelan dedujo que los cristalitas de MoS_2 tienen una estructura hexagonal (Figura 2.11).

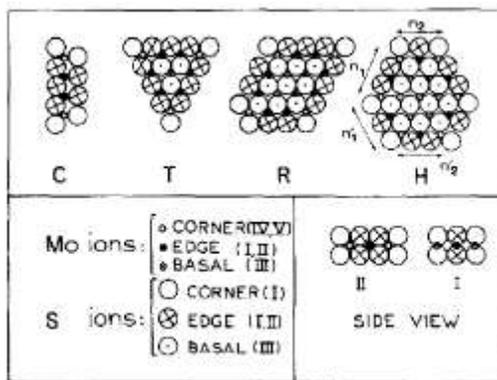


Figura 2.11 Vista desde arriba de cristalitas MoS_2 con diferentes simetrías (Kaztelan S., 1984)

En otro trabajo publicado por Stuver, 1971, se propuso el modelo de intercalación en el cual las especies de cobalto se localizan entre los cristalitas de MoS_2 , y especialmente en las vacantes octaédricas que se encuentran en éstos.

Posterior al modelo de Stuver, Farragher *et al*, 1979, postuló el modelo de pseudo-intercalación, el cual diferencia las interacciones de Co con los bordes y el bulto.

Además calculó la energía posible de la existencia de Co en la intercalación del bulto concluyendo que sólo la intercalación en el borde es posible.

Tiempo después se formuló un modelo similar llamado CoMoS y es el modelo generalmente más aceptado. Descrito por Ratnasamy *et al*, 1980, y evidenciado por Topsøe, 1996, sugiere que la forma activa de Co decora los bordes de cristales de MoS₂. También otras formas de Co pueden estar presentes.

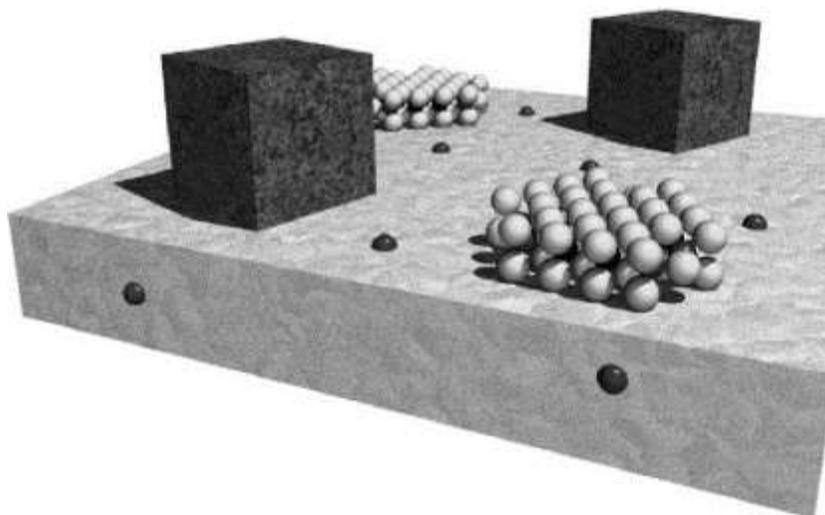


Figura 2.12 Esquema de estructuras Co-Mo-S y sulfuro de Co en alúmina (Topsøe, 2007).

Candia *et al* refinó este modelo diferenciando dos fases CoMoS tipo I y tipo II. Estas dos estructuras se diferencian en su estado sulfurado y por su interacción con el soporte. La estructura tipo I se considera como una fase no completamente sulfurada con una fuerte interacción entre el soporte, debido a enlaces Mo-Al; por el contrario la tipo II se considera como una fase completamente sulfurada que presenta interacciones del tipo Van der Waals con el soporte. Las partículas del tipo II están presentes generalmente con un grado de apilamiento más alto. La fase CoMoS tipo II se considera como la fase más activa.

Hoy en día el efecto del método de sulfuración no es muy conocido y con resultados controversiales. Este método se puede variar en diferentes maneras por ejemplo el procedimiento, el agente sulfurante, la presión y la temperatura.

Una clasificación general de los componentes de un catalizador de hidroprocesamiento y sus principales propiedades se muestra en la figura 2.13.

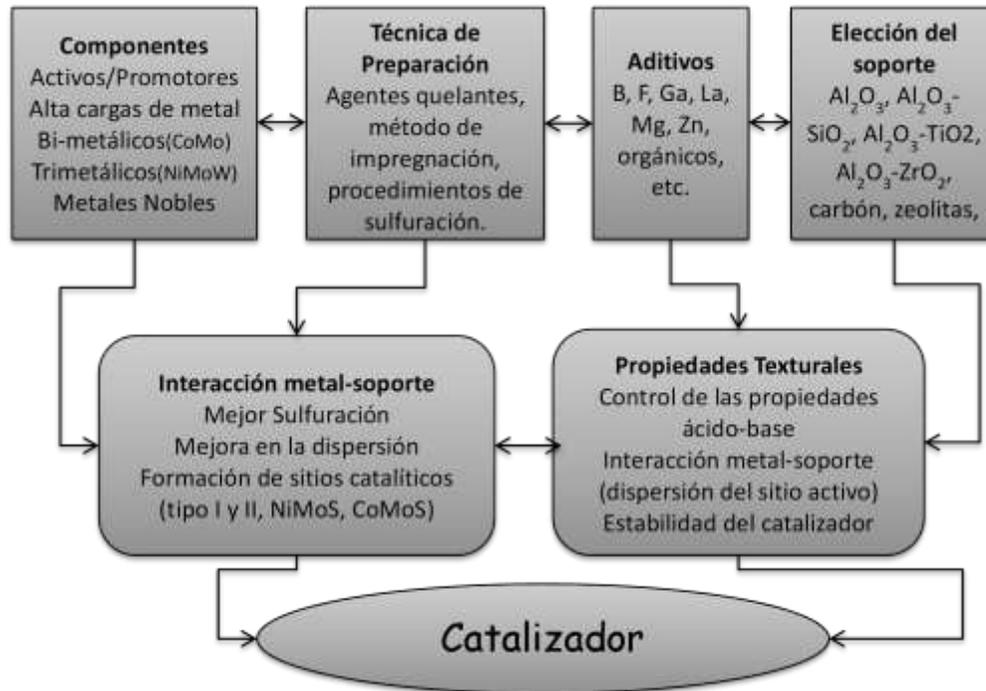


Figura 2.13 Componentes clave en catalizadores y su rol en el hidroprocesamiento (Stanislaus A., 2010).

Los catalizadores se preparan convencionalmente con sales de los precursores, las cuales se oxidan mediante calcinación y posteriormente son convertidas a sulfuros. El problema es que la sulfuración de los óxidos soportados en alúmina es generalmente incompleta. Por eso es que para mejorar los procesos de HDS es necesario tener un mejor entendimiento de los mecanismos de reacción.

Para obtener una mayor actividad catalítica en catalizadores sulfurados, algunos parámetros clave son:

- ↪ Contenido de los metales depositados.
- ↪ Optimización de la dispersión de partículas de MoS₂.
- ↪ Optimización de la fracción de Co localizado en la fase CoMoS.
- ↪ Limitación de la interacción sulfuros-soporte.
- ↪ Cambio en el grado de apilamiento de cristalitas de sulfuros.

2.8 EFECTO DE TIOSALES

En el marco de crear catalizadores más activos, una de las propuestas es modificar los componentes de catalizadores convencionales por tiosales, que son sales con azufre, como tetratiomolibdato de amonio o tetratitotungstato de amonio.

La tabla 2.8 describe las propiedades de las dos tiosales usadas en este trabajo.

Tabla 2.8 Propiedades de tiosales. (SIGMA-ALDRICH, 2013)

	Tetratiomolibdato de amonio ATTM	Tetratitotungstato de amonio ATT
Fórmula	$(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$
Peso molecular	260.28 g/mol.	348.18 g/mol.
Apariencia (color)	Rojo oscuro, Rojo, Verde, Purpura o Negro.	De amarillo a naranja.
Apariencia (forma)	Polvo cristalino.	Polvo cristalino.
Análisis Gravimétrico	Porcentaje de molibdeno antes de la ignición a óxido: 35.5 – 38.1 %	Porcentaje de tungsteno (con cinconina). 51.5 – 54.1%
Trazas de otros metales	≤400 ppm.	≤1000 ppm.

Los primeros en usar este tipo de precursores son Vasudevan y sus colaboradores, sus estudios muestran que existe una mejora al impregnar tetratiomolibdato de amonio y probarlo en la HDS de DBT. Al añadir cobalto la actividad catalítica aumenta y se caracteriza por FTIR con NO.

El grupo de trabajo en el Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Chihuahua, Chih., México y en la Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de Baja California, Tijuana, B.C., México, dirigidos por Gabriel Alonso han trabajado con catalizadores de Mo y W para la HDS de DBT sin soportar, a partir de sus estudios han sintetizado tiosales más complejas como derivados de tetraalquiltiomolibdatos o tiosales trimetálicas. En resumen su trabajo se puede citar de acuerdo con los siguientes puntos:

- 1998: Se investigó la influencia de la composición química de los precursores y su prensado mecánico en la actividad en la HDS de DBT.

- 1999: Catalizador de WS_2 sin soportar para HDS, se registró en los precursores de TMATT y TBATT un mejor desempeño que los provenientes de ATT
- 2000: Catalizador de WS_2 sin soportar para HDS, se desarrolló un método de sulfuración in situ. La mejor actividad la dan las sales dealquiladas.
- 2004: Catalizador de Ni/ WS_2 sin soportar en estudio comparativo de la síntesis de catalizadores, usando ATT, TMATT, TPATT, TBATT. Además se reporta la síntesis y método de preparación del tiotungstato de tetraalquilmolibdato.
- 2005, se estudió el efecto de la sulfuración en catalizadores trimetalicos Mo-W-Ni en la HDS de DBT se usaron como precursores MA, TA y NN
- 2006, Se sintetizaron catalizadores de sulfuro de Ni-Mo-W catalizadores de sulfuro sin soportar. Fueron preparados por la descomposición ex situ de precursores sintetizados por impregnación de tiomolibdatos amonio o tetraalquilamonio en tiosales de tungsteno.
- 2009 Se prepararon catalizadores sin soportar de sulfuro de NiMoW por la descomposición en la sulfuración de precursores bimetálicos Mo-W de tiosales impregnados en conjunto con Ni.
- 2010 se usaron catalizadores NiMo soportados en SBA-15 y se probaron en la HDS de DBT. Dichos catalizadores se prepararon con complejos sulfurados que contienen molibdeno y níquel, además de estudiar su efecto en la activación.

Alonso G. y sus colaboradores han estudiado catalizadores de molibdeno o tungsteno promovidos y sin promover, todos los catalizadores son másicos y de forma concisa sus investigaciones revelan el uso de complejos derivados de tiosales, modificación del método de preparación y sulfuración y caracterización de dichos catalizadores másicos.

En otro trabajo desarrollado por Sundaramurthy V. et al (2008) prepararon catalizadores CoMo y NiMo soportados en γ -Al₂O₃ usando como precursores tiomolibdato de amonio (ATTM), tiomolibdato de tetrametilamonio (TMATM), tiomolibdato de tetrabutilamonio (TBATM), tiomolibdato de cetiltrimetilamonio (CTMATM), con el objetivo de estudiar su actividad catalítica en una corriente real de gasóleo. Los resultados muestran que en comparación con los catalizadores preparados convencionalmente, en catalizadores derivados de tiomolibdatos:

- No hay cambio significativo en el área superficial, volumen de poro y diámetro de poro.
- La tiosal favorece la dispersión de partículas metálicas en el soporte.
- El catalizador Co(Ni)Mo/Al₂O₃ preparado con CTMATM mostró el consumo de CO más alto.
- El espectro DRIFT muestra una menor cantidad de especies de molibdeno parcialmente sulfuradas en catalizadores preparados con tiosales que aquellos catalizadores preparados con precursores convencionales oxidados.
- La actividad de los catalizadores preparados con tiosales es significativamente más alta con respecto a los catalizadores de precursores convencionales. La actividad para HDS aumenta 52% en el catalizador preparado con ATTM respecto al catalizador convencional. Este aumento lo atribuyeron a la alta cantidad de fases MoS₂, mejor dispersión y alta concentración en la formación de sitios de borde catalíticamente activos (NiMoS o CoMoS) comparados con los convencionales.

En el contexto de uso de tiosales, se han reportado pocos estudios relacionados a catalizadores soportados debido a la dificultad del entendimiento del efecto del soporte y pocos trabajos refieren esto con técnicas de caracterización. Existen escasas referencias bibliográficas acerca de catalizadores NiMo(W) soportados en alúmina y preparados con tiosales.

Por estas razones se decidió estudiar catalizadores preparados de manera convencional y con ATTM o ATT, estudiar su actividad catalítica en un reactor por lotes y caracterizar los catalizadores con técnicas fisicoquímicas que permitan describir mejor la estructura y composición del catalizador.

2.9 OBJETIVO

Analizar el uso de tetratiomolibdato de amonio y tetratotungstato de amonio como precursores en catalizadores $\text{NiMo(W)/}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y su efecto sobre la actividad catalítica en la HDS de 4,6-DMDBT.

Objetivos particulares

Preparar un catalizador de NiMo(W) soportado en alúmina a partir de tiosales como tetratiomolibdato de amonio o tetratotungstato de amonio.

Evaluar la actividad catalítica, de los catalizadores preparados, en la reacción de hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno (1000 ppm de S en decano) en un reactor por lotes a 320 °C y 1200 psig y elegir el catalizador más activo para caracterizarlo.

Determinar los cambios en las propiedades texturales mediante fisisorción de N_2 .

Establecer la dispersión de la fase activa en catalizadores sulfurados mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.

Estudiar los cambios estructurales entre cada una de las muestras utilizando espectroscopia RAMAN y DRX.

Identificar la presencia de las diferentes fases después de la activación mediante la adsorción de CO y su análisis por espectroscopia de infrarrojo.

CAPÍTULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

DESARROLLO EXPERIMENTAL

El objetivo de este capítulo es describir las técnicas experimentales que se usaron en la preparación de catalizador, las pruebas de actividad y caracterización.

3.1 ELECCIÓN Y PREPARACIÓN DEL SOPORTE

De manera resumida se puede decir que en los catalizadores de hidrotratamiento los componentes activos son soportados en un sólido de área específica alta que maximiza la dispersión de la fase activa. La gamma alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) es el material más usado como soporte en catalizadores de hidrotratamiento, porque combina la mayoría de características como: estabilidad, acidez, área superficial razonablemente alta, puede obtenerse fácilmente en formas deseadas y es relativamente económica. La formación de las fases activas y su dispersión en la superficie del soporte está fuertemente influenciada por la interacción entre el soporte y los metales o sales de metales impregnados. (Stanislaus, A., 2010).

Hay un consenso general que las propiedades de adsorción y reactividad en la superficie de la alúmina están gobernadas por las especies hidroxilo por ejemplo OH^- . Uno de los modelos más citados es el de Knözinger-Ratnsamy, el cual plantea que la superficie de la estructura básica consiste en planos subyacentes en forma de diamante y saturados por grupos OH. Y se clasifican según su número de coordinación -Figura 3.1- (Lambert J., 2000).

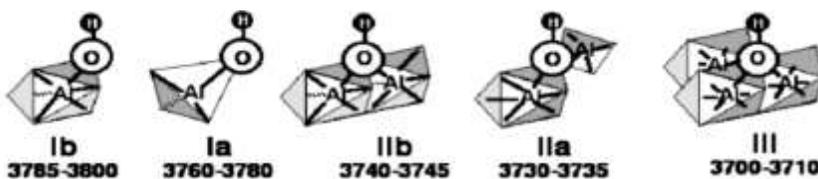


Ilustración 3.1 Modelos K-R, Frecuencias de Estiramiento en IR.

De acuerdo a los resultados de espectroscopia de infrarrojo, el modelo de K-R identifica los grupos hidroxilo dependiendo de su longitud de onda (λ) como:

- Tipo Ia: Al-OH tetraédrico (3785 cm^{-1} - 3800 cm^{-1})

- Tipo Ib: Al-OH octaédrico (3760 cm^{-1} - 3780 cm^{-1})
- Tipos IIa y IIb: Puente OH entre dos átomos de Al (3740cm^{-1} - 3745 cm^{-1} y 3730cm^{-1} - 3735 cm^{-1} respectivamente).
- Tipo III: Puente OH entre tres átomos de Al (3700 cm^{-1} - 3710 cm^{-1})

Se trabajó con $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial por sus propiedades texturales. El soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (*Alumina spheres, SASOL*) es cribado y se usa el retenido en la criba con diámetro de partícula de $250\text{ }\mu\text{m}$ (malla 60). En la figura 3.2 se muestra el procedimiento.

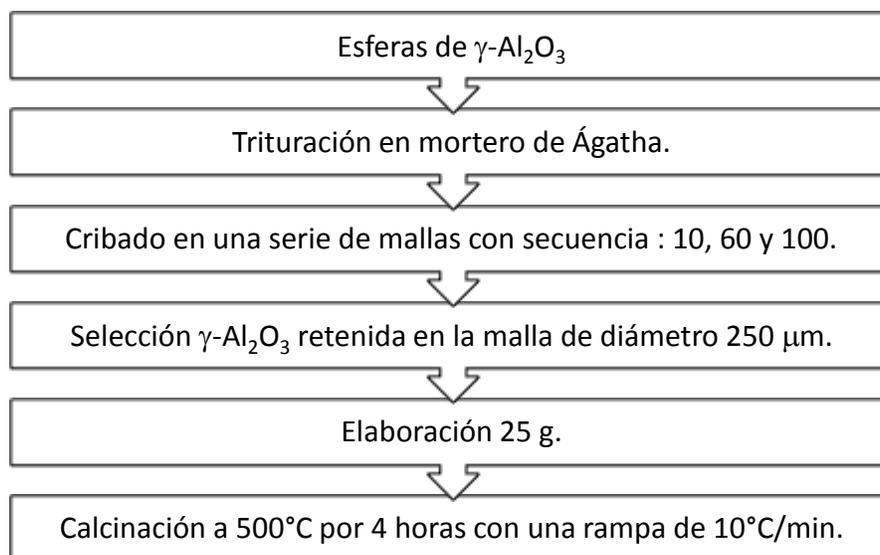


Ilustración 3.2 Preparación del Soporte

El volumen de impregnación (V_p) es útil para estimar el volumen de disolución necesario para la impregnación por mojado incipiente del catalizador. Se determinó de acuerdo a los pasos de la figura 3.3.

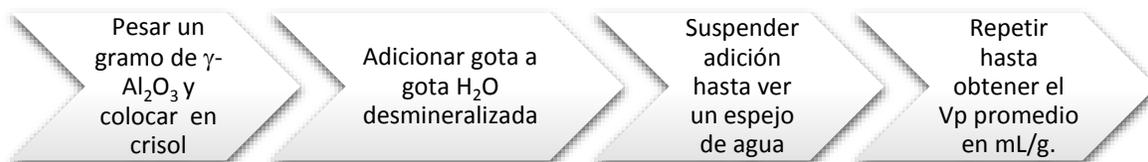


Ilustración 3.3 Volumen de Impregnación.

3.2 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

La impregnación es el procedimiento por el cual un material activo o potencialmente activo se añade, generalmente desde una fase líquida, en un soporte sólido, en polvo o granulado previamente. El solvente casi siempre es agua. Con el fin de aprovechar completamente la superficie del soporte, toda el área debe recubrirse uniformemente. (Perego C., 1997).

La preparación de los catalizadores se realizó con disoluciones acuosas de los diferentes componentes del catalizador. Para impregnar molibdeno (Mo) se utilizó heptamolibdato de amonio tetrahidratado (sigma-aldrich, A.C.S. reagent 99.98%) o tetratiomolibdato de amonio (sigma-aldrich, A.C.S. reagent 99.97%); para tungsteno (W) metatungstato de amonio (sigma-aldrich, A.C.S. reagent 99.9%) o tetratiotungstato de amonio (sigma-aldrich, A. C. S. reagent 99.9%); y para el níquel (Ni) nitrato de níquel hexahidratado (sigma-aldrich A.C.S. reagent 99.999%).

Se prepararon 8 catalizadores con una carga de molibdeno del 12.35 % wt como MoO₃, con una relación de Ni/Ni+Mo=0.3 (anexo A). La nomenclatura de los catalizadores preparados tiene letras mayúsculas que indican su composición Ni (níquel), Mo (molibdeno), W (tungsteno) y T (tiosal). La tabla 3.1 presenta los 8 catalizadores estudiados, incluye la nomenclatura que se usa en el trabajo y sus componentes completos.

Tabla 3.1. Catalizadores

#	Catalizadores	Nomenclatura
1	Mo/ γ -Al ₂ O ₃	Mo
2	Mo (ATTM*)/ γ -Al ₂ O ₃	MoT
3	NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	NiMo
4	NiMo (ATTM*)/ γ -Al ₂ O ₃	NiMoT
5	W/ γ -Al ₂ O ₃	W
6	W (ATT**)/ γ -Al ₂ O ₃	WT
7	NiW/ γ -Al ₂ O ₃	NiW
8	NiW (ATT**)/ γ -Al ₂ O ₃	NiWT

*tetratiomolibdato de amonio (NH₄)₂MoS₄ [ATTM]

**tetratitongstato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ [ATT]

En los siguientes esquemas se exhibe el método de preparación dividido en dos grupos, el primer esquema muestra la preparación de los catalizadores convencionales (Fig. 3.4) que se comparan con aquellos preparados con tiosales (Fig. 3.5).

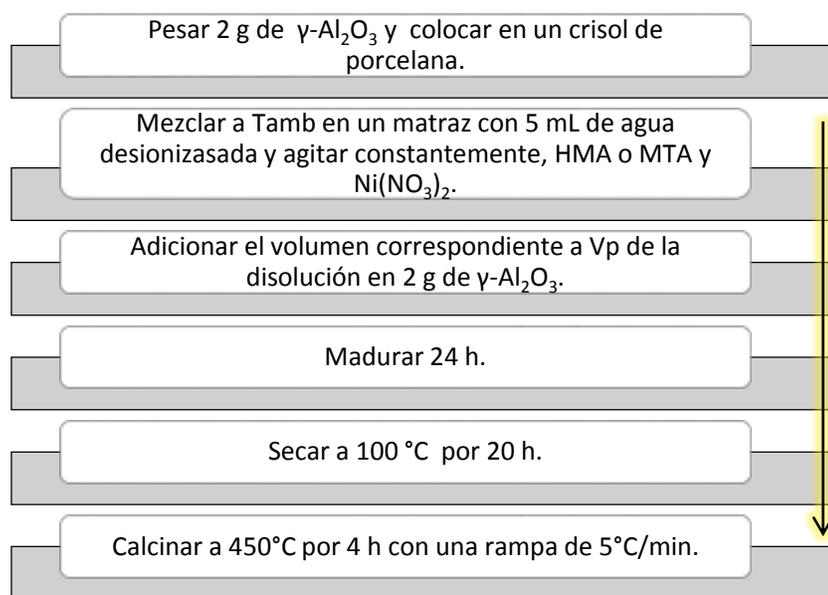


Ilustración 3.4 Método de preparación de catalizadores convencionales.

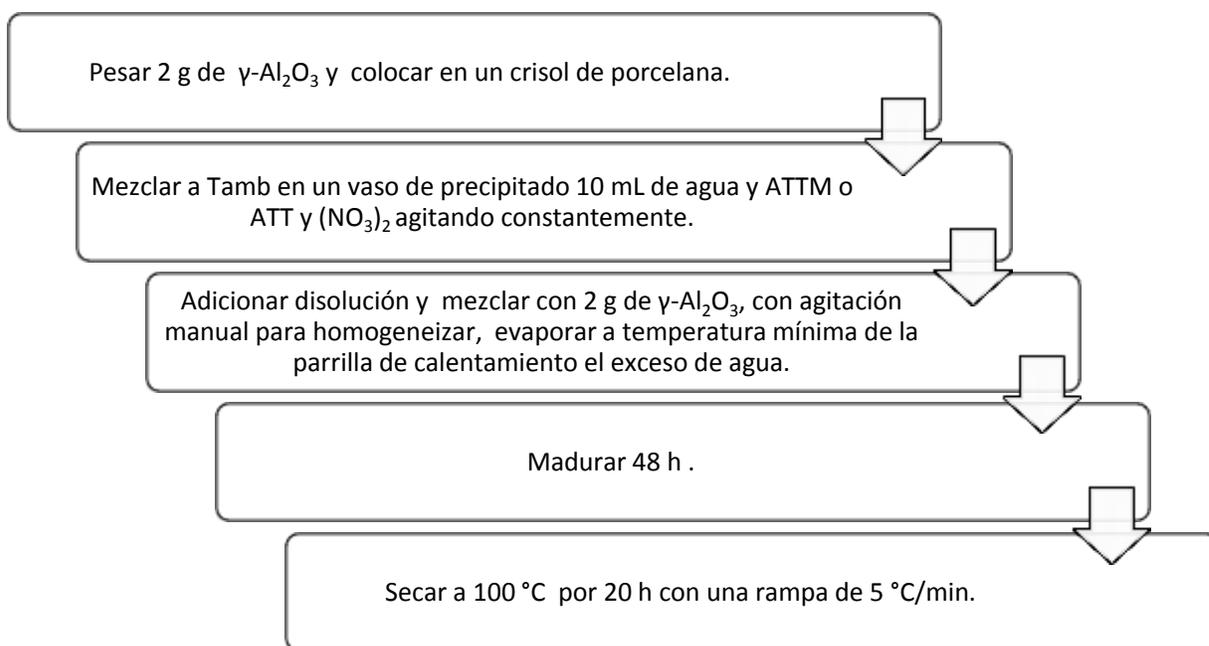


Ilustración 3.5 Método de preparación de catalizadores con tiosales.

3.3 EVALUACIÓN CATALÍTICA, HDS DE 4,6-DMDBT

El catalizador preparado, seco o calcinado, debe activarse antes de la reacción, este procedimiento se hizo con el objetivo de formar los sitios activos que propician la hidrodesulfuración. La reacción de HDS se llevó a cabo en un reactor por lotes a 320°C a presión de 1200 psig durante 4 horas utilizando como mezcla de reacción 4,6-dimetildibenzotiofeno en decano como disolvente con una concentración de 1000 ppm de azufre (S). Las muestras se tomaron cada media hora y se analizaron en un cromatógrafo de gases HP 6890, con detector de ionización de flama. A continuación se muestra el procedimiento simplificado.

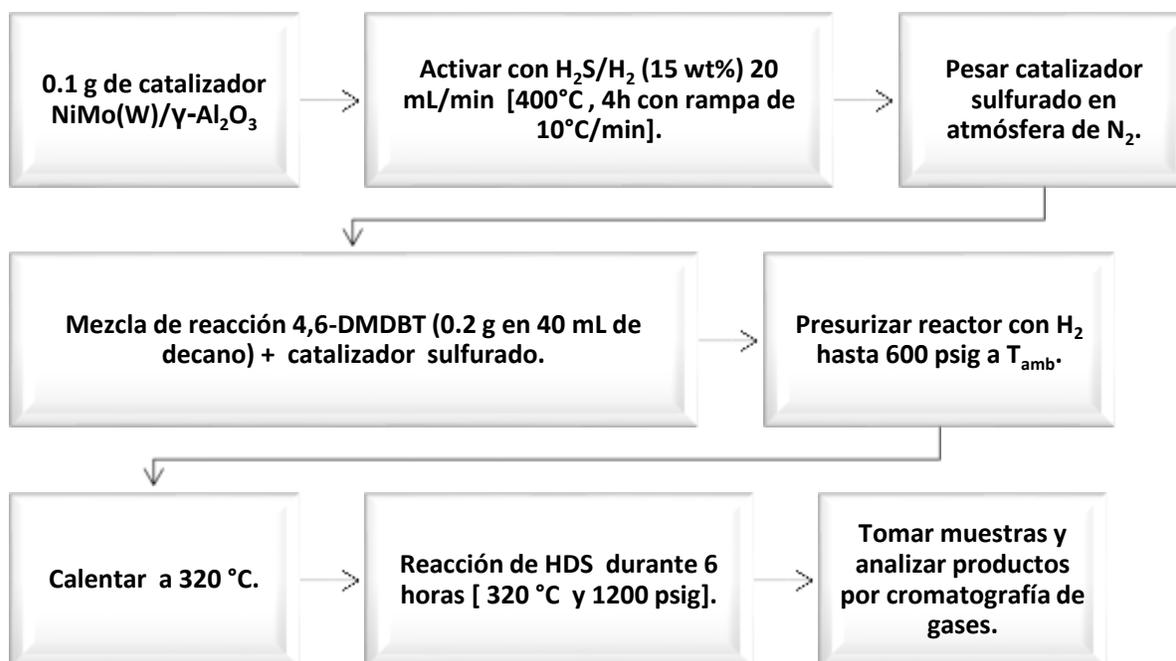


Ilustración 3.6 Prueba de actividad catalítica.

3.4 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES

La discusión de las propiedades catalíticas del sólido en cuestión se considera en la actualidad un análisis inconcluso pues es preciso analizar las características fisicoquímicas para poder determinar las causas del comportamiento a las condiciones de trabajo. Es necesario conocer las particularidades del sólido y establecer correlaciones entre ellas y sus propiedades catalíticas para poder interpretar los resultados obtenidos o elaborar mecanismos de reacción. (Miquel J., 1983). En la Tabla 3.2 se presenta un resumen de las características principales y los métodos empleados para su determinación.

Tabla 3.2 Propiedades Fisicoquímicas de Catalizadores (Miquel J., 1983)

Propiedad	Método de medición
Composición química elemental	Métodos químicos clásicos, Fluorescencia, Espectrometría de emisión, Absorción atómica, Espectrometría de flama.
Naturaleza y estructura de los compuestos químicos	Difracción de rayos X, Difracción de electrones, Resonancia Paramagnética Electrónica, Resonancia Magnética Nuclear, Espectrofotometría infrarroja y Raman, Espectrofotometría ultravioleta-visible, Análisis termogravimétrico, Análisis térmico diferencial y Espectrofotometría Mossbauer.
Textura del catalizador, del soporte (porosidad, superficie específica, distribución de poros)	Fisisorción de nitrógeno (Método BET, BJH), Porosímetro.
Dispersión de agentes activos	Quimisorción, Difracción de rayos X, Microscopía electrónica, Microscopía electrónica de barrido, Métodos químicos.
Calidad de la superficie activa	Cinética de quimisorción, Desorción flash, Calorímetro (calor de adsorción), Infrarrojo.
Propiedades electrónicas	Conductividad, semiconductividad.

Propiedades Físicas y Morfología. Fisisorción de N₂.

La mayoría de los catalizadores heterogéneos son porosos, contienen uno o más grupos de poros los cuales se clasifican dependiendo de su tamaño en:

- Microporos ($\phi < 2$ nm),
- Mesoporos (2 nm $< \phi < 50$ nm),
- Macroporos ($\phi > 50$ nm).

La estructura porosa permite que el sólido posea una superficie específica mucho más alta que lo que corresponde únicamente al área externa. El conocimiento de la morfología es muy importante para entender la evolución del catalizador durante su preparación y así retroalimentar el procedimiento permitiendo modificarlo y obtener el resultado deseado. Es un hecho que una mejor comprensión del comportamiento catalítico requiere el conocimiento de las características morfológicas.

Para que las moléculas alcancen los sitios en la superficie, éstas deben difundirse desde la superficie a través de los poros del sistema. El proceso de transferencia de masa dentro de los gránulos depende del tamaño de poro; también el fenómeno de desactivación se ve fuertemente influenciado. Las características texturales de interés son: área específica, volumen específico y distribución entre área y tamaño de poro.

La adsorción de nitrógeno a su temperatura de evaporación (~ 77 K) es la técnica más usada para determinar la textura del catalizador. El punto de partida es determinar la isoterma de adsorción, por ejemplo el volumen adsorbido vs su presión relativa. El método permite determinar:

- La superficie total del sólido (método BET);
- La superficie total desde la externa hasta los microporos (método gráfico);
- Distribución mesoporosa vs su tamaño (método BJH);
- Volumen de microporo (método gráfico);
- Volumen de mesoporo y distribución de volumen vs su tamaño (métodos Gurvitsch y BJH).

Todas estas técnicas utilizan aparatos automatizados que dan excelentes resultados (Leofanti G., 1997).

El área específica, volumen y diámetro de poro se analizaron en el equipo Micromeritics Tristar Surface Area and Porosity Analyzer y el procedimiento se muestra en la siguiente figura:

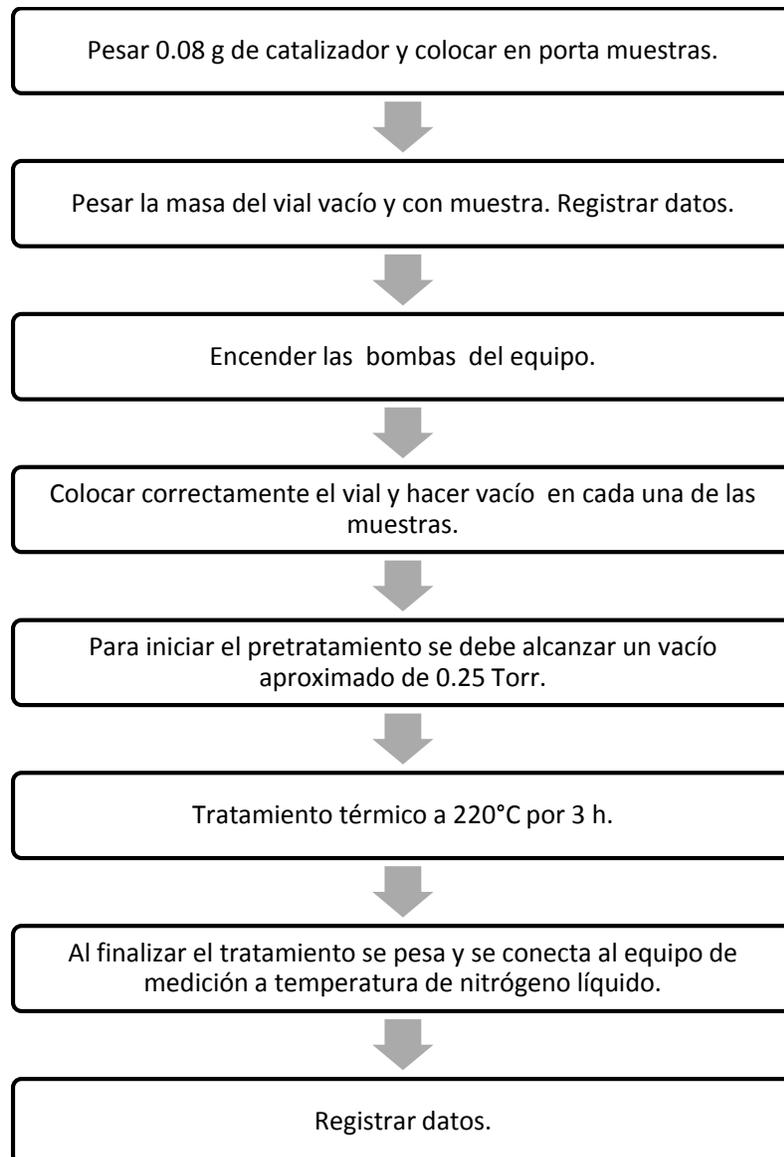


Ilustración 3.7 Método de medición de propiedades texturales.

Espectroscopia de Infrarrojo

El área total es importante, no obstante, sólo una parte es útil en la reacción catalítica. Para comprender cómo el catalizador funciona, porqué una muestra da mejor actividad que otras, o porqué la actividad decae con el tiempo, es indispensable conocer el número y la naturaleza de los sitios activos (Leofanti G., 1997).

La espectroscopia de infrarrojo se puede usar para identificar materiales, determinar la composición de las mezclas, monitorear el curso de reacciones y proveer información útil de la estructura molecular.

El análisis por espectroscopia de infrarrojo se basa en el hecho de que las moléculas tienen frecuencias específicas de vibraciones internas. Estas vibraciones ocurren en la región de infrarrojo del espectro electromagnético. Cuando una muestra se pone en contacto con un haz de radiación infrarroja, la muestra absorberá la radiación a las frecuencias correspondientes desde éstas transmitiendo a otras frecuencias. Las frecuencias de radiación absorbidas se miden con un espectrofotómetro de infrarrojo, y los resultados se grafican con la energía absorbida vs la frecuencia.

Se puede identificar una sustancia porque cada material tiene diferentes vibraciones y por lo tanto diferentes espectros infrarrojos. Además por las frecuencias de absorción se puede determinar que variaciones químicas hay en la estructura. Adicionalmente, dependiendo de la magnitud de absorción de luz IR ésta se puede relacionar con la concentración de las especies.

La espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier emplea un interferómetro en lugar de un monocromador. Este aparato tiene la ventaja de proveer una fuente de radiación más alta, un incremento en la relación señal/ruido y una precisión del número de onda más alto (Sibilia J., 1997).

La espectroscopia de infrarrojo es la técnica más utilizada para determinar sitios activos en catalizadores para HDS. Usualmente se opera en transmitancia donde la muestra es una tableta muy delgada y es atravesada por un haz de luz. El uso de

moléculas sonda es una técnica convencional para detectar sitios coordinativamente insaturados (CUS), las moléculas más comunes son CO y NO. Se manejan porque son simples y su espectro es fácil de interpretar. Asimismo tienen vibraciones intensas en el rango $1200\text{ cm}^{-1} - 4000\text{ cm}^{-1}$ (IR medio) donde no interfieren las vibraciones correspondientes a la estructura sólida (Travert A., 2006)

El esquema del equipo experimental de IR se muestra en la figura 3.8.

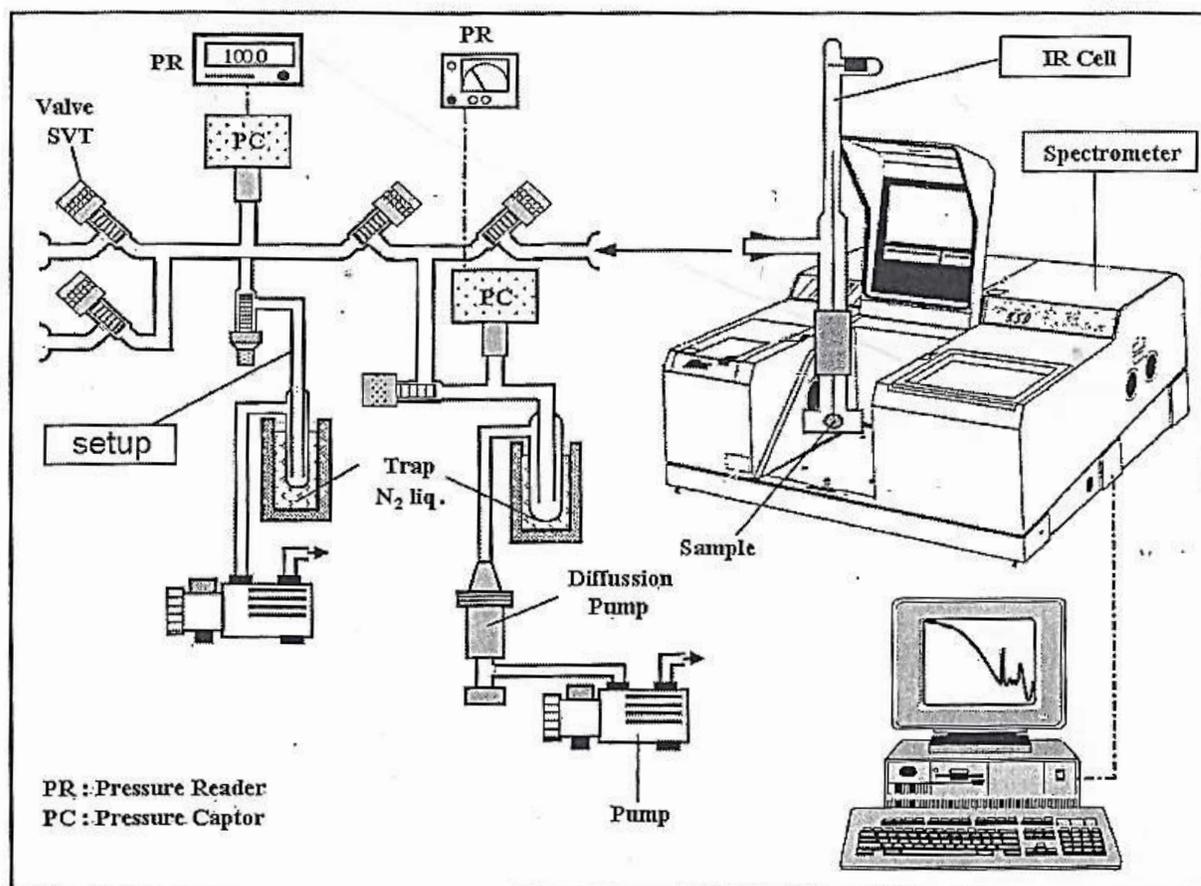


Ilustración 3.8 Equipo experimental de IR.

Antes de introducir la celda de IR al equipo la muestra se trituró y se compactó a 2 Tonf para obtener un disco de aproximadamente 10 mg.

Una vez colocada la muestra en el sistema y evacuada, ésta se sulfuró in situ con una corriente de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (10/90) a condiciones estáticas. El procedimiento de

sulfuración consistió de un tratamiento con argón por 30 minutos a temperatura ambiente seguido por introducción de H₂S/H₂ a temperatura ambiente con un flujo de 15 mL/min. La muestra que estaba en contacto con H₂S/H₂, se calentó con una rampa (que varía) hasta la temperatura de sulfuración. Se mantuvo dicha temperatura por 4 horas o menos dependiendo del tratamiento seleccionado. Una vez finalizado el sistema se evacua primero con argón por 10 min y con alto vacío por 50 min a temperatura de sulfuración. Después se apaga el calentamiento y el sistema se enfría a temperatura ambiente. En las figuras 3.10, 3.11 y 3.12 se esquematizan los tres procedimientos de sulfuración manejados, en donde se resaltan las variables más importantes que se modificaron como: temperatura de sulfuración, tiempo de sulfuración o rampa de calentamiento.

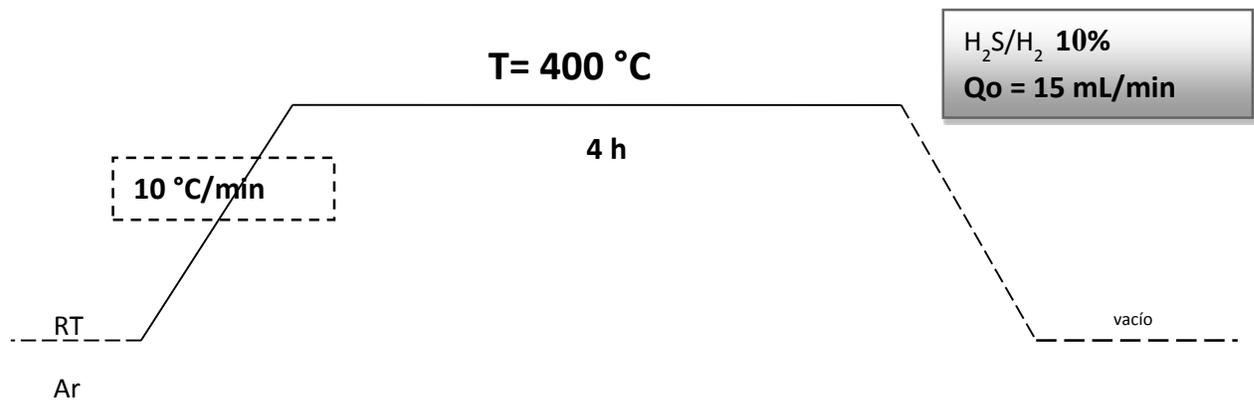


Ilustración 3.10 Método A de sulfuración.

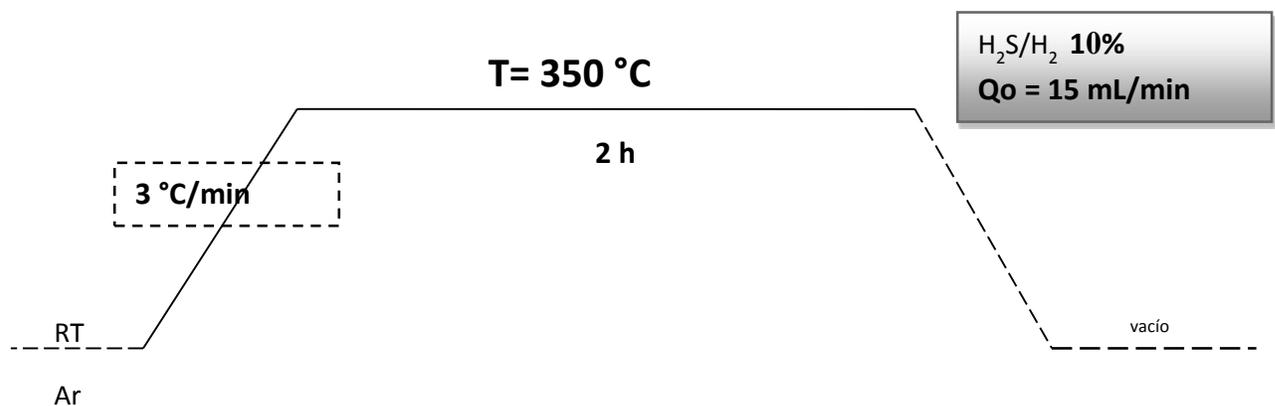


Ilustración 3.11 Método B de sulfuración.

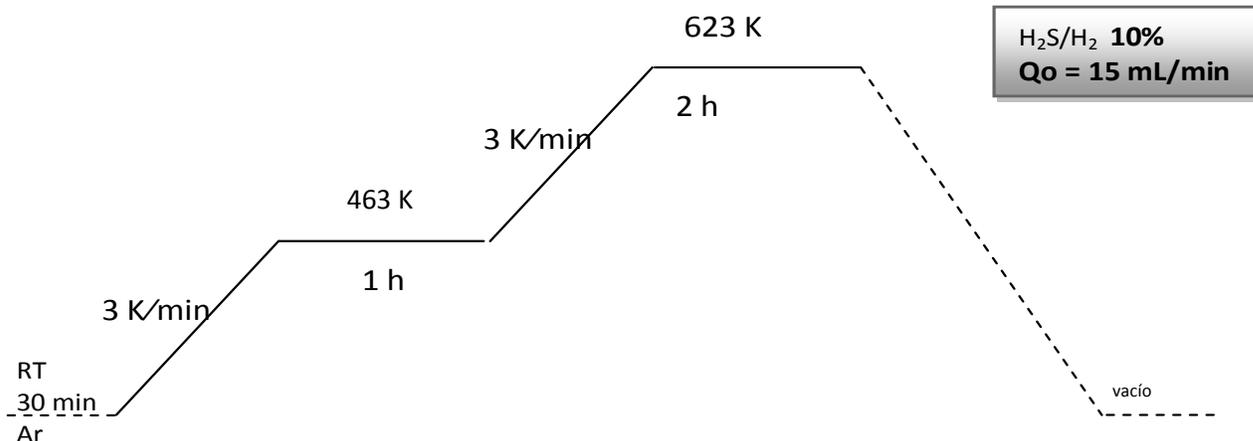


Ilustración 3.12 Método C de sulfuración.

Finalizada la sulfuración y cuando se alcanzó un vacío de 10^{-6} Torr se inició el procedimiento de adsorción de CO. Antes de la introducción de CO se tomó el espectro de la muestra sulfurada a temperatura de nitrógeno líquido. Después se introdujeron pequeñas dosis calibradas de CO en la celda IR, hasta alcanzar la presión de un Torr al equilibrio. Con cada introducción de CO se tomó un espectro.

Cada espectro se normaliza a 5 mg y 2 cm^2 de catalizador sulfurado, usando un factor de corrección que toma en cuenta el área del disco antes y después de la adsorción de CO. Para cuantificar la concentración de los diferentes sitios, los espectros resultantes se descomponen con ayuda de software especializado (Anexo E).

ESPECTROSCOPIA RAMAN

La espectroscopia de Raman se usa para determinar estructuras moleculares y composición de materiales orgánicos e inorgánicos. Cuando un haz intenso de luz

monocromática golpea contra un material, puede ocurrir su dispersión en todas las direcciones, cuando la frecuencia de la luz dispersada es la misma que la luz original, esto se conoce como dispersión Rayleigh. Otro tipo de dispersión que puede ocurrir simultáneamente se conoce como efecto Raman. Esto ocurre a frecuencias tanto altas como bajas y con intensidades considerablemente disminuidas. La diferencia entre las frecuencias incididas y dispersadas es igual a la frecuencia de vibración del material, además la espectroscopia Raman como la de infrarrojo, provee frecuencias características de varios grupos funcionales. Sin embargo, operan bajo reglas de selección diferentes por lo que las transiciones permitidas son diferentes, y por eso algunas frecuencias que se pueden observar en el espectro Raman no aparecen en el espectro infrarrojo y viceversa.

Los experimentos se llevaron a condiciones ambiente, el equipo empleado fue un espectrofotómetro Raman Jobin Yvon Labram 300, equipado con un microscopio confocal, un laser de Nd-YAG (de frecuencia doble, 532 nm) y un detector CCD. La potencia fue alrededor de 13 mW y los espectros fueron tomados en la región de 30 cm^{-1} a 1500 cm^{-1} . El equipo se encuentra en el Laboratorio de Catálisis y Espectroquímica (Francia). Primero se tritura la muestra y se coloca posteriormente en un porta-muestras. El microscopio del equipo se ajusta en 10x o 100x y para cada caso se ajusta el número de acumulaciones y el tiempo de barrido, además de colocar filtros para obtener el espectro con mejor resolución.

Espectroscopia DRS-UV-vis-NIR

Esta amplia región del espectro electromagnético encuentra su principal aplicación en la medición cuantitativa de materiales diluidos. También tiene aplicaciones limitadas en el estudio de estructuras moleculares, la región del infrarrojo cercano puede dar información útil acerca de los grupos OH desde sus sobretonos hasta sus combinaciones de frecuencias fundamentales. La región de ultravioleta provee

información acerca de los sistemas conjugados π -electrónicos especialmente de sistemas aromáticos.

La región NIR se extiende desde 2500 nm hasta 750 nm. La absorción de luz en esta región es débil y es el resultado de excitaciones de los sobretonos y combinación de vibraciones fundamentales, principalmente de fuerzas de estiramiento de hidrógeno. De la absorción de luz en la región visible y ultravioleta resultan excitaciones de estados electrónicos.

Estas tres regiones del espectro se clasifican juntas aunque los fenómenos moleculares de absorción de luz son diferentes. Los principios de instrumentación para estas tres regiones son muy similares.

Se analizaron muestras en su forma oxidada. Para ello se compactó el polvo de catalizador en el portamuestras con ventana de cuarzo y se analizó con un aditamento de reflectancia difusa en un espectrofotómetro Varian Cary 500. Se analiza el espectro en un rango de longitud de onda entre 2500 nm – 200 nm.

Difracción De Rayos X

La difracción de rayos X se usa para obtener información acerca de la estructura, composición y estado policristalino de los materiales. Las muestras pueden ser polvos, sólidos, películas o membranas. Si un haz de radiación X monocromático se dirige a un material cristalino, se observa reflexión o difracción de rayos X a varios ángulos con respecto del haz primario (Figura 3.13, Donde A: Pieza del colimador, B: Muestra, C: Abertura, D: Salida del haz del monocromador, E: Detector y X: Fuente de rayos X)

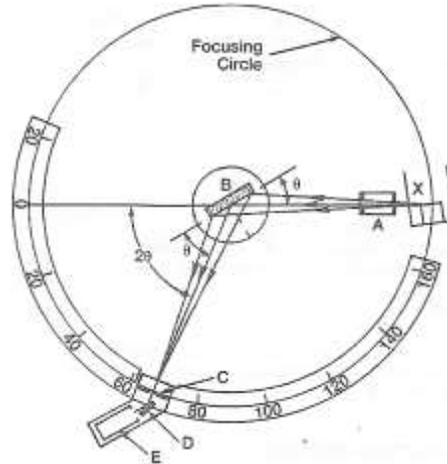


Ilustración 3.13 Esquema de un difractómetro de rayos X

La relación entre el número de onda del haz de rayos X, λ , el ángulo de difracción, 2θ , y la distancia entre cada set de planos atómicos de la red cristalina, d , se da por la condición de Bragg.

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

Donde n representa el orden de difracción. De esta ecuación se pueden calcular las distancias interplanares del material cristalino a ser estudiado. Los espacios interplanares dependen solamente de la dimensión de la celda unitaria del cristal, mientras que las intensidades de los rayos difractados son una función de la colocación de los átomos en la celda unitaria.

El patrón de rayos X de una sustancia cristalina se puede ver como una huella digital, es decir cada material cristalino tiene uno, dentro de los límites, un patrón único de difracción.

Adicionalmente para identificar los compuestos en un polvo, el análisis del patrón de difracción se usa también para determinar el tamaño de cristal, el grado de cristalinidad de materiales solidificados rápidamente, la composición de la fase en la superficie de la región de cerámicos, y otros parámetros asociados con el estado de cristalinidad de los materiales.

Se analizaron muestras de catalizadores oxidados. Las muestras molidas fueron medidas en un rango de $10^{\circ} \leq 2\theta \leq 40^{\circ}$ con un difractómetro de rayos X Phillips 1050/25 con una radiación Cu K α con Fe como filtro ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$). La identificación de las fases se realiza con la base de datos del equipo de difracción.

MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DE ALTA RESOLUCIÓN (HRTEM)

En el campo de la microscopía existen básicamente dos tipos de microscopios según González M. –“El Microscopio Electrónico de Barrido y El Microscopio Electrónico de Transmisión”. Dichos instrumentos surgen de la necesidad de observar los detalles pequeños de partículas sólidas que no tienen una resolución con la longitud de onda de la luz visible (380 nm a 750 nm). En 1931 el físico alemán Erns Ruska construyó el primer microscopio electrónico de transmisión.

La figura 3.14 muestra las partes del microscopio, la parte superior tiene una fuente de electrones seguida de un lente condensador y un lente objetivo hechos de campos magnéticos de forma convergente llamadas lentes electromagnéticas. La lente condensador colima el haz de iluminación que pasa a través de una muestra delgada, la lente objetivo forma la imagen del espécimen sobre la pantalla fluorescente del equipo. Además el lente objetivo se encarga de enfocar este haz disminuido (punta) sobre la superficie de la muestra. (González M. G., 2006)

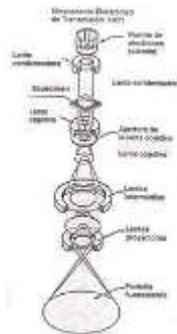


Ilustración 3.14 Partes del Microscopio Electrónico de Transmisión (González M., 2006)

Los límites de resolución en TEM son de 0.15nm - 0.4 nm y el rango de aumento que tiene es de 50X a 4000000X, esto se puede observar en la siguiente figura. (González M. G., 2006)

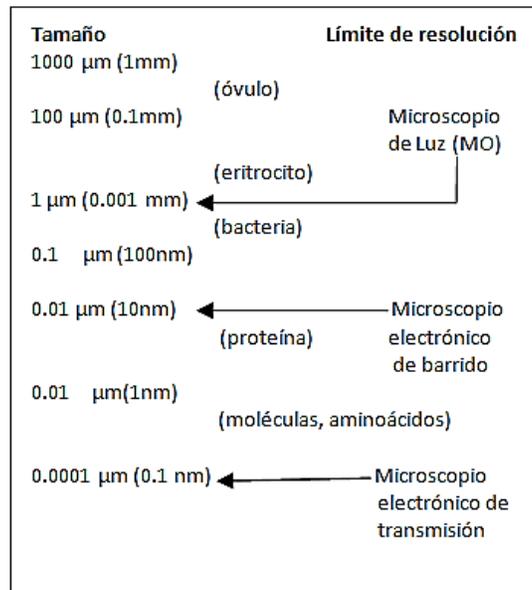


Ilustración 3.15. Límites de resolución en microscopía. (González M., 2006)

Entre los logros de usar microscopía electrónica son:

- Las fases cristalinas pueden ser identificadas desde patrones de difracción, y al mismo tiempo, decirnos del material si tiene forma policristalina o cristalina simple.
- La microscopía de alta resolución (HREM) puede identificar fases conocidas y revelar un antecedente de la estructura en fases desconocidas, así como la expansión en o entre fases conocidas. (Thomas J. M., 1997)

En catálisis la microscopia electrónica ofrece la ventaja única de permitir la observación directa de la morfología de catalizadores con un aumento en el rango de 10^{-4} m – 10^{-10} m. De las imágenes es posible obtener datos de la forma y tamaño de las partículas presentes en el soporte, de la fase activa y muestra cómo están distribuidas con respecto a la otra. Por difracción electrónica y técnicas de imagen

de red puede obtenerse información estructural como simetría y parámetros de celdas unitarias de cristales, orientación en cristales, defectos de red, etc.

La preparación del espécimen es un paso crítico en microscopía electrónica porque la calidad de la imagen depende de qué tan dispersas estén las fases en la rejilla del microscopio o del grosor de las partículas. El ancho de las fases sólidas deben ser de al menos de 50 nm – 100 nm para permitir la suficiente transmitancia. Otro factor importante es la estabilidad de la muestra durante la preparación.

Los especímenes se depositan en una gradilla de cobre de 2 mm o 3 mm de diámetro y se cubren con una capa delgada de carbón amorfo. De acuerdo a la naturaleza y al tamaño del espécimen, varias técnicas de preparación se usan para obtener una observación adecuada para la TEM. Si el catalizador está en forma de pellets o extrudidos deben ser primero molidos en forma de polvo. Cuando un catalizador está disponible en forma de polvo (tanto soporte y fase activa) y sean las partículas menores a 100 nm se puede hacer una observación directa por TEM después de su respectiva dispersión en la rejilla de cobre.

Como adición a la simple medición cualitativa-descriptiva de las imágenes, es posible medir el tamaño de partícula y la distribución. Dicha medición se hace comúnmente de forma manual y para ello se identifica sobre una micrografía impresa o sobre el negativo de la pantalla. Estudios muestran que las fuertes interacciones entre el Mo y el soporte llevan a la formación de estructuras tipo I los cuales están parcialmente sulfuradas y tienen algunos remanentes de uniones M-O-Al. La interacción con el soporte también juega un papel en el grado de apilamiento de estructuras Co(Ni)-Mo-S, la HRTEM provee información valiosa con respecto al grado de apilamiento. La interacción débil del soporte resulta en la formación de fases multi-apiladas del tipo II. Estudios recientes muestran que el grado de apilamiento puede ser controlado si se manipulan cuidadosamente las propiedades del soporte. (Stanislaus A., 2010).

Con los datos obtenidos se puede hacer un modelo geométrico de la fase activa para el catalizador de estudio. En este sentido las fases activas han sido descritas

como especies dispersas de MoS₂ las cuales se obtienen de una monocapa de óxido formada sobre la superficie de la γ -Al₂O₃ o por filas de cadenas unidimensionales de molibdeno. Se considera que el efecto del promotor juega un rol en la interfase entre dos diferentes sulfuros Co₉S₈ y MoS₂ (para el sistema CoMo) o se intercalan iones del promotor entre o fuera de la capa Mo-S o W-S. La presencia de fases mixtas de sulfuros “Co-Mo-S” en las cuales los átomos de cobalto decoran los cristales de MoS₂ también es un modelo geométrico propuesto. Es conocido que en el bulto de MoS₂ se cristaliza una estructura en capas con enlaces intercapas de fuerza débil (Van der Waals) cada capa se describe como una capa escalonada atómica de S-Mo-S en la cual los iones de molibdeno están hexacoordinados por iones sulfuro en unidades prismáticas “MoS₆”. La distancia Mo-S es de 2.41 Å y la distancia S-S 3.5 Å. Una capa sencilla de MoS₂ está constituida por unidades prismáticas que comparten su borde perpendicular al S y al plano base y en una mitad de los huecos prismáticos trigonales en la red de azufre el espacio es ocupado por un ion de Mo. (S. Kastelan, 1984).

El análisis HRTEM se realizó en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación USAI, con el equipo JEOL-JEM-2010 operado a 200 KeV con una resolución de 1.9 Å, los catalizadores que se requieren analizar primero se sulfuran a las mismas condiciones que para la reacción catalítica para posteriormente ser ensayados al microscopio. La figura 3.16 muestra el procedimiento.

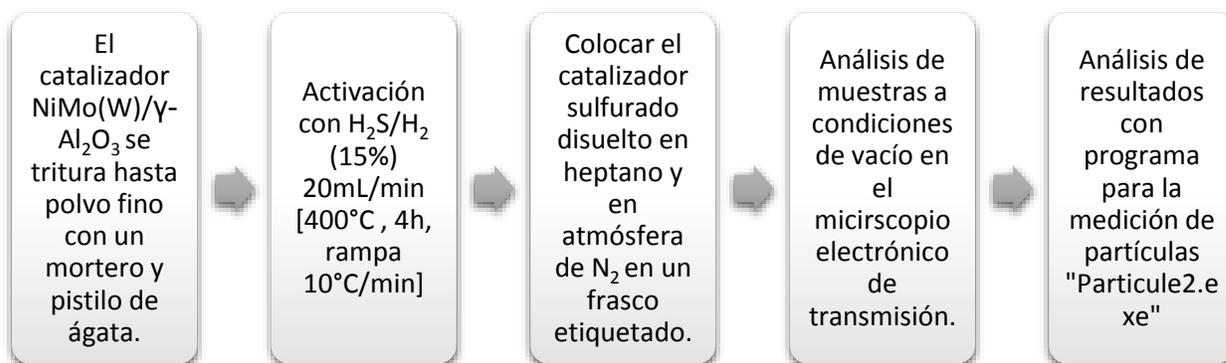


Ilustración 3.16 Procedimiento de análisis por HRTEM

CAPÍTULO 4

ANÁLISIS DE RESULTADOS

El capítulo cuatro se divide en dos secciones, en la primer sección se evalúa la actividad catalítica para la HDS en 4,6-DMDBT de catalizadores base molibdeno y tungsteno. La segunda parte correspondiente caracterización de los catalizadores más activos.

4.1 ACTIVIDAD CATALÍTICA PARA LA REACCIÓN DE HDS EN 4,6-DMDBT

4.1.1 EVALUACIÓN CATALÍTICA PARA CATALIZADORES BASE MOLIBDENO

Los catalizadores se evaluaron en un reactor por lotes en una disolución de 4,6-DMDBT en decano (1000 ppm de S) a 320°C y 1200 psig durante 4 h.

Los resultados de actividad, calculada de acuerdo con el anexo B, se muestran en la tabla y figura 4.1.

Tabla 4.1 Constantes de rapidez de reacción de catalizadores (HDS de 4,6-DMDBT a T=320°C y 1200 psig).

<i>Catalizador</i>	<i>k x10²³ (cm³/at Mo*s)</i>
<i>Mo</i>	1,09
<i>MoT</i>	1,14
<i>NiMo</i>	3,92
<i>NiMoT</i>	6,22

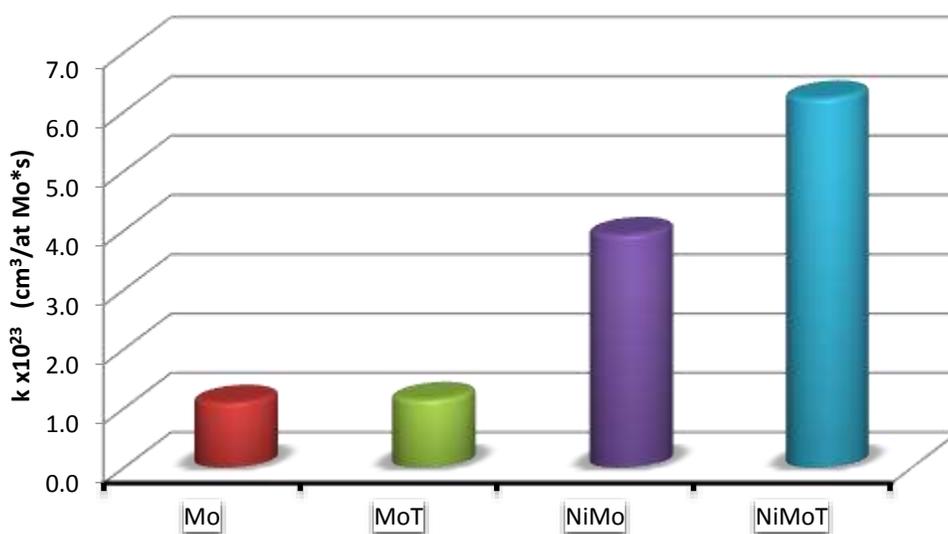


Figura 4.1 Constante de rapidez en cm³*at Mo⁻¹*s⁻¹

Al comparar los resultados de los catalizadores Mo/Al₂O₃ y MoT/Al₂O₃, no hay un incremento significativo en la actividad ya que éste sólo es de 4,6% con respecto al catalizador convencional.

Como se ha reportado en diversas fuentes (Pawelec, B., 1998), la adición de un promotor en este caso níquel, aumenta la actividad catalítica. Al comparar los dos catalizadores convencionales (con y sin Ni), el aumento en la constante cinética es 3,6 veces; esto se debe al ya conocido efecto sinérgico Mo-Ni en catalizadores sulfurados, el cual sugiere que la promoción del Co o Ni causa debilitamiento del enlace Mo-S, permitiendo a los sitios coordinativamente insaturados reaccionar más fácilmente con los compuestos azufrados. Sin embargo, este efecto es más pronunciado cuando se comparan los catalizadores preparados con tiosales con y sin promotor, MoT y NiMoT, se advierte un aumento en la constante cinética (5,4 veces); lo que sugiere que no sólo la adición de níquel promueve la actividad en la HDS de 4,6-DMDBT si no que el cambio de precursor modifica las propiedades morfológicas o químicas del catalizador en estado oxidado, que después de la etapa de activación (sulfuración) se promueve posiblemente un mayor número de sitios activos incrementando su eficiencia.

Cuando se comparó la actividad catalítica de los catalizadores Mo y MoT no se observó un comportamiento como en los resultados de actividad del catalizador NiMoT/Al₂O₃, ya que ésta aumenta 1,3 veces con respecto a NiMo/Al₂O₃. Esto posiblemente se debe a algún cambio en las propiedades del catalizador oxidado provocado al usar un precursor que ya contiene azufre en su estructura. Por ello se requiere un análisis exhaustivo de propiedades físicas y químicas que se discutirá en la sección 4.2

4.1.2 EVALUACIÓN CATALÍTICA PARA LA REACCIÓN DE HDS EN 4,6-DMDBT

Los catalizadores se evaluaron, como se detalló en la sección 4.1.1. Los resultados de actividad, calculada de acuerdo con el anexo B, se muestran en la tabla 4.2 y figura 4.3.

Tabla 4.2 Constante de rapidez de reacción de 4,6-DMDBT a T=320°C y 1200 psig.

Catalizador	$k \times 10^{23}$ ($\text{cm}^3/\text{at W}^*s$)
W	1,52
WT	1,54
NiW	5,00
NiWT	5,69

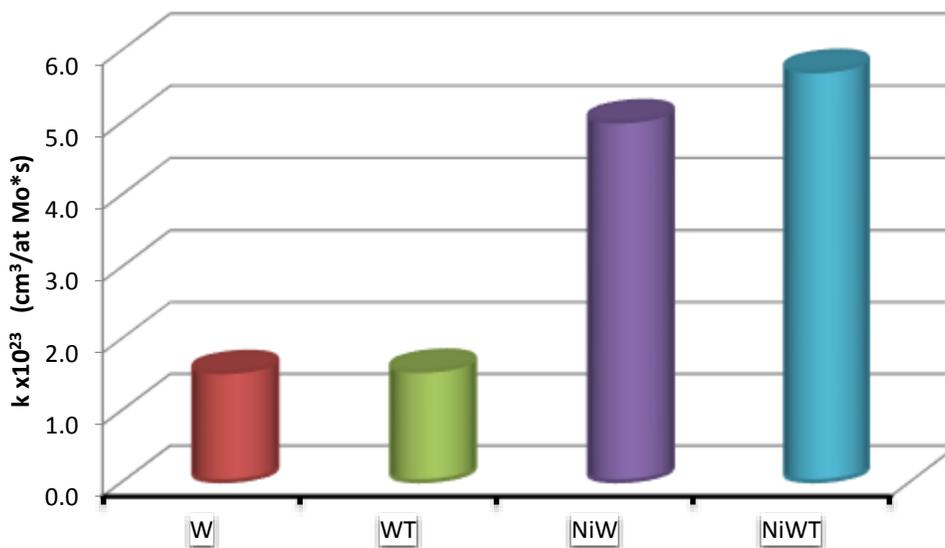


Figura 4.2 Constante de rapidez en $\text{cm}^3 \cdot \text{at Mo}^{-1} \cdot s^{-1}$

Similar al caso presentado en la sección 4.1.1, los catalizadores no promovidos $W/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $WT/\text{Al}_2\text{O}_3$ reportan constantes catalíticas similares. El catalizador preparado con tetratitungstato de amonio sólo presenta una mejora en la actividad catalítica, con respecto al catalizador convencional, del 1,32%. El resultado anterior no permite deducir el rol, en catalizadores sin promover, del cambio de precursor sobre la actividad en la HDS de 4,6-DMDBT. Para los catalizadores promovidos, el aumento en la actividad catalítica de la muestra preparada con tetratitungstato de amonio es de 14% con respecto al catalizador promovido convencional $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

De los resultados de actividad catalítica se observa que para la HDS de 4,6-DMDBT los catalizadores base molibdeno tienen el mejor desempeño catalítico por lo que a este sistema se le harán las pruebas de caracterización (Sección 4.2) para explicar estos cambios.

4.1.3 SELECTIVIDAD Y RENDIMIENTO CATALIZADORES BASE MOLIBDENO

Para establecer el esquema de reacción y la ruta preferente de los productos en la reacción de HDS para la molécula refractaria 4,6-DMDBT, primero se analizó por cromatografía de gases cuáles productos están presentes y en qué proporción (Anexo B); su selectividad y rendimiento (Anexo C).

Se encontró que los productos de reacción provienen de la ruta de hidrogenación (HYD) y de desulfuración directa (DDS). La figura 4.3 muestra el rendimiento, para el catalizador de referencia NiMo, de los productos formados en la reacción con respecto a la conversión de 4,6-DMDBT.

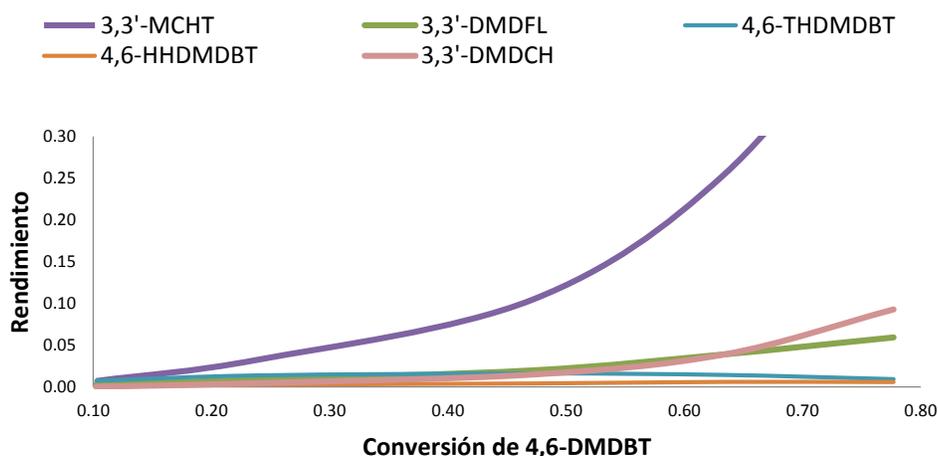


Figura 4.3 Rendimiento vs Conversión de 4,6-DMDBT para NiMo/Al₂O₃

Tabla 4.3 Constante cinética de las rutas DDS, HYD y selectividad a 30% de conversión de 4,6-DMDBT.

Catalizador	$k_{DDS} \times 10^{23}$ (cm ³ /at Mo*s)	$k_{HYD} \times 10^{23}$ (cm ³ /at Mo*s)	$S_{HYD/DDS}$
Mo	0,21	0,88	4,1
MoT	0,17	0,97	5,8
NiMo	0,53	3,40	6,4
NiMoT	1,02	5,21	5,1

El rendimiento de 3,3-dimetildifenilo (3,3'-DMDFL) y del 3,3'-dimetildiciclohexilo (3,3'-DMDCH) presenta un continuo aumento, aunque en baja cantidad con respecto al 3,3'-metilciclohexiltolueno (3,3'-MCHT), el cual aumenta de forma significativa con el avance de la reacción. Los productos 4,6- tetra y hexahidro

dimetildibenzotiofeno (4,6-THDMDBT y 4,6-HHDMDBT) son productos altamente reactivos y se detectan débilmente; a partir de estos productos se forman los ya mencionados 3,3'-MCHT y 3,3'-DMDCH.

El análisis de las constantes cinéticas en las rutas de hidrogenación y desulfuración directa da información de la preferencia de conversión de los productos. Se ha descrito que si se promueve la ruta de hidrogenación se promoverá entonces una mayor conversión de 4,6-DMDBT. La tabla 4.3 muestra la constante cinética para cada ruta y la selectividad hacia la ruta de hidrogenación.

La selectividad de la ruta de hidrogenación con respecto a la ruta de desulfuración directa es siempre mayor a uno, lo que indica preferencia hacia esa ruta, esto se debe al impedimento estérico que tiene la molécula 4,6-DMDBT. Las constantes de hidrogenación de catalizadores preparados con ATTM con respecto a catalizadores convencionales aumentan 11% en muestras preparadas sin níquel y 53% con aquellos preparados con níquel. Por otro lado, la constante de desulfuración directa para los catalizadores sin promover disminuye un 21% y aumenta 93% para los promovidos. El incremento en la actividad catalítica en la muestra NiMoT con respecto a la convencional (NiMo) se relaciona con el aumento de productos provenientes de ambas rutas (93% de DDS y 53% de HYD). Por lo que se puede concluir que la preparación con una tiosal de molibdeno promueve la formación de más sitios activos.

El análisis de productos y la cuantificación de las constantes de actividad permiten plantear el esquema general de las rutas que preferentemente se tuvieron durante la HDS del 4,6-DMDBT con los catalizadores sintetizados (figura 4.4).

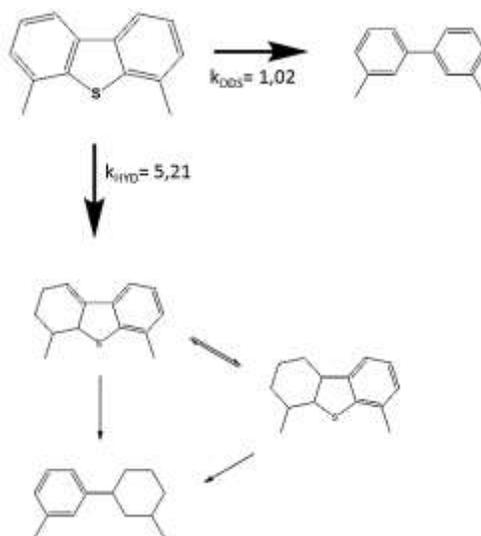


Figura 4.4 Esquema de reacción de HDS de 4,6-DMDBT NiMoT/Al₂O₃ ($k_{\text{HYD o DDS}} \times 10^{23}$ en cm³/at Mo*s).

4.1.4 SELECTIVIDAD Y RENDIMIENTO CATALIZADORES BASE TUNGSTENO

En los anexos B y C se reporta el método de cálculo para obtener selectividad y rendimiento, los cuales sirven para establecer el esquema de reacción y la ruta preferente de los productos en la reacción de HDS para la molécula refractaria 4,6-DMDBT. En la tabla 4.4 se reporta la constante cinética para las rutas de hidrogenación y desulfuración directa, las cuáles indican la preferencia de conversión de productos durante la HDS de 4,6-dimetildibenzotiofeno; los gráficos de distribución de productos se encuentran en el anexo C.

Tabla 4.4 Constante cinética de las rutas DDS, HYD y selectividad a 30% de conversión de 4,6-DMDBT en catalizadores base tungsteno

Catalizadores	$k_{\text{DDS}} \times 10^{23}$ (cm ³ /at Mo*s)	$k_{\text{HYD}} \times 10^{23}$ (cm ³ /at Mo*s)	Selectividad $S_{\text{HYD/DDS}}$
W	0,16	1,36	8,5
WT	0,20	1,34	6,7
NiW	0,57	4,43	7,8
NiWT	0,83	4,86	5,8

De la tabla 4.4 es evidente que la ruta preferente de los cuatro catalizadores preparados con sales de tungsteno es la hidrogenación, debido al impedimento estérico de la molécula 4,6-DMDBT. No obstante, la ruta de desulfuración directa tiene un aporte mayor para los catalizadores preparados con tiosal. En la figura 4.29 se ejemplifica la relación entre los catalizadores y sus constantes de hidrogenación y desulfuración directa.

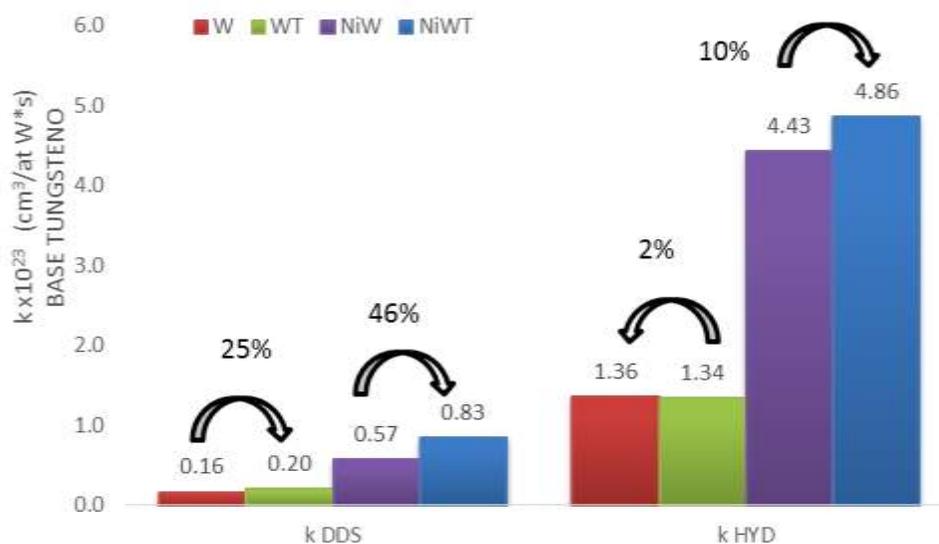


Figura 4.5 Comparación % de constantes de desulfuración directa (izquierda) e hidrogenación (derecha) para los cuatro catalizadores preparados con tungsteno. De izquierda a derecha W/Al₂O₃, WT/Al₂O₃, NiW/Al₂O₃ y NiWT/Al₂O₃.

La constante de hidrogenación (derecha figura 4.5) es mayor con respecto a las constantes de desulfuración directa en cada catalizador. Si se compara la k_{HYD} se observa que en los catalizadores sin promover no existe un cambio significativo con respecto al cambio observado en la k_{DDS} , el cual es de un 25%. Para el catalizador NiMoT/Al₂O₃ la constante de hidrogenación aumenta 10% con respecto al catalizador convencional NiMo/Al₂O₃; y la constante de desulfuración directa aumenta 46% más. Lo anterior indica que el uso de tiosal como precursor mejora la selectividad hacia la ruta de hidrogenación y que éste aumento se relaciona directamente con la actividad catalítica en la HDS de 4,6-DMDBT; el uso de tetratrotungstato como precursor también incrementa la producción de compuestos

provenientes de la ruta de desulfuración directa, sin embargo, éste aumento no se refleja en la actividad catalítica.

Los resultados mostrados hasta el momento indican que la remoción de azufre en la molécula refractaria 4,6-DMDBT es mayor en catalizadores promovidos y que aumenta si se preparan con tiosales. Dichas afirmaciones requieren de una explicación más profunda, por lo anterior se han seleccionado diferentes métodos de caracterización cuyos resultados se muestran en la sección 4.2

4.2 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES BASE MOLIBDENO

4.2.1 Fisisorción de nitrógeno. Área Superficial y Tamaño de Poro

Debido a que los procesos catalíticos tienen lugar en la superficie, se requiere una mejor comprensión de las características texturales. El área específica y la distribución de poros son los rasgos morfológicos más importantes. La fisisorción de N₂ a 77 K permite determinar lo reportado en la tabla 4.5.

Tabla 4.5 Área superficial, tamaño y volumen de poro promedios

<i>Catalizador</i>	<i>Área Superficial BET (m²/g)</i>	<i>Volumen promedio de Poro (cm³/g)</i>	<i>Diámetro promedio de Poro (Å)</i>
γ -Al ₂ O ₃	210	0,75	83
<i>Mo</i>	199	0,62	69
<i>MoT</i>	196	0,45	81
<i>NiMo</i>	195	0,59	72
<i>NiMoT</i>	196	0,60	72

La disminución del área superficial con respecto al soporte es de 7%. Las variaciones en volumen y tamaño de poro promedio con respecto a la alúmina son

del 13% - 40% y de 1% - 16% respectivamente. En la figura 4.6 se reporta la distribución de tamaño de poro. Se observa una distribución monomodal donde el tamaño corresponde a la zona mesoporosa. Existe un ligero aumento en el máximo del volumen de poro en los catalizadores Mo y NiMoT, para los catalizadores MoT y NiMo ocurre lo contrario. El ancho de cada curva es prácticamente el mismo, la distribución de tamaño de poro se recorre hacia la izquierda indicando un recubrimiento uniforme en poros mayores a 80 Å, se puede concluir que durante la etapa de impregnación el recubrimiento de los poros de diámetro más grande es mayor en catalizadores sintetizados con compuestos azufrados.

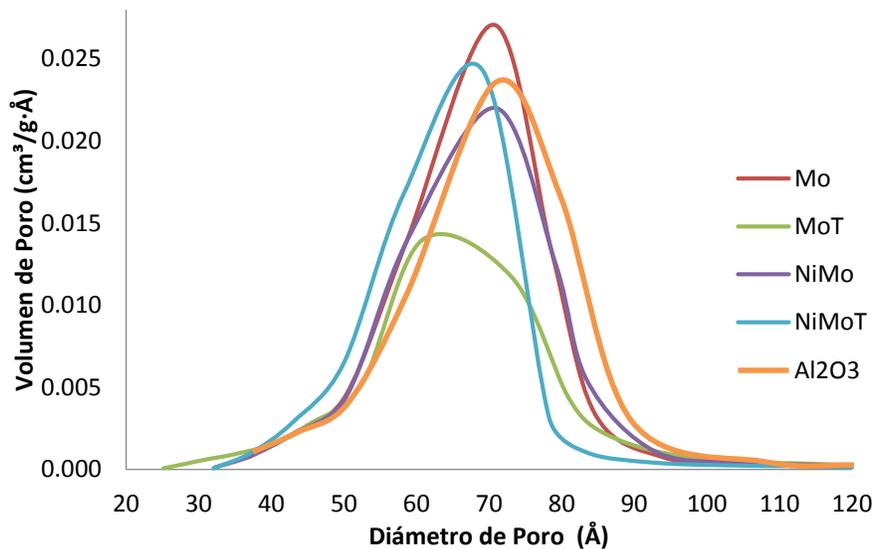


Figura 4.6 Distribución de tamaño de poro (Desorción).

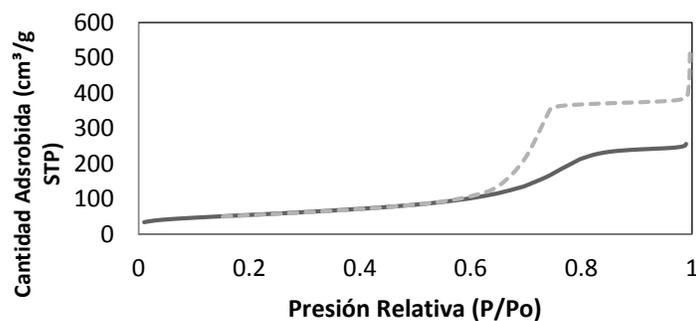


Figura 4.7 Curva de histéresis, Isoterma de adsorción-desorción del catalizador $\text{NiMoT}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

La figura 4.7 muestra como ejemplo la curva de histéresis del catalizador NiMoT/Al₂O₃ todos los catalizadores presentaron esta forma, atribuida a una histéresis tipo IV, característica de sistemas mesoporosos y poros de boca estrecha y cuerpo amplio (Anderson J, 1981). Las isothermas de adsorción-desorción para los otros catalizadores sintetizados se presentan en el anexo D.

Los resultados de área BET para los catalizadores, no muestran una disminución considerable con respecto al soporte indicando de manera indirecta una buena dispersión de las fases soportadas. En los catalizadores preparados con tetratiomolibdato de amonio son pocos los poros mayores a 85 Å comparados con el soporte que presenta una distribución de diámetros de hasta 95 Å; lo que sugiere que el nuevo precursor tiende a acumularse primero en los poros más grandes.

La baja disminución en el área indica que el método de preparación utilizado permite obtener una distribución homogénea en todas las muestras por lo que no se espera un cambio en la dispersión de los componentes. Suposición que se corroborará con estudios complementarios como microscopía electrónica de transmisión. Sin embargo los resultados de actividad catalítica no se pueden explicar solamente con los cambios en las propiedades morfológicas reportadas. Por lo anterior, a continuación se reportan métodos de caracterización que permiten relacionar la actividad catalítica con las propiedades del catalizador.

4.2.2 Espectroscopia UV-vis-NIR

La caracterización de catalizadores con UV-vis-NIR permite estudiar las propiedades electrónicas y estructurales de las especies depositadas en el soporte, el estudio se hizo con muestras oxidadas.

De acuerdo con Liu Z. *et al* (1998) en la región entre 200 nm – 400 nm se observa el borde correspondiente a la transición de transferencia de carga entre oxígeno y molibdeno $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$, la figura 4.8 aparece un hombro en la region de 280 nm -

330 nm que se asigna a especies de molibdeno octaédrico Mo(Oh) de acuerdo a lo reportado por Torres M. *et al* (2006). El máximo en 230 nm se asocia a especies de molibdeno octaédrico y tetraédrico, presente en todos los catalizadores.

En la zona de 300 nm a 800 nm (figura 4.9), las bandas asignadas por Scheffer *et al* (1987) en 395 nm o 635 nm para especies de níquel octaédrico Ni(Oh) o níquel tetraédrico Ni(Th) respectivamente, se ha identificado la presencia de níquel tetraédrico en el catalizador convencional. Se sabe que el Ni(Th) o Mo(Th) da lugar a especies fuertemente unidas al soporte o especies que se pierden en la red del soporte con lo que se esperaría una concentración baja de especies de fase activa después del proceso de sulfuración. El preparar con precursores azufrados, se favorece la concentración de Molibdeno o Tungsteno en coordinación octaédrica lo que a su vez facilitará la formación de la fase activa NiMoS (Torres M. *et al* ; 2006).

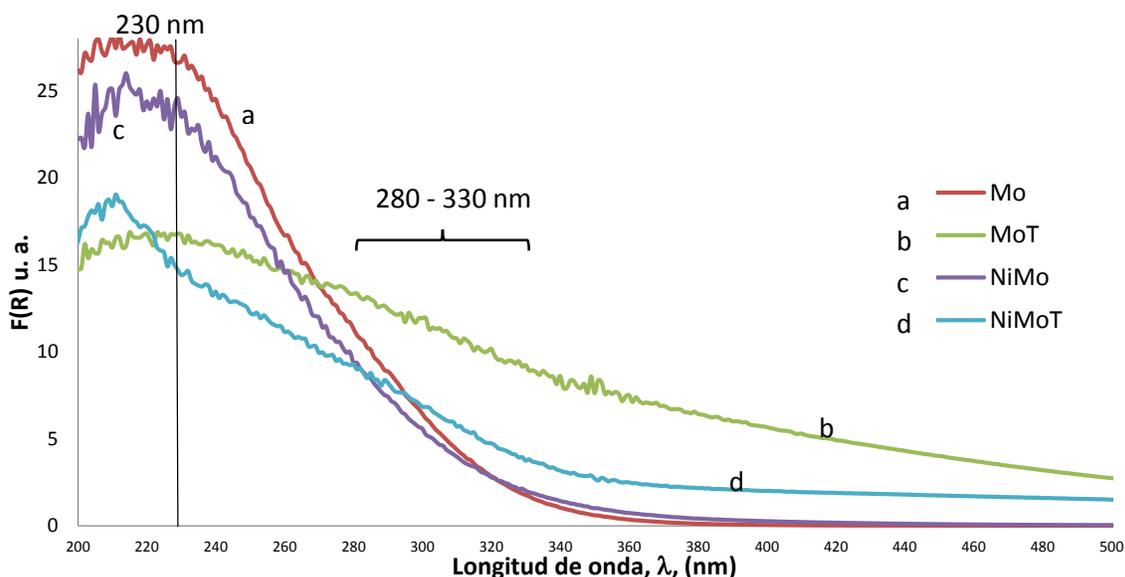


Figura 4.8 Espectros UV-Visible-NIR de los catalizadores (a) Mo/Al₂O₃, (b) MoT/Al₂O₃, (c) NiMo/Al₂O₃ y (d) NiMoT/Al₂O₃.

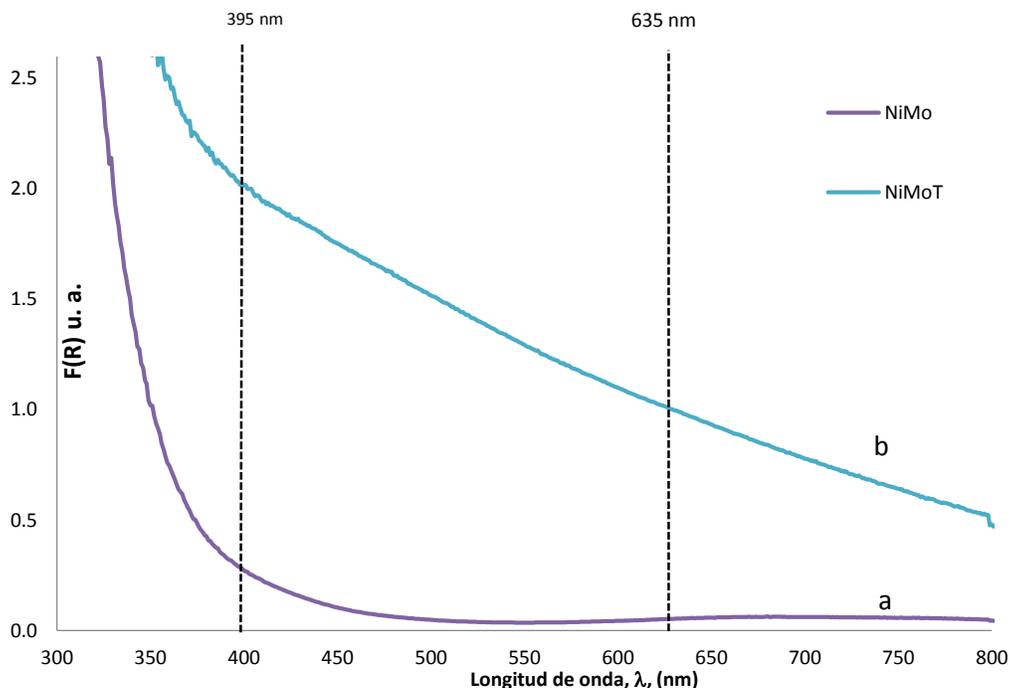


Figura 4.9 Espectros UV-Visible-NIR de los catalizadores (a) NiMo/ Al_2O_3 y (b) NiMoT/ Al_2O_3 .

La energía de borde (E_g) nos da información del tamaño de partícula, Weber *et al* (1995), entre menor es la E_g existe mayor aglomeración. En todos los catalizadores el valor de E_g , ver cálculos en anexo F, es parecido de 4,3 eV – 4,5 eV excepto por el catalizador MoT que tiene una $E_g = 3,7$ eV y presenta un patrón diferente en su espectro. Indicando que en esta muestra se tiene un tamaño de partícula mayor.

Se concluye que el uso de tetratiomolibdato de amonio como precursor disminuye la interacción metal-soporte ya que favorece una mayor concentración de especies superficiales de Mo y Ni en coordinación octaédrica. Lo que a su vez se traduce en una mayor concentración de precursores de la fase activa NiMoS.

4.2.3 Difracción de Rayos X

La difracción de Rayos X es una técnica espectroscópica que permite identificar fases cristalográficas del material. Con el objetivo de estudiar posibles cambios en

la red cristalina en los diferentes catalizadores preparados, se estudiaron en fase oxidada por la técnica DRX.

La figura 4.10 muestra los difractogramas de los catalizadores base molibdeno.

En el caso del catalizador $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, una de las fases cristalinas identificadas pertenece a la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Haro P., 1998) detectadas en $2\theta=19.3^\circ$, 31.9° , 37.4° , 39.7° , 46° , 60.9° y 66.8° . En $2\theta=27.3^\circ$ y 23.3° se observa la presencia de picos de muy baja intensidad asignados a la presencia de cristales de MoO_3 . Ninguna otra fase fue identificada.

En el catalizador $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, se identificaron las mismas bandas descritas para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, la fase cristalográfica MoO_3 se define mejor y sus picos son más intensos. En este caso no hay picos que revelen la formación de fase NiO ($2\theta=43.3^\circ$ y 37.3°) y sólo un pequeño pico a $2\theta=26.58^\circ$ revela la fase NiMoO_4 . En los catalizadores preparados con tetratiomolibdato de amonio, las fases de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se continúan identificando. Los picos de las fases NiO , MoO_3 o NiMoO_4 no se identificaron. Nuevos picos aparecen a $2\theta=23.0^\circ$, 25.79° , 26.7° y 27.7° revelando la presencia de una fase que contiene azufre asociada a la sal precursora de acuerdo con Walton *et al* y con Brito J. *et al* (1998).

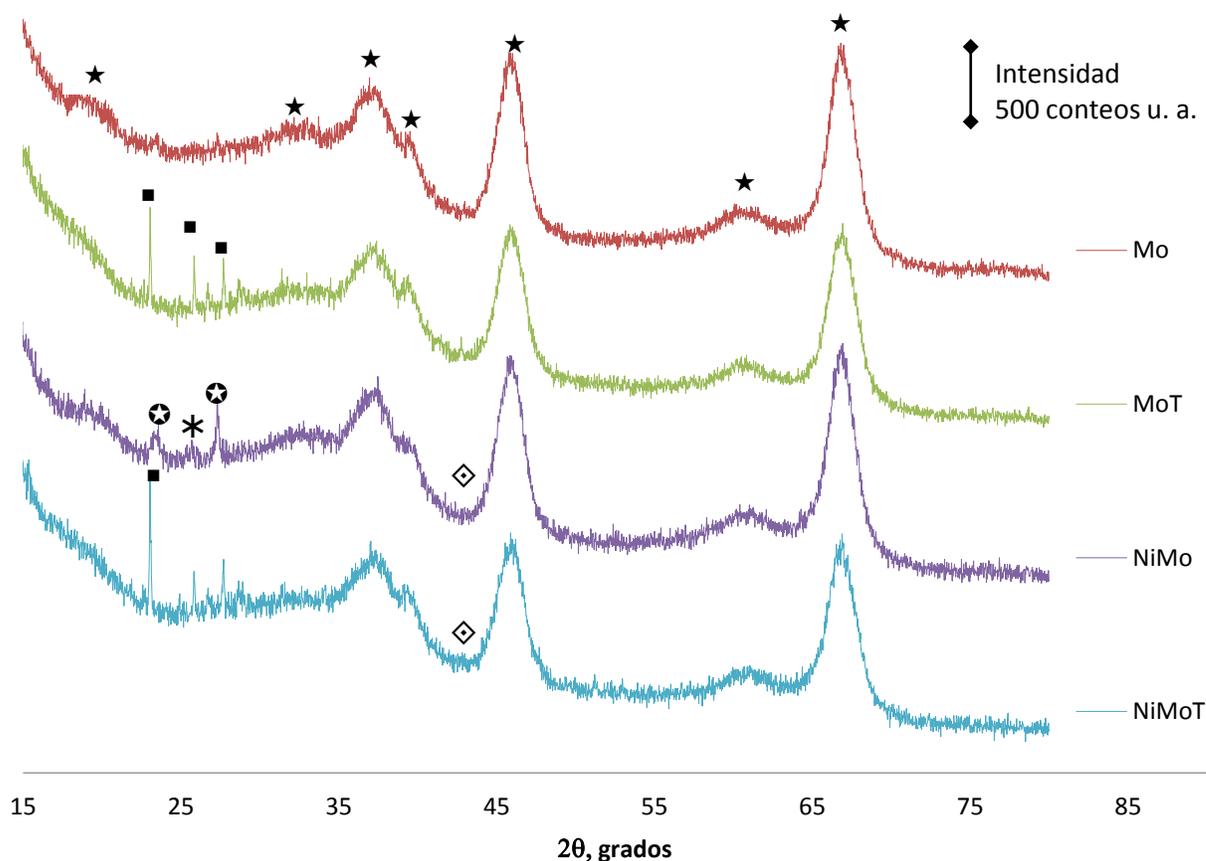


Figura 4.10 Difractogramas de catalizadores base molibdeno.
★ Al_2O_3 , ⊙ MoO_3 , ◇ NiO , * NiMoO_4 y ■ ATTM .

Mediante esta técnica se detectó la presencia de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en todas las muestras. En los catalizadores preparados con tiosal no existe evidencia de la fase cristalina NiMoO_4 o MoO_3 . Que en este caso no se presenten dichas fases, puede indicar dos cosas: que no existe aglomeración de fases y por lo tanto su actividad sea mayor con respecto a los catalizadores convencionales o que los cristales formados se encuentran bajo el límite de detección del equipo, 40\AA .

Para obtener información adicional sobre la estructura de las especies superficiales, a continuación se analizan los resultados de espectroscopia Raman, técnica que es más sensible al cambio estructural.

4.2.4 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material, permitiendo así su identificación. Las ventajas de la técnica es que se realiza sobre el material sin necesitar ningún tipo de preparación especial y no conlleva ninguna alteración de la superficie.

En la espectroscopia Raman generalmente se presentan señales intensas para óxidos soportados. Esta técnica puede proveer información acerca de las especies oxidadas presentes en el soporte especificando su localización en el soporte, la cobertura superficial, su estructura molecular, influencia del ambiente en la estructura molecular y acidez y basicidad en el soporte. En este caso particular, se recurre a la técnica porque provee información acerca de la naturaleza de las especies superficiales de óxidos metálicos presentes en el soporte. De acuerdo con Wachs I. (1996) las especies oxidadas del metal en soportes oxidados presentan enlaces terminales M=O y tipo puente M-O-M. (Wachs, 2001)

En las figuras 4.11 y 4.12 se muestran los espectros de los catalizadores a base de molibdeno y el espectro del precursor azufrado, ATTM respectivamente.

Se observan para el catalizador Mo/Al₂O₃ (figura 4.11) cuatro picos de mayor intensidad a 950 cm⁻¹ asignado a enlaces terminales Mo=O con vibraciones de tensión simétrica presentes en especies de Mo coordinado octaédricamente en un aglomerado de la forma Mo₇O₄⁶⁻ (Kunisada N., 2004 y Guevara-Lara A. 2007); 569 cm⁻¹ corresponden a enlaces Mo-O-Mo con un tipo de vibración de tensión simétrica (Guevara-Lara A., 2007); 356 cm⁻¹ indica la presencia de unidades Mo-O de oxígeno terminal con vibraciones de flexión (Wachs, 2000, y Cervantes-Gaxiola, 2013) y a 222 cm⁻¹ indicando la presencia de uniones Mo-O-Mo con vibraciones del tipo de flexión. También se observa un hombro a 819cm⁻¹ con señal débil el cual es característico de la presencia de MoO₃ cristalino. Debido a que este pico es de baja intensidad con respecto al de 950 cm⁻¹ (especies mono-oxo poliméricas) se deduce que se tiene microcristales de MoO₃ en baja concentración.

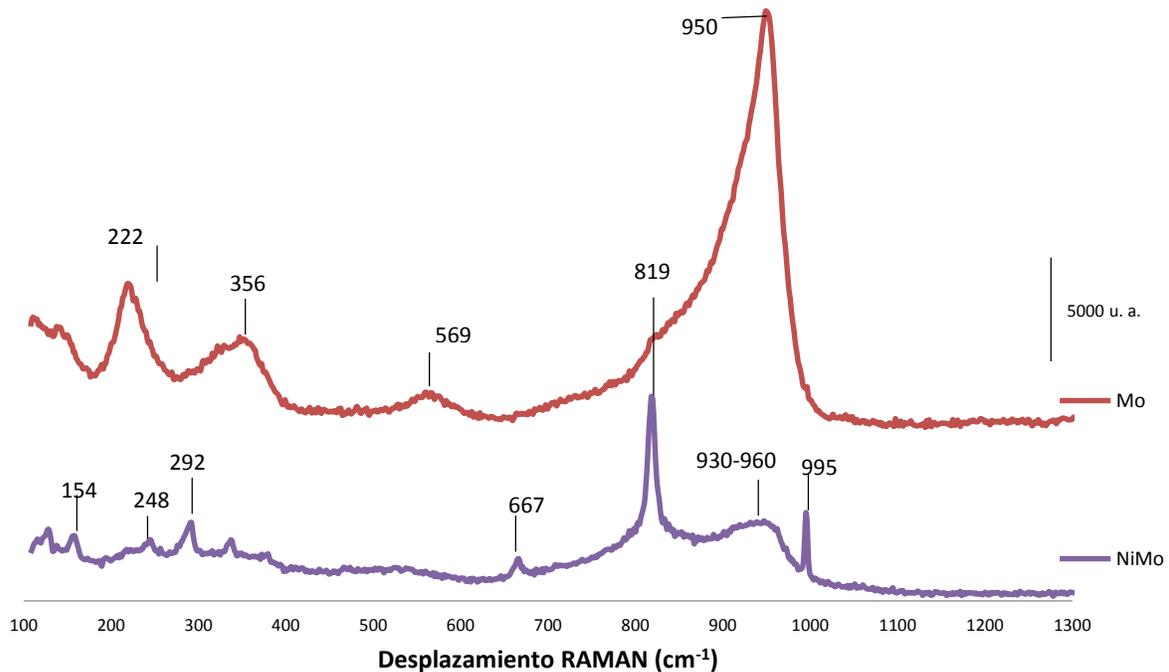


Figura 4.11 Espectros Raman de catalizadores convencionales en estado oxidado Mo/Al₂O₃ y NiMo/Al₂O₃.

En la misma figura se incluye el espectro del catalizador NiMo/Al₂O₃, en donde se advierte la presencia de seis picos a 995 cm⁻¹, 819 cm⁻¹, 667 cm⁻¹, 292 cm⁻¹, 248 cm⁻¹ y 154 cm⁻¹ que de acuerdo con Harpo P. et al (1998) corresponden a la fase cristalina ortorrómbica α -MoO₃. En el mismo espectro se advierte, además, la banda característica de las especies de molibdato de níquel NiMoO₄ entre 930 cm⁻¹ y 960 cm⁻¹. De acuerdo con Wachs (1999) que se pueda distinguir la fase cristalina de MoO₃ se debe a que el precursor se distribuyó pobremente durante la preparación, o a que existe una interacción débil del óxido depositado con el soporte o que se ha excedido la monocapa.

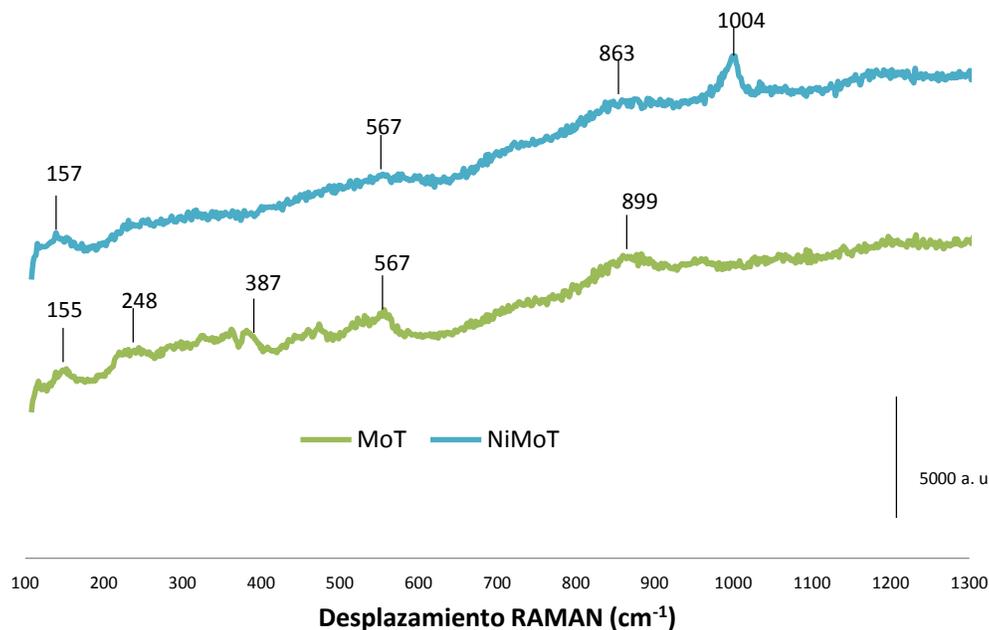


Figura 4.12 Espectros Raman de catalizadores MoT/ Al_2O_3 y NiMoT/ Al_2O_3 .

Los catalizadores preparados con la tiosal ATTM (Figura 4.12) presentan fluorescencia y se distinguen pocos picos. Para el caso del catalizador NiMoT/ Al_2O_3 se detectó una señal clara a 1004 cm^{-1} asignada a la vibración simétrica del enlace Mo=O de especies poliméricas. El pico en 863 cm^{-1} se asigna vibración de estiramiento antisimétrica Mo-O-M.

En el catalizador MoT/ Al_2O_3 pocos picos se distinguen con facilidad, se asignaron valores a las bandas de acuerdo con los cambios más representativos en el espectro, los cambios se dieron principalmente alrededor de 899 cm^{-1} , 567 cm^{-1} , 387 cm^{-1} , 248 cm^{-1} , y 155 cm^{-1} que es donde la fase alfa de MoO_3 presenta picos regularmente.

En la muestra NiMo/ Al_2O_3 se detectaron fases cristalinas de MoO_3 indicando una pobre dispersión en el soporte. Además se detectó la formación de estructuras másicas de molibdato de níquel (detectadas por la técnica DRX también), fases que probablemente dan lugar a la fase mixta NiMoS. El catalizador más activo mostró fluorescencia y sólo se distinguió la presencia de grupos mono-oxo en especies poliméricas bien dispersas. De acuerdo con Cervantes-Gaxiola *et al* (2013), los

sitios precursores de la fase activa para hidrodesulfuración son especies poliméricas de molibdeno en coordinación octaédrica.

4.1.3.5 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución

La ventaja de la microscopía electrónica de transmisión es que proporciona una vista directa de los sólidos estudiados, en donde se pueden obtener datos de forma, tamaño y presencia de compuestos amorfos o cristalinos, apilamiento y longitud. Las micrografías TEM de los catalizadores sulfurados muestran claramente los planos del borde de cristallitos de MoS₂ orientados en línea o ligeramente inclinados desde el haz de electrones. Dichos cristallitos están representados por líneas oscuras que se señalan con flechas en las figuras 4.13 a 4.16. Se presentarán primero algunas micrografías obtenidas por el estudio HRTEM y después se mostrarán los datos estadísticos obtenidos al utilizar el programa Particule2, el cual permite hacer una medición estadística del tamaño de partícula.

En el caso del catalizador MoT/Al₂O₃ (figura 4.14) los cristallitos tienden a distribuirse más homogéneamente. Cristallitos se encuentran distribuidos en capas 1-2 siendo la media de 1.6 y la longitud promedio de 31.4 Å (Tabla 4.6).

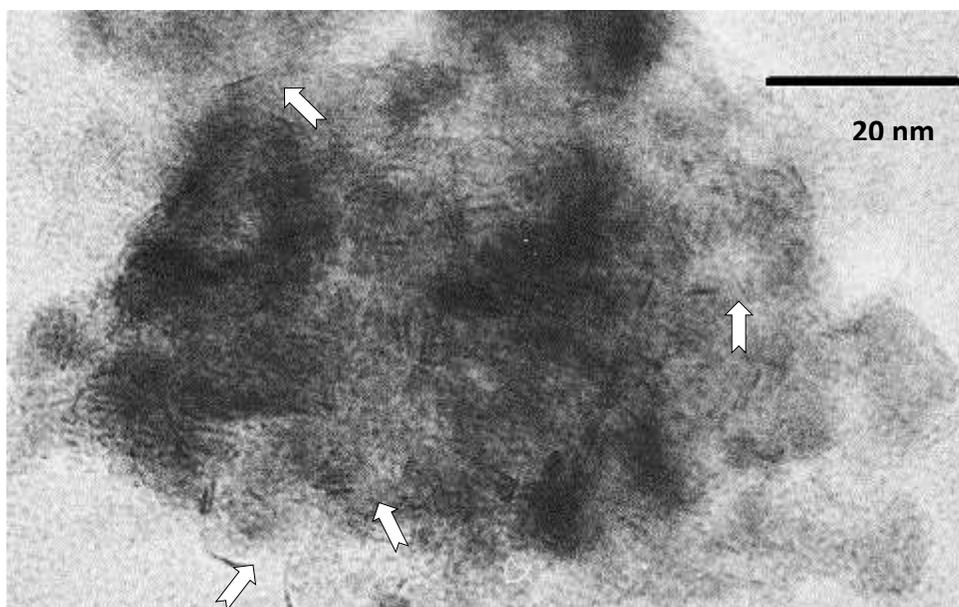


Figura 4.13 Micrografía del catalizador sulfurado Mo/Al₂O₃

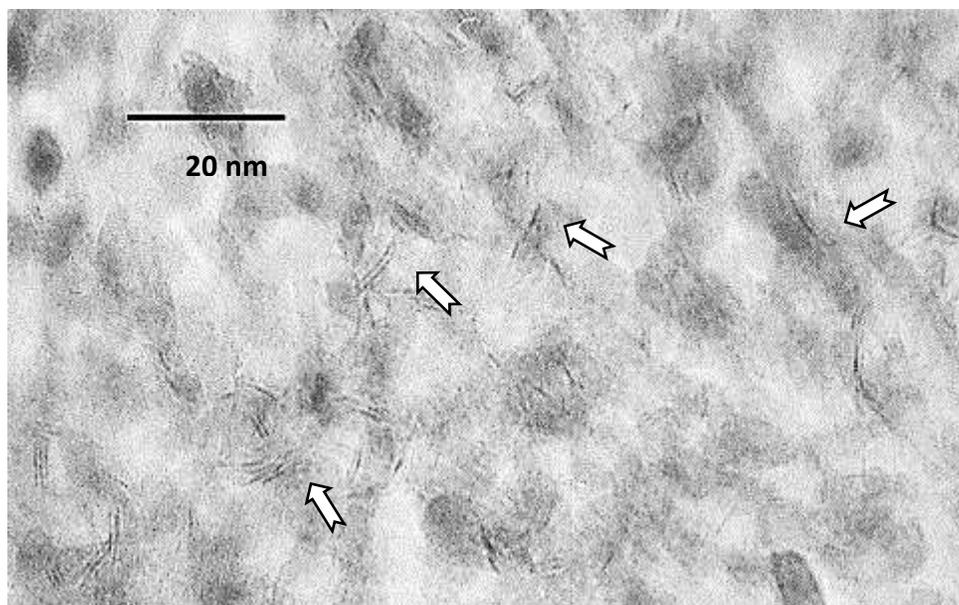


Figura 4.12 Micrografía del catalizador sulfurado MoT/Al₂O₃

Al comparar la figura 4.13 y 4.14 se observa que el catalizador preparado con tiosal presenta un mayor apilamiento con respecto al catalizador de referencia. Los cristallitos parecen tener una longitud similar, así que se puede concluir que en un catalizador sin promover la tiosal aumenta el apilamiento de los cristales.

La figura 4.15 y 4.16 presentan un ejemplo de micrografías para catalizadores promovidos NiMo y NiMoT. Se puede describir que en ambas micrografías existen cristallitos apilados con dos o más capas, que existe una dispersión similar y que la longitud es parecida. Por ello se presenta el siguiente análisis estadístico donde se estudiaron al menos 6 y hasta 14 micrografías por catalizador. En ellas se analizó el nivel de apilamiento y longitud de cada cristallito de MoS₂.

La tabla 4.6 muestra el número de capas y la longitud promedios de todos los catalizadores analizados en esta sección.

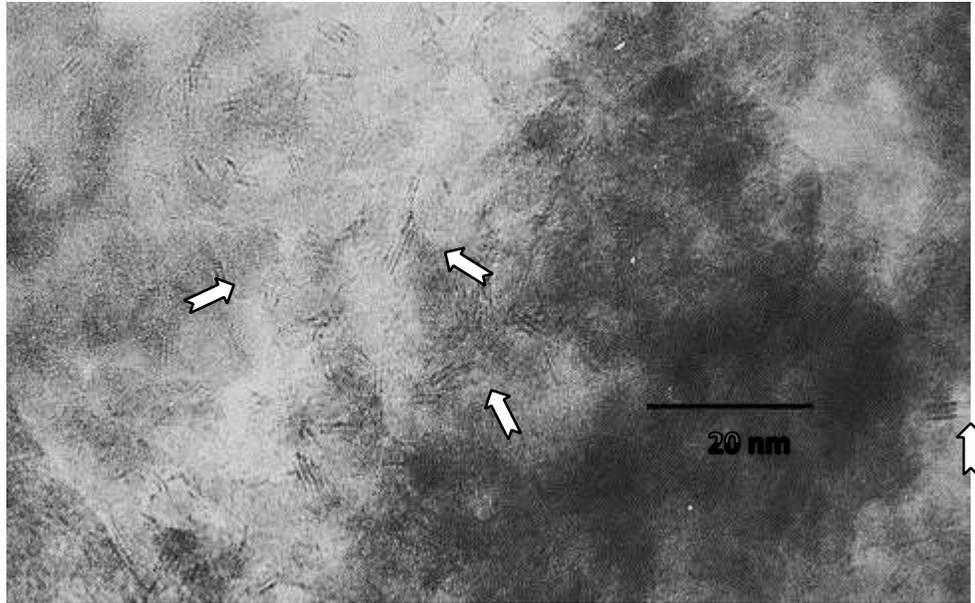


Figura 4.15 Micrografía del catalizador sulfurado NiMo/Al₂O₃

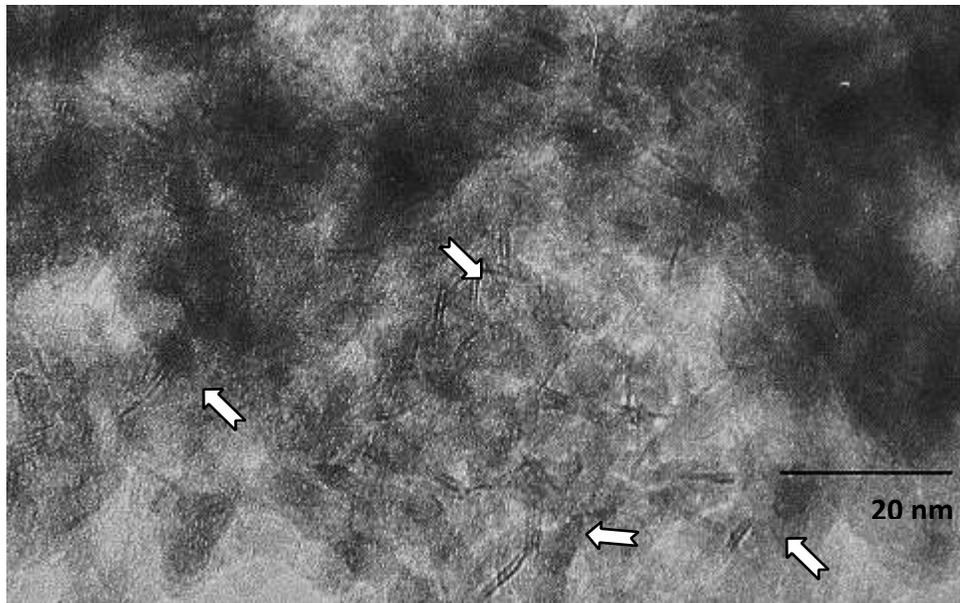


Figura 4.16 Micrografía del catalizador sulfurado NiMoT/Al₂O₃

Tabla 4.6 Análisis de grado de apilamiento y longitud promedios.

	# Capas	Longitud (Å)
Mo	1.2	30.7
MoT	1.6	31.4
NiMo	1.6	34.1
NiMoT	2.7	28.4

De acuerdo con Qu *et al* (2003), se prefiere que los cristalitas de sulfuro de molibdeno sean cortos y del tipo II, es decir con una longitud de entre 20-60 Å y con una débil interacción con el soporte. Esto debido a que los sitios activos para la HDS son sitios coordinativamente insaturados en las esquinas y bordes de los cristalitas de MoS₂, de tal forma que la longitud y el apilamiento en el cristalito son proporcionales a la cantidad de sitios de borde y esquina.

En la tabla 4.6 se comparan catalizadores convencionales cuyo apilamiento promedio es menor a los catalizadores preparados con tiosales, tanto promovidos y sin promover. La longitud promedio es muy similar en las muestras que no contienen níquel, no obstante, los catalizadores promovidos y preparados con ATTM disminuyen en longitud promedio 16.7% con respecto al convencional.

Al analizar la figura 4.17, longitud vs % frecuencia; se observa que todos los catalizadores presentan un máximo con partículas de 20 Å - 30 Å. El catalizador más activo, también es aquél cuya frecuencia es mayor en menor longitud de cristalito. Con lo que se concluye que el tamaño de cristalito está directamente relacionado con el desempeño del catalizador tal y como ha sido reportado por Srinivasan *et al*.

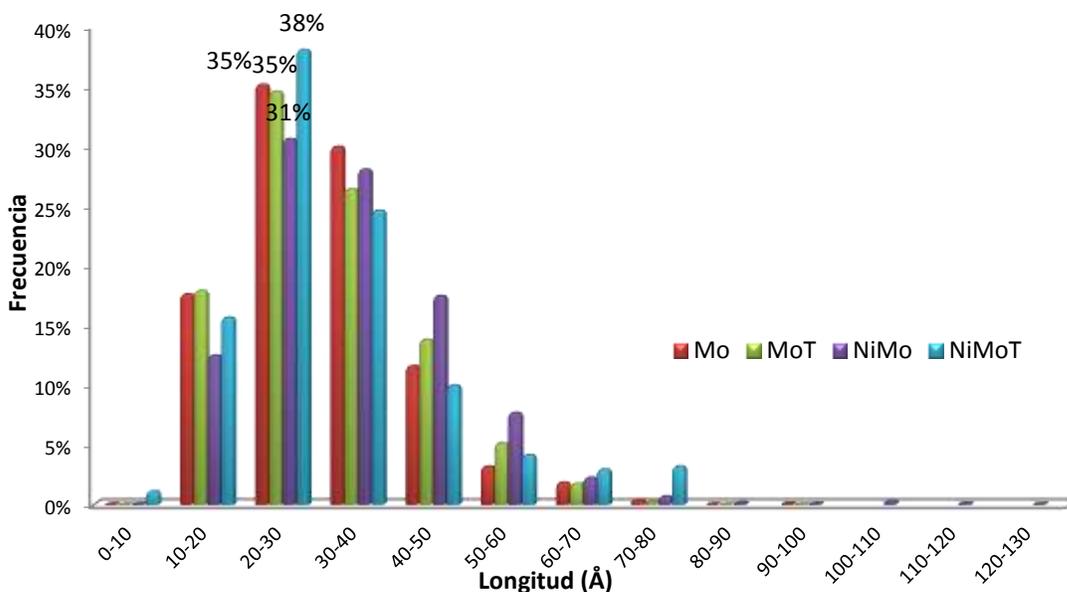


Figura 4.17 Distribución de longitud de cristalitas MoS₂ vs. %Frecuencia.

El apilamiento de los cuatro catalizadores bajo estudio se reporta en la figura 4.18.

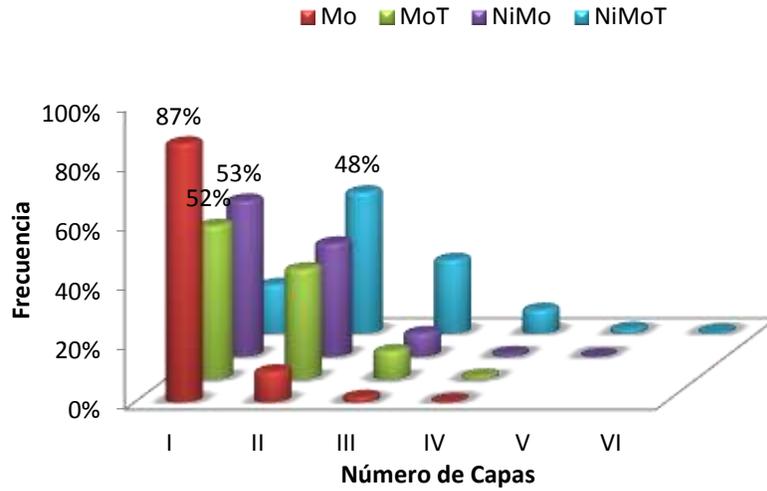


Figura 4.18 Distribución de apilamiento en catalizadores base molibdeno.

Al variar los precursores, el apilamiento de los cristalitas de MoS₂ obtiene su máximo en la primera capa, sólo difiere en el caso del catalizador más activo, NiMoT, el cual presenta un máximo en la segunda capa. La preparación con tiosales modifica la longitud y apilamiento de la fase sulfurada en el catalizador. El nivel de apilamiento se relaciona directamente con la actividad catalítica, el catalizador más activo es el que presenta una distribución mayor en capas de dos o más cristalitas de MoS₂.

Asimismo la actividad catalítica se puede relacionar con la distribución de los átomos de molibdeno en los cristalitas de MoS₂. De acuerdo con Kaztelan (1984 y 1994) la forma de aproximar dicha distribución se estima con las siguientes ecuaciones:

$$Mo_{borde} = \sum 6n_i - 12 \quad \dots \text{Ecuación 4.1}$$

$$Mo_{esquina} = \sum \#capas * 6 \quad \dots \text{Ecuación 4.2}$$

$$Mo_{total} = \sum 3n_i^2 - 3n_i + 1 \quad \dots \text{Ecuación 4.3}$$

Donde n_i es el número de átomos de Mo sobre un lado del cristal y se puede obtener con la siguiente ecuación:

$$L = 3.2 * (2n_i - 1) \quad \dots \text{Ecuación 4.4}$$

La dispersión de los elementos depositados en el soporte es un parámetro que manifiesta la cantidad de fase activa que actúa como sitio activo respecto a la cantidad de fase activa utilizada en la preparación. Se puede aproximar la dispersión de borde, esquina y total con las ecuaciones 4.5, 4.6 y 4.7.

$$D_{(total)} = \frac{\sum 6n_i - 6}{\sum 3n_i^2 - 3n_i + 1} \quad \dots \text{Ecuación 4.5}$$

$$D_{(borde)} = \frac{\sum 6n_i - 12}{\sum 3n_i^2 - 3n_i + 1} \quad \dots \text{Ecuación 4.6}$$

$$D_{(esquina)} = \frac{\sum \#capas * 6}{\sum 3n_i^2 - 3n_i + 1} \quad \dots \text{Ecuación 4.7}$$

En la figura 4.19 se observa la dispersión de borde y esquina calculada para la serie de catalizadores preparados a base de molibdeno.

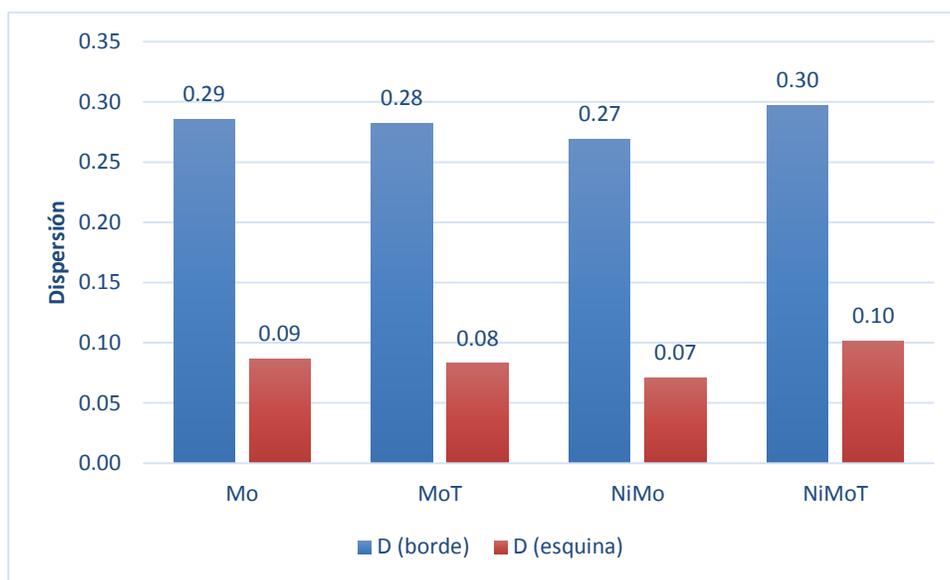


Figura 4.19 Dispersión de esquina y borde de los catalizadores a) Mo/Al₂O₃, b) MoT/Al₂O₃, c) NiMo/Al₂O₃ y d) NiMoT/Al₂O₃.

Tabla 4.7 Dispersión de borde, esquina y total de catalizadores.

	D _(borde)	D _(esquina)	D _(total)
Mo	0.28	0.09	0.37
MoT	0.28	0.08	0.36
NiMo	0.27	0.07	0.34
NiMoT	0.30	0.10	0.40

De acuerdo con Wen X. (1999) los sitios de esquina favorecen la adsorción y disociación de hidrógeno y en éstos sitios la eliminación de azufre se lleva a cabo más fácilmente que en los sitios de borde. La dispersión reportada en las cuatro muestras dada en la figura 4.19 y en la tabla 4.7 es similar, no existe una diferencia que la permita comparar directamente con la actividad catalítica. Excepto en el catalizador NiMoT/Al₂O₃ donde la dispersión total es hasta 18 % mayor, lo que concuerda con el análisis estadístico donde este catalizador presenta cristalitas desulfuro de molibdeno más apilados y con menor longitud.

En resumen, el catalizador NiMoT/Al₂O₃ (más activo) es aquél que presentó una mejor dispersión con respecto a las demás muestras, lo que permitió relacionar el acomodo de cristalitas de MoS₂ con la actividad catalítica.

4.2.6 Espectroscopia FTIR, Adsorción de CO

La adsorción de CO es una herramienta muy poderosa en la caracterización de catalizadores para HDS. Ésta permite analizar el catalizador en estado sulfurado inmediatamente después de su activación.

Las condiciones de operación de la técnica se detallaron en la sección 3.3. Después de la sulfuración in situ a 400°C por 4 horas y un post tratamiento, se introdujeron pequeñas dosis de CO hasta 1 Torr al equilibrio. En las figuras 4.20 y 4.21 se muestran los espectros de los catalizadores MoT/Al₂O₃ y NiMoT/Al₂O₃ con dosis de CO a 1 Torr, 2 Torr, 4 Torr, 10 Torr, 25 Torr y 1 Torr al equilibrio. Los espectros para todos los catalizadores se reportan en el anexo E.

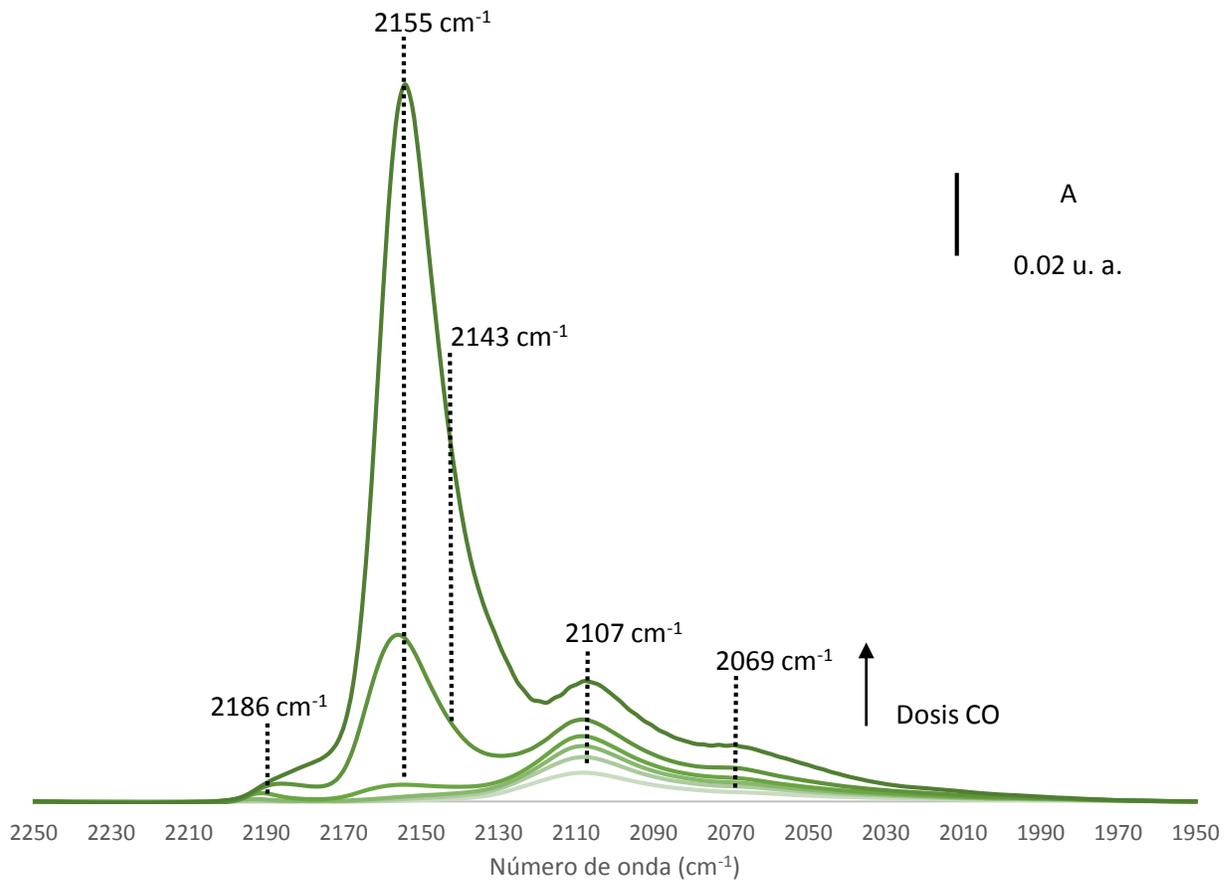


Figura 4.20 Espectros FT-IR de CO adsorbido en MoT/Al₂O₃.

Con la primera dosis de CO la adsorción se efectúa en la fase sulfurada con bandas en 2108 cm⁻¹ y 2071cm⁻¹, asignadas a CO adsorbido en sitios Mo-S en bordes de molibdeno y azufre respectivamente. Otros máximos se van definiendo con el aumento en la dosis de CO. En el espectro a 1 Torr al equilibrio es posible distinguir 4 bandas. Los máximos a 2186 cm⁻¹ y 2155 cm⁻¹ corresponden a monóxido de carbono interactuando con centros Al³⁺ y OH respectivamente. Las otras dos bandas a 2107 cm⁻¹ y 2069 cm⁻¹ son el resultado de los sitios sulfurados de Mo con un ligero desplazamiento hacia la derecha con respecto a pulsos más pequeños. Un pequeño hombro se distingue en 2143 cm⁻¹, el cual se asigna a CO fisisorbido (Travert A., 2007).

En la figura 4.20 correspondiente a NiMoT/Al₂O₃ también se observa la evolución de las bandas con el incremento de CO. Cinco bandas se definen con pulsos

pequeños de CO a 2124 cm^{-1} , 2110 cm^{-1} , 2088 cm^{-1} , 2065 cm^{-1} y 2138 cm^{-1} . Las primeras cuatro se asignan a la fase sulfurada y la última a CO fisisorbido. A medida que se incrementa la concentración de CO, aparecen las bandas características de interacción de monóxido de carbono con sitios CUS de Al^{3+} y grupos ácidos OH presentes en el soporte. Se observa en el espectro de un Torr al equilibrio un desplazamiento hacia la derecha de 5 números de onda para todas las bandas de sitios sulfurados, de acuerdo con Françoise M. *et al*, quedando al final una señal para sitios Mo-S sin promover a 2108 cm^{-1} ; dos picos a 2124 cm^{-1} y 2055 cm^{-1} correspondientes a sitios de fase mixta NiMoS, donde en el primero la interacción de la molécula sonda es con borde de Mo la segunda con borde de S; una banda más a 2085 cm^{-1} asignada a CO adsorbido en sitios de Mo de borde parcialmente sustituido con Ni.

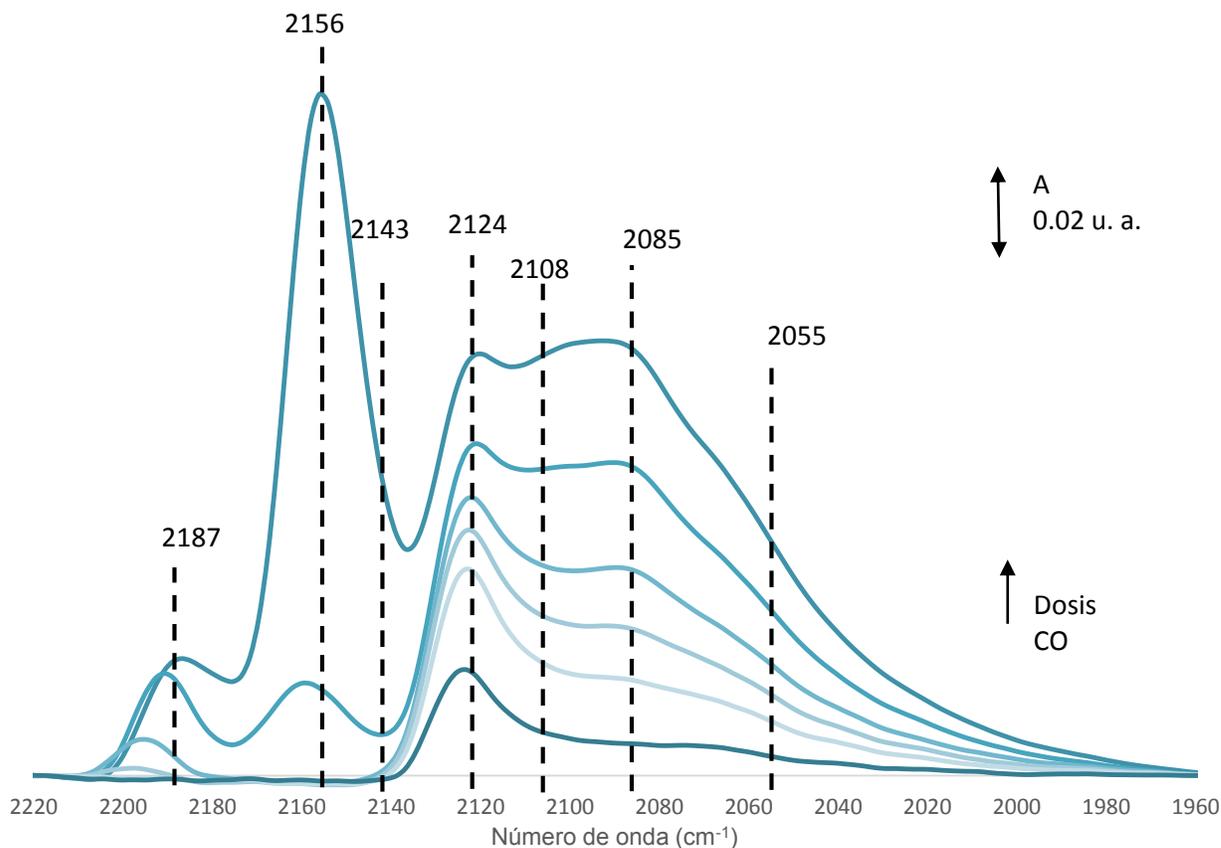


Figura 4.21 Espectros FT-IR de CO adsorbido en NiMoT/ Al_2O_3 .

Para comparar el efecto del uso de tiosales en catalizadores base molibdeno, se analizan los espectros a un Torr al equilibrio.

La figura 4.22 muestra los espectros a 1 Torr al equilibrio de CO, para los catalizadores sulfurados Mo y MoT. En él se pueden distinguir dos bandas de interés a 2072 cm^{-1} y 2111 cm^{-1} , que de acuerdo con lo reportado por Travet A. et al (2006), pertenecen a la fase activa MoS_2 .

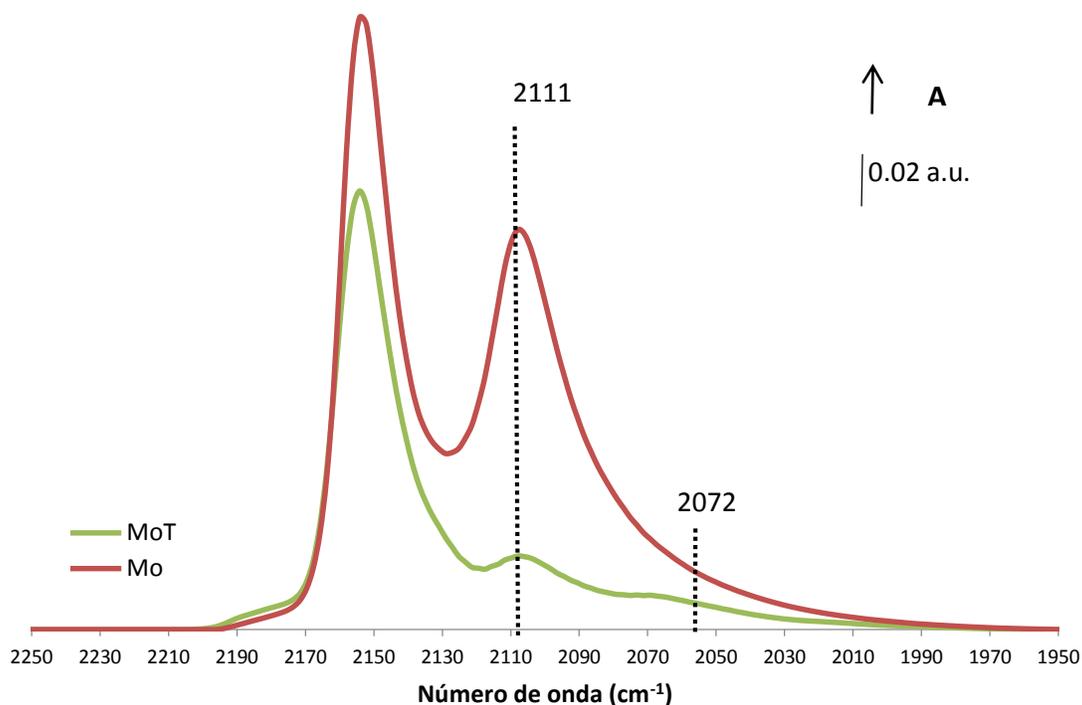


Figura 4.22 Espectro FT-IR de CO adsorbido a 1 Torr al equilibrio de catalizadores Mo y MoT.

Una vez identificadas las bandas, se cuantifica el área bajo la curva correspondiente a cada una. En la figura 4.23, se observa que en el catalizador menos activo (Mo) el área bajo la curva es mayor para los sitios activos que para MoT.

De acuerdo con Castillo P. (2011); es necesario cuantificar el coeficiente de extinción (Anexo E) del catalizador debido a que éste cambia para cada material.

Después se analiza cuantitativamente la cantidad de sitios activos en cada muestra en μmol , tabla 4.8.

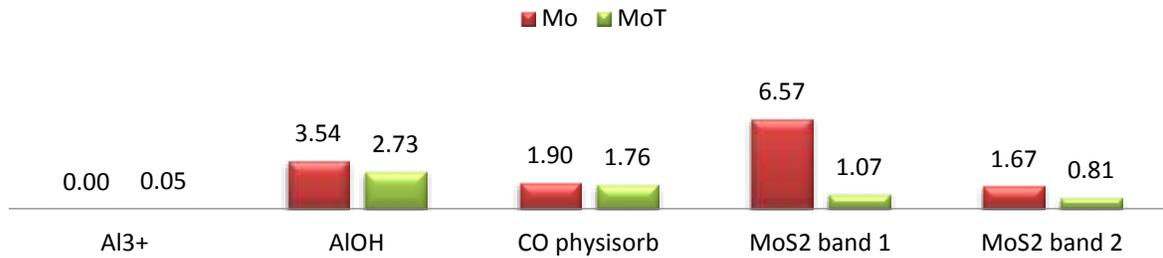


Figura 4.23 Resultados de deconvolución de espectros IR a 1 Torr al equilibrio de CO para catalizadores sulfurados Mo/Al₂O₃ y MoT/Al₂O₃.

La figura 4.24 muestra los espectros a 1 Torr al equilibrio de CO para los catalizadores promovidos, NiMo y NiMoT. De forma similar, se observa que el catalizador más activo es el espectro con menor área bajo la curva, los resultados de área bajo la curva se incluyen en el anexo E. Para cuantificar los sitios activos, es necesario también calcular el coeficiente de extinción (Anexo E). Una vez calculado, la cantidad total de sitios sulfurados totales por átomo de molibdeno se reportan en la tabla 4.8.

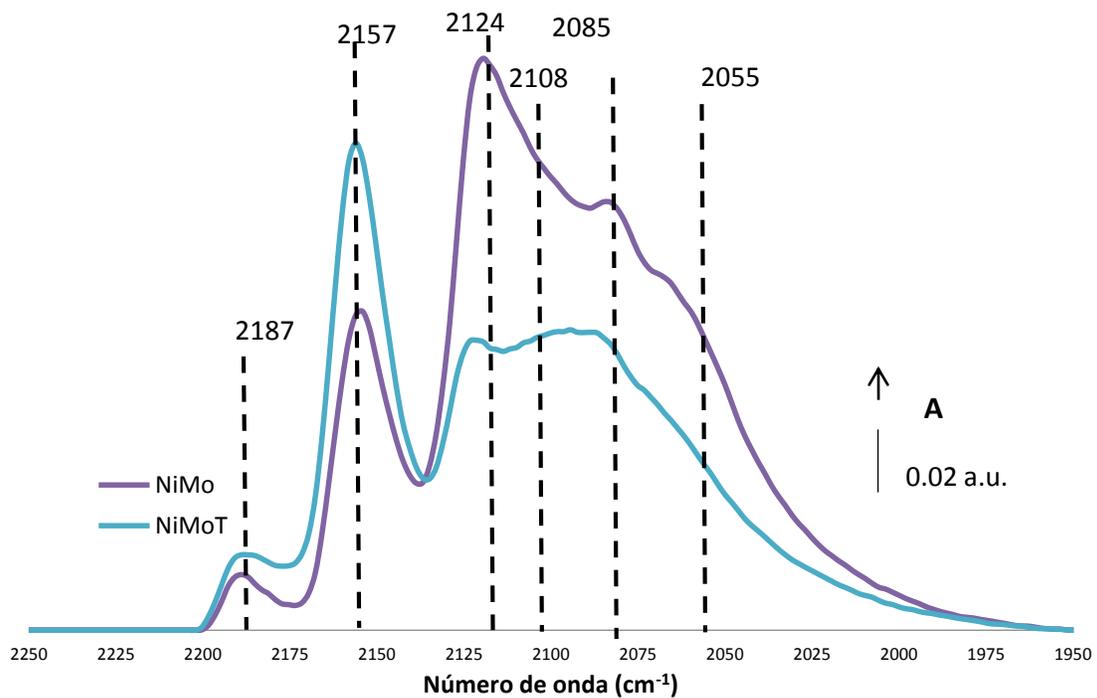


Figura 4.24 Espectro FT-IR de CO adsorbido a 1 Torr al equilibrio de NiMo/Al₂O₃ y NiMoT/Al₂O₃.

Se cuantificó el área que aportó cada una de las bandas descritas anteriormente con el suplemento *Peak Resolve* del software OMNIC 7.1^a y corroborados con el software Peakfit, los resultados se muestran en el anexo E. Una vez conocida dicha contribución, se cuantifican los sitios totales sulfurados los cuales se reportan en la tabla 4.7 y se ejemplifican en la figura 4.25. La tendencia observada coincide con los resultados de actividad catalítica.

Tabla 4.8 Sitios sulfurados totales obtenidos por adsorción de CO

Catalizador	NTSS* (μmol)	NTSS**/at Mo ($\mu\text{mol/at Mo}$) 1×10^{20}
Mo	1,45	2,05
MoT	1,57	2,41
NiMo	4,80	4,07
NiMoT	3,27	4,49

*Número total de sitios sulfurados normalizados a 10 mg de catalizador, NTSS** Número total de sitios sulfurados por átomo de Mo en el catalizador.

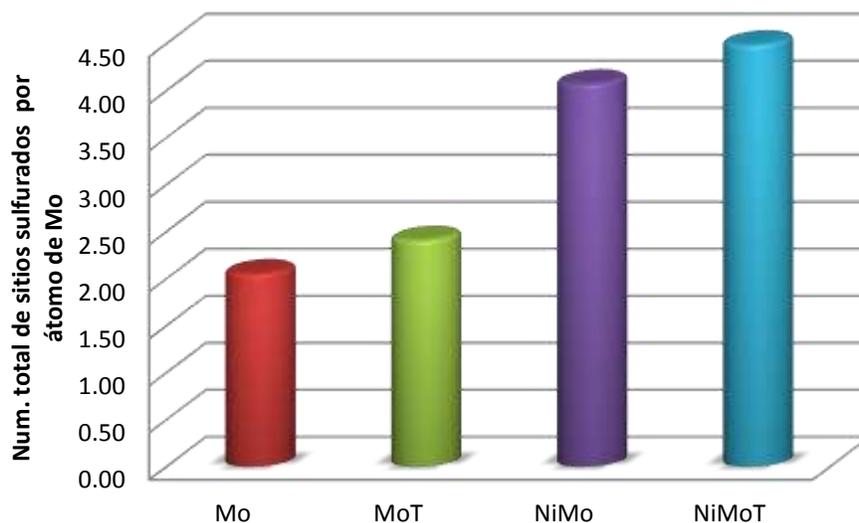


Figura 4.25 Número Total de Sitios Sulfurados por átomo de molibdeno en los cuatro catalizadores base Mo.

Se puede concluir que los cuatro catalizadores de molibdeno presentan sitios de Al^{3+} , OH y CO fisisorbido. Los catalizadores sin promover presentan dos diferentes interacciones de CO con el sitio Mo-S (Mo de borde y S de borde). Este último difiere de posición, mientras que en la muestra Mo aparece a 2074 cm^{-1} en MoT

aparece a 2069 cm^{-1} . El comportamiento anterior sugiere que este cambio está influenciado por el tipo de precursor que se usó en cada catalizador.

Las bandas correspondientes a sitios NiMoS para los catalizadores promovidos coinciden con lo reportado por Travert A. *et al* en 2006; sin embargo existe una diferencia en la banda a 2055 cm^{-1} , pues en el catalizador preparado con tetratiomolibdato de amonio se advierte un cambio en la posición de la banda de absorción IR de CO con respecto a la observada para el catalizador convencional, donde se presenta a 2059 cm^{-1} . El desplazamiento observado en las bandas IR sugiere un cambio en la estructura del sitio donde se da la adsorción de la molécula de CO.

De acuerdo con la figura 4.25 el aumento en la concentración de sitios totales sulfurados del catalizador MoT con respecto a Mo es de 17%. Y el aumento de la concentración de NiMoT con respecto a NiMo es de 10%. Son porcentajes que, aunque en tendencia sean los mismos que los reportados en la actividad catalítica, en magnitud no lo son. Lo que quiere decir que la concentración de sitios activos no es el único factor a considerar en el desempeño de la actividad catalítica, la dispersión de las especies sulfuradas (apilamiento y longitud de cristalitas de MoS_2) juegan un papel importante.

A pesar de que se ha observado un aumento en la actividad catalítica con el uso de ATTM como precursor de catalizadores $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, se espera que la modificación del método de activación también incida en la concentración de sitios activos.

Como se describe en la sección 3.4 del desarrollo experimental, en los catalizadores base molibdeno, se empleó además de la sulfuración a 400°C por 4 h a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (Método A) otras dos opciones. Resumiendo, la modificación en el método B se efectuó en la rampa de calentamiento a $3^\circ\text{C}/\text{min}$ y llegando a 350°C , sulfurando durante 2 h. El método C tiene una rampa de calentamiento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ pero tiene un paso intermedio de sulfuración a 190°C por una hora y sulfuración a 350°C por dos horas.

Para el caso del catalizador convencional se presentan los resultados de los espectros a 1 Torr al equilibrio en la figura 4.26.

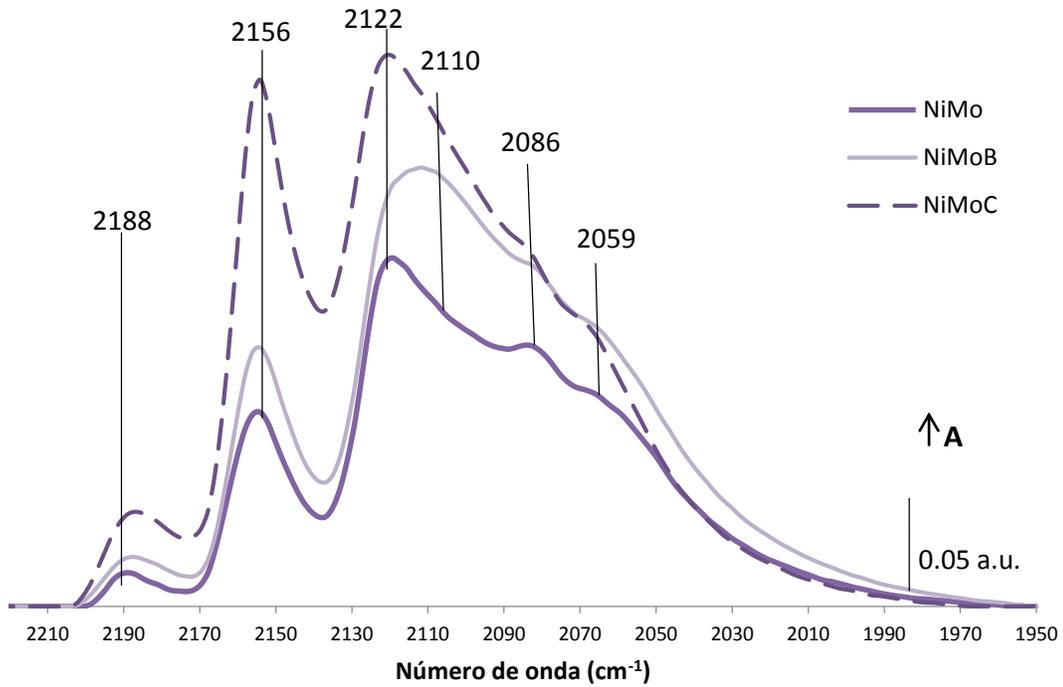


Figura 4.26 Espectro FT-IR de CO adsorbido a 1 Torr al equilibrio de NiMo, NiMoB y NiMoC.

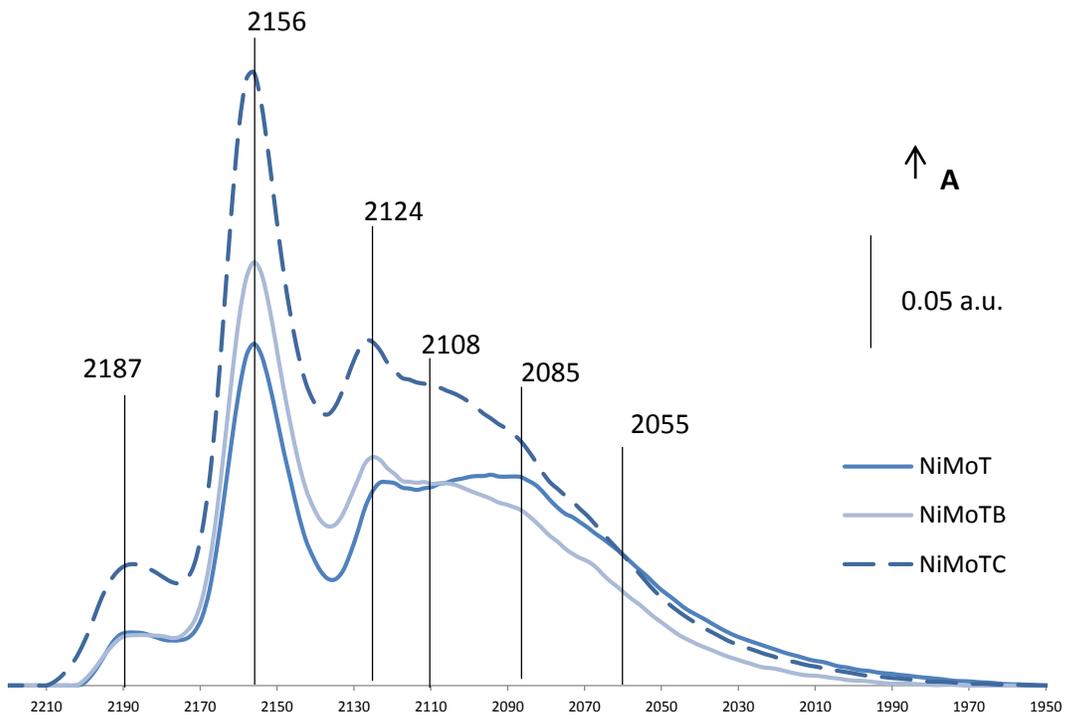


Figura 4.27 Espectro FT-IR de CO adsorbido a 1 Torr al equilibrio de NiMoT, NiMoTB y NiMoTC.

En la figura 4.27 también se observan los espectros de adsorción de CO a un Torr al equilibrio de las muestras preparadas con ATTM (NiMoT, NiMoTB y NiMoTC)

Los resultados después de cuantificar el área bajo la curva y calcular los coeficientes de extinción al variar el método de sulfuración, se presentan en la tabla 4.9.

Tabla 4.9 Resultados de cálculo de sitios sulfurados totales obtenidos por adsorción de CO, variación del método de sulfuración.

	Catalizador	NTSS* (μmol)	NTSS**/at Mo 1×10^{22}
Método A	NiMo	4,80	4,07
Método B	NiMoB	6,43	5,46
Método C	NiMoC	7,02	5,96
Método A	NiMoT	3,27	4,49
Método B	NiMoTB	2,83	3,88
Método C	NiMoTC	4,09	5,61

*NTSS=Número total de sitios sulfurados normalizados a 10 mg de catalizador, NTSS** Número total de sitios sulfurados por átomo de Mo

Para ejemplificar los resultados, se usa el gráfico de barras (figura 4.26), donde se observa que en el catalizador convencional NiMo, el número total de sitios sulfurados aumenta si en las condiciones de sulfuración se disminuye la temperatura de sulfuración y sobretodo la velocidad de calentamiento; mientras que para el catalizador NiMoT el bajar el tiempo y temperatura de sulfuración resulta en una disminución en la concentración de sitios sulfurados totales. Cuando en el método de sulfuración se da tiempo a que el agua se elimine por completo, método C, la concentración de sitios sulfurados totales aumenta en ambos casos.

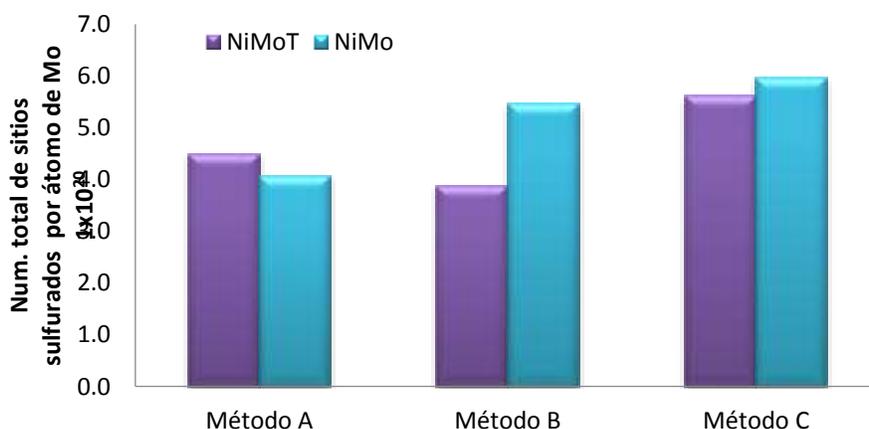


Figura 4.28 NTSS por átomos de molibdeno comparando tres métodos de sulfuración (convencional, B y C)

Se puede concluir que la concentración de sitios sulfurados totales y por lo tanto la actividad catalítica en catalizadores preparados con un método convencional se favorece con una temperatura de sulfuración más baja (de 400°C a 350°C) y con una rampa de calentamiento más lenta (3°C/min). El beneficio será mayor si a estas condiciones se le añade un paso intermedio a 190°C.

No obstante, en catalizadores preparados utilizando una tiosal como precursor de Mo, el modificar la rampa de calentamiento y disminuir la temperatura de sulfuración no resulta en un aumento en la concentración de sitios totales sulfurados. Esto se debe a que el precursor, que ya contiene azufre, no tiene tiempo suficiente para formar la fase activa. Y que el beneficio se manifiesta sólo en el método C debido a que conlleva una hora más de tiempo de activación.

Un parámetro que permite relacionar la cuantificación de sitios activos por adsorción de CO, la actividad catalítica y la cantidad de producto a convertir es el turn over frequency o TOF, éste se define como:

$$TOF = \frac{\text{moléculas de producto}}{(\text{sitios activos})(\text{tiempo})}$$

De acuerdo a Boudart M. en su publicación de 1995, el TOF se define como el número de revoluciones del ciclo catalítico por unidad de tiempo, generalmente segundos, es una rapidez de reacción y una cantidad diferencial que depende de la temperatura, presión y concentración.

Las condiciones de reacción para reportar este coeficiente se dieron a 320 °C por 4 horas a 1200 psig de presión y con una concentración de azufre de 1000 ppm. El cálculo detallado de dicho coeficiente se da en anexo E. Los resultados se muestran en la figura 4.27.

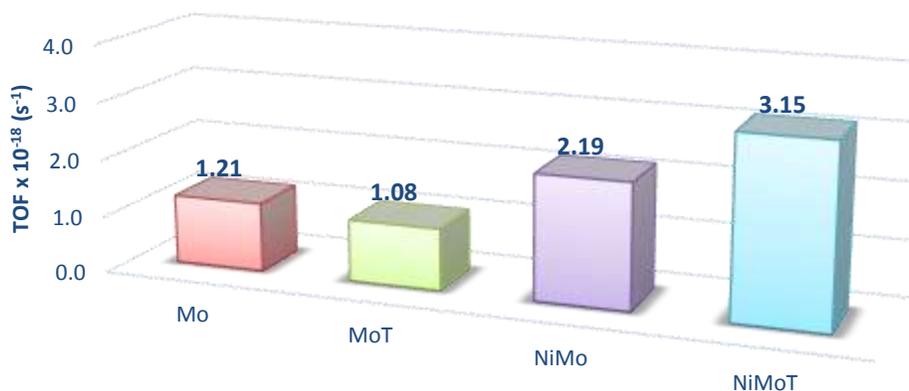


Figura 4.29 Turn Over Frequency, TOF (s⁻¹)

Los resultados de la figura 4.29 muestran un TOF similar en catalizadores sin promover; por otro en catalizadores promovidos existe una ventaja del 44% entre el catalizador preparado con tiosal y el convencional. Estos resultados coinciden, en tendencia, con los resultados de actividad (Sección 4.1.1). Es decir que para tratar la misma cantidad de azufre (1000 ppm) el ciclo catalítico es más rápido en el catalizador NiMoT/Al₂O₃ a estas condiciones de reacción.

Los resultados presentados en todo el capítulo revelan que la preparación de catalizadores con tetratiomolibdato de amonio en comparación con el preparado por heptatiomolibdato de amonio, aumenta la dispersión un 18% y la cantidad de sitios activos un 47% permitiendo una actividad catalítica más alta.

CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

El desempeño catalítico de catalizadores $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$, preparados utilizando tiosales como precursores de molibdeno y tungsteno, en la HDS de 4,6-DMDBT aumentó 59% y 14% respectivamente en comparación con catalizadores preparados convencionalmente. Esta mejora se atribuyó a un aumento en la dispersión de las fases soportadas y al incremento en el número de sitios activos para HDS como se corroboró por las técnicas de HRTEM y adsorción de CO analizado por FTIR.

El incremento en el número de sitios activos en muestras preparadas con Tiosales, se atribuyó a la presencia de especies poliméricas en coordinación octaédrica bien dispersas presentes en el catalizador antes del proceso de activación (espectroscopia UV-Vis-DR y Raman).

La adsorción de CO permitió detectar y cuantificar diferentes sitios presentes en los catalizadores. El catalizador más activo tuvo una mayor concentración de sitios sulfurados (Mo-S y Ni-Mo-S). La cuantificación de sitios sulfurados permitió relacionarlos con la actividad catalítica y la cantidad de azufre a remover a las condiciones de reacción. Dicha relación se calculó a través del turn over frequency, mostrando que el catalizador más activo tiene ventaja respecto al convencional, concluyendo que para remover 1000 ppm de azufre a 320°C y 1200 psig el ciclo catalítico es 1.4 veces más rápido en la muestra $\text{NiMoT}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

La mejora en el desempeño catalítico no solamente se logró cambiando el precursor de molibdeno sino que también al cambiar el método de activación. El número de sitios activos puede aumentar 46% en la muestra $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y 25% en $\text{NiMoT}/\text{Al}_2\text{O}_3$ si se disminuye la temperatura de sulfuración a 350°C y la rampa de calentamiento a $3^\circ\text{C}/\text{min}$, además de incluir un etapa intermedia a 190°C para eliminar totalmente el agua presente, en catalizadores preparados con tetratiomolibdato de amonio.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ACEA, [European Automobile Manufacturers' Association] (July, 2000). Data of the sulphur effect on advanced emission control technologies. [Manual]
2. Andari, M., Abuseedo, F., Stanislaus, A., & Qabazard, H. (1996). Kinetics of individual sulfur compounds in deep desulfurization of Kuwait diesel oil. *Fuel*, *75*, 1664–1670.
3. Anderson, J.R., & Boudart, M. (1981). *Catalysis Science and Technology*; Vol. 2; Edit. Springer-Verlag. Berlin Heidelberg Ney York.
4. Aguilar, R. G. (1988). *Fundamentos de Catálisis Heterogénea*. México; Ediciones IMP.
5. Alonso, G., Del Vallea, M., Cruz, J., Licea-Claveriec, A., Petranovskii, V., & Fuentes, S., (1998). Preparation of MoS₂ and WS₂ catalysts by in situ decomposition of ammonium thiosalts. *Catalysis Letters*, *52*, 55–61.
6. Alonso, G., Del Valle, M., Cruz, J., Petranovskii, V., Licea-Claveried, A., & Fuentes, S. (1998). Preparation of MoS₂ catalysts by in situ decomposition of tetraalkylammonium thiomolybdates. *Catalysis Today*, *43*, 117-122.
7. Alonso, G., Petranovskii, V., Del Valle, M., Cruz-Reyes, J., Licea-Claverie, A., & Fuentes, S. (2000). Preparation of WS₂ catalysts by in situ decomposition of tetraalkylammonium thiotungstates. *Applied Catalysis A: General*, *197*, 87–97.
8. Alonso, G., & Chianelli, R.R. (2004). WS₂ catalysts from tetraalkyl thiotungstate precursors and their concurrent in situ activation during HDS of DBT. *Journal of Catalysis*, *221*, 657–661.
9. Alonso, G., Espino, J., Berhault, G., Alvarez, L., & Rico, J.L. (2004). Activation of tetraalkylammonium thiotungstates for the preparation of Ni-promoted WS₂ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, *266*, 29–40.
10. Alonso, G., Siadati, M.H., Berhault, G., Aguilar, A., Fuentes, S., & Chianelli, R.R. (2004). Synthesis of tetraalkylammonium thiometallate precursors and their concurrent in situ activation during hydrodesulfurization of dibenzothiophene. *Applied Catalysis A: General*, *263*, 109–117.

11. Alvarez, L., Espino, J., Ornelas, C., Rico, J.L., Cortez, M.T., Berhault, G., & Alonso, G. (2004). Comparative study of MoS₂ and Co/MoS₂ catalysts prepared by ex situ/in situ activation of ammonium and tetraalkylammonium thiomolybdates. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 210, 105–117.
12. Boudart, M. (1995). Turnover rates in heterogeneous catalysis. *Chemical Reviews*, 95(3), 661-666.
13. Brito J. L. (1998). HDS activity of carbon-supported NiMo catalysts derived from thiomolybdate complexes. *Applied Catalysis A: General*, vol. 173, pp. 193-199.
14. Candia, R., Sørensen, O., Villadsen, J., Topsøe, N.Y., Clausen, B., & Topsøe, H. (1984). Effect of sulfiding temperature on activity and structures of Co-Mo/Al₂O₃ catalysts. *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges*, 93(8-9), 763–774.
15. Castillo-Villalón, P., & Ramirez, J. (2012). Relationship between the hydrodesulfurization of thiophene, dibenzothiophene, and 4,6-dimethyl dibenzothiophene and the local structure of Co in Co–Mo–S sites: Infrared study of adsorbed CO. *Journal of Catalysis*, 294, 54–62.
16. Cervantes-Gaxiola, M. E., Arroyo-Albiter, M., Pérez-Larios, A., Balbuena, P., & Espino-Valencia, J. (2013). Experimental and theoretical study of NiMoW, NiMo, and NiW sulfide catalysts supported on an Al-Ti-Mg mixed oxide during the hydrodesulfurization of dibenzothiophene. *Fuel*, 113, 733–743.
17. Colwell, P. E., & Ronald F. (2009). Oil refinery processes: A brief overview. Process Engineering Associates, LLC, formato pdf, tomado de www.processEngr.com el día 13 de marzo de 2013.
18. Corro, G. (2002). Sulfur impact on diesel emission control: A review. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 75(1), 89-106.
19. Cuevas-Gracia, R. (2008). Curso de Ingeniería de Reactores [Manuscrito no publicado].
20. Drogue, S. E. (1983). *Elementos de Catálisis Heterogénea*, Santiago Chile. Publicaciones de la Universidad de Chile.
21. Ertl, G., Knozinger, H., & Weitkamp, J. (1997). *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 3, Weinheim: VCH, Wiley, p. 2008 – 4270.

22. Farragher, A.L. (1979). Surface vacancies in close packed crystal structures. *Advances in Colloid and Interface Science*, 11(1), 3–41.
23. Fujikkawa, T. (2007). Development of new CoMo HDS catalyst for ultra-low sulfur diesel fuel production. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 50(5), 249-261.
24. George, T. (1992). Manual de procesos químicos en la industria, 5ª edición, Mc Graw-Hill. p. 925.
25. González, M.G. (2006). Principios de microscopía electrónica y de barrido por rayos X característicos. *Departamento de Ingeniería Química Metalúrgica, UNAM*.
26. GRUPO IDESA, Tomado de “Petroquímica IDES” de la dirección <http://www.grupoidesa.com/home/> el día 28 de enero de 2011.
27. Guevara-Lara, A., Bacaud R., & Vrinat, M. (2007). Highly active NiMo/TiO₂–Al₂O₃ catalysts: Influence of the preparation and the activation conditions on the catalytic activity. *Applied Catalysis A: General*, vol. 328, pp. 99–108.
28. Huirache-Acuña, R., Albiter, M.A., Ornelas, C., Paraguay, F., Martínez, R., & Alonso, G. (2006). Ni(Co)-Mo-W sulphide unsupported HDS catalysts by ex situ decomposition of alkylthiomolybdotungstates. *Applied Catalysis A: General*, 308, 134–142.
29. Huang, Z.D., Bensch, W., Lotnyk, A., Kienle, L., Fuentes, S., Bocarando, J., Alonso, G., & Ornelas, C. (2010). SBA-15 as support for NiMo HDS catalysts derived from sulfur-containing molybdenum and nickel complexes: Effect of activation mode. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 323, 45–51.
30. Instituto Nacional de Estadística y Geografía, Tomado de "Cuéntame" en www.inegi.gob.mx.
31. Instituto Mexicano del Petróleo, Tomado de “Petróleo” en <http://www.imp.mx/petroleo> el día 13 de marzo de 2013.
32. István, T. & Horváth, R. (2003). *Encyclopedia of Catalysis*. Vol. 3, Editorial Wiley-Interscience, p. 808.
33. Kaztelan, S., & Toulhoat, H. (1984). A geometrical model of the active phase of hydrotreating catalysis. *Applied Catalysis*, 13, 127-159.

34. Knudsen, K.G., Cooper, B.H., & Topsøe, H. (1999). Catalyst and process technologies for ultra-low sulfur diesel. *Applied Catalysis A: General*, 189, 205–215.
35. Kunisada, N., Choi, K-H, Korai, Y., Mochida, I., & Nakano, K. (2004). Optimum coating of USY as a support component of NiMoS on alumina for deep HDS of gas oil. *Applied Catalysis A: General*, 276, 51–59.
36. Lambert, J. F., & Che, M. (2000). The molecular approach to supported catalysts synthesis: state of the art and future challenges. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 162, 5–18.
37. Leofanti, G., Tozzola, M., Padovan, G., Petrini, S., Bordiga, A., & Zecchina (1997). Catalyst characterization: characterization techniques. *Catalysis Today*, 34, 307-327.
38. Levenspiel, O. (2004). *Ingeniería de las Reacciones Químicas*. Limusa Wiley, 3ª ed., p .677.
39. Liu, Z., & Chen, Y. (1998). Spectroscopic studies on tetragonal ZrO₂-supported MoO₃ and NiO–MoO₃ systems. *Journal of Catalysis*, 177(2), 314–324.
40. Maples, R. E. (2000). *Petroleum Refinery Process Economics*, 2a ed., PennWell Corporation, United States of America.
41. México. Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (2006). *NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005-“Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental”*.
42. Miquel, J., Hernández L. M., & Herce V.J.L. (1983). *Bases para la preparación y empleo de catalizadores sólidos*. Ediciones UNAM.
43. Olivas, A., Galván, D.H., Alonso, G., & Fuentes, S. (2009). Trimetallic NiMoW unsupported catalysts for HDS. *Applied Catalysis A: General*, 352, 10–16.
44. Petróleos Mexicanos, Anuario Estadísticos 2012. Tomado de www.pemex.com el día 13 de marzo de 2013.
45. Pawelec, B., Navarro, R., Fierro, J.L.G & Vasudevan. P.T. (1998). Studies of molybdenum sulfide catalyst ex ammonium tetrathiomolybdate: Effect of pretreatment on hydrodesulfurization of dibenzothiophene. *Applied Catalysis A: General*, 168, 205-217.

46. Perego C. & P. Villa (1997). Catalyst preparation methods. *Catalysis Today*, vol.34, pp. 281-305.
47. Prins R. & Egorova M. (2004). Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMo/ γ -Al₂O₃, CoMo/ γ -Al₂O₃, and Mo/ γ -Al₂O₃ catalysts. *Journal of Catalysis*, 225, 417–427.
48. Qu, L., Zhang, W., Kooyman, P.J., & Prins, R. (2003). MAS NMR, TPR, and TEM studies of the interaction of NiMo with alumina and silica–alumina supports. *Journal of Catalysis*, 215, 7–13.
49. Ratnasamy P. & S. Sivasankar (1980). Structural Chemistry of Co-Mo-Alumina. *Catalysts Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 22(3).
50. Ratnasamy, P., Mehrotra, R.P, & Ramaswamy, A.V. (1974). Interaction between the active components and support in Co-Mo-Al₂O₃ systems. *Journal of Catalysis*, 32(1), 63–71.
51. Scheffer, B., Heijeinga, J. J., & Moulijn, J. A. (1987). An electron spectroscopy and X-ray diffraction study of NiO/Al₂O₃ and NiO-WO₂/ Al₂O₃ catalysts. *The Journal of Physical Chemistry*, 91(18), 4752-4759.
52. Sibilia, J. P. (1996). *A guide to materials characterization and chemical analysis*. New York, New York: VCH, p. 318.
53. SIGMA-ALDRICH, Tomado de “Tetratiomolibdato de amonio, tetratiotungstato de amonio” www.sigmaaldrich.com el día febrero de 2012.
54. Song, C., Chang, S., & Mochida, H. I. (2000). *Diesel Fuels. Applied Energy Technology Series*.
55. Song, C. (2003). An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catalysis Today*, 86, 211–263.
56. Speight, J. G. (2001). *Handbook of Petroleum Analysis*. Wiley-Interscience, United States of America, pp. 452. Springer Verlag. Catalysis: science and technology. Berlin
57. Stanislaus, A., Abdulazeem, M., & Rana, M. S. (2010). Recent advances in the science and technology of ultralow sulfur diesel (ULSD) production. *Catalysis Today*, 153, 1–68.

58. Stuiver, J.C.M. & Voorhoeve, R.J.H. (1971). The mechanism of the hydrogenation of cyclohexene and benzene on nickel-tungsten sulfide catalysts. *Journal of Catalysis*, 23(2), 243–252.
59. Sundaramurthy, V., Dalai, A.K., & Adjaye J. (2008). Tetraalkylthiomolybdates-derived Co(Ni)Mo/Al₂O₃ sulfide catalysts for gas oil hydrotreating. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 294, 20–26.
60. Thomas J. M., & Thomas W. J. (1997). *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, VCH.
61. Topsøe, H., Hinnemann, B., Nørskov, J. K., Lauritsen, J. V., Besenbacher, F., Hansen, P. L., Hytoft, G., Egeberg, R. G., & Knudsen, K. G. (2005). The role of reaction pathways and support interactions in the development of high activity hydrotreating catalysts. *Catalysis Today*, 107–108, 12–22.
62. Topsøe, H., Clausen, B. S., & Massoth F. E. (1996). *Hydrotreating Catalysis. Catalysis-Science and Technology*, Springer Berlin Heidelberg, vol. 11, p.1-269.
63. Topsøe, H. (2007). The role of Co–Mo–S type structures in hydrotreating catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 322, 3–8.
64. Torres-Mancera, P., Ramírez, J., Gutierrez-Alejandre, A., & Cuevas, R. (2006). Modificación de catalizadores NiMo/Al₂O₃ mediante adición de boro y evaluación de su actividad en HDS de 4,6-DMDBT y DBT. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 5(3), 219-226.
65. Travert, A., Dujardin, C., Maugé, F., Veilly, E., Cristol, S., Paul, J.-F., & Payen, E. (2006). CO Adsorption on CoMo and NiMo sulfide catalysts: A combined IR and DFT Study. *Journal Physics Chemistry: B*, 110, 1261-1270.
66. Vasudevan, P.T., & Weller, S.W. (1986). Assay of molybdenum sulfide ex ammonium tetrathiomolybdate. *Journal of Catalysis*, 99, 235-238.
67. Wachs, I.E., (1996). Raman and IR studies of surface metal oxide species on oxide supports: Supported metal oxide catalysts. *Catalysis Today*, 27, 437-455.
68. Wachs I.E., Jehng, J-H., Deo, G., Weckhuysen, B.M., Gulians, V.V., & Benziger, J. B. (1996). In situ Raman spectroscopy studies of bulk and surface metal oxide phases during oxidation reactions. *Catalysis Today*, 32, 47-55.

69. Wachs, I. E. (2001). Capítulo 20, "Raman Spectroscopy of Catalysis". Libro "Handbook of raman spectroscopy". Editores Lewias, I., & Edwards, H. Editorial Marcel Dekker Ink, New York, United States of America.
70. Walton, R., Dent, A., & Hibble, S. (1998). In Situ Investigation of the Thermal Decomposition of Ammonium Tetrathiomolybdate Using Combined Time-Resolved X-ray Absorption Spectroscopy and X-ray Diffraction. *Chemistry of Materials*, 10(11), 3737-3745.
71. Weber, R. S. (1995). Effect of local structure on the UV-Visible absorption edges of molybdenum oxide clusters and supported molybdenum oxides. *Journal of Catalysis*, 150, 470-474.
72. Wen, X-D., Zeng, T., Teng, B-T., Zhang, F-Q., Li, Y-W., Wang, J., & Jiao, H. (2006). Hydrogen adsorption on a $\text{Mo}_{27}\text{S}_{54}$ cluster: A density functional theory study. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 249(1-2), 191-200.
73. Wikison, K., Merchán, M.D., & Vasudevan, P.T. (1997). Characterization of supported tungsten sulfide catalysts ex ammonium tetrathiotungstate. *Journal of Catalysis*, 171, 325-328.
74. Xiang, L., Wang, A., Egorova, M., & Prins R. (2007). Kinetics of the HDS of 4,6-dimethyldibenzothiophene and its hydrogenated intermediates over sulfided Mo and NiMo on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. *Journal of Catalysis*, 250, 283-293.
75. Yanjiao, Y., Zhang, B., Jin, X., Wang, L., Williams, C.T., Xiong, G., Su, D., & Lianga, C. (2011). Unsupported NiMoW sulfide catalysts for hydrodesulfurization of dibenzothiophene by thermal decomposition of thiosalts. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 351, 120-127.

ANEXOS

ANEXO A. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

A. 1 CONCENTRACIÓN DE MOLIBDENO O TUNGSTENO

Se requiere preparar un catalizador con 2,8 átomos de Mo o W por cada nm², así que se calcula:

1) Los gramos de MoO₃ por gramos de γ-Al₂O₃.

$$2,8 \frac{\text{átomo Mo}}{\text{nm}^2} \left(\frac{1 \text{ mol Mo}}{6,023 \times 10^{23} \text{ átomo Mo}} \right) \times 1 \frac{\text{mol MoO}_3}{\text{mol Mo}} \times 143,9 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \text{ MoO}_3 \times 210 \frac{\text{m}^2}{\text{g}_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3}} \times 10^{18} \frac{\text{nm}^2}{\text{m}^2} = 0,141 \frac{\text{g MoO}_3}{\text{g}_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3}} \quad \text{Ecuación A. 1}$$

2) El MoO₃ requerido.

$$\frac{0,141 \frac{\text{g MoO}_3}{\text{g}_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3}}}{1 \text{ g}_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3} + 0,141 \frac{\text{g MoO}_3}{\text{g}_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3}}} \times 100 = 12,35\% \text{ MoO}_3 \quad \text{Ecuación A. 2}$$

3) La cantidad de HMA requerido por gramo de catalizador.

$$\left(\frac{0,1235 \text{ g MoO}_3 / \text{g}_{cat}}{1 - 0,1235 \text{ g}_{cat}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol MoO}_3}{143,9 \text{ g MoO}_3} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Mo}}{1 \text{ mol MoO}_3} \right) \left(\frac{1 \text{ mol HMA}}{7 \text{ mol Mo}} \right) \left(\frac{1235,9 \text{ g HMA}}{1 \text{ mol HMA}} \right) \left(\frac{100}{99,98} \right) = \frac{0,172 \text{ g HMA}}{\text{g}_{sop}} \quad \text{Ecuación A. 3}$$

4) La cantidad de ATTM requerido por gramo de catalizador

$$\left(\frac{0,1235gMoO_3/g_{cat}}{1 - 0,1235g_{cat}}\right)\left(\frac{1 molMoO_3}{143,9 g MoO_3}\right)\left(\frac{1 mol Mo}{1molMoO_3}\right)\left(\frac{1 mol ATTM}{1 mol Mo}\right)\left(\frac{260,27 gATTM}{1 mol ATTM}\right)\left(\frac{100}{99,97}\right)$$

$$= 0,253 \frac{g ATTM}{g_{sop}} \quad \text{Ecuación A. 4}$$

5) Los gramos de WO₃ por gramo de γ-Al₂O₃.

$$2,8 \frac{\text{átomo W}}{nm^2} \left(\frac{1 mol W}{6,023 \times 10^{23} \text{átomo W}}\right) \times 1 \frac{molWO_3}{molW} \times 231,84 \frac{g}{mol} WO_3 \times 210 \frac{m^2}{g_{\gamma-Al_2O_3}}$$

$$\times 10^{18} \frac{nm^2}{m^2} = 0,2263 \frac{gWO_3}{g_{\gamma-Al_2O_3}} \quad \text{Ecuación A. 5}$$

6) La cantidad de WO₃ requerido

$$\frac{0,2263 \frac{gWO_3}{g_{\gamma-Al_2O_3}}}{1g_{\gamma-Al_2O_3} + 0,2263 \frac{gWO_3}{g_{\gamma-Al_2O_3}}} \times 100 = 18,45\%WO_3 \quad \text{Ecuación A. 6}$$

7) La cantidad de MTA requerido por gramo de catalizador

$$\left(\frac{0,1845gWO_3/g_{cat}}{1 - 0,1845g_{cat}}\right)\left(\frac{1 molWO_3}{231,84 g WO_3}\right)\left(\frac{1 mol W}{1molWO_3}\right)\left(\frac{1 mol MTA}{12 mol W}\right)\left(\frac{2956,30 g MTA}{1 mol MTA}\right)\left(\frac{100}{99,9}\right)$$

$$= \frac{0,2404gMTA}{g_{sop}} \quad \text{Ecuación A. 7}$$

8) La cantidad de ATT requerido por gramo de catalizador

$$\left(\frac{0,1845gMoO_3/g_{cat}}{1 - 0,1845g_{cat}}\right)\left(\frac{1 molMoO_3}{231,84g MoO_3}\right)\left(\frac{1 mol Mo}{1molMoO_3}\right)\left(\frac{1 mol ATT}{1 mol Mo}\right)\left(\frac{348,18 gATT}{1 mol ATT}\right)\left(\frac{100}{99,9}\right)$$

$$= 0,339 \frac{gATT}{g_{sop}} \quad \text{Ecuación A. 8}$$

A. 2 CONCENTRACIÓN DE NÍQUEL

Se requiere preparar un catalizador con una relación en mol Ni/(Ni+Mo(W))=0.3 ; que se calcula:

$$Ni = \frac{0.3}{0.7} Mo(W) \quad \text{Ecuación A. 9}$$

$$2,8 \frac{\text{átomo}Mo(W)}{nm^2} \left(\frac{1molMo(W)}{6,023 \times 10^{23} \text{átomo}Mo(W)}\right) \times 210 \frac{m^2}{g_{\gamma-Al_2O_3}} \times 10^{18} \frac{nm^2}{m^2}$$

$$= 0,00098 mol \frac{Mo(W)}{g_{sop}} \quad \text{Ecuación A. 10}$$

$$Ni = \frac{0.3}{0.7} \left(0,00098 mol \frac{Mo(W)}{g_{sop}}\right) = 0,000418 mol Ni/g_{sop} \quad \text{Ecuación A. 11}$$

$$0,000418 mol \frac{Ni}{g_{sop}} \times \left(\frac{1 mol Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{1 mol Ni}\right) \left(\frac{290,8 g Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{1 mol Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}\right) \left(\frac{100}{99,999}\right)$$

$$= 0,121g \frac{Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{g_{sop}} \quad \text{Ec. A. 12}$$

CONCENTRACIONES PARA 3 GRAMOS DE ALÚMINA.

Se puede calcular la cantidad de HMA, MTA, y Ni(NO₃)₂ · 6H₂O para 3 g de soporte preparado.

En los catalizadores convencionales, se hizo una impregnación incipiente, el volumen de impregnación es 1,67 mL/g_{sop} y se prepara una disolución de 5 mL con las siguientes cantidades:

$$\frac{0,173gHMA}{g_{sop}} \times 3 g_{sop} = 0,519 gHMA \quad \text{Ecuación A.13}$$

$$\frac{0,240 gMTA}{g_{sop}} \times 3 g_{sop} = 0,765 gMTA \quad \text{Ecuación A.14}$$

$$\frac{0,121gNi(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{g_{sop}} \times 3 g_{sop} = 0,364 g Ni(NO_3)_2 \quad \text{Ecuación A.15}$$

En los catalizadores con tiosales, se impregnó una disolución de 10 mL con las siguientes cantidades de ATTM, ATT y Ni(NO₃)₂·6H₂O:

$$\frac{0,255 gATTM}{g_{sop}} \times 3 g_{sop} = 0,765 gATTM \quad \text{Ecuación A.16}$$

$$\frac{0,240 gATT}{g_{sop}} \times 3 g_{sop} = 0,765 gATT \quad \text{Ecuación A.17}$$

$$\frac{0,175gNi(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{g_{sop}} \times 3 g_{sop} = 0,6291g Ni(NO_3)_2 \quad \text{Ecuación A.18}$$

ANEXO B. DETERMINACIÓN DE LA CONVERSIÓN, RAPIDEZ Y CONSTANTE CINÉTICA.

B. 1 ANÁLISIS DE COMPONENTES EN LA MEZCLA DE REACCIÓN

De los resultados del análisis por cromatografía de gases, se analizaron y se identificaron los compuestos: 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), 4,6-tetrahidrodimetildibenzotiofeno (THDMDBT), 4,6-hexahidrodimetildibenzotiofeno (HHDMDBT), 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT), 3,3'-dimetilciclohexilbenceno y su isómero (3,3'-MCHT y 3,Y'-MCHT), 3,3'-dimetildifenilo (3,3'-DMDFL). Además de identificar en tiempos de retención más bajos al 3,3'-dimetidiciclohexilo y su isómero (3,3DMDCH y XYDMDCH) [Xiang L.; 2007] [Métodos internos UNICAT].

B.2 CONVERSIÓN DE 4,6-DMDBT

Los datos de área bajo la curva correspondientes a 4,6-DMDBT en el cromatograma y la conversión del mismo se relacionan de la siguiente forma:

$$X_{4,6|t} = \frac{A_{feed} - A_t}{A_{feed}} \dots \dots \text{Ecuación B. 1}$$

$X_{4,6|t}$: Conversión de 4,6 – DMDBT al tiempo t

A_{feed} : Área de la muestra de alimentación

A_t : Área a tiempo t

Las figuras B.1 y B.4 muestran las conversiones alcanzadas por los catalizadores preparados en este trabajo con respecto al tiempo.

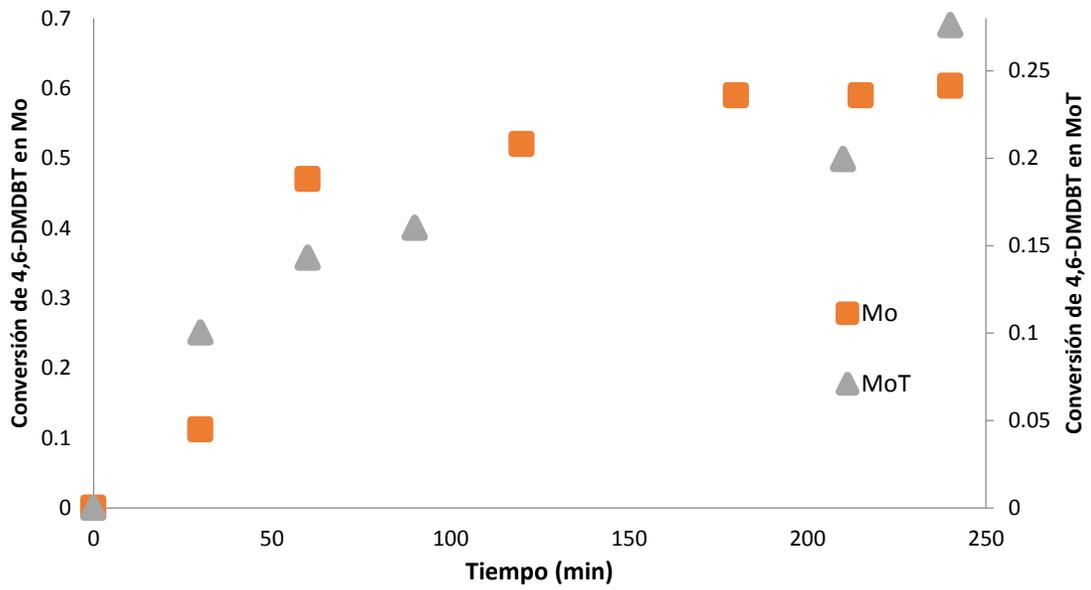
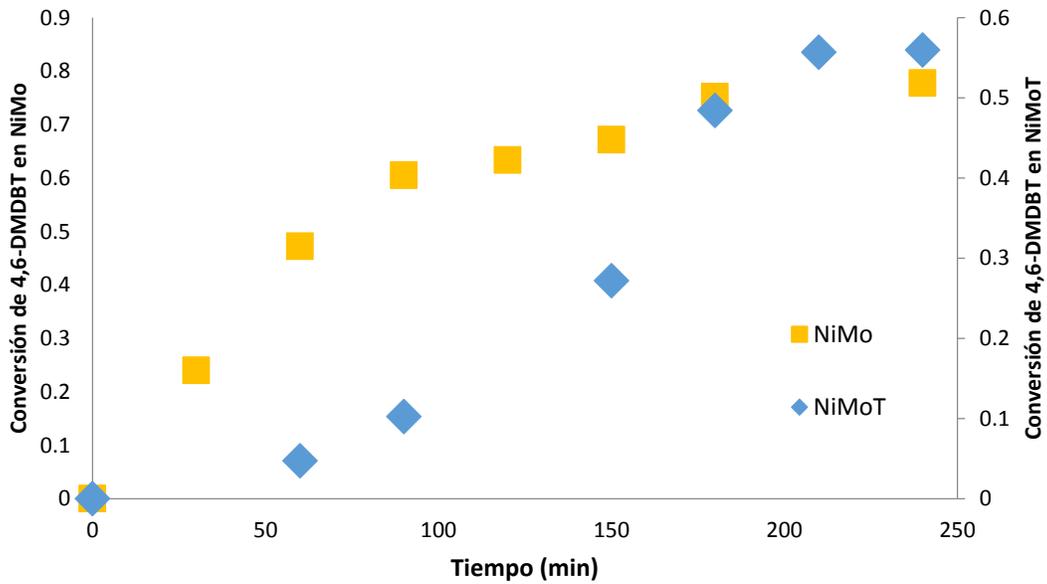
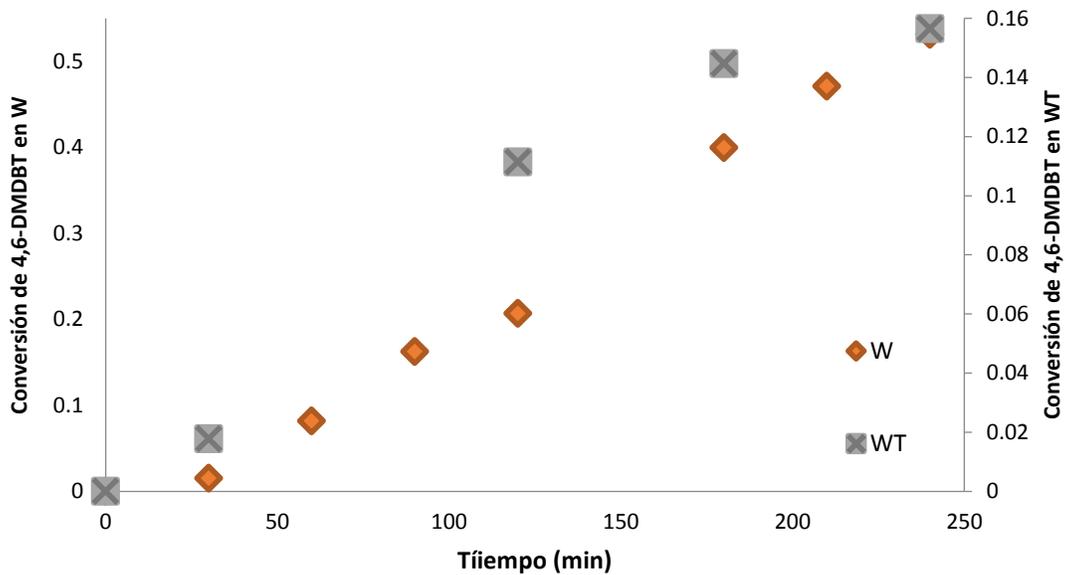


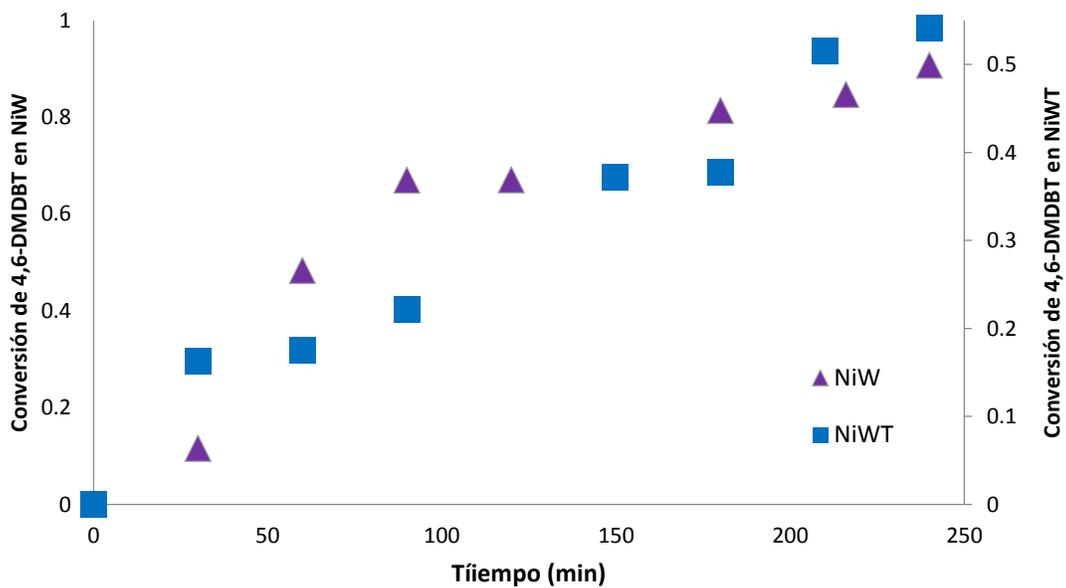
Figura B.1 Conversión de 4,6-DMDBT, comparación Mo vs MoT.



B.2 Conversión de 4,6-DMDBT, comparación NiMo vs NiMoT



B.3 Conversión de 4,6-DMDBT, comparación W vs WT



B.4 Conversión de 4,6-DMDBT, comparación NiW vs NiWT

La concentración de 4,6-DMDBT se calculó con la curva de calibración; reportada en el trabajo de García A., 2011. Los datos tomados del cromatograma pertenecientes al área bajo la curva de 4,6-DMDBT, se graficaron en función de la concentración de azufre en partes por millón. La tendencia que se ajustó mejor fue una regresión potencial (Figura B.5).

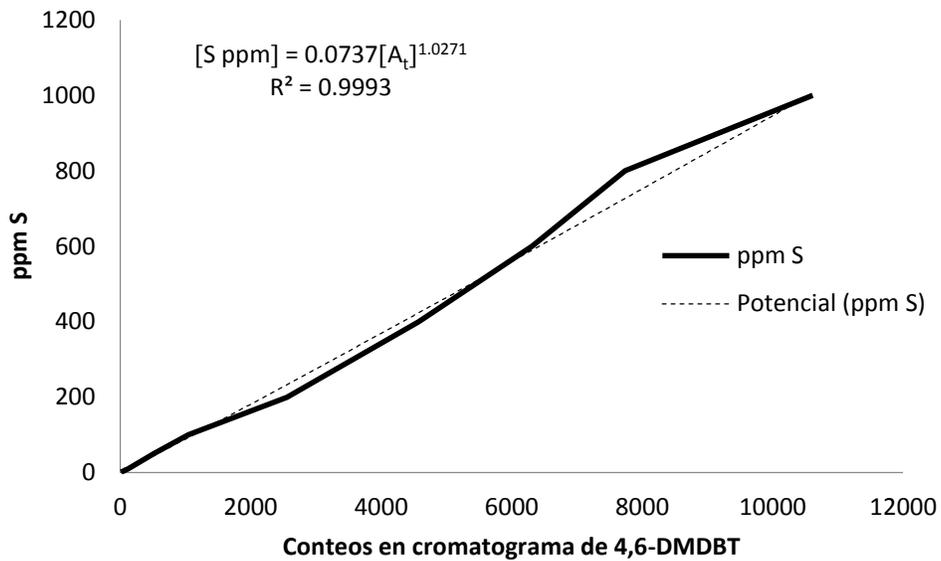


Figura B.5 Curva de calibración para conocer la concentración de 4,6-DMDBT

B.3 RAPIDEZ DE REACCIÓN

Se decide expresar la rapidez de desaparición del 4,6-DMDBT con forme a la referencia Levenspiel O., 2004:7.

$$r = \frac{1}{W} \frac{dN_i}{dt} = \frac{\text{mol de } i \text{ formados}}{(\text{masa de sólido})(\text{tiempo})} \quad \text{Ecuación B. 2}$$

Dado que es una reacción irreversible, la rapidez se puede expresar como en la ecuación B.5.

$$(-r_{4,6}) = kC_{4,6}^{\alpha} C_{H_2}^{\beta} \quad \text{Ecuación B. 3}$$

$-r_{4,6}$: rapidez de desaparición del 4,6 – DMDBT

$C_{4,6}$: Concentración de 4,6 – DMDBT

C_{H_2} : Concentración de hidrógeno

α : Orden de reacción del 4,6-DMDBT

β : Orden de reacción del hidrógeno

El hidrógeno tiene una concentración en exceso, por ello se puede prescindir del término, quedando:

$$(-r_{4,6}) = kC_{4,6}^{\alpha} \quad \text{Ecuación B. 4}$$

El valor numérico de la rapidez requiere del valor del coeficiente cinético k y así expresarla en la forma:

$$(-r_a) = kCa_o^{\alpha}(1 - X_a)^{\alpha} \quad \text{Ecuación B. 5}$$

Para ello se utiliza un método gráfico el cual parte de la ecuación de un reactor intermitente de tanque agitado.

$$-r = -\frac{dCa}{dt} = kCa^{\alpha=n} \quad \text{Ecuación B. 6}$$

$$-\int_{Ca_o}^{Ca} \frac{dCa}{Ca^n} = k \int_{t=0}^t dt \quad \text{Ecuación B. 7}$$

En todos los catalizadores se supusieron tres valores de n, n=0, n=1 y n=2 y se graficó de acuerdo con el ejemplo de las figuras B.6, B.7 y B.8.

Si n=0

$$Ca_o - Ca = kt \quad \text{Ecuación B. 8}$$

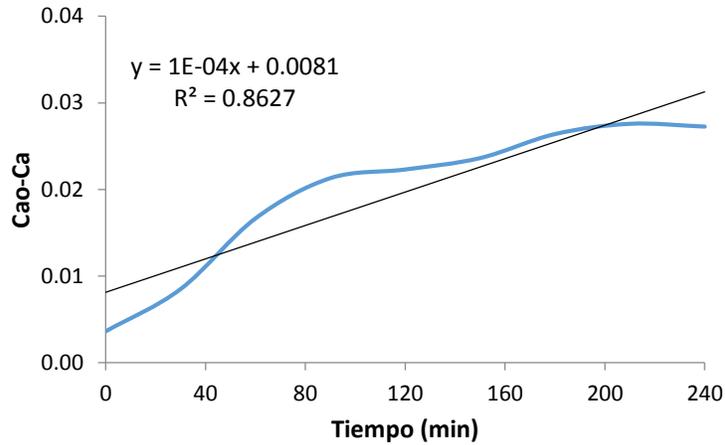


Figura B.6 Comportamiento del ajuste cinético en el caso de orden cero, catalizador NiMo/Al₂O₃
Si n=1

$$-\int_{C_{a0}}^{C_a} \frac{dC_a}{C_a^1} = k \int_{t=0}^t dt \quad \text{Ecuación B. 11}$$

$$\ln \frac{C_{a0}}{C_a} = kt \quad \text{Ecuación B. 12}$$

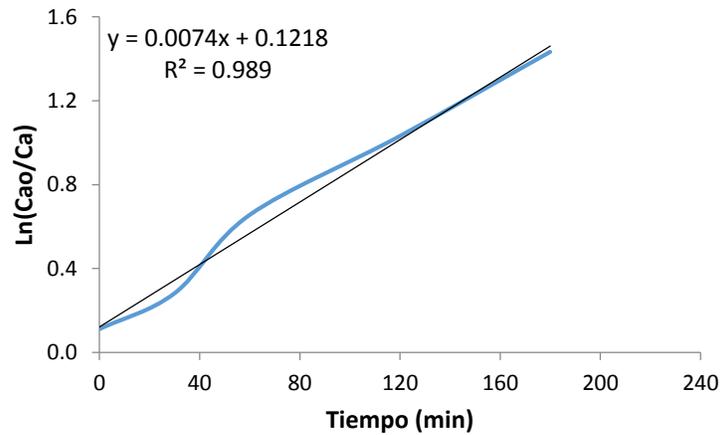


Figura B.7 Comportamiento del ajuste cinético en el caso de primer orden, catalizador NiMo/Al₂O₃

Si n=2

$$-\int_{C_{a0}}^{C_a} \frac{dC_a}{C_a^2} = k \int_{t=0}^t dt \quad \text{Ecuación B. 13}$$

$$\frac{1}{C_a} - \frac{1}{C_{a0}} = kt \quad \text{Ecuación B. 14}$$

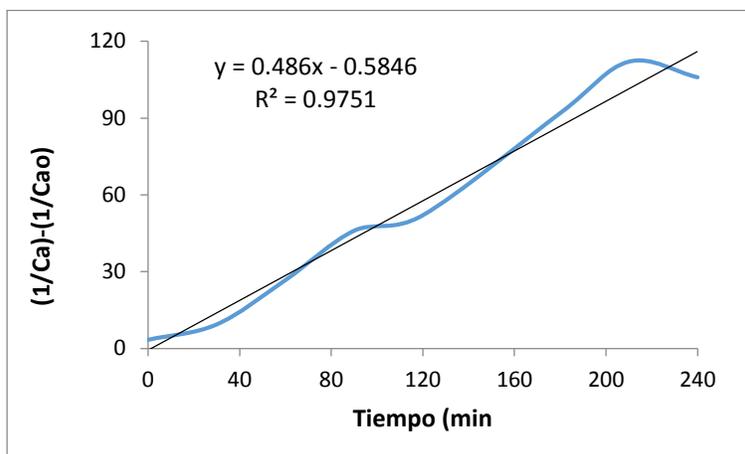


Figura B.8 Comportamiento del ajuste cinético en el caso de segundo orden, catalizador NiMo/Al₂O₃

Pasa todos los casos, el mejor ajuste fue con la recta de primer orden. En la tabla B.9 se presenta el resultado de los coeficientes de correlación R^2 ; se resalta que en todos los catalizadores la mejor correlación es cuando el orden de reacción es uno.

Tabla B.9 Coeficiente de correlación, R^2 , para diferentes órdenes de reacción.

Catalizador	R^2_0	R^2_1	R^2_2
Mo	0,649	0,920	0,808
MoT	0,805	0,989	0,930
NiMo	0,863	0,989	0,975
NiMoT	0,908	0,988	0,899
W	0,976	0,986	0,962
WT	0,949	0,989	0,898
NiW	0,801	0,986	0,969
NiWT	0,966	0,987	0,959

B.4 CONSTANTE CINÉTICA

El valor de la constante cinética se obtuvo al graficar la ecuación B.14, con unidades de h^{-1} , con el fin de tener una constante que se pueda comparar, el valor de k se multiplica por 0.04 L (volumen de disolución), se divide entre la masa de catalizador y finalmente se multiplica por los átomos de Mo o W por gramo de catalizador (átomo Mo/g_{cat}) dados por el análisis SEM.

Tabla B.10 Constante de rapidez y resultados análisis SEM

<i>Catalizador</i>	$k \times 10^2$ (L/h*g _{cat})	*átomo de Mo(W)/g _{cat} (1x10 ⁻²⁰)	$k \times 10^{23}$ (cm ³ /at Mo*s)
<i>Mo</i>	2,8	7,1	1,1
<i>MoT</i>	2,7	6,5	1,1
<i>NiMo</i>	16,6	11,8	3,9
<i>NiMoT</i>	16,3	7,3	6,2
<i>W</i>	3,9	56,2	1,8
<i>WT</i>	2,6	4,8	2,2
<i>NiW</i>	9,4	5,2	4,9
<i>NiWT</i>	9,8	4,8	5,7

*Dato obtenido del análisis SEM

ANEXO C. RENDIMIENTO Y SELECTIVIDAD DE REACCIÓN

La reacción de hidrogenación del 4,6-dimetildibenzotiofeno es una reacción múltiple, la evaluación de la distribución de los productos para las dos rutas principales – hidrogenación y desulfuración directa – se calcula, según Levenspiel con:

a) El Rendimiento Fraccional Instantáneo

$$\varphi = \left(\frac{\text{mol de R formado}}{\text{mol de A reaccionado}} \right) = \frac{dC_R}{-dC_A} \quad \text{Ecuación C.1}$$

b) Rendimiento Fraccional Global

$$\Phi = \left(\frac{\text{todo el R formado}}{\text{todo el A reaccionado}} \right) = \frac{C_{Rf}}{C_{A0} - C_{Af}} \quad \text{Ecuación C.2}$$

También se puede definir la selectividad, según la referencia (Cuevas R., 2008)

a) Selectividad Global , S

$$S_{B/C} = \frac{\text{moles totales de B formadas}}{\text{moles totales de C formadas}} \quad \text{Ecuación C. 3}$$

b) Selectividad Instantánea o puntual, s

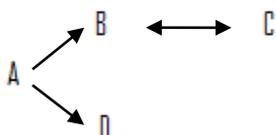
$$s_{B/C} = \frac{\text{velocidad de formación de B}}{\text{velocidad de formación de C}} = \frac{dC_B/dt}{dC_C/dt} = \frac{dC_B}{dC_C} \quad \text{Ecuación C. 4}$$

O también según Levenspiel:

$$\text{selectividad} = \left(\frac{\text{mol formados de producto deseado}}{\text{mol formado de material no deseado}} \right) \quad \text{Ecuación C. 5}$$

Se expone en las siguientes líneas la forma de cálculo para el cálculo del rendimiento global y de la selectividad global:

- Se supone una reacción del siguiente tipo:



Donde D es el producto de DDS 3,3'-dimetildifenilo (3,3'DMDFL).

Lo correspondiente a B₁ y B₂ como los intermediarios de reacción de HYD tetrahidrodimetildibenzotiofeno (THDMDBT) y hexahidrodimetildibenzotiofeno (HHDMDBT). Lo propio a C₁ como los segundos productos de la HYD, 3,3'-dimetilciclohexilbenceno, 3,3'-MCHT, (y su isómero 3,Y-MCHT). En el caso de C₂ los productos de corresponden al 3,3-dimetildiciclohexilo y su isómero (3,3-DMDCH y X,Z-DMDCH)

- El dato del rendimiento fraccional de DDS y HYD se consigue de:

$$\phi_{B+yC/A} = \frac{\text{mol de B + C formados en ese instante}}{\text{mol de A inicial}} \quad \dots \dots \text{Ecuación C. 6}$$

$$\phi_{D/A} = \frac{\text{mol de D formado en ese instante}}{\text{mol de A inicial}} \dots \dots \text{Ecuación C. 7}$$

$$\text{mol de A} = [C_A] \times V = \frac{\%wt_A \times \rho_{mezcla} \times V}{100 \times PM_A} = \frac{(A_A/A_{Tot.}) \times \rho_{mezcla} \times V}{PM_A} \dots \dots \text{Ecuación C. 8}$$

V: Volumen inyectado en el CG ($1\mu\text{L}$ ó $1 \times 10^{-6}\text{L}$)

A_A : Área de A en el cromatograma

$A_{Tot.}$: Área Total en el cromatograma

$$\text{mol de A} = \frac{(A_A/A_{Tot.}) \times \rho_{mezcla} \times 1 \times 10^{-6}\text{L}}{PM_A} \dots \dots \text{Ecuación C. 9}$$

$$\text{mol de D} = \frac{(A_D/A_{Tot.}) \times \rho_{mezcla} \times 1 \times 10^{-6}\text{L}}{PM_D} \dots \dots \text{Ecuación C. 10}$$

$$\phi_{DDS} = \frac{\frac{(A_D/A_{Tot.}) \times \rho_{mezcla} \times 1 \times 10^{-6}\text{L}}{PM_D}}{\frac{(A_A/A_{Tot.}) \times \rho_{mezcla} \times 1 \times 10^{-6}\text{L}}{PM_A}} = \frac{(A_D/A_{Tot.})/PM_D}{(A_A/A_{Tot.})/PM_A} \dots \dots \text{Ecuación C. 11}$$

$$\phi_{DDS} = \frac{(1/A_{Tot.}) [A_D/PM_D]}{(1/A_{Tot.}) (A_A/PM_A)} = \frac{A_D/PM_D}{A_A/PM_A} \dots \dots \text{Ecuación C. 18}$$

$$\phi_{HYD} = \frac{(A_{B1}/A_{Tot.})/PM_{B1} + (A_{B2}/A_{Tot.})/PM_{B2} + (A_{C1}/A_{Tot.})/PM_{C1} + (A_{C2}/A_{Tot.})/PM_{C2}}{(A_{Ai}/A_{Tot.})/PM_A} \dots \dots \text{Ecuación C. 12}$$

$$\phi_{HYD} = \frac{(1/A_{Tot.}) [A_{B1}/PM_{B1} + A_{B2}/PM_{B2} + A_{C1}/PM_{C1} + A_{C2}/PM_{C2}]}{(1/A_{Tot.}) (A_A/PM_A)} \dots \dots \text{Ecuación C. 13}$$

$$\phi_{HYD} = \frac{A_{B1}/PM_{B1} + A_{B2}/PM_{B2} + A_{C1}/PM_{C1} + A_{C2}/PM_{C2}}{A_{Ai}/PM_A} \dots \dots \text{Ecuación C. 14}$$

- El valor de selectividad se obtiene de la reacción definida como

$$S_{B/C} = \frac{\text{moles totales de B + C formados}}{\text{moles totales de D formados}} \dots \dots \text{Ecuación C. 15}$$

$$S_{B/D} = \frac{(1/A_{Tot.}) [A_{B1}/PM_{B1} + A_{B2}/PM_{B2} + A_{C1}/PM_{C1} + A_{C2}/PM_{C2}]}{(1/A_{Tot.}) (A_D/PM_D)} \text{Ecuación C. 16}$$

$$S_{B/D} = \frac{A_{B1}/PM_{B1} + A_{B2}/PM_{B2} + A_{C1}/PM_{C1} + A_{C2}/PM_{C2}}{A_D/PM_D} \dots \dots \text{Ecuación C. 17}$$

La selectividad de los productos se calculó a 30% de conversión de 4,6-dimetidibenzotiofeno.

El %mol de los productos de hidrogenación y desulfuración directa para todos los catalizadores son dados en la tabla C.1.

Tabla C.1 Selectividad HYD/DDS y distribución de productos con X=0.3 de 4,6-DMDBT

Catalizador	%DDS	%HYD	S _{HYD/DDS}	k DDS	k HYD
Mo	19,5	80,5	4,1	0,21	0,88
MoT	14,7	85,3	5,8	0,17	0,97
NiMo	13,5	86,5	6,4	0,53	3,40
NiMoT	16,3	83,7	5,1	1,02	5,21
W	10,5	89,5	8,5	0,16	1,36
WT	13,0	87,0	6,7	0,20	1,34
NiW	11,4	88,6	7,8	0,57	4,43
NiWT	14,6	85,4	5,8	0,83	4,86

Los gráficos C.1 a C.8 muestran el rendimiento con respecto a la conversión de 4,6-DMDBT para cada una de las muestras analizadas.

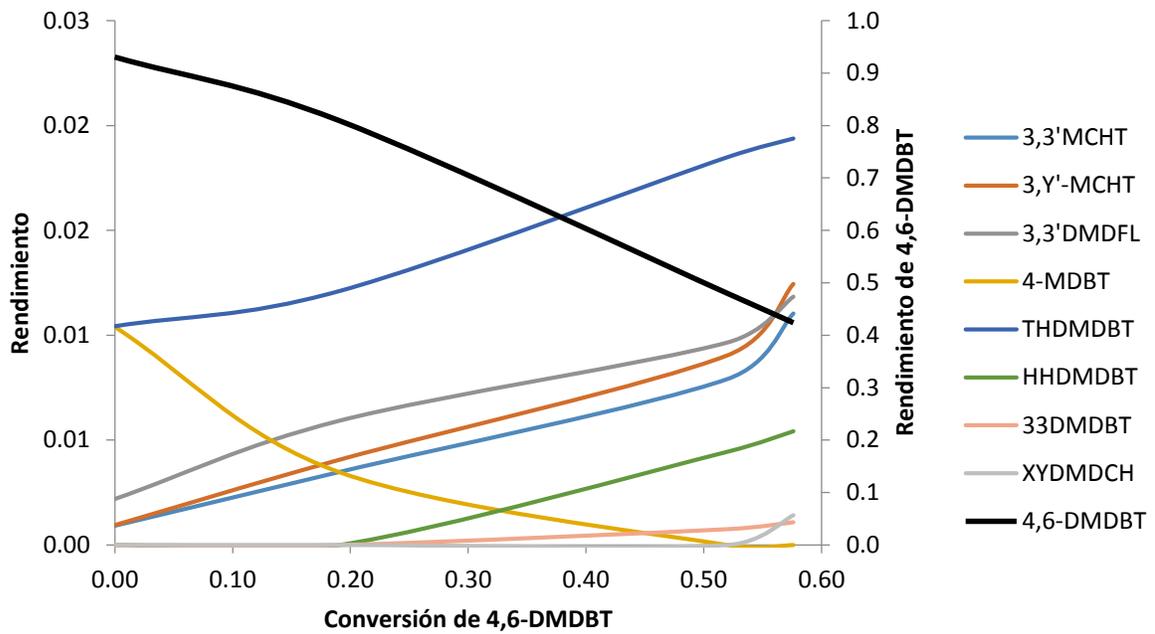


Figura C.1 Rendimiento vs Conversión de 4,6-DMDBT para Mo/Al₂O₃

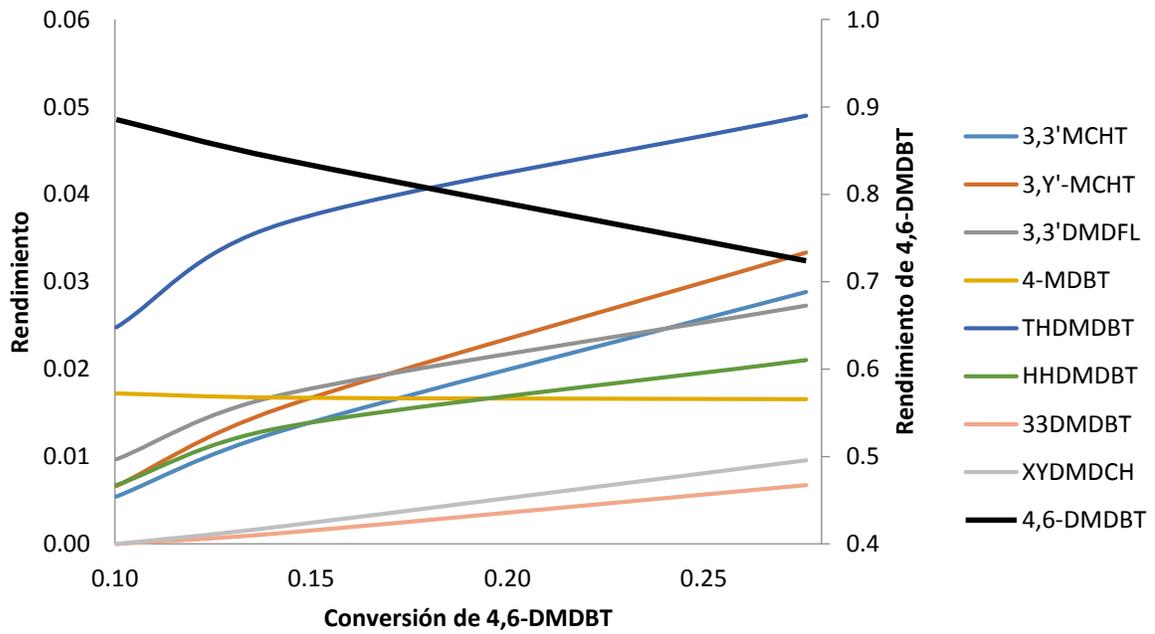


Figura C.2 Rendimiento vs Conversión de 4,6-DMDBT para MoT/Al₂O₃

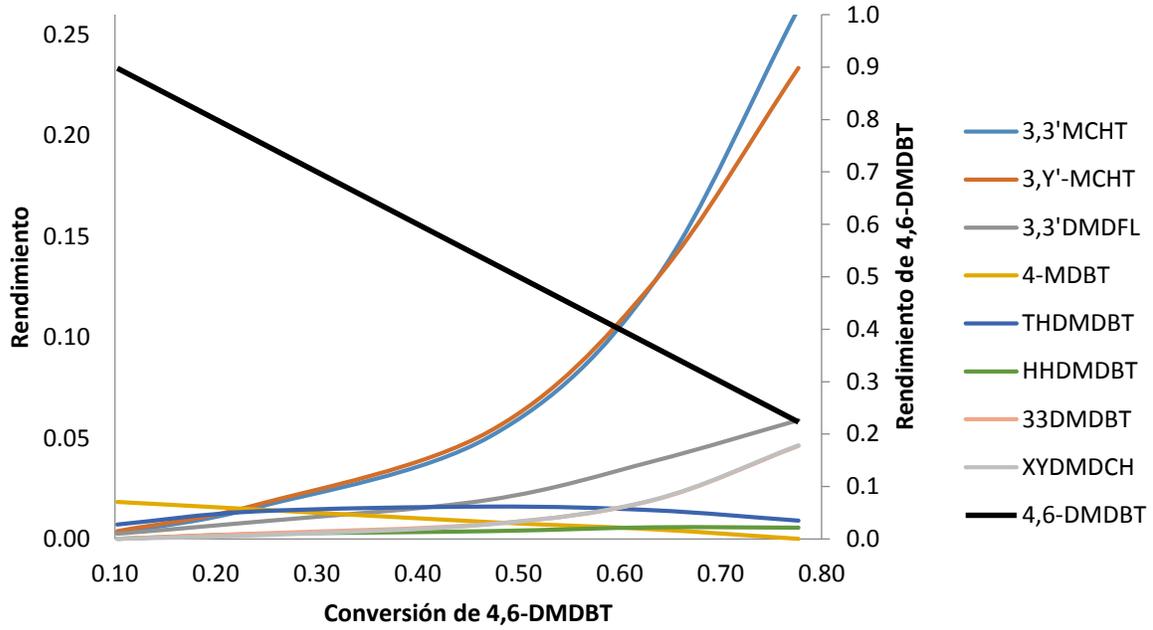


Figura C.3 Rendimiento vs Conversión de 4,6-DMDBT para NiMo/Al₂O₃

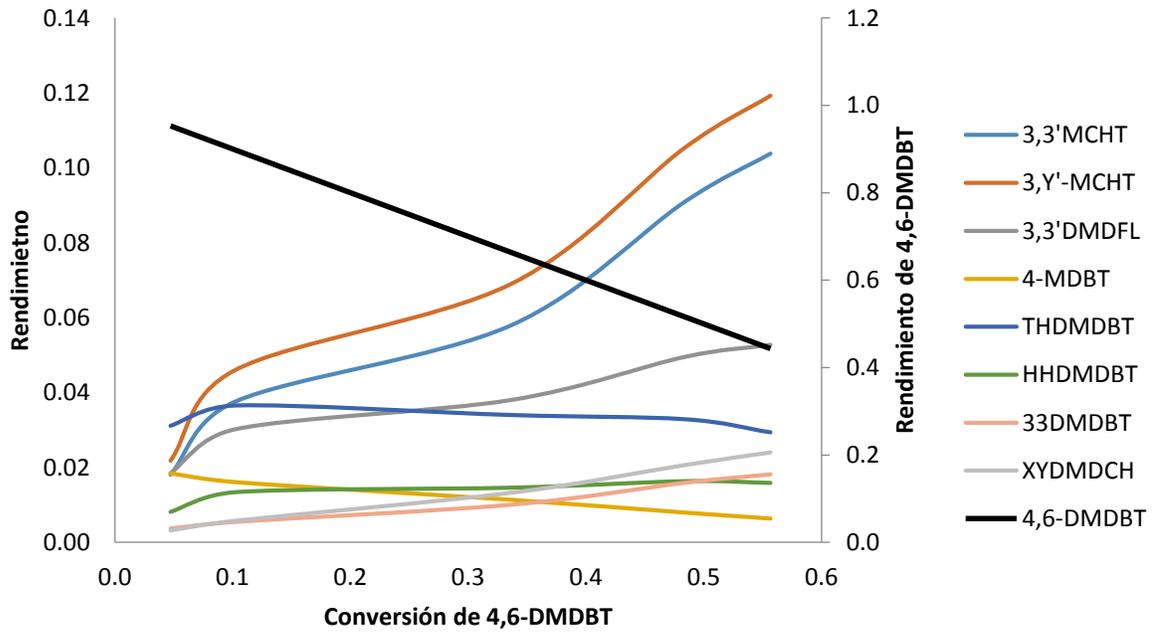


Figura C.4 Rendimiento vs Conversión de 4,6-DMDBT para NiMoT/Al₂O₃

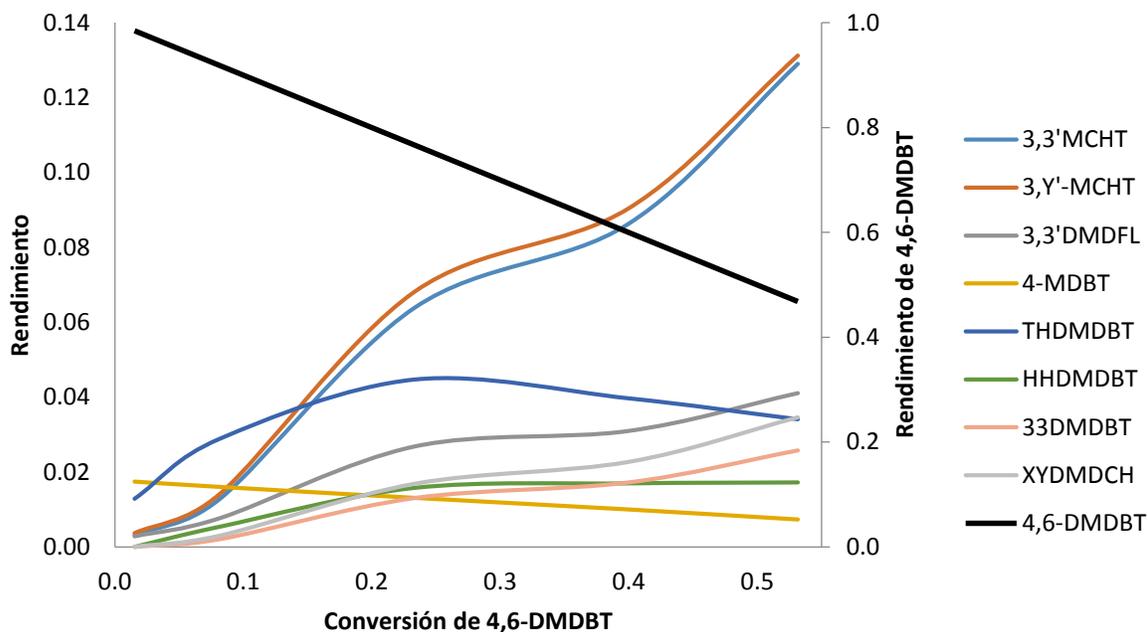


Figura C.5 Rendimiento vs Conversión de 4,6-DMDBT para W/Al₂O₃

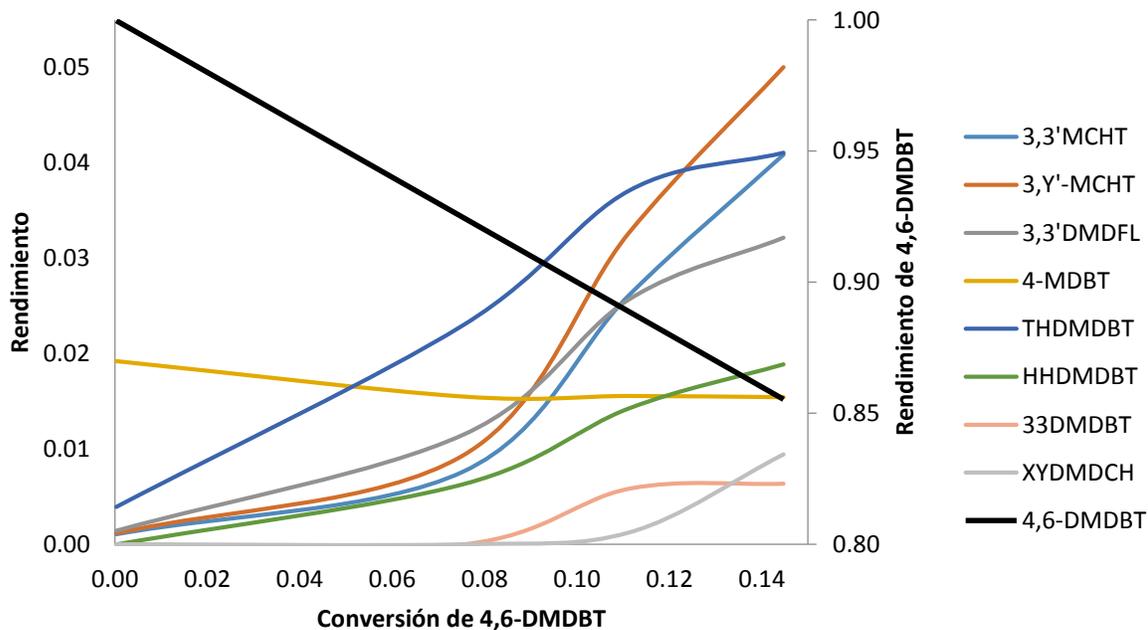


Figura C.6 Rendimiento vs Conversión de 4,6-DMDBT para WT/Al₂O₃

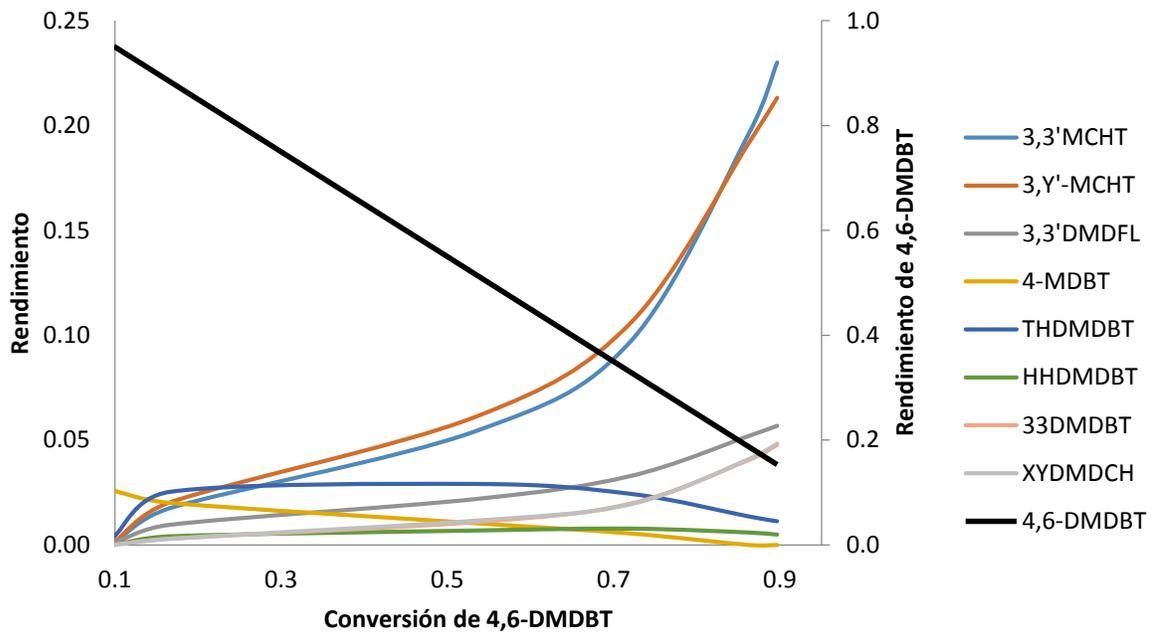


Figura C.7 Rendimiento vs Conversión de 4,6-DMDBT para NiW/Al₂O₃

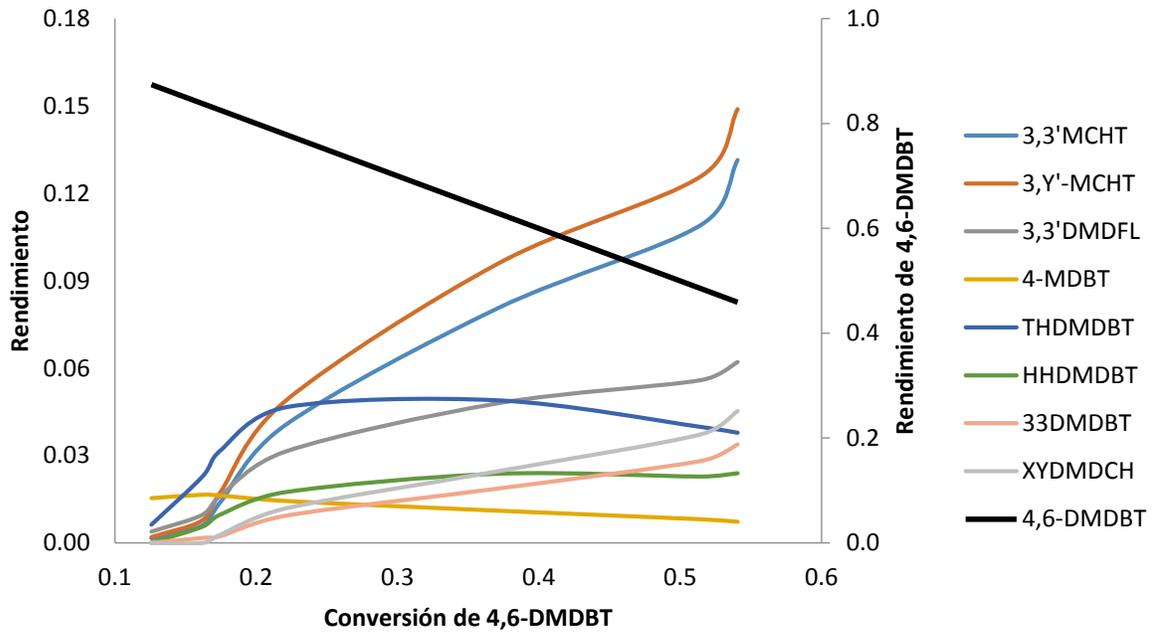


Figura C.8 Rendimiento vs Conversión de 4,6-DMDBT para NiWT/Al₂O₃

ANEXO D. CURVAS DE HISTÉRESIS

Se reporta en las figuras D.1 a D.8 las curvas de histéresis de todas las muestras analizadas en la sección 4.1.3.1.

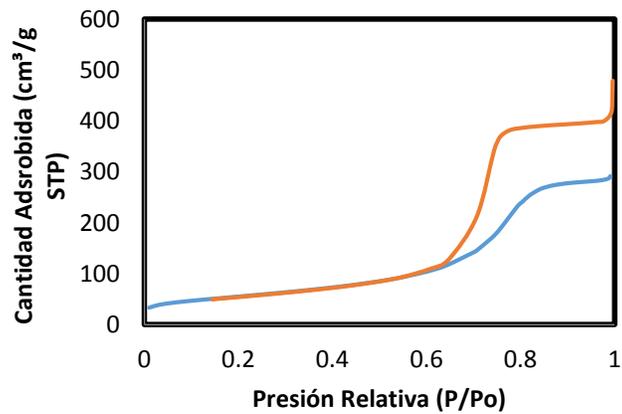


Figura D.1 Curva de histéresis, catalizador Mo/Al₂O₃

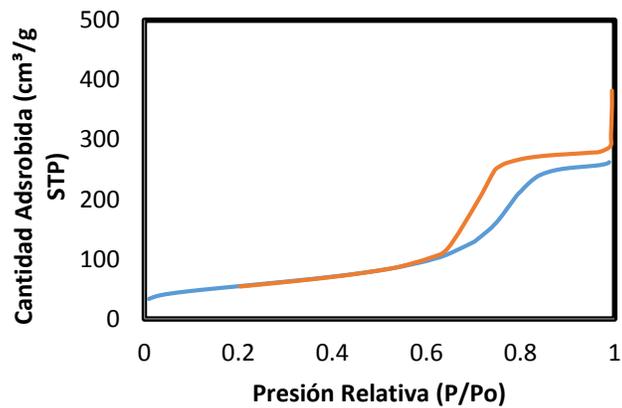


Figura D.2 Curva de histéresis, catalizador MoT/Al₂O₃

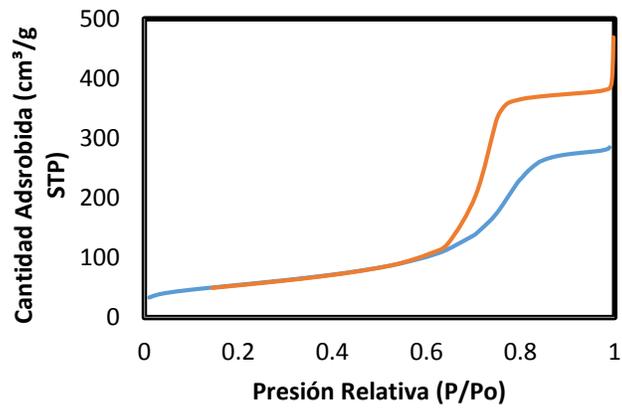


Figura D.3 Curva de histéresis, catalizador NiMo/Al₂O₃

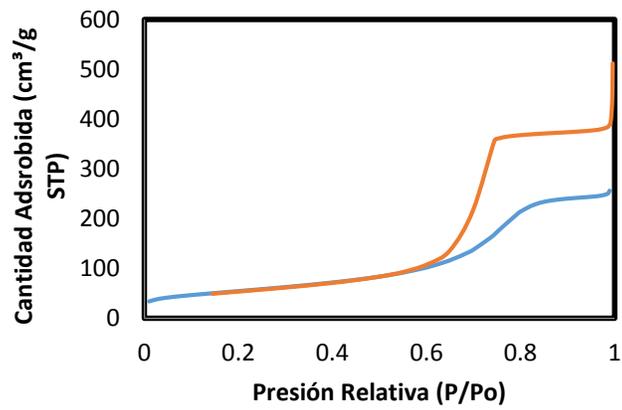


Figura D.4 Curva de histéresis, catalizador NiMoT/Al₂O₃

ANEXO E. DETERMINACIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE SITIOS ACTIVOS Y CURVAS DE ADSORCIÓN DE CO

En el equipo Nicolet Magna 550 con detector MCT, se registró cada espectro con una resolución de 4cm^{-1} y 256 barridos utilizando software OMNIC. Se tomó un espectro por cada pulso de CO adsorbido en el catalizador sulfurado a temperatura de N_2 líquido y un espectro a condiciones de vacío y temperatura de $\text{N}_{2\text{liq}}$ de catalizador sulfurado, conocido como espectro de referencia.

Para cuantificar los sitios coordinativamente insaturados (CUS), se requirió:

1. Restar al espectro de cada pulso el espectro de referencia.
2. Multiplicar cada espectro por un factor de corrección f_c , el cual normaliza todos los espectros a una pastilla sulfurada de 5 mg/cm^2 .

$$f_c = \frac{10 \times S}{2 \times m}$$

Donde S es la superficie experimental del disco en cm^2 y m es la masa experimental de la pastilla en mg.

3. Asignar la línea base a 2250 cm^{-1} y 1950 cm^{-1} .
4. Deconvolución del espectro usando curvas tipo Voigt y cuantificación del área bajo la curva de cada banda usando OMNIC y Peakfit.

En las figuras E.1 a E.12 y en las tablas E.1 a E.12, se muestran los resultados del procedimiento anterior para los espectros tomados a 1 torr al equilibrio.

Tabla E.1 Resultado de deconvolución de espectro IR de Mo/Al₂O₃.

Asignación	vco (cm ⁻¹)	Área
Al ³⁺	2187	0.0
AlOH	2154	3.536
CO fisorbido	2143	1.896
MoS ₂ banda 1	2107	6.572
MoS ₂ banda 2	2074	1.669

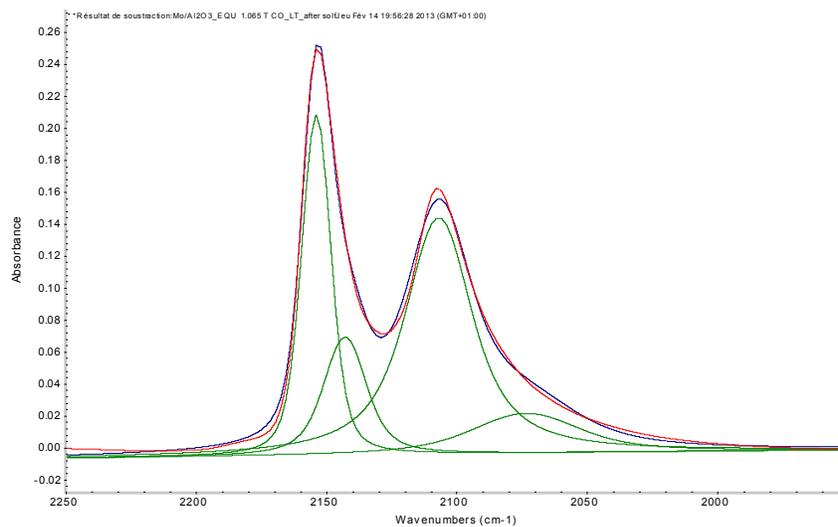


Figura E.1 Deconvolución del espectro IR de CO adsorbido a 1 Torr al equilibrio en Mo/Al₂O₃.

Tabla E.2 Resultado descomposición espectro IR de MoT/Al₂O₃.

Asignación	vco (cm ⁻¹)	Área
Al ³⁺	2186	0.05
AlOH	2155	2.7341
CO fisorbido	2143	1.7572
MoS ₂ banda 1	2107	1.072
MoS ₂ banda 2	2069	0.8106

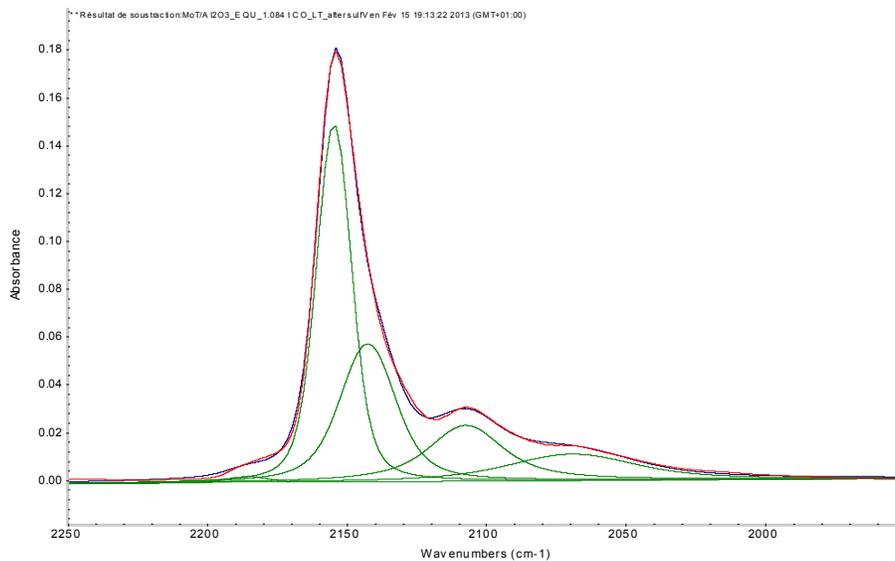


Figura E.2 Deconvolución del espectro IR de CO adsorbido a 1 Torr al equilibrio en MoT/Al₂O₃.

Tabla E.3 Resultado deconvolución espectro IR de NiMo/Al₂O₃.

Asignación	Vco (cm ⁻¹)	Área
Al ³⁺	2188	0.26
AlOH	2156	1.62
CO fisisorbido	2144	0.51
MoS ₂ banda 1	2122	1.60
NiMoS banda 1	2110	4.17
NiS _x	2086	3.26
NiMoS banda 2	2059	5.71

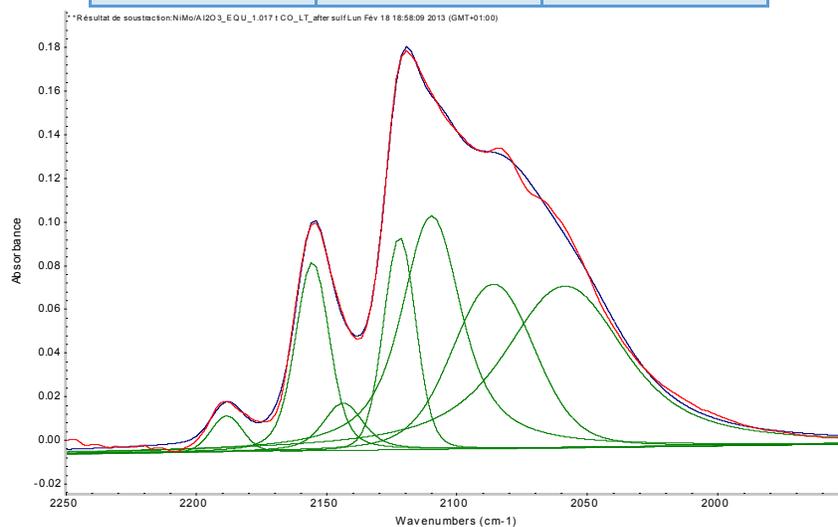


Figura E.3 Deconvolución del espectro IR de CO adsorbido a 1 Torr al equilibrio en NiMo/Al₂O₃.

Tabla E.4 Resultado deconvolución espectro IR de NiMo/Al₂O₃, Método B.

Asignación	vco (cm ⁻¹)	Área
Al ³⁺	2187	0.384
AlOH	2155	2.067
CO fisorbido	2144	0.569
MoS ₂ banda 1	2122	1.499
NiMoS banda 1	2109	6.263
NiS _x	2085	4.412
NiMoS banda 2	2058	7.446

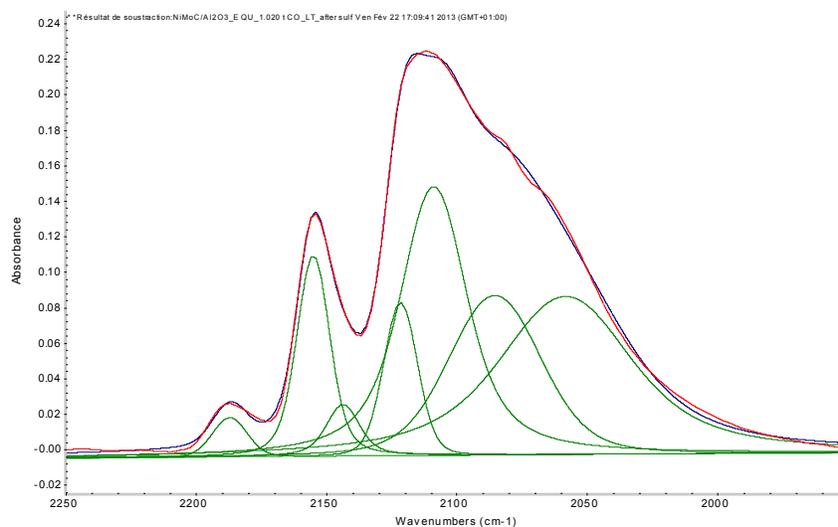


Figura E.4 Deconvolución del espectro IR de CO adsorbido a 1 Torr al equilibrio en NiMo/Al₂O₃, Método B.

Tabla E.5 Resultado descomposición espectro IR de NiMo/Al₂O₃, Método C.

Asignación	vco (cm ⁻¹)	Área
Al ³⁺	2186	0.873
AlOH	2155	4.009
CO fisorbido	2144	1.858
MoS ₂ banda 1	2124	3.802
NiMoS banda 1	2109	7.475
NiS _x	2084	5.026
NiMoS banda 2	2061	5.088

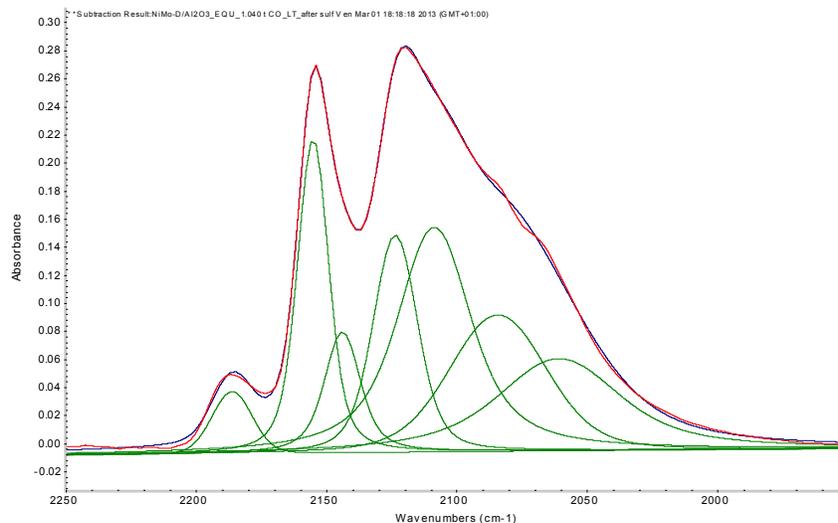


Figura E.5 Deconvolución del espectro IR de CO adsorbido a 1 Torr al equilibrio en NiMo/Al₂O₃, Método C

Tabla E.6 Resultado descomposición espectro IR de NiMoT/Al₂O₃.

Asignación	vco (cm-1)	Área
Al ³⁺	2187	0.399
AlOH	2156	2.777
CO fisisorbido	2144	0.567
MoS ₂ banda 1	2124	1.039
NiMoS banda 1	2108	2.419
NiS _x	2085	2.723
NiMoS banda 2	2055	2.791

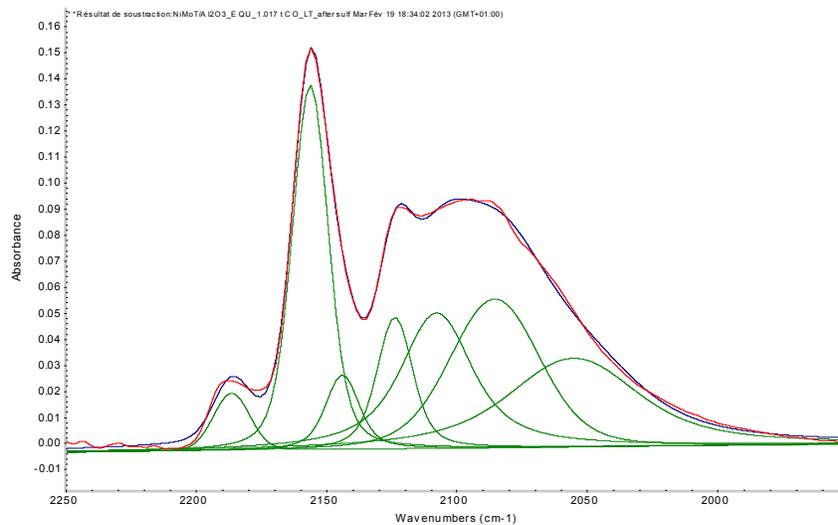


Figura E.6 Deconvolución del espectro IR de CO adsorbido a 1 Torr al equilibrio en NiMoT/Al₂O₃.

Tabla E.7 Resultado descomposición espectro IR de NiMoT/Al₂O₃, Método B.

Asignación	vco (cm-1)	Área
Al ³⁺	2187	0.383
AlOH	2156	3.340
CO fisisorbido	2144	1.130
MoS ₂ banda 1	2125	1.557
NiMoS banda 1	2107	2.460
NiS _x	2086	2.176
NiMoS banda 2	2058	1.666

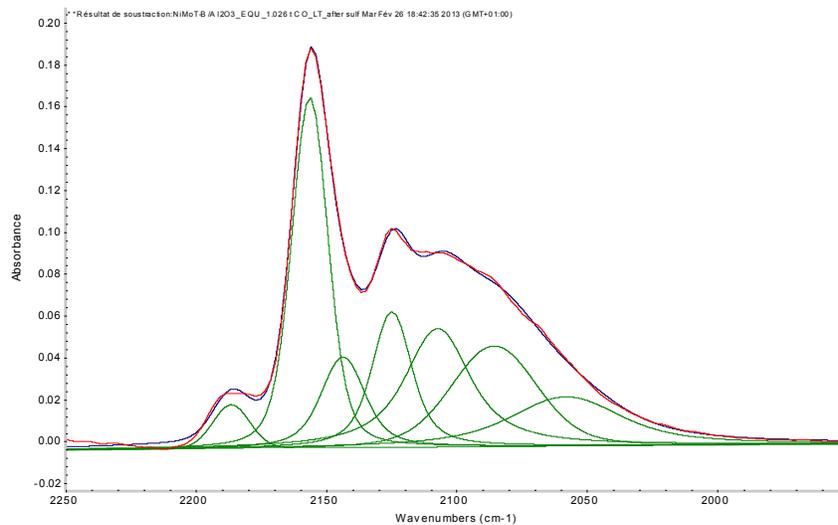


Figura E.7 Deconvolución del espectro IR de CO adsorbido a 1 Torr al equilibrio en NiMoT/Al₂O₃, Método B.

Tabla E.8 Resultado descomposición espectro IR de NiMoT/Al₂O₃, Método C

Asignación	vco (cm-1)	Área
Al ³⁺	2188	1.05
AlOH	2157	5.22
CO fisisorbido	2141	1.89
MoS ₂ banda 1	2125	2.32
NiMoS banda 1	2107	3.59
NiS _x	2086	2.78
NiMoS banda 2	2058	2.34

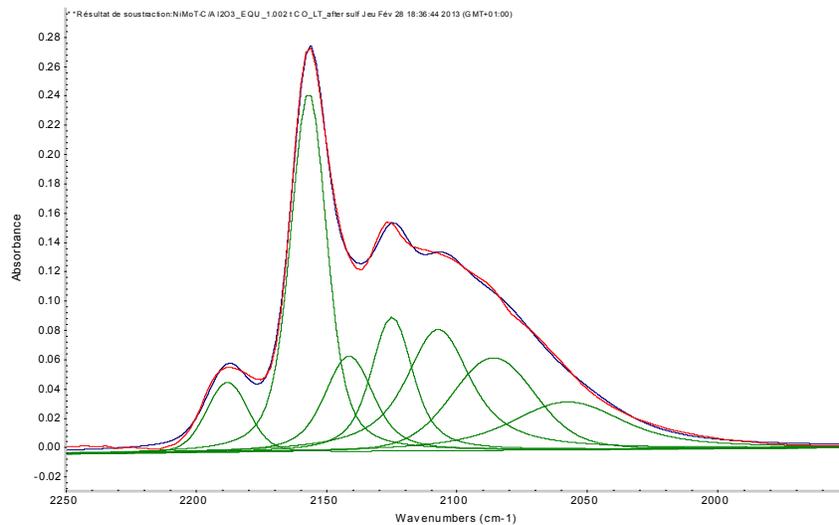


Figura E.8 Deconvolución del espectro IR de CO adsorbido a 1 Torr al equilibrio en NiMoT/Al₂O₃, Método C.