



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**DESARROLLO DE CATALIZADORES DE HIDRODESULFURACIÓN
PROFUNDA DE NiMo SOPORTADOS EN ALÚMINA-TITANIA**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

JUAN ENRIQUE ROMERO HERNÁNDEZ



MÉXICO, D.F.

AÑO 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor Rodolfo Ruiz Trejo**

VOCAL: **Profesora Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva**

SECRETARIO: **Profesor Gerardo Omar Hernández Segura**

1er. SUPLENTE: **Profesora Leticia Valle Arizmendi**

2° SUPLENTE: **Profesor Carlos Álvarez Maciel**

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio 222, Edificio de Ingeniería Química, Conjunto E,
Facultad de Química, UNAM.

Asesor del tema:

Dra. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva

Supervisor técnico:

M. en I. Julio César Morales Ortuño

SUSTENTANTE:

Juan Enrique Romero Hernández



ÍNDICE

RESUMEN	1
1 Introducción	3
2 Marco teórico	6
2.1 Generalidades	6
2.2 Hidrotratamiento (HDT)	10
2.3 Hidrodesulfuración (HDS)	12
2.3.1 Reactividad de compuestos de azufre en HDS	13
2.3.2 Mecanismo de reacción de HDS	15
2.4 Catálisis heterogénea	17
2.4.1 Componentes de un catalizador	18
2.5 Catalizadores para HDS	20
2.5.1 Fase activa en HDS	21
2.6 Soportes de los catalizadores de HDS	28
3 Objetivos	35
4 Desarrollo experimental	36
4.1 Síntesis de los soportes alúmina-titania	36
4.1.1 Síntesis de soporte de referencia γ -Al ₂ O ₃	36
4.1.2 Síntesis de material nanoestructurado de titania (NT)	36
4.1.3 Síntesis de soportes híbridos	37
4.2 Síntesis de los catalizadores de NiMo	37
4.3 Caracterización de los soportes y los catalizadores	39
4.3.1 Fisorción de nitrógeno	39
4.3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)	46
4.3.3 Difracción de rayos X de polvos (DRX)	47





4.3.4	Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis (DRS)	49
4.3.5	Reducción a temperatura programada (TPR).....	50
4.3.6	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)	51
4.3.7	Evaluación de la actividad catalítica	52
5	Resultados y discusión	55
5.1	Soportes alúmina-titania.....	55
5.1.1	Fisorción de nitrógeno.....	55
5.1.2	Difracción de rayos X de polvos (DRX)	58
5.1.3	Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis (DRS)	60
5.1.4	Reducción a temperatura programada (TPR).....	62
5.2	Catalizadores	63
5.2.1	Fisorción de nitrógeno.....	64
5.2.2	Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)	66
5.2.3	Difracción de rayos X de polvos (DRX)	66
5.2.4	Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis (DRS)	68
5.2.5	Reducción a temperatura programada (TPR).....	70
5.2.6	Caracterización de catalizadores sulfurados por HRTEM	73
5.3	Evaluación de la actividad catalítica.....	76
5.3.1	Reacción de HDS del dibenzotiofeno	76
5.3.2	Relación de productos formados	77
5.3.3	Coeficientes de rapidez de reacción para HDS de DBT	79
6	Conclusiones	82
7	Bibliografía.....	84
8	Anexos.....	93
8.1	Anexo A.....	93





8.2	Anexo B.....	98
8.3	Anexo C	99
8.4	Anexo D	100
8.5	Anexo E.....	102
8.6	Anexo F.....	106
8.7	Anexo G	107
8.8	Anexo H	109





ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Esquema general de refinación de petróleo crudo [5].	8
Figura 2.2. Proceso típico de hidrodesulfuración [10].	11
Figura 2.3. Reactor integrado a contracorriente. SynSat® Technology [12].	12
Figura 2.4. Esquema general de la reacción de HDS [13].	13
Figura 2.5. Compuestos de azufre presentes en el petróleo [13].	13
Figura 2.6. Reactividad de varios compuestos orgánicos de azufre en la reacción de HDS vs tamaño y posición de sustituyentes alquílicos en la molécula [15].	14
Figura 2.7. Rutas de reacción de HDS del DBT [16].	15
Figura 2.8. Estructura hexagonal de las unidades de S-Mo-S y sus interacciones de Van der Waals [23].	22
Figura 2.9. Cristal hexagonal de MoS ₂ mostrando los bordes de Mo y S [24].	22
Figura 2.10. Esquema disociación de hidrógeno en la superficie del catalizador [25].	23
Figura 2.11. Modelo de “ <i>Rim-Edge</i> ” [29].	24
Figura 2.12. Mecanismo de ruptura del enlace C-S en la ruta de DSD sobre MoS ₂ [27].	25
Figura 2.13. Representación esquemática de la fase mixta Ni-Mo-S [32].	26
Figura 2.14. Centros catalíticos para HDS; a) centro de DSD, b) centro de hidrogenación HID [27].	27
Figura 2.15. Posibles centros promotores de ruptura de enlace C-S (DSD) [27].	28
Figura 2.16. Esquema del proceso de formación de nanotubos de TiO ₂ [43].	33
Figura 2.17. Imágenes obtenidas por TEM de una muestra de TiO ₂ después de un tratamiento hidrotérmico a 130°C en NaOH 8 M para: (a) 12 h; (b) 24 h; (c) 24 h y lavado rápido; (d) 24 h y lavado con ácido nítrico y agua [44].	33
Figura 4.1. Equipo ASAP 2020.	40





Figura 4.2. Los cuatro tipos de isothermas comúnmente encontradas para la adsorción de nitrógeno [50,51].	41
Figura 4.3. Tipos de histéresis [50].	42
Figura 4.4. Microscopio electrónico de barrido.	46
Figura 4.5. Esquema de un difractómetro de rayos X.	48
Figura 4.6. Espectrofotómetro.	50
Figura 4.7. Equipo AutoChem II 2920.	51
Figura 4.8. Sistema de activación.	53
Figura 4.9. Reactor y cromatógrafo.	53
Figura 5.1. Isothermas de adsorción-desorción de N ₂ para los diferentes soportes (las curvas fueron desplazadas hacia arriba para mejorar la claridad).	56
Figura 5.2. Distribución de tamaño de poro de adsorción de los soportes sintetizados.	58
Figura 5.3. Difractogramas de rayos X de polvos para los soportes.	59
Figura 5.4. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis para los soportes.	61
Figura 5.5. Termogramas de reducción para los soportes.	62
Figura 5.6. Isothermas de adsorción-desorción de N ₂ para los diferentes catalizadores sintetizados (las curvas fueron desplazadas hacia arriba para mejorar la claridad).	65
Figura 5.7. Distribución de tamaño de poro de adsorción de los catalizadores.	65
Figura 5.8. Difractogramas de rayos X de polvos para los catalizadores NiMo.	67
Figura 5.9. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis para los catalizadores.	69
Figura 5.10. Termogramas de reducción de los catalizadores NiMo.	71
Figura 5.11. Micrografía de HRTEM para los catalizadores sulfurados de NiMoANT(350) (A), NiMoANT(500) (B), NiMo γ -Al ₂ O ₃ (C) y NiMoANP (D).	73





Figura 5.13. Longitud de cristales de MoS_2 en los catalizadores NiMoANT(350), NiMoANT(500), $\text{NiMo}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y NiMoANP.	75
Figura 5.12. Apilamiento de cristales de MoS_2 en los catalizadores NiMoANT(350), NiMoANT(500), $\text{NiMo}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, NiMoANP.	75
Figura 5.14. Curvas de conversión de DBT obtenidos con diferentes catalizadores sintetizados.	77
Figura 5.15. Esquema de las rutas de HDS para el DBT	78
Figura 8.1. Representación gráfica del FWHM.....	100
Figura 8.2. Termograma de reducción del catalizador $\text{NiMo}\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	101
Figura 8.3. (A) Espectro de reflectancia difusa del catalizador NiMoANT(350) y (B) Gráfico para obtener el valor de la energía de borde.	106
Figura 8.4. Distribución de formación de productos para HDS de DBT del catalizador NiMoANT(350).	107
Figura 8.5. Distribución de formación de productos para HDS de DBT del catalizador NiMoANT(500).	108
Figura 8.6. Distribución de formación de productos para HDS de DBT del catalizador $\text{NiMo}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	108
Figura 8.7. Distribución de formación de productos para HDS de DBT del catalizador NiMoANP.	109
Figura 8.8. Gráfico correspondiente a una cinética de pseudo primer orden con respecto al DBT para la reacción de HDS de DBT en presencia del catalizador NiMoANP.....	110



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Contenido de azufre permitido en combustibles mexicanos [3].	4
Tabla 2.1. Clasificación del petróleo en función de su densidad en °API [6]	6
Tabla 2.2. Temperaturas de ebullición de las diferentes fracciones de petróleo crudo [8].	7
Tabla 2.3. Procesos de refinación del petróleo [5].	8
Tabla 2.4. Condiciones típicas de operación para unidades de HDS [11].	11
Tabla 2.5. Compuestos orgánicos de azufre típicos y sus rutas de HDS [12].	16
Tabla 2.6. Soportes más comunes para catalizadores de HDS [30].	29
Tabla 4.1. Nomenclatura de los soportes preparados.	37
Tabla 4.2. Nomenclatura de los catalizadores sintetizados.	38
Tabla 4.3. Rampas de calentamiento de catalizadores preparados.	39
Tabla 5.1. Características texturales de los soportes.	55
Tabla 5.2. Tamaño de cristal para los soportes.	60
Tabla 5.3. Energías de borde de los soportes preparados.	61
Tabla 5.4. Consumo de hidrógeno para los soportes.	63
Tabla 5.5. Características texturales de los catalizadores.	64
Tabla 5.6. Composición química de catalizadores sintetizados (en % en peso)...	66
Tabla 5.7. Tamaño de cristal para los catalizadores.	68
Tabla 5.8. Energías de borde de los catalizadores de NiMo.	70
Tabla 5.9. Consumo de H ₂ y grado de reducción (α) para los diferentes catalizadores.	72
Tabla 5.10. Tamaño y número de pilas promedio de MoS ₂ en los diferentes catalizadores.	74



Tabla 5.11. Porcentaje de conversión de DBT obtenido con los catalizadores de NiMo.....	76
Tabla 5.12. Relación de productos al 50% de conversión de DBT para los catalizadores de NiMo.....	79
Tabla 5.13. Coeficientes de rapidez de reacción de pseudo-primer orden.	80
Tabla 8.1. Volumen de impregnación de cada soporte.....	99
Tabla 8.2. Tratamiento de datos para determinar el coeficiente de rapidez de reacción de pseudo-primer orden para el catalizador NiMoANP.....	111





ABREVIATURAS

α	Grado de reducción de especies oxidadas
γ -Al ₂ O ₃	Soporte de alúmina en su fase cristalina gamma
ANP	Soporte híbrido de γ -Al ₂ O ₃ /Nanopolvo de TiO ₂ anatasa
ANT(350)	Soporte de γ -Al ₂ O ₃ /titania nanoestructurada calcinado a 350°C
ANT(500)	Soporte de γ -Al ₂ O ₃ /titania nanoestructurada calcinado a 500°C
API	Siglas de American Petroleum Institute
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BF	Bifenilo
CG	Cromatografía de gases
CHB	Ciclohexilbenceno
D _{ads}	Diámetro de poro de adsorción
DBT	Dibenzotiofeno
D _{des}	Diámetro de poro de desorción
DHC	Diciclohexilo
DRS UV-Vis	Espectroscopía de reflectancia difusa en UV-Vis
DRX	Difracción de rayos X
DSD	Ruta de desulfuración directa en la reacción de HDS
E _g	Energía de borde de absorción
EPA	Siglas en inglés para Agencia para la protección del ambiente
HDS	Hidrodeshulfuración
HDT	Hidrotratamiento





HID	Ruta de hidrogenación en la reacción de HDS
HMA	Heptamolibdato de amonio
HRTEM	Siglas en inglés de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
IUPAC	Siglas en inglés de Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
k_1	Coefficiente de rapidez de reacción ($L/g_{cat} \cdot s$)
NiMo	Catalizador de Mo promovido por Ni
NOM	Siglas de Norma Oficial Mexicana
NP	Nanopolvo de TiO_2 anatasa
NT	Titania nanoestructurada
S_{BET}	Área superficial calculada por el método BET (m^2/g)
SEM	Siglas en inglés de microscopía electrónica de barrido
SEMARNAT	Siglas de Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales
SENER	Siglas de Secretaría de Energía
SMSI	Siglas en inglés de interacción fuerte metal-soporte
TCD	Siglas en inglés de detector de conductividad térmica
TEM	Siglas en inglés de microscopía electrónica de transmisión
THDBT	Tetrahidrodibenzotiofeno
TPR	Siglas en inglés de reducción a temperatura programada
V_p	Volumen total de poros (cm^3/g)



RESUMEN

En México el consumo de combustibles se destina mayoritariamente al sector del transporte, siendo las gasolinas y el diesel los más utilizados. Su uso origina una serie de problemas ambientales importantes, entre ellos, la emisión a la atmósfera de compuestos como el óxido de azufre, óxido de nitrógeno y dióxido de carbono. Estos gases se acumulan en la atmósfera provocando la lluvia ácida y el efecto invernadero.

Actualmente, las estrategias de refinación de la industria del petróleo están orientadas a procesar una mayor proporción de crudos pesados, abundantes en la oferta nacional. Además, como resultado de los decretos normativos cada vez más estrictos para la protección de la salud y el medio ambiente, las nuevas demandas del mercado se están orientando hacia nuevos y mejores combustibles de calidad ecológica, que permitan disminuir emisiones contaminantes y coadyuven a mejorar el medio ambiente. Con el objetivo de cumplir con las especificaciones ambientales en cuanto al contenido de azufre (15 ppm S), se lleva a cabo la hidrodesulfuración profunda para obtener combustibles de ultra bajo contenido de azufre.

Estos combustibles se pueden obtener utilizando un diseño de catalizadores avanzados o un diseño de reactor novedoso. De estas dos alternativas, el diseño avanzado del reactor representa un alto costo y una modificación en la infraestructura de las refinerías. La otra alternativa, el diseño avanzado de catalizadores es una opción viable, porque no se necesita hacer modificaciones en las instalaciones de las refinerías y minimiza los costos de operación.

El catalizador convencional de Ni-Mo soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presenta baja actividad catalítica para la eliminación de compuestos refractarios debido a su baja habilidad hidrogenante. La funcionalidad hidrogenante del catalizador depende también del soporte utilizado por ejemplo, los catalizadores soportados en



materiales de titania son activos para la HDS de compuestos refractarios que prefieren la ruta de hidrogenación.

En este proyecto se buscó mejorar las propiedades de los catalizadores de NiMo soportados en γ -Al₂O₃ mediante la preparación de materiales híbridos de γ -Al₂O₃ y materiales nanoestructurados de titania con el fin de optimizar las funcionalidades de los catalizadores NiMo en la hidrosulfuración de dibenzotiofeno (DBT), que por su estructura química se utilizó como modelo para la reacción de HDS, debido a la alta dificultad de remover el S de la misma.

Los soportes y catalizadores fueron caracterizados por las técnicas de fisisorción de nitrógeno, DRX, DRS y TPR. Adicionalmente, los catalizadores fueron caracterizados mediante la técnica SEM-EDX y los catalizadores sulfurados mediante la técnica HRTEM.

Los catalizadores sulfurados fueron evaluados en la reacción catalítica de HDS de una muestra de dibenzotiofeno (DBT).

Con base en los resultados obtenidos, los catalizadores de NiMo soportados en ANT(350) y ANT(500) mostraron la actividad mayor en la HDS de DBT que el catalizador de referencia NiMo γ -Al₂O₃.



1 Introducción

La dependencia que se tiene sobre el uso de los hidrocarburos, así como el incremento de la población urbana, han ocasionado que los problemas ambientales hayan aumentado considerablemente en las últimas décadas.

El consumo de energía en México se destina mayoritariamente al sector del transporte, siendo las gasolinas y el diesel los combustibles más utilizados. Los hidrocarburos siguen siendo la principal fuente de energía primaria con una aportación del 88.7%. El diesel es un combustible de transporte, tanto en vía terrestre (automóviles, autobuses, camiones y locomotoras), como en vía marítima (embarcaciones marinas) y otras como equipos agrícolas, etc. Por esta razón, los motores de diesel son entre 25-40% más utilizados que los motores de gasolina. Al llevarse a cabo la combustión incompleta en este tipo de motores, se emiten partículas de NO_x , SO_x , CO y CO_2 . No obstante, las partículas de NO_2 y SO_3 emitidas, son precursoras de los ácidos nítrico y sulfúrico respectivamente, los cuales son los principales compuestos presentes en la lluvia ácida. Ambos ácidos se originan en la atmósfera al reaccionar el trióxido de azufre (SO_3) y el dióxido de nitrógeno (NO_2) con agua [1]. Los efectos ocasionados por el agua proveniente de la lluvia ácida dependen de diversos factores, como el grado de acidez del agua, la composición química del suelo y su capacidad de amortiguamiento (*buffering*), así como de las características de los organismos vivos afectados. Como consecuencia, la lluvia ácida contribuye a la reducción del pH en ecosistemas terrestres y acuáticos y permite la movilización de metales tóxicos, especialmente del aluminio, lo que ocasiona una variedad de efectos, como son daños a bosques y suelos, peces y otros seres vivos, además de daños en materiales de construcción y a la salud humana [1].

Debido a los daños ocasionados por estas emisiones, se implementaron regulaciones ambientales con el objetivo de reducir la concentración de compuestos de azufre en los diferentes combustibles de transporte.



Uno de los organismos encargados de regular las legislaciones ambientales en Estados Unidos, es la Agencia para la Protección del Ambiente (EPA por sus siglas en inglés), que a partir de junio de 2006, exigió que la cantidad máxima permitida de azufre para gasolina fuera de 30 partes por millón (ppm), mientras que para el diesel de 15 ppm [2].

En México, la Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), señala en la norma NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 los contenidos máximos permisibles en combustibles de origen fósil.

En la Tabla 1.1, se enlista el contenido de azufre permitido actualmente para diferentes combustibles mexicanos. Para el diésel, el contenido máximo permitido es de 15 ppm, mientras que para el diesel empleado en el sector agrícola y marino el contenido máximo es de alrededor de 5000 ppm [3].

Tabla 1.1. Contenido de azufre permitido en combustibles mexicanos [3].

Combustible	Contenido máximo de azufre (ppm)
Pemex Diesel	15
Diesel (para motores del servicio agrícola o marino)	5000
Pemex Magna	30 a 80
Pemex Premium	30 a 80

La industria petrolera ha promovido en la última década el desarrollo de nuevos métodos y la optimización de técnicas ya existentes, con el objetivo de cumplir con la legislación ambiental. Esto ha provocado que en los últimos años se hayan buscado diferentes alternativas para aumentar la remoción de compuestos azufrados. Una propuesta es la modificación del esquema de los procesos de hidrotratamiento. Sin embargo, esta alternativa implica una gran inversión y elevados costos de instalación.

Actualmente, entre los procesos alternativos se encuentran: adsorción, biodesulfuración, desulfuración oxidativa y desulfuración por líquidos iónicos.



No obstante, una opción más viable es una mejora en el proceso utilizado actualmente para este fin, el cual es la hidrodesulfuración (HDS). Hoy en día este proceso se realiza en presencia de un catalizador heterogéneo de NiMo soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, el cual presenta la desventaja de que no permite producir diesel con menos de 15 ppm de S.

Una posible solución ante esta problemática es realizar una mejora a este proceso; lo que conlleva al desarrollo de nuevos catalizadores, con la ventaja de no llevar a cabo modificaciones en las instalaciones ni en las condiciones de operación que se encuentran disponibles en la actualidad, lo que implica un ahorro económico.

El presente trabajo de tesis se enfocó en el desarrollo de catalizadores de NiMo soportados en un material híbrido de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y titania nanoestructurada para su uso en la reacción de HDS profunda del DBT.



2 Marco teórico

2.1 Generalidades

El petróleo ha sido determinante en México para su economía, finanzas públicas, industria, desarrollo tecnológico, balanza comercial, sus relaciones con el exterior y tiene la capacidad para cumplir una función prioritaria como motor de su desarrollo futuro. Resulta tan significativo para México, que el sector de la energía no puede tratarse de manera aislada del resto de la economía. Se requiere energía para crecer y para aumentar nuestra calidad de vida. El 90% de la energía primaria que se consume en México proviene de los hidrocarburos. El desarrollo del sector explica en buena medida el comportamiento de las variables económicas fundamentales [4] y desempeña un papel importante en la vida cotidiana del ser humano, ya que de él se obtiene una amplia gama de productos dependiendo del corte a tratar, tales como la gasolina y el diesel utilizado en vehículos. También es utilizado en la industria petroquímica para obtener productos derivados como plásticos y fibras sintéticas; además de generar energía eléctrica y calorífica [5].

Actualmente existen varios tipos de crudo, dependiendo de la ubicación geográfica en que se encuentren y estos son clasificados de acuerdo a su densidad en °API, el cual es un parámetro que define su calidad [6].

En la Tabla 2.1 se muestra la clasificación del petróleo en función de su densidad en °API.

Tabla 2.1. Clasificación del petróleo en función de su densidad en °API [6]

Aceite Crudo	Densidad (g/cm ³)	Densidad: °API
Extrapesado	1.0 y mayor	10.0
Pesado	1.0 - 0.92	10.0 – 22.3
Mediano	0.92 – 0.87	22.3 – 31.1
Ligero	0.87 – 0.83	31.1 – 39
Superligero	0.83 y menor	39 y mayor



En México existen principalmente tres tipos de petróleo, clasificados de la siguiente manera:

Olmeca: Superligero con densidad de 39.3 °API y 0.8% de azufre en peso.

Istmo: Ligero con densidad de 33.6 °API y 1.3% de azufre en peso.

Maya: Pesado con densidad de 22 °API y 3.3% de azufre en peso [6].

De los tipos de petróleo antes mencionados el que se extrae en mayor proporción es el Maya, el cual contiene la mayor cantidad de compuestos azufrados. Para su uso y comercialización el crudo es primeramente tratado mediante procesos físicos como la destilación para separarlo en fracciones. En la Tabla 2.2 se muestran las temperaturas a las que se obtienen las distintas fracciones de petróleo crudo.

Las refineras tienen como función principal la producción de una serie de productos que incluyen a las naftas o gasolinas, gas licuado, kerosina, gasóleos ligeros, gasóleos pesados, lubricantes, parafinas y asfaltos a partir del petróleo. La destilación fraccionada o *topping*, es la unidad que no puede faltar en ninguna refinería y los cortes resultantes pueden estar listos para su uso (combustibles, por ejemplo) o sufrir tratamientos posteriores. Entre estos últimos procesos conviene destacar el craqueo (*cracking*) catalítico y la reformación (*reforming*) [7].

Tabla 2.2. Temperaturas de ebullición de las diferentes fracciones de petróleo crudo [8].

Fracciones de petróleo	Temperaturas (°C)
Butanos y más ligeros	<32.2
Gasolinas	32.2-104.4
Naftas	104.4-157.2
Kerosinas	157.2-232.2
Gasóleos ligeros	232.2-343.3
Gasóleos pesados	343.3-426.7
Residuo	>426.7

La refinación de petróleo crudo comienza con la destilación primaria, cuyas fracciones obtenidas se dirigen a procesos adicionales como los de hidrodesulfuración, reformación de naftas, desintegración catalítica y térmica y

reducción de viscosidad que dan origen a los productos petrolíferos que se comercializan en el mercado: gasolina automotriz, diesel, combustóleo, turbosina y coque de petróleo. En la Figura 2.1 se muestra el esquema general de refinación, donde se presentan una serie de procesos que se realizan para obtener los productos petrolíferos comercializables.

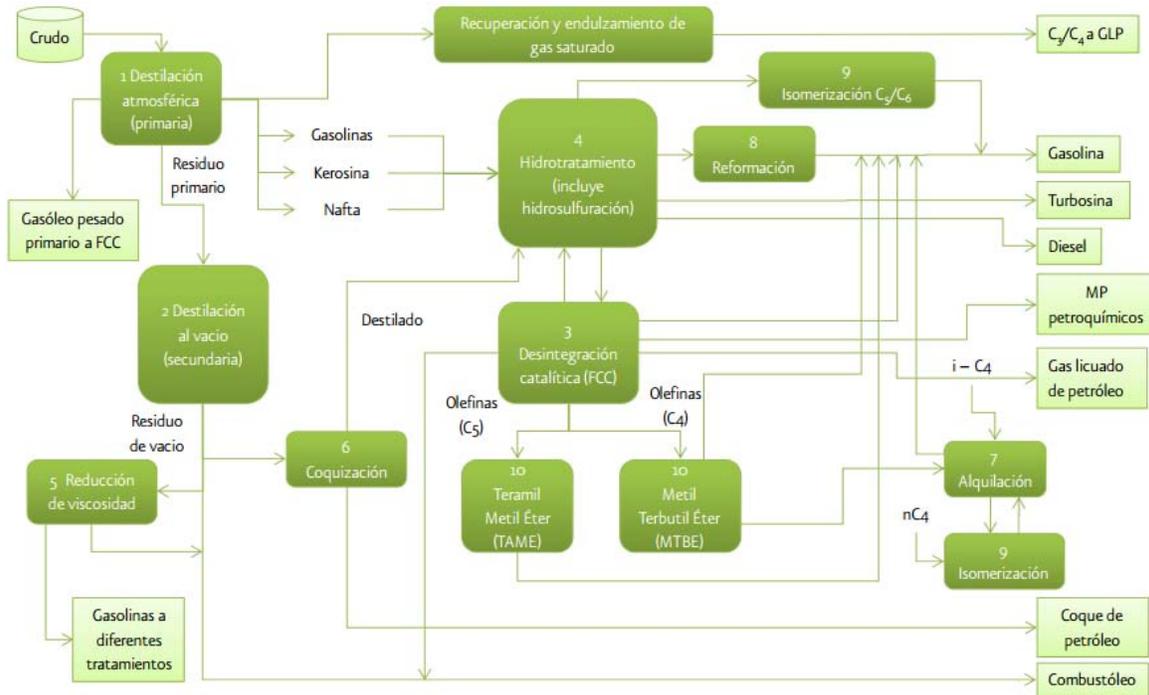


Figura 2.1. Esquema general de refinación de petróleo crudo [5].

En la Tabla 2.3 se describen brevemente los principales procesos de refinación del petróleo.

Tabla 2.3. Procesos de refinación del petróleo [5].

Proceso de refinación	Descripción
Destilación atmosférica	Consiste en la separación de la mezcla de hidrocarburos líquidos en componentes específicos, mediante aplicación de calor hasta lograr evaporar cada componente, aprovechando su diferente punto de ebullición.
Destilación al vacío	Proceso intermedio para extraer, del residuo atmosférico, el gasóleo usado como carga a las plantas de desintegración catalítica FCC, así como las fracciones para elaboración de aceites lubricantes.



Tabla 2.3. (Continuación)

Desintegración catalítica	Proceso que consiste en descomponer las moléculas de hidrocarburos más grandes, pesadas o complejas, en moléculas más ligeras y simples. Se lleva a cabo a temperaturas en el intervalo de 455-540°C y a presiones ligeramente arriba de la atmosférica en presencia de un catalizador. La utilización de este proceso permite incrementar el rendimiento de gasolina y de otros hidrocarburos olefínicos ligero y destilados que tienen aplicaciones diversas en la industria del petróleo.
Hidrotratamiento	Proceso cuyo objetivo es eliminar los componentes contaminantes que contienen las fracciones de petróleo, haciéndolos reaccionar con hidrógeno a temperaturas comprendidas entre 315 y 430°C a presiones que varían de 7 a 210 kg/cm ² , en presencia de catalizadores diversos. A partir de este proceso se cuenta con fracciones con una menor cantidad de impurezas, como el azufre, nitrógeno y algunos metales como el vanadio que llegan a envenenar a los catalizadores de otros procesos. También ocurren reacciones adicionales que complementan el tratamiento al eliminar compuestos nitrogenados, convertir olefinas en compuestos saturados y reducir el contenido de aromáticos.
Reducción de viscosidad	Proceso empleado en la refinación de petróleo para obtener hidrocarburos de bajo peso molecular tales como gases, gasolina, gasóleos y residuos de baja viscosidad, a partir de residuos de vacío de alta viscosidad.
Coquización fluida	Proceso en el cual fluidos sólidos se desintegran térmicamente para obtener productos líquidos y gaseosos además del coque. El proceso utiliza calor producido por el quemado de 25% del coque generado para proveer de calor al proceso (496-538°C).
Alquilación	Los procesos de alquilación comprenden la combinación de una olefina con un hidrocarburo parafínico o aromático, en presencia de un catalizador. El proceso involucra la unión de propileno o butilenos con isobutano, en presencia de ácido fluorhídrico o sulfúrico como catalizador, para formar una isoparafina denominada alquilado ligero.
Reformación	Proceso que mejora la calidad antidetonante de fracciones de la gasolina modificando la estructura molecular. Cuando se lleva a efecto mediante calor, se le conoce como reformación térmica y como reformación catalítica cuando se le asiste mediante un catalizador.
Isomerización	Proceso mediante el cual se altera el arreglo fundamental de los átomos de una molécula sin adherir o sustraer nada de la molécula original.
Producción de TAME y MTBE	Oxigenantes que se utilizan como aditivo para incrementar el octanaje en la gasolina, y su utilización depende de la legislación (ambiental) con relación a la composición y calidad de las gasolinas.



2.2 Hidrotratamiento (HDT)

Este proceso tiene como objetivo eliminar las impurezas presentes tales como azufre, nitrógeno, oxígeno y metales en fracciones de petróleo como la nafta, la kerosina, las gasolinas y el diesel por tratamiento de las alimentaciones con hidrógeno a temperatura y presión elevada en presencia de un catalizador [9]. El intervalo de temperaturas a las que se llevan a cabo las reacciones de hidrotratamiento va de 315-430°C y presiones que varían de 7 a 206 bar (100 a 2987 psi).

Las reacciones de hidrotratamiento que se llevan a cabo principalmente son las siguientes:

- Hidrodesulfuración (HDS): Se eliminan compuestos que contienen azufre tales como mercaptanos, sulfuros, bisulfuros, polisulfuros, tiofenos, dibenzotiofenos y alquildibenzotiofenos.
- Hidrodesnitrogenación (HDN): Se eliminan compuestos que contienen nitrógeno como la quinolina y el carbazol principalmente.
- Desmetalización: Proceso que consiste en remover todos los metales presentes en las cargas tales como el níquel y el vanadio.

Durante el hidrotratamiento del petróleo se lleva a cabo la HDS la cual es importante debido a que remueve gran parte de los compuestos azufrados. Sin la HDS los catalizadores utilizados en pasos subsecuentes de refinación serían envenenados. Cuando el proceso de HDS es capaz de desulfurar una mayor cantidad de moléculas azufradas, llegando a una concentración menor a 10 ppm de azufre se conoce como —desulfuración profunda”.

En el proceso de hidrodesulfuración (HDS) (Véase Figura 2.2), la alimentación que es principalmente una mezcla de hidrocarburos, se introduce en un reactor catalítico de lecho empacado, donde se mezcla con una corriente de hidrógeno con relación de más de 100 veces la concentración de compuestos azufrados, para producir H₂S e hidrocarburos refinados. Los productos de la reacción pasan a través de un intercambiador de calor para calentar a la corriente de alimentación, para posteriormente separarlo del sulfuro de hidrógeno e hidrógeno en un tanque

separador (flash) de alta presión. Después, el H_2S es introducido a una columna de absorción con una solución de aminas, para recuperar al hidrógeno que será recirculado. La corriente líquida que sale del flash se envía a una columna de desorción donde se purifica obteniendo diesel de bajo contenido de azufre [10].

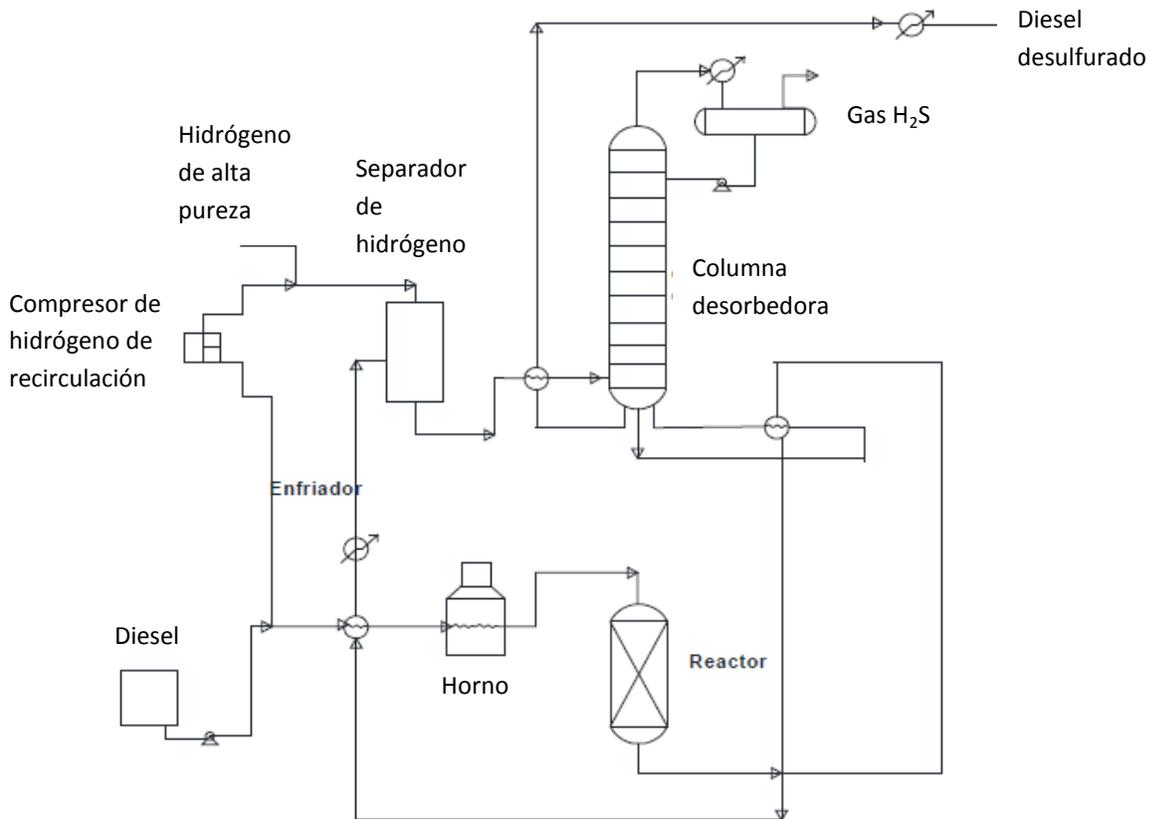


Figura 2.2. Proceso típico de hidrodesulfuración [10].

En la Tabla 2.4, se muestran las condiciones típicas de operación de los reactores de hidrodesulfuración, para diferentes fracciones de crudo.

Tabla 2.4. Condiciones típicas de operación para unidades de HDS [11].

Proceso:	Presión (bar)	Temperatura (°C)	Flujo/volumen de catalizador (h ⁻¹)
Nafta	7-30	280-320	3 a 10
Kerosina	15-30	300-330	2 a 6
Diesel	15-90	320-390	1 a 4
Fondos de destilación al vacío	100-200	370-410	0.5 a 1.5

Además de la mejora de los catalizadores, la actualización de los equipos de hidrotratamiento es una opción posible para mejorar la remoción de azufre de fracciones de petróleo. Convencionalmente, se utilizan reactores de lecho fijo con suministro de hidrocarburos e hidrógeno en flujo paralelo (co-corriente), lo que resulta en un perfil de concentración de H_2 y H_2S desfavorable a través del reactor. Debido a la alta concentración de H_2S a la salida del reactor, se inhibe la remoción de las últimas ppm de S. Una operación en contracorriente puede proveer un perfil de concentración más favorable. En el modo de operación a contracorriente, la alimentación de hidrocarburos se introduce en el domo del reactor y el hidrógeno se alimenta en el fondo, lugar donde su presencia es más deseable. El H_2S se retira del reactor en el domo, evitando así una posible recombinación de H_2S y olefinas en la salida del reactor [12].

Un ejemplo comercial de este enfoque es el proceso de hidrotratamiento basado en SynSat® Technology. El esquema general de proceso se muestra en la Figura 2.3.

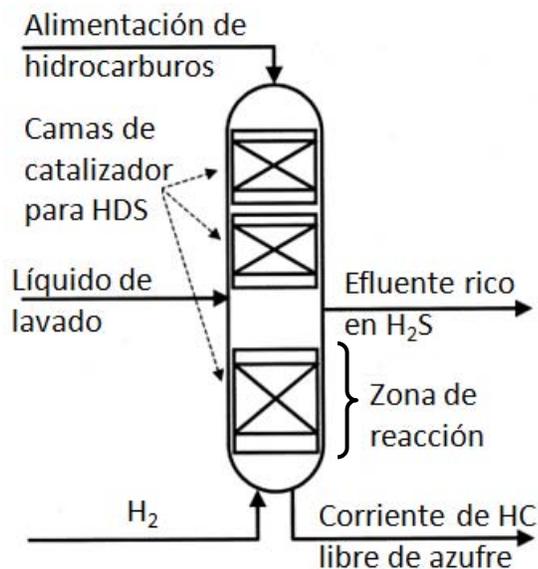


Figura 2.3. Reactor integrado a contracorriente. SynSat® Technology [12].

2.3 Hidrodesulfuración (HDS)

El proceso industrial usado en las refinerías para eliminar los compuestos de azufre de diferentes fracciones del petróleo es conocido como hidrodesulfuración catalítica. En la reacción de HDS, el hidrógeno gaseoso reacciona con los

compuestos de azufre en presencia de un catalizador heterogéneo a alta temperatura y presión. En esta reacción se produce el correspondiente hidrocarburo desulfurado y H_2S (Véase la Figura 2.4) [13].

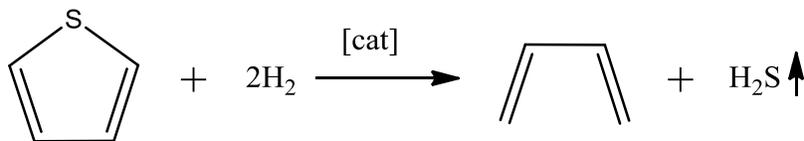


Figura 2.4. Esquema general de la reacción de HDS [13].

Las principales moléculas tratadas en HDS dependen del corte o fracción de petróleo a procesar. Por ejemplo, en combustibles diesel son principalmente: benzotiofenos alquil-sustituidos, dibenzotiofenos, alquildibenzotiofenos y dialquildibenzotiofenos, estos últimos con sustituyentes alquilo en diferentes posiciones (Véase la Figura 2.5).

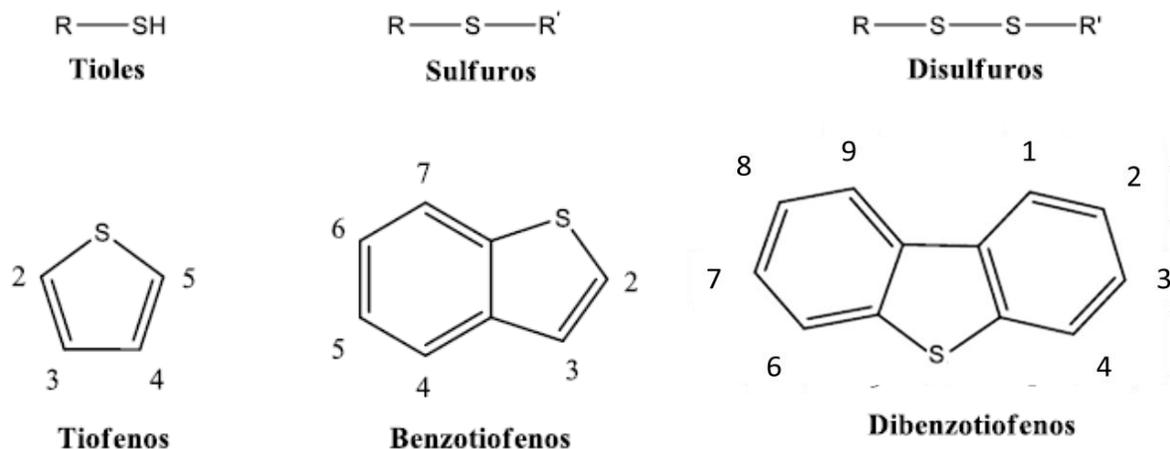


Figura 2.5. Compuestos de azufre presentes en el petróleo [13].

2.3.1 Reactividad de compuestos de azufre en HDS

En la HDS de fracciones de hidrocarburos, la eliminación de azufre de compuestos como tioles y tioéteres es bastante sencilla pero la remoción se complica para compuestos aromáticos de azufre y es aún más difícil para los compuestos aromáticos de azufre dialquil sustituidos en las posiciones 4 y 6, los cuales resisten el tratamiento de HDS bajo condiciones típicas, por lo cual se conocen como compuestos refractarios debido a la dificultad para su desulfuración.

Como ejemplo, la actividad de desulfuración sobre un catalizador $\text{CoMoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ va en este orden: 2,8-DMDBT > 3,7-DMDBT > 4,6-DMDBT, siendo que el último compuesto presenta la tasa de conversión más baja. Los efectos electrónicos de los grupos alquilo son reconocidos como responsables de la actividad relativamente mayor del 2,8-DMDBT hacia HDS, mientras que la pobre reactividad del 4,6-DMDBT ha sido atribuida al impedimento estérico provocado por los grupos metilo, los cuales hacen al átomo de azufre inaccesible a los sitios activos de los catalizadores [14].

En la Figura 2.6 se muestran las estructuras químicas de los compuestos con azufre más comunes en fracciones de hidrocarburos usados generalmente como combustibles. En ella se grafica su reactividad en la reacción de HDS como función del tamaño de la molécula y posición de los sustituyentes alquílicos [15].

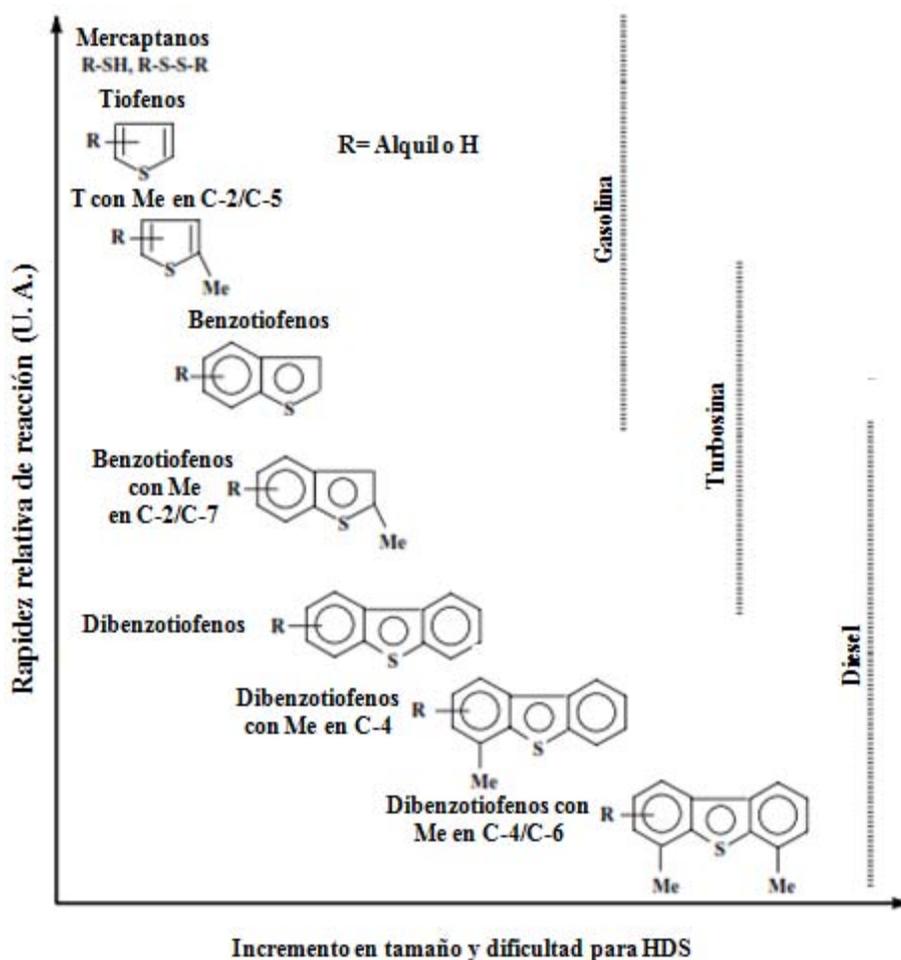


Figura 2.6. Reactividad de varios compuestos orgánicos de azufre en la reacción de HDS vs tamaño y posición de sustituyentes alquílicos en la molécula [15].

Aunque el petróleo crudo contiene gran variedad de tioles, dialquil y diaril sulfuros, disulfuros, tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos, alquil y dialquildibenzotiofenos (Véase la Figura 2.6), estos últimos son los que presentan una mayor resistencia a la desulfuración, razón por la cual los potenciales catalizadores para HDS son probados con modelos de diferentes estructuras de dibenzotiofenos (DBT).

2.3.2 Mecanismo de reacción de HDS

Para el desarrollo de nuevos catalizadores y la optimización del proceso de HDS, se requiere del estudio de las reacciones involucradas en dicho proceso, ya que a pesar de su importancia industrial, existen muchos aspectos que aún son desconocidos en relación al proceso catalítico. Por ejemplo, el efecto del soporte del catalizador, la fase activa del mismo y el papel del promotor en la modificación de la actividad catalítica. Se han propuesto dos vías principales para obtener productos desulfurados: la primera se llama desulfuración directa (DSD) y la segunda es la ruta de hidrogenación (HID). En la ruta de DSD, el átomo de azufre es removido de la estructura y se sustituye por hidrógeno, sin hidrogenación de los dobles enlaces de los ciclos, mientras que, en la ruta HID, se asume que al menos un anillo aromático se hidrogena antes de retirar el átomo de azufre [14,16].

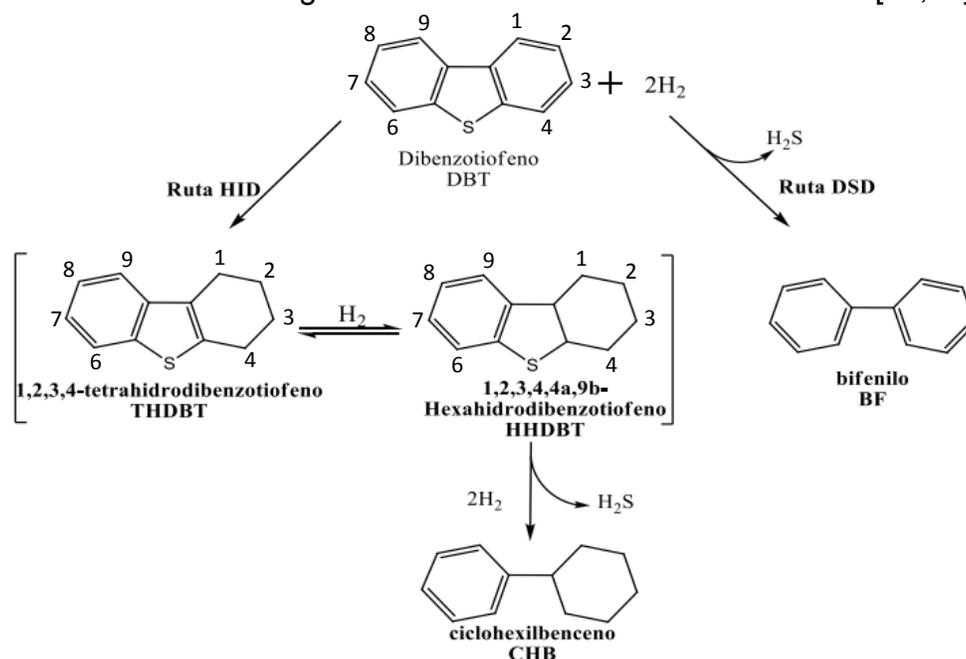
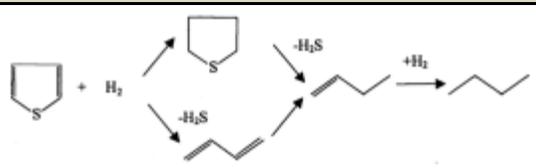
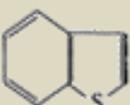
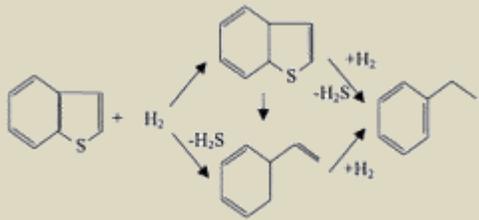
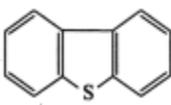
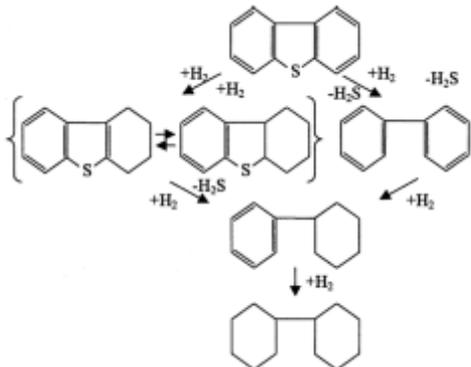


Figura 2.7. Rutas de reacción de HDS del DBT [16].

Como puede apreciarse en la Figura 2.7, para la reacción de HDS del DBT, la ruta de DSD ocurre sin hidrogenación de los dobles enlaces de los anillos del DBT, liberándose H_2S y como producto principal se forma bifenilo (BF), en tanto que para la ruta de HID ocurre primero la hidrogenación del DBT para formar el tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT), que posteriormente se hidrogena formando hexahidrodibenzotiofeno (HHDBT). La hidrogenólisis de este último da como resultado la formación de ciclohexilbenceno (CHB) como producto principal.

En la Tabla 2.5 se muestran algunos de los compuestos orgánicos de azufre presentes en fracciones de hidrocarburos y sus rutas de HDS [12].

Tabla 2.5. Compuestos orgánicos de azufre típicos y sus rutas de HDS [12].

Tipo de compuesto orgánico de azufre	Estructura Química	Mecanismo de la reacción de HDS ^a
Mercaptanos	$R-S-H$	$R-S-H + H_2 \rightarrow R-H + H_2S$
Sulfuros	R^1-S-R^2	$R^1-S-R^2 + H_2 \rightarrow R^1-H + R^2-H + H_2S$
Disulfuros	$R^1-S-S-R^2$	$R^1-S-S-R^2 + H_2 \rightarrow R^1-H + R^2-H + H_2S$
Tiofeno		
Benzotiofeno		
Dibenzotiofeno		

^a Las rutas de reacción para alquil tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno son similares a la reacción de sus contrapartes no alquiladas.



La selectividad para hidrogenación de los dibenzotiofenos aumenta cuando la concentración de hidrógeno es mayor. La más rápida hidrogenación (HID) de dibenzotiofeno sugiere que esta ruta se favorece a concentraciones de hidrógeno superiores, resultando en consumos de hidrógeno más altos para HDS a altas presiones. Esta selectividad depende del tipo de catalizador empleado. Houalla et al. [17] encontraron que el rendimiento de ciclohexilbenceno (CHB) a una conversión dada de DBT fue aproximadamente 3 veces mayor con catalizador de Ni-Mo/Al₂O₃ que con catalizador de Co-Mo/Al₂O₃, y también observaron que el sulfuro de hidrógeno no inhibe la hidrogenación. Esto parece indicar que el hidrógeno no es adsorbido molecularmente, como la ecuación de hidrogenólisis de dibenzotiofeno implicaría si se interpretara de acuerdo con el formalismo establecido en el modelo de Langmuir-Hinshelwood [16]. La existencia de una ecuación de rapidez de hidrogenólisis (DSD) para el DBT y otra de hidrogenación (HID) es consistente con la idea de que los dos tipos de reacciones tienen lugar en tipos de sitios catalíticos separados dentro del cristal de sulfuro.

Por último, es importante mencionar que aún no se sabe con precisión si las moléculas de hidrógeno compiten con las moléculas orgánicas por los mismos sitios activos del catalizador [16].

2.4 Catálisis heterogénea

El término catálisis fue usado por primera vez por Berzelius en 1836, para describir algunas reacciones de conversión y descomposición causadas por ciertas sustancias (catalizadores). Desde sus orígenes la catálisis ha ido ganando importancia hasta convertirse en las últimas décadas en una parte muy importante de la industria química en general. Es tal su impacto que los productos elaborados a través de su aplicación obtienen precios en el mercado que superan en gran medida el producto interno bruto de muchos países del mundo.

Los catalizadores heterogéneos, cumplen un papel muy importante en la mayoría de las industrias químicas tales como, en los múltiples procesos de la



refinación del petróleo, en la industria petroquímica, en la industria de productos inorgánicos como en la síntesis del amoníaco y la producción de ácido sulfúrico y nítrico, en la industria de alimentos como en la hidrogenación de aceites, en el control de la contaminación, etc. [18]

2.4.1 Componentes de un catalizador

Un catalizador es una sustancia que incrementa la rapidez de una reacción que avanza hacia el equilibrio, sin ser consumido en el proceso. El concepto fundamental, derivado desde el punto de vista químico de un catalizador, es que una reacción involucra procesos cíclicos en los cuales sobre un sitio activo del catalizador se forma un complejo con los reactivos y productos intermedios, a partir del cual se desprenden los productos principales y así se restaura el sitio activo original y continúa el ciclo. Es importante aclarar que un catalizador no puede cambiar la conversión al equilibrio, determinada por la termodinámica, y su papel está restringido a la aceleración de la rapidez de una determinada reacción, o a la inhibición de reacciones no deseadas.

Aunque algunos catalizadores se usan en estado puro masivo (donde el agente activo se encuentra sólo), la gran mayoría de ellos están formados por varios componentes, entre los cuales los más importantes son [18]:

Fase activa.- Es propiamente la sustancia catalítica y la que produce la aceleración en la reacción química. Los agentes catalíticos pueden ser: conductores metálicos, aislantes y semiconductores. Los agentes activos depositados sobre la superficie de un soporte son por lo general metales y semiconductores, mientras que los catalizadores no conductores son comúnmente no soportados. Los catalizadores metálicos son principalmente metales que pueden formar óxidos, los cuales son factibles de reducir. Estos catalizadores funcionan con gran efectividad en reacciones de hidrogenación y oxidación.

Los aislantes (óxidos metálicos no conductores), que actúan con un mecanismo muy diferente al de los conductores o semiconductores, se caracterizan por su acidez y son efectivos para catalizar reacciones de craqueo,



polimerización, alquilación, isomerización y deshidratación-hidratación. En general, los aislantes son irreductibles. Los semiconductores que presentan variación proporcional en su conductividad eléctrica como función de la temperatura, catalizan efectivamente reacciones similares a las catalizadas por metales nobles o de transición.

Soporte.- Es una sustancia, generalmente muy poco activa en la reacción, de gran superficie específica y porosidad, cuyo objeto principal es extender el área del agente activo. Además de aumentar la superficie activa del catalizador, el soporte puede tener otras virtudes valiosas, entre las cuales cabe destacar las siguientes: mejora la estabilidad del catalizador, evitando la unión o sinterización de los sitios activos por efecto de la alta temperatura; facilita la transferencia de calor en reacciones fuertemente exotérmicas (oxidaciones), evitando así la acumulación de calor y la elevación de la temperatura en el interior de pastillas porosas que ponen en peligro la estabilidad del catalizador; mejora las características mecánicas.

Los soportes sólidos usados en catálisis, poseen cavidades en el interior de las partículas unitarias, que reciben el nombre de poros. Estos se clasifican de acuerdo a su tamaño en tres grandes grupos:

- Poros de diámetro superior a 50 nm (500 Å), que se denominan macroporos.
- Poros de diámetro inferior a 2 nm (20 Å), denominados microporos.
- Poros de diámetro intermedio (2-50 nm) o mesoporos.

Promotor.- Es una sustancia química que se agrega al catalizador con el objeto de mejorar sus propiedades catalíticas. Dichas sustancias presentan poca o nula actividad, pero si se adicionan a una fase activa, aumentan significativamente su actividad catalítica, selectividad o resistencia a la desactivación. No siempre es posible explicar con exactitud la acción del promotor, ya que si bien en algunos



casos se ha observado intervención de tipo físico, que consiste en estabilizar las características estructurales del sólido, en otros casos ha sido de tipo químico o electrónico, que favorece la transferencia de electrones entre los reactivos y catalizador. Los promotores se clasifican como promotores físicos o químicos.

Aditivo: Cuando se utilizan para mantener la integridad física del soporte y/o del agente catalítico depositado se llaman promotores físicos. Cuando el aditivo aumenta la actividad intrínseca del agente catalítico se denomina promotor químico. Existen también promotores químicos negativos; es decir, inhibidores de reacciones químicas laterales no deseadas. Los promotores se pueden agregar durante la preparación del catalizador o durante la reacción [18].

2.5 Catalizadores para HDS

Los catalizadores utilizados industrialmente en el proceso de HDS son a base de sulfuro de molibdeno (MoS_2), soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, con la adición de algún promotor comúnmente Co o Ni [16]. Sin embargo, los compuestos refractarios tales como el 4,6-DMDBT presentan una pobre reactividad hacia la HDS, la cual ha sido atribuida al impedimento estérico provocado por los grupos metilo, los cuales hacen al átomo de azufre inaccesible a los sitios activos de los catalizadores, llevándose preferentemente la ruta de HID, donde inicialmente se hidrogena al menos un anillo aromático antes de retirar el átomo de azufre [14].

Como se mencionó anteriormente, en los compuestos refractarios la ruta de hidrogenólisis ocurre con menor probabilidad comparada con la ruta de hidrogenación, razón por la cual el catalizador convencional de Ni-Mo soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presenta baja actividad catalítica para la eliminación de dichos compuestos debido a su baja habilidad hidrogenante. Por lo tanto, para preparar un buen catalizador de HDS profunda para diesel, es necesario aumentar su funcionalidad hidrogenante.



A pesar de que los catalizadores soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presentan una buena actividad en la eliminación de azufre de compuestos tiofénicos, benzo- y dibenzotiofénicos no refractarios, su actividad es muy baja en la eliminación de dibenzotiofenos refractarios. Por lo anterior, el problema de la producción de diesel de ultra bajo contenido de azufre, que cumpla con la nueva norma oficial mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 que limita el contenido de azufre a 15 ppm a partir del 2008 [19], radica principalmente en el desarrollo de un nuevo catalizador con alta eficiencia en la eliminación de dibenzotiofenos refractarios que sobreviven durante la HDS convencional [20].

2.5.1 Fase activa en HDS

En el proceso de hidrodesulfuración, la fase activa está compuesta por sulfuros de metales de transición. La accesibilidad y bajo costo del molibdeno hacen a éste, el catalizador de mayor uso a nivel industrial, aunque también se observa una alta actividad catalítica en otros metales, especialmente Rh, Ir, Ru, Os, Pd, Pt y Ni, de los cuales algunos de éstos han sido empleados como promotores [21].

Se ha observado que la habilidad hidrogenante de diferentes catalizadores depende fuertemente de la fase activa (Mo ó W) y el promotor (Ni ó Co). El níquel se utiliza con frecuencia como promotor de catalizadores de hidrotratamiento basados en Mo-W, ya que es capaz de activar el hidrógeno [22].

En general, el precursor de óxido de molibdeno es transformado en MoS_2 soportado durante la sulfuración. Dentro de la capa de MoS_2 , el Mo (IV) se une a seis sulfuros (S^{2-}) en una coordinación antiprismática trigonal con distancias de 2.41 y 3.16 Å para el Mo-S y Mo-Mo respectivamente. La estructura tridimensional del MoS_2 tiene forma hexagonal (Véase la Figura 2.8). El plano basal (0 0 0 1) está completamente cubierto por átomos de azufre y es inactivo para reacciones catalíticas, mientras que los sitios activos catalíticamente están localizados en la superficie de los bordes, los cuales contienen átomos de molibdeno y sulfuro coordinativamente insaturados. En el bulto de la estructura de MoS_2 , cada átomo de molibdeno está coordinado a seis átomos de azufre y cada átomo de azufre

está coordinado a tres átomos de molibdeno en una unidad antiprismática trigonal. Esto produce una superficie de borde separada del bulto de la estructura de MoS_2 , paralela a los planos $(1\ 0\ 0)$ o $(0\ 1\ 0)$ que expone a los átomos de molibdeno o azufre coordinativamente insaturados. Al final de los bordes separados de molibdeno (llamado borde de molibdeno, o plano de borde $1\ 0\ \bar{1}\ 0$), cada uno de los átomos de molibdeno está coordinado a cuatro átomos de azufre, mientras que al final de los bordes separados de azufre (llamado borde de azufre, o plano de borde $\bar{1}\ 0\ 1\ 0$), cada uno de los átomos de azufre está coordinado a dos átomos de molibdeno.

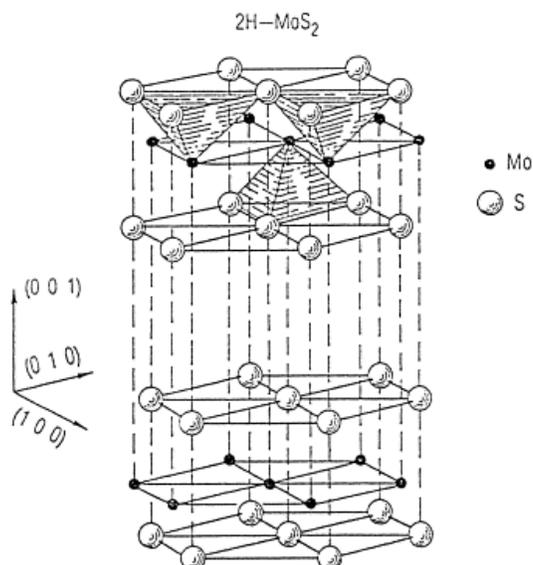


Figura 2.8. Estructura hexagonal de las unidades de S-Mo-S y sus interacciones de Van der Waals [23].

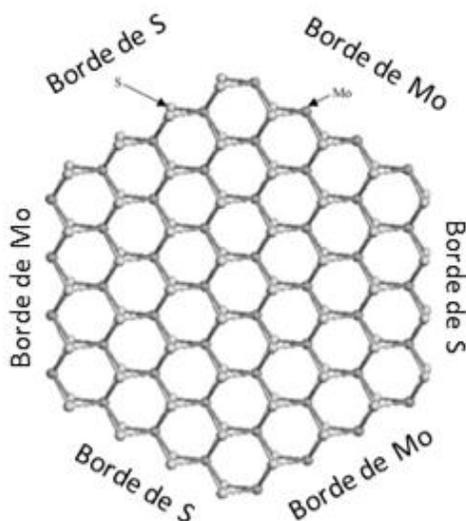


Figura 2.9. Cristal hexagonal de MoS_2 mostrando los bordes de Mo y S [24].



La Figura 2.9 muestra un cristal hexagonal de MoS_2 que consiste en una sola capa de S-Mo-S, la cual fue propuesta por Kasztelan et al. [24]. El hidrógeno puede activar la superficie del MoS_2 reaccionando con el azufre para crear vacancias en los bordes de los planos de MoS_2 . Esto permite la posibilidad de que el hidrógeno pueda existir en la superficie como especie adsorbida. La disociación de hidrógeno en la superficie catalítica es un factor importante en las reacciones de hidrotratamiento.

El hidrógeno diatómico se puede disociar heterolíticamente en la superficie del catalizador sobre un sitio insaturado del metal y un átomo de azufre, u homolíticamente sobre pares de azufre como se muestra en la Figura 2.10.

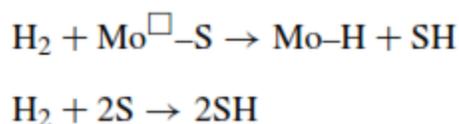


Figura 2.10. Esquema disociación de hidrógeno en la superficie del catalizador [25].

Donde Mo^{\square} es un átomo de molibdeno con una vacancia de azufre. Aún no se entiende completamente dónde y cómo es que las moléculas de hidrógeno se disocian en la superficie del catalizador de MoS_2 . No obstante Alexiev et al. [26] reportaron que el hidrógeno enlaza preferencialmente a los átomos de azufre de pares de S-S en los bordes de S del MoS_2 , y que la formación de Mo-H sobre los bordes de Mo era muy poco probable.

La sustitución de molibdeno por Ni o Co también cambia los enlaces de átomos de azufre en el borde de la superficie del catalizador. La remoción de átomos de azufre desde los bordes sustituidos es un proceso exotérmico, en contraste con catalizadores de MoS_2 no promovidos [27,28]. Esto implica que la sustitución de átomos de molibdeno por el promotor disminuye la energía de enlace del azufre en los planos de borde. La baja energía de enlace del azufre conduce a una baja cobertura de azufre en los bordes de catalizadores promovidos generando más sitios insaturados en el metal, los cuales se cree son los sitios activos para reacciones de hidrotratamiento. La sustitución de átomos de molibdeno con átomos de Ni en el borde de S y en el borde de Mo tiene un efecto similar como

con átomos de Co. Sin embargo, la energía de enlace en los bordes de S promovidos con Ni es más débil que con Co. Las diferentes estructuras de DBT son usadas como compuesto modelo, y los átomos de Mo coordinativamente insaturados en los bordes de la superficie de MoS_2 son considerados como los sitios activos.

A través del modelo “Rim-Edge” propuesto por Daage y Chianelli [29], se demostró que en los cristales de MoS_2 existen dos tipos de sitios activos: sitios “Rim” y “Edge”. Los sitios “Rim” son aquellos asociados con los bordes de las capas terminales del cristal, mientras que los sitios “Edge” se asocian a aquellos con las orillas de las capas internas en la pila. Se considera que los planos basales del cristal no presentan ninguna actividad catalítica. Esto tiene como consecuencia que la desulfuración directa (DSD) se lleva a cabo en ambos sitios activos “Rim” y “Edge”, en tanto que la hidrogenación (HID) de DBT ocurre exclusivamente en los sitios “Rim” (Véase la Figura 2.11) [29].

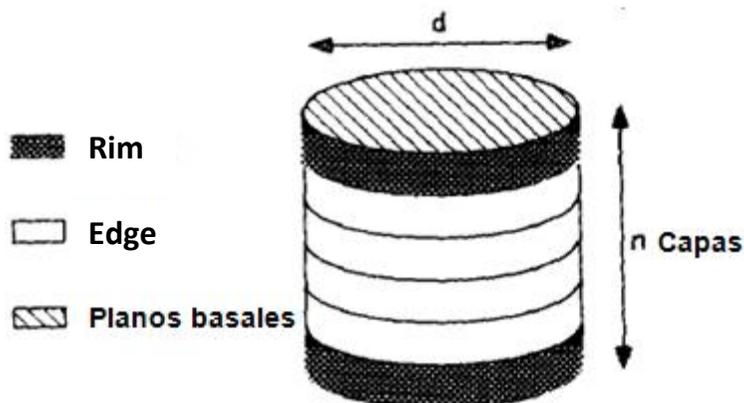


Figura 2.11. Modelo de “Rim-Edge” [29].

Variando la relación del diámetro del cristal y su altura se puede cambiar la proporción de ambos tipos de sitios y la selectividad del catalizador en las reacciones de HID y DSD [29].

El mecanismo de la ruptura del enlace C-S en la ruta de DSD sobre MoS_2 se muestra en la Figura 2.12.

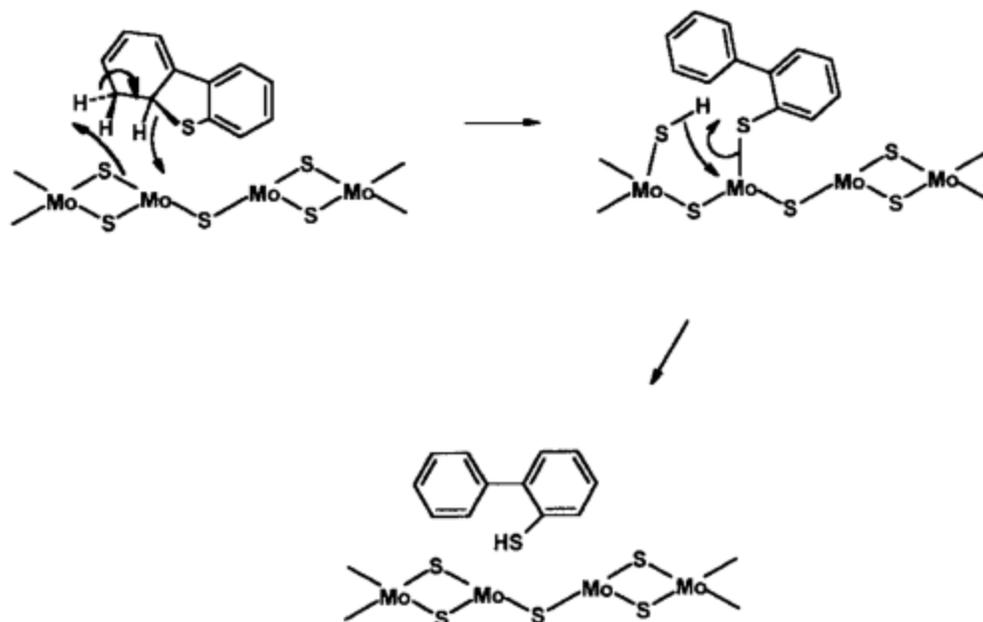


Figura 2.12. Mecanismo de ruptura del enlace C-S en la ruta de DSD sobre MoS_2 [27].

Cuando las partículas de MoS_2 no se encuentran promovidas por Ni o Co, éstas asumen una forma casi triangular. En el momento que el promotor entra en los cristales, la estructura de la partícula se transforma en hexágonos truncados o triángulos con aristas recortadas [30].

La estructura exacta de los sitios activos en los catalizadores NiMo o CoMo es aún tema de debate, pero actualmente el modelo más aceptado es el modelo Co-Mo-S o Ni-Mo-S propuesto por Topsøe et al. [30]. En este modelo, la fase activa y el promotor forman una fase mixta Co-Mo-S, donde los átomos del promotor se encuentran entrelazados a la superficie de los cristales de MoS_2 a través de enlaces de azufre con geometría de pirámide tetragonal (véase la Figura 2.13). Los cálculos de la teoría de densidad funcional (DFT, por sus siglas en inglés), muestran que al agregar el promotor a la estructura MoS_2 , baja la energía de enlace Mo-S en las aristas, lo que provoca el aumento del número de sitios activos [28,31].

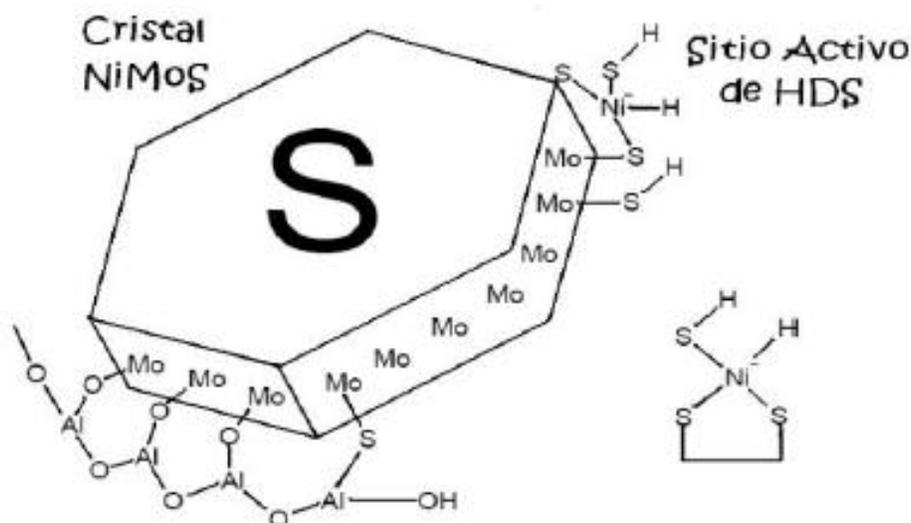


Figura 2.13. Representación esquemática de la fase mixta Ni-Mo-S [32].

Los átomos del promotor ocupan sitios en los bordes de las así llamadas estructuras NiMoS, lo cual conduce a un incremento en la reactividad comparada con los sitios del borde de Mo puro. Los sitios coordinativamente insaturados (CUS, por sus siglas en inglés) a lo largo de los bordes de las partículas de catalizador, son los que proveen los sitios activos, donde las moléculas se pueden adsorber y reaccionar. Esto sugiere que el rol de los promotores Ni y Co es facilitar la generación de sitios metálicos coordinativamente insaturados mediante la reducción de la energía de enlace en el borde. Si los átomos del borde de S están débilmente unidos, la concentración de S en equilibrio bajo cierta relación de H_2/H_2S será más pequeña y el número de sitios activos correspondiente será más grande [28].

Las principales características que deben tener los catalizadores usados para HDS profunda son:

- Los centros catalíticos deben ser capaces de activar (adsorber) los anillos aromáticos de las moléculas de sustrato con el fin de hacer posible su hidrogenación.
- Deberán adsorber y disociar las moléculas de hidrógeno.

- El catalizador debe ser capaz de retener a los átomos de S resultantes de la descomposición de la molécula orgánica [27].

Por lo tanto los centros catalíticos deben mostrar las cualidades o funciones indicadas a continuación:

➤ **Para adición de H₂**

- ✓ Tener al menos una vacante para adsorber el sustrato a través de al menos uno de sus anillos aromáticos.
- ✓ Poseer una vacante para adsorber un átomo de hidrógeno con carácter de hidruro.
- ✓ Disponer de un átomo de S²⁻ vecino para adsorber un átomo de hidrógeno como protón.

➤ **Para ruptura del enlace C-S**

- ✓ Poseer una vacante para adsorber el dihidro-, tetrahidro-, o hexahidrointermediario.
- ✓ Disponer de una vacante para —actuar— (centro tipo Lewis) y retener un átomo de azufre.
- ✓ Tener disponible un átomo de S²⁻ actuando como un sitio básico.

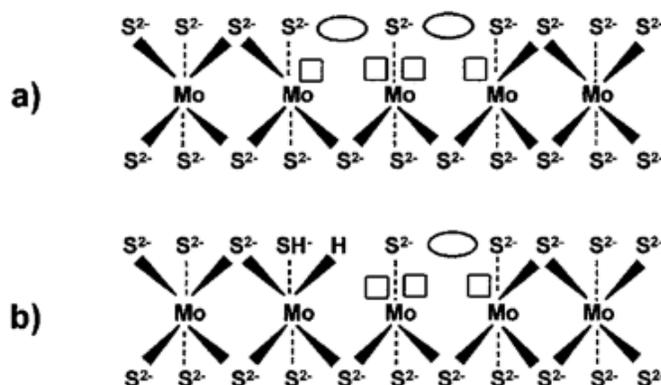


Figura 2.14. Centros catalíticos para HDS; a) centro de DSD, b) centro de hidrogenación HID [27].

En la Figura 2.14 a), se puede observar que el centro catalítico para DSD debe tener dos vacantes, uno para adsorber el intermediario y otro para retener un átomo de azufre además de un átomo de S^{2-} actuando como sitio básico, mientras que en la Figura 2.14 b), se muestra el centro catalítico para HID, el cual debe tener al menos una vacante para adsorber el sustrato a través de al menos uno de sus anillos aromáticos; otra vacante para adsorber un átomo de hidrógeno como hidruro y un átomo de S^{2-} vecino para adsorber un átomo de hidrógeno como protón. En la Figura 2.14 b), también es posible observar como del lado izquierdo ya se adsorbió un hidrógeno como hidruro en la vacante y otro como protón por parte del átomo de S^{2-} .

La Figura 2.15, muestra dos posibles configuraciones de centros catalíticos para DSD para un catalizador promovido con Ni, en el esquema superior se observan las vacantes en los átomos de Mo, mientras que en el esquema inferior se aprecia una vacante en un átomo de Ni, lo cual es favorable según el modelo NiMoS [32].

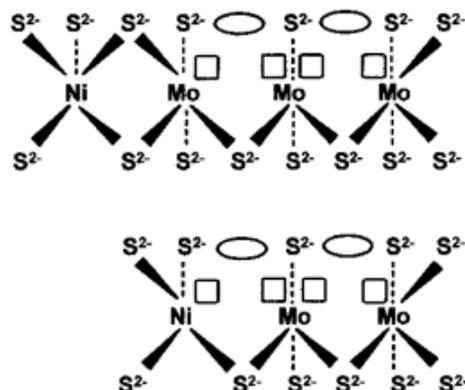


Figura 2.15. Posibles centros promotores de ruptura de enlace C-S (DSD) [27].

2.6 Soportes de los catalizadores de HDS

La funcionalidad hidrogenante del catalizador depende también del soporte utilizado (su naturaleza química, propiedades texturales, capacidad del soporte para dispersar las fases activas en HDS, presencia de sitios ácidos y/o básicos de



diferentes tipos y fuerzas, etc.), la cual puede ser mejorada mediante la modificación del soporte convencional de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ empleando otros soportes, tales como los de sílice mesoestructurada (MCM-41, SBA-15, etc.), titanía anatasa, zirconia tetragonal y óxidos mixtos de diversas composiciones [33].

En la Tabla 2.6, se muestran los soportes más comunes para catalizadores de HDS y sus respectivas áreas superficiales [30].

Tabla 2.6. Soportes más comunes para catalizadores de HDS [30]

Soporte	Área superficial (m^2/g)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	100-300
Sílice	200-600
Zeolitas	400-1000
Carbón activo	500-1500

Algunas propiedades que debe de presentar un buen soporte son:

- Estabilidad térmica alta
- Estabilidad mecánica adecuada
- Porosidad alta
- Tamaño de partícula adecuado
- Durabilidad
- Resistencia a altas temperaturas y presiones
- Resistencia a la desactivación

La alúmina es uno de los soportes más utilizados en la industria petrolera como soporte de fase activa. Las propiedades reactivas de esta dependen de los grupos OH (hidroxilos) en la superficie. Las diferentes alúminas de transición son $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtenidas a las temperaturas 550°C , 880°C , 1070°C y 1150°C respectivamente, como producto de la calcinación (deshidratación térmica) de hidróxidos de aluminio.

La $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es la más utilizada, difiriendo de la $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ en el acomodo de los átomos de Al. Mientras que en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ los átomos de Al están distribuidos en sitios



octaédricos y tetraédricos, en $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ los átomos de Al están únicamente presentes en sitios octaédricos [34].

Los grupos OH en coordinación tetraédrica (3780 cm^{-1}) tienen una alta reactividad y permiten el anclaje del óxido precursor de la fase activa durante la calcinación (que es el paso donde se obtienen los óxidos correspondientes). La interacción entre estos grupos OH y la fase activa es tan fuerte, que impide la sulfuración (obtención de la fase MoS_2) completa del catalizador [34]. Por lo tanto, es importante cambiar esta coordinación tetraédrica que se logra, modificando el soporte mediante la adición de TiO_2 , ya que éste disminuye la interacción fase activa-soporte lo que permite una mejor sulfuración.

Entre los soportes empleados para mejorar el convencional se encuentra el MCM-41, el cual es uno de los primeros materiales mesoporosos ordenados que mostraron regularidad y distribución uniforme en el arreglo de los poros, lo que le confiere propiedades texturales importantes, tales como:

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

Sin embargo, el MCM-41 tiene la desventaja de que presenta una estabilidad térmica y resistencia mecánica bajas [35], además de poseer un tamaño de poro pequeño para reacciones que involucran hidrocarburos como los presentes en el diesel.

Por estas razones, recientemente se ha sintetizado un soporte denominado SBA-15 [36], el cual ofrece diversas ventajas, las cuales son:

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

El SBA-15 posee textura similar al MCM-41, pero con mayor estabilidad térmica y resistencia mecánica [36].



Por otra parte, el dióxido de titanio (TiO_2) es un material recientemente utilizado en catálisis y en otras áreas, el cual posee propiedades físicas y químicas que han atraído la atención de diversos grupos de investigación por lo que hoy en día es una pieza fundamental en fotocatalisis, en celdas para la producción de hidrógeno y energía eléctrica, así como en la producción de pigmentos [37].

Asimismo, se encontró que la actividad intrínseca en HDS de tiofeno de los catalizadores de Mo soportados sobre TiO_2 fue 4.4 veces más alta que la observada en catalizadores soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [38].

Desde hace varios años el TiO_2 se ha presentado como un buen soporte para los catalizadores de HDS por su mayor actividad catalítica comparada con la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Sin embargo, el área de superficie específica de la titania anatasa es muy pequeña ($50 \text{ m}^2/\text{g}$), lo cual ha mermado su uso industrial [37]. Para superar esta desventaja, existen dos diferentes enfoques que pueden ser examinados. El primero consiste en desarrollar soportes mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, mientras que el segundo enfoque sugiere mejorar el área de superficie del soporte de titania pura.

Con el primer enfoque, se ha observado que soportes mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ favorecen los procesos de reducción de las fases activas (Mo) y ayudan a formar las especies octaédricas de óxido de Mo que da lugar a la formación de los sitios activos al ser sulfurados. Las cargas más altas de TiO_2 del soporte compuesto de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ condujeron a una mayor capacidad de reducción y una mejor dispersión de las especies de molibdeno que con respecto al óxido de titanio, lo que condujo a un aumento del número de centros activos para HDS conocidos por ser coordinativamente insaturados. El comportamiento catalítico de los catalizadores de Mo soportados en $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, en particular para el 4,6-dimetil-DBT, fue mucho más alto que el obtenido con catalizadores de Mo soportados en Al_2O_3 [39].

Morgado et al. [40] observaron una alta dispersión de la fase sulfurada de una muestra de catalizadores de NiMo soportados sobre material nanoestructurado de titania y demostraron que posee una alta actividad en hidrogenación de tetralina.



Adicionalmente, los catalizadores derivados de material nanoestructurado de titania, mostraron mayores rendimientos que los catalizadores soportados en Al_2O_3 , lo cual fue explicado por la mayor acidez de Brønsted del soporte nanoestructurado [40].

De acuerdo al segundo enfoque, recientemente han sido estudiados los nanotubos de diferentes materiales tales como carbono, nitruro de boro, SiO_2 , Al_2O_3 , V_2O_5 y MoO_3 . Usando el método de plantillas, se obtuvieron nanotubos de TiO_2 con diámetros de 70-100 nm [41]. A través de este método, la dimensión de los nanotubos es controlada por el tamaño de poro del molde preparado usando materiales porosos como alúmina, pero no es fácil obtener nanotubos con diámetros más pequeños.

En 1997 Tomoko Kasuga et al. [41] sintetizaron un material nanotubular de trititanato protónico. Después de calcinarlo a 400°C , su área superficial disminuyó a $321 \text{ m}^2/\text{g}$, observándose en DRX señales correspondientes a la estructura de titania anatasa. Estos resultados claramente indican el colapso parcial de la estructura de las capas que corresponden a las paredes de los nanotubos del trititanato protónico, lo que provoca su reconversión en estructuras tetragonales de la fase titania anatasa [42].

El mecanismo de formación de los nanotubos de titania (NT) se muestra en la (Figura 2.16), el cual fue propuesto por W. Wang [43] quien señala los siguientes pasos:

- a) El NaOH 10 M reacciona con el TiO_2 .
- b) Se perturba la estructura primaria de los cristales de TiO_2 y se disuelven en el medio de reacción.
- c) Las especies de óxido de titanio que se encuentran en el medio de la reacción se acoplan y forman puentes hidroxilo con los iones Ti , dando como resultado una estructura en zig-zag.
- d) Posteriormente, ocurre la formación de estructuras en forma de capas u hojas.

- e) La alta temperatura provoca que el número de enlaces insaturados en las placas aumente, siendo muy inestable. Para saturar los enlaces y disminuir la energía total de la placa, las hojas cristalinas se enrollan y forman los nanotubos.

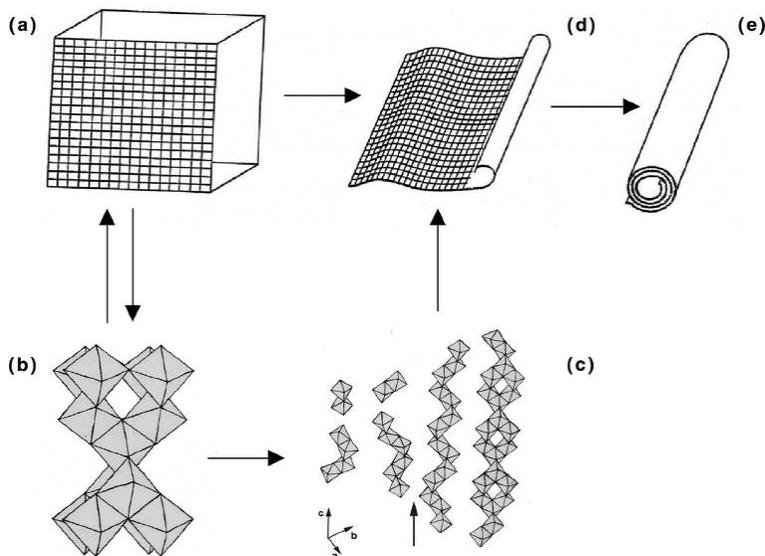


Figura 2.16. Esquema del proceso de formación de nanotubos de TiO_2 [43].

El proceso de enrollado de las capas de estructura de óxido de titanio fue confirmado posteriormente por microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés), como se muestra en la Figura 2.17 [44].

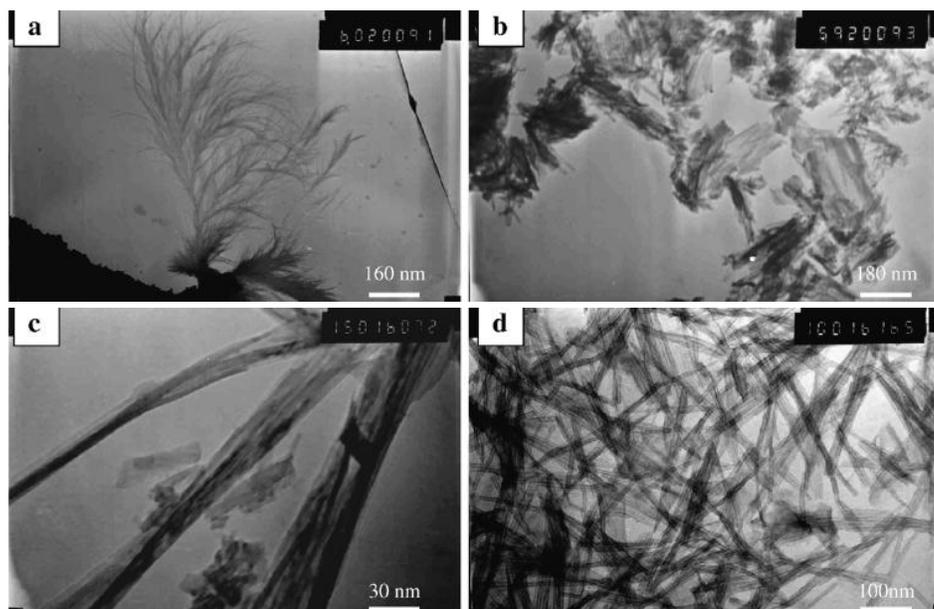


Figura 2.17. Imágenes obtenidas por TEM de una muestra de TiO_2 después de un tratamiento hidrotérmico a 130°C en NaOH 8 M para: (a) 12 h; (b) 24 h; (c) 24 h y lavado rápido; (d) 24 h y lavado con ácido nítrico y agua [44].



Jianguo Yu et al. [45] observaron que al incrementar la temperatura de calcinación de los NT desde 300 a 600°C, la intensidad de señal de los picos correspondientes a la anatasa aumentaban significativamente. Simultáneamente, el ancho del pico (1 0 1) de la fase anatasa se estrechó, sugiriendo el crecimiento de los cristales de anatasa. Considerando la morfología de los nanotubos, los poros más pequeños (<10 nm) pueden corresponder a los poros dentro de los nanotubos y el diámetro de ellos es igual al diámetro interno de los nanotubos, mientras que los poros más grandes (10-100 nm) pueden ser atribuidos a la agregación de los nanotubos.

Con el incremento de la temperatura de calcinación, la distribución del tamaño de poro de los nanotubos gradualmente se hace más estrecha. A 500°C, los poros más pequeños (<10 nm) desaparecen debido al colapso de la estructura tubular en los nanotubos durante la calcinación. En consecuencia, el incremento de la temperatura de calcinación provoca la disminución progresiva del área superficial específica (S_{BET}) y el volumen de poro [45].

Chung-Kung Lee et al. [46] informan que cuando el sodio contenido en los NT, no está completamente intercambiado, la remoción del mismo incrementó el área superficial específica y el volumen de poro, mientras que su estabilidad térmica se vio reducida.



3 Objetivos

Objetivo General

Sintetizar y caracterizar catalizadores de Ni-Mo soportados en materiales híbridos de γ -Al₂O₃ y titania nanoestructurada, así como evaluar su comportamiento catalítico en la reacción de HDS profunda de DBT.

Objetivos Particulares

- Sintetizar los materiales híbridos de γ -Al₂O₃ y titania nanoestructurada calcinados a diferentes temperaturas (350 y 500°C).
- Preparar los catalizadores de NiMo soportados en los materiales híbridos de γ -Al₂O₃ y titania nanoestructurada.
- Caracterizar los soportes y catalizadores de NiMo mediante las siguientes técnicas:
 1. Fisisorción de N₂.
 2. Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX).
 3. Difracción de rayos X de polvos (DRX).
 4. Espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis (DRS)
 5. Reducción a temperatura programada (TPR).
 6. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).
- Evaluar el desempeño catalítico de las formulaciones preparadas en la reacción de HDS de DBT.
- Comparar la actividad y selectividad de las nuevas formulaciones desarrolladas.
- Analizar la relación que existe entre las características de los catalizadores preparados y su desempeño catalítico.



4 Desarrollo experimental

En el presente capítulo se describen los procedimientos experimentales utilizados para la síntesis de soportes y catalizadores empleados en este trabajo. Asimismo, se hace una breve descripción de las técnicas utilizadas para su caracterización, activación y evaluación de la actividad catalítica.

4.1 Síntesis de los soportes alúmina-titania

Para este proyecto de investigación, se prepararon cuatro soportes: un soporte de referencia de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, un soporte híbrido de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -nanopolvo de TiO_2 anatasa (ANP) y dos soportes híbridos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -titania nanoestructurada (ANT). La composición de los soportes híbridos fue de 80% $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y 20% de material nanoestructurado (NP ó NT). El procedimiento de síntesis de cada uno de ellos se describe a continuación.

4.1.1 Síntesis de soporte de referencia $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Se pesaron 2.857 g de Boehmita Catapal. De esta cantidad, se tomaron 0.286 g de Boehmita y se disolvieron en una solución que contenía 2 mL de Ácido Fórmico al 5% v/v y 2 mL H_2O . Se esperó a que se disolviera, se dejó 20 minutos sin agitación y posteriormente se adicionó el resto de la Boehmita (2.571 g). La mezcla se agregó a una jeringa sin aguja para después ser extruida sobre una base de vidrio y se dejó secar por 24 horas para finalmente calcinar en una mufla a 500°C .

4.1.2 Síntesis de material nanoestructurado de titania (NT)

Para la síntesis de los soportes de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -titania nanoestructurada (ANT), primero se sintetizó el material nanoestructurado de titania (NT) por medio de tratamiento hidrotérmico alcalino de TiO_2 anatasa, basado en el método de Kasuga [41]. Los reactivos utilizados para la síntesis de NT son: TiO_2 comercial (Aldrich, $M = 79.90$ g/mol), hidróxido de sodio (Distribuidora Química ALVI, Lentejas, Q.P.).



4.1.3 Síntesis de soportes híbridos

La síntesis de los soportes híbridos de γ - Al_2O_3 -material nanoestructurado de titania (ANP y ANT), se realizó por el método de peptización que se describe a continuación.

Se pesaron 2.286 g de Boehmita Catapal. De esta cantidad se tomó 0.269 g de Boehmita y se disolvió en una solución que contenía 2 mL de Ácido Fórmico (5%) y 2 mL H_2O . Se esperó a que se disolviera por completo, se dejó 20 minutos sin agitación y posteriormente se adicionó 0.400 g de material nanoestructurado de titania (NP para el soporte ANP y NT para los soportes ANT respectivamente) junto con el resto de la Boehmita (2.017 g). La mezcla se agregó a una jeringa sin aguja para después ser extruida sobre una base de vidrio y se dejó secar por 24 horas. Finalmente, se calcinó en una mufla a 500°C los soportes ANP y ANT(500) mientras que el soporte ANT(350) se calcinó a 350°C .

La nomenclatura que se utilizará para los soportes empleados en este trabajo, se muestra en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Nomenclatura de los soportes preparados.

Soporte	Descripción
ANT(350)	Soporte híbrido de γ - Al_2O_3 y titania nanoestructurada calcinado a 350°C .
ANT(500)	Soporte híbrido de γ - Al_2O_3 y titania nanoestructurada calcinado a 500°C .
γ - Al_2O_3	Soporte de γ - Al_2O_3 calcinado a 500°C .
ANP	Soporte híbrido de γ - Al_2O_3 y nanopolvo de TiO_2 anatasa calcinado a 500°C .

4.2 Síntesis de los catalizadores de NiMo

Para la síntesis de los catalizadores de NiMo, se emplearon los siguientes reactivos: heptamolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (HMA, Merck 99% de pureza), nitrato de níquel (II) $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O})$, Baker 99% de pureza). Los catalizadores fueron preparados con la siguiente composición nominal: 12% en peso de MoO_3 , 3% en peso de NiO y 85% en peso del soporte.



Los catalizadores de NiMo se sintetizaron por el método de impregnación incipiente, el cual consiste en incorporar una cantidad específica de metales en solución acuosa a los soportes de acuerdo con el volumen de impregnación del sólido. Para la preparación de la solución, se utilizó como disolvente agua desionizada.

Antes de impregnar los metales al soporte, fue necesario conocer la cantidad máxima de líquido que puede depositarse sobre el soporte antes de que todos sus poros estén llenos. Esta cantidad se denomina “volumen de impregnación”, y es una cantidad específica para cada soporte. Para conocer este valor, se agregó agua destilada gota a gota sobre una muestra de cada soporte, hasta que su superficie se humedeció totalmente. Los valores del volumen de impregnación de cada soporte se muestran en la Tabla 8.1 (Véase Anexo B). El procedimiento para la impregnación simultánea de MoO_3 y NiO consistió en tomar como base el volumen de impregnación de cada soporte, de donde se calculó la cantidad necesaria de HMA y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para la preparación de los catalizadores, como se muestra en el Anexo B. Se pesó 1 g de soporte y se adicionó gota a gota la cantidad equivalente al volumen de impregnación del soporte de las soluciones preparadas con los precursores de Mo y Ni.

En la Tabla 4.2 se muestra la nomenclatura que se utilizará para los catalizadores empleados en este trabajo.

Tabla 4.2. Nomenclatura de los catalizadores sintetizados.

Catalizador	Descripción
NiMoANT(350)	Catalizador de Ni-Mo soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y titania nanoestructurada calcinado a 350°C .
NiMoANT(500)	Catalizador de Ni-Mo soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y titania nanoestructurada calcinado a 500°C .
NiMo $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Catalizador de Ni-Mo soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinado a 500°C .
NiMoANP	Catalizador de Ni-Mo soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y nanopolvo de TiO_2 anatasa calcinado a 500°C .



Después de agregar los precursores metálicos, se dejó secar el catalizador a temperatura ambiente por 24 horas. Después de este tiempo, el catalizador se calcinó en una mufla donde se programaron las rampas de calentamiento que se muestran en la Tabla 4.3. El catalizador se calcinó con la finalidad de descomponer las sales precursoras utilizadas y obtener las especies de MoO_3 y NiO .

Tabla 4.3. Rampas de calentamiento de catalizadores preparados.

Catalizador	Rampa	Rapidez de incremento de temperatura ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	Temperatura final ($^{\circ}\text{C}$)	Tiempo (h)
NiMoANT(350)	1	1	100	6
	2	3	350	2
NiMoANT(500)	1	1	100	6
	2	3	500	4
NiMo γ -Al $_2$ O $_3$	1	1	100	6
	2	3	500	4
NiMoANP	1	1	100	6
	2	3	500	4

4.3 Caracterización de los soportes y los catalizadores

Los catalizadores y los soportes preparados en este trabajo fueron analizados mediante las técnicas que se describen a continuación.

4.3.1 Fisisorción de nitrógeno

La fisisorción de N_2 , fue utilizada en este trabajo para determinar las características texturales de soportes y catalizadores sintetizados, las cuales son:

- Área específica: S_{BET} [m^2/g].
- Volumen total de poros: V_p [cm^3/g].
- Diámetro de poro de adsorción: $D_{p_{\text{ads}}}$ [Å].
- Diámetro de poro de desorción: $D_{p_{\text{des}}}$ [Å].
- Distribución de volumen de poro por tamaño.

Esta técnica proporciona información sobre las características texturales de un material, basándose en la propiedad que presentan las moléculas de un gas para ser atraídas por la superficie de cualquier sólido y de algunos líquidos, debido a

las fuerzas intermoleculares. Dentro de este tipo de interacciones, la adsorción física o fisorción, que consiste en la fijación de las moléculas de una fase fluida (adsorbato) a la superficie de un sólido (adsorbente) mediante fuerzas de interacción de tipo Van der Waals. Para N_2 , este proceso se lleva a cabo a la temperatura donde el nitrógeno es líquido ($-196^\circ C$) y presiones bajas (menores a 1 atm) [47].

Esta técnica tiene como fundamento el modelo propuesto por Brunauer, Emmet y Teller (BET), cuyo desarrollo se muestra en el Anexo A [48,49]. Las mediciones se llevaron a cabo en el equipo ASAP 2020 de Micromeritics (Véase la Figura 4.1).

El procedimiento llevado a cabo consiste en dos etapas: previo al análisis, las muestras se deben degasificar a $250^\circ C$ durante un periodo de 5 horas a presión de vacío menor a $500 \mu mHg$, para eliminar cualquier traza de algún gas adsorbido o agua en la superficie de la muestra.



Figura 4.1. Equipo ASAP 2020.

- | | |
|--|---------------------------------------|
| a. Puertos de degasificación | e. Puerto para realizar análisis |
| b. Mantillas de calentamiento | f. Celda porta muestras |
| c. Trampa | g. Dewar con N_2 líquido para celda |
| d. Dewar con N_2 líquido para trampa | h. Elevador del Dewar |

Una vez degasificada, la muestra a analizar se sumerge en un baño de nitrógeno líquido. Posteriormente, se introducen pulsos de N_2 gaseoso, el cual

comienza a adsorberse sobre la superficie del material, dando paso a la medición de la isoterma de adsorción. Terminado el análisis, la presión se disminuye con el fin de desorber el gas del material para obtener la isoterma de desorción. Esta metodología permite determinar el tamaño de poro, cuya clasificación general es la siguiente [50]:

1. Ultramicroporos: con un tamaño de poro menor a 0.7 nm (7 Å).
2. Microporos: con un tamaño de poro menor a 2 nm (20 Å).
3. Mesoporos: con un tamaño de poro entre 2 a 50 nm (20 a 500 Å).
4. Macroporos: con un tamaño de poro mayor a 50 nm (500 Å).

Asimismo, las isotermas de adsorción-desorción de N_2 también proporcionan información sobre la forma del poro. En la isoterma se grafica el volumen de N_2 adsorbido (V_a) como función de la presión relativa (P/P_0) y su forma dependerá de la textura del sólido. De acuerdo con la IUPAC existen seis distintos tipos de isotermas, pero solo cuatro de ellas son comúnmente encontradas en la caracterización de catalizadores (Figura 4.2) [50]

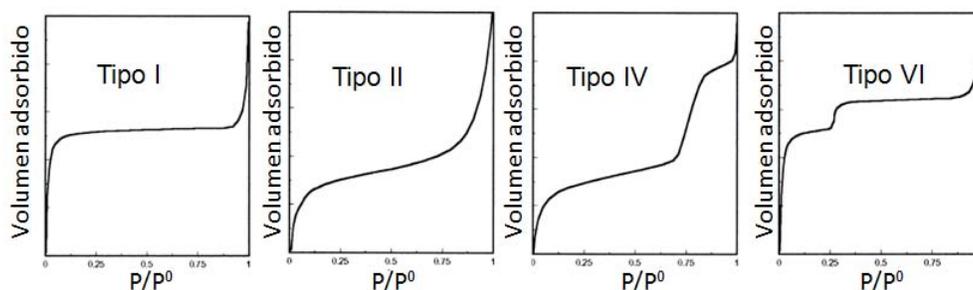


Figura 4.2. Los cuatro tipos de isotermas comúnmente encontradas para la adsorción de nitrógeno [50,51].

Isoterma tipo I: Corresponde a la forma de la isoterma de Langmuir y es característica de sólidos microporosos, donde la adsorción ocurre a presiones relativas bajas debido a una fuerte interacción entre las paredes del poro y el adsorbato, formándose una monocapa.

Isoterma tipo II: Característica de sólidos macroporosos, en donde la formación de la monocapa ocurre a baja presión relativa mientras que a altas presiones

relativas ocurre la formación de multicapas. La presión a la que se forma la primera monocapa es menor si la interacción entre adsorbato y adsorbente es fuerte.

Isoterma tipo IV: Característica de sólidos mesoporosos, en donde a presiones relativas altas dentro de los poros ocurre la condensación capilar de N_2 líquido, dando lugar a un fuerte aumento del volumen de adsorción.

Isoterma tipo VI: Característica de sólidos ultramicroporosos uniformes, donde la presión a la que la adsorción se lleva a cabo depende de la interacción superficie-adsorbato. Si el sólido es uniforme, todo el proceso ocurre a una presión bien definida. Si la superficie contiene unos pocos grupos de sitios uniformes, se puede esperar una isoterma escalonada donde cada paso corresponde a la adsorción sobre un grupo de sitios.

Cuando el poro se encuentra completamente saturado con nitrógeno líquido, comienza el proceso de desorción y el líquido dentro del poro comienza a evaporarse. La evaporación ocurre a una presión menor a la cual ocurrió la condensación capilar. A este fenómeno se conoce como histéresis, la cual se basa en el cambio de la geometría del poro durante el proceso de adsorción-desorción del adsorbato.

De acuerdo con la clasificación de la IUPAC, las histéresis se dividen en cuatro distintos tipos (Véase la Figura 4.3), las cuales se enlistan a continuación.

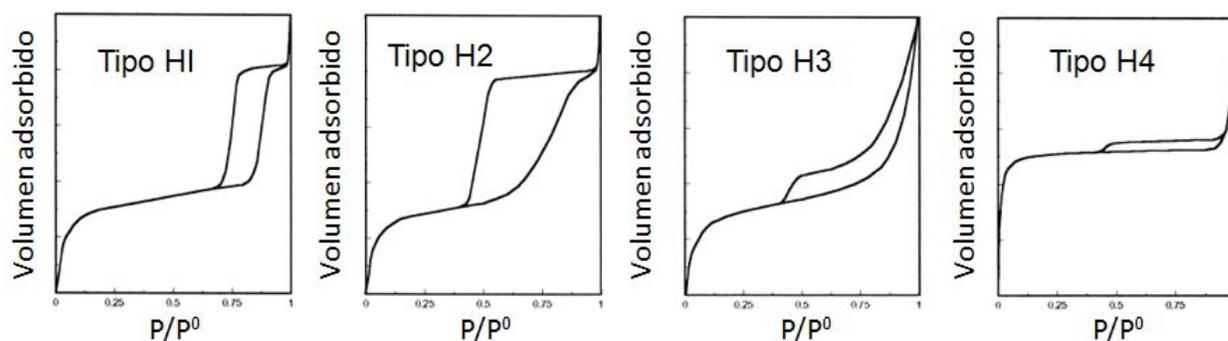


Figura 4.3. Tipos de histéresis [50].



Tipo H1: Este tipo de histéresis es característico de sólidos, con un arreglo uniforme de tamaño y forma, poros que consisten en canales abiertos por ambos lados, de forma cilíndrica o aglomerados de partículas esféricas.

Tipo H2: La histéresis característica de sólidos con un arreglo de poros de tamaño y forma no uniformes de forma cilíndrica, esférica o en forma de tintero.

Tipo H3: Este tipo de histéresis se encuentra en sólidos que consisten en agregados o aglomerados de partículas en forma de rendijas con tamaño y forma de los poros uniforme.

Tipo H4: Esta histéresis es característica para sólidos con poros en forma de rendijas con un tamaño y forma no uniformes.

El método para el cálculo del área superficial específica (S_{BET}) de los materiales, fue basado en el modelo de multicapas adsorbidas sobre un sólido, el cual fue desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller en 1940 [48]. Este modelo se basa en una generalización de la teoría de Langmuir, con algunas consideraciones para utilizarlo para una adsorción en multicapas. A partir de los datos obtenidos de la isoterma a presiones relativas bajas ($P/P^0 < 0.3$), que corresponden a la formación de la monocapa de moléculas de nitrógeno adsorbidas en la superficie del sólido, se calcula el volumen de la monocapa adsorbida con la forma lineal de la ecuación de BET:

$$\frac{P/P^0}{V_{\text{ads}}(1-P/P^0)} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{(C-1)}{C \cdot V_m} \left(\frac{P}{P^0} \right)$$

Donde:

P = Presión del gas en equilibrio con las capas adsorbidas.

P^0 = Presión de saturación del gas adsorbido.

V_{ads} = Volumen de N_2 adsorbido (mL/g).



V_m = Volumen de N_2 correspondiente a la formación de la monocapa (mL/g).

C = Constante de BET, que es una relación entre la constante de equilibrio de adsorción de la formación de la primera capa adsorbida (K_1) y la constante de equilibrio de licuefacción (K) del adsorbato.

Con los datos obtenidos de la pendiente y la ordenada al origen usando la ecuación de BET, se determina el volumen de la monocapa y posteriormente se obtiene el área superficial del sólido con las siguientes ecuaciones:

$$\underbrace{\frac{P/P^0}{V_{ads}(1-P/P^0)}}_y = \underbrace{\frac{1}{C \cdot V_m}}_b + \underbrace{\frac{(C-1)}{C \cdot V_m}}_m \underbrace{\left(\frac{P}{P^0}\right)}_x$$

$$m = \frac{(C-1)}{C \cdot V_m}; \quad b = \frac{1}{C \cdot V_m}$$

$$\Rightarrow V_m = \frac{1}{b+m}$$

El área superficial específica se calcula como:

$$\Rightarrow S_{BET} = \frac{V_m}{V} \cdot N_A \cdot \sigma$$

De donde:

$$S_{BET} = \text{Área superficial específica [m}^2/\text{g]}$$

V_m = Volumen de N_2 requerido para la formación de la monocapa a condiciones STP [mL/g]

V = Volumen molar del gas a condiciones STP [mL/mol]

N_A = Número de Avogadro (6.022×10^{23} moléculas/mol)

σ = Área ocupada por una molécula de N_2 adsorbida (1.6×10^{-20} m²/molécula)

Para determinar el volumen y distribución de los poros, se utilizó el modelo desarrollado por Barret, Joyner y Halenda (BJH). Este método considera que en la



región de la condensación capilar ($P/P^0 > 0.4$), donde cada aumento de presión provoca un incremento del grosor de la capa adsorbida sobre las paredes del poro, en donde la condensación capilar en los poros que tienen un radio r_c , ocurre a la presión relativa P/P^0 , la cual se define empleando la ecuación de Kelvin:

$$\ln(P/P^0) = -(2\gamma w_m \cos \theta) / (RT(r_c - t))$$

Donde:

r_c = Radio de los poros cilíndricos (cm)

t = espesor de la capa de gas preadsorbido en las paredes del poro (cm)

γ = tensión superficial del adsorbato (para el N_2 , 8.85 erg/cm^2)

W_m = volumen molar (para el N_2 líquido, $34.65 \text{ cm}^3/\text{mol}$)

θ = ángulo de contacto (tiene un valor de cero para la desorción)

R = constante universal de los gases ($8.314 \times 10^7 \text{ erg/mol}\cdot\text{K}$)

T = temperatura (77.2 K)

Para determinar el valor de t empleando en el método de BJH, se utilizó la ecuación semi-empírica de Halsey:

$$t = 3.54 \left| \frac{5}{\ln(P^0/P)} \right|^{1/3}$$

Las ecuaciones anteriores permiten calcular el volumen de nitrógeno adsorbido a los distintos valores de presión relativa. Con estos valores, se determina el volumen correspondiente a los distintos diámetros de los poros y se construye la gráfica $dV/d \log D_p$ como función del diámetro de poro D_p , que proporciona la distribución de volumen de los poros por tamaño.

4.3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)

En la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM, Scanning Electron Microscopy) se realiza un barrido mediante un rastreo programado de la superficie del sólido empleando un haz de electrones de alta energía. Como consecuencia de ello, se producen en la superficie diversos tipos de señales, las cuales incluyen electrones retrodispersados, secundarios y Auger; fotones debidos a la fluorescencia de rayos X y otros fotones de energías. Todas estas señales se han utilizado en estudios de superficie pero las más usuales son las que corresponden a electrones retrodispersados y secundarios [52].

La Figura 4.2 ilustra los principales componentes de un microscopio electrónico de barrido:

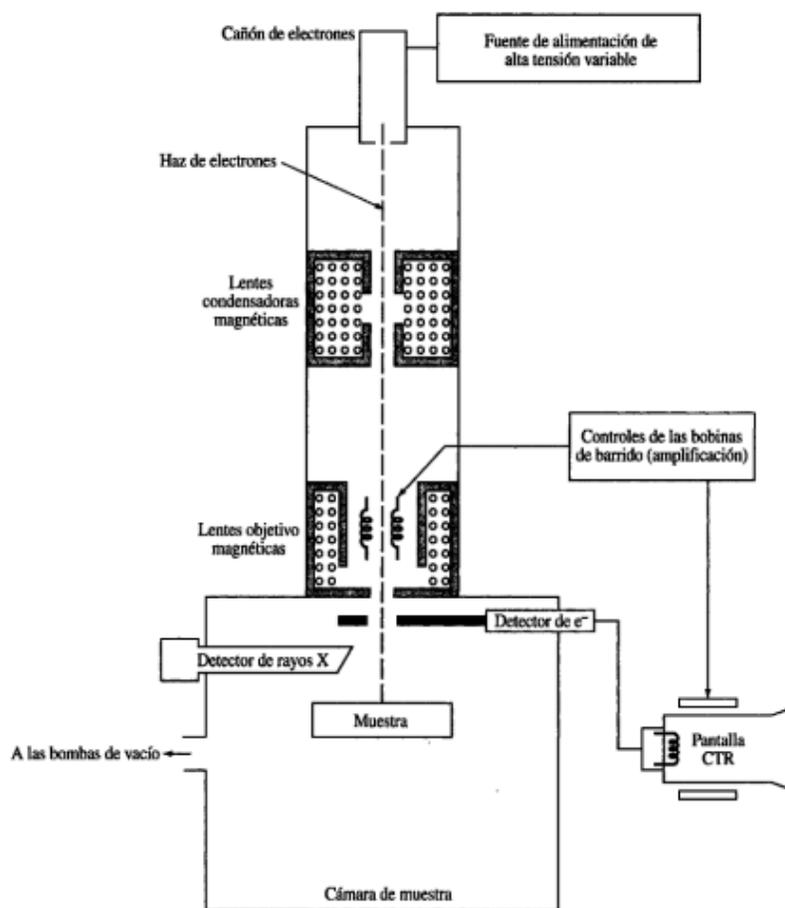


Figura 4.4. Microscopio electrónico de barrido.



La técnica SEM permite la observación y caracterización de la superficie de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas.

Por otra parte, el microscopio electrónico de barrido tiene la ventaja de proporcionar información topográfica sobre la superficie de los sólidos, así como un análisis de la composición química de los mismos, y por estas razones se usó en este proyecto, empleando un microscopio de barrido JEOL 5900 LV, junto con el equipo de análisis químico OXFORD ISIS.

4.3.3 Difracción de rayos X de polvos (DRX)

Los materiales en general, pueden ser clasificados como amorfos o cristalinos. Un material cristalino es un arreglo regular de átomos en tres dimensiones, mientras que un material amorfo no presenta arreglo alguno.

La técnica DRX de polvos permite distinguir si un material es amorfo o cristalino y que fase cristalina posee.

Cada átomo en un cristal dispersa rayos X en todas direcciones, debido a que hasta el más pequeño cristal contiene un gran número de átomos organizados de una manera regular y repetitiva. La posición de los rayos difractados por un cristal depende únicamente del tamaño y la forma de la unidad repetitiva del cristal. Las intensidades de los rayos dependen del tipo de átomos en el cristal y la localización de los mismos en la unidad fundamental repetitiva [53].

Cuando un haz de rayos X choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz es dispersada por la capa de los átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde nuevamente una fracción es dispersada y la que queda pasa la tercera capa. El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz de la misma forma que la radiación visible se difracta en una red.

Los requisitos para la aplicación de difracción de rayos X son:

- ✓ El espaciado entre las capas de átomos debe ser aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación.
- ✓ Los centros de dispersión deben estar distribuidos en el espacio de una manera muy regular [53].

Cada compuesto tiene un patrón de difracción característico, lo que permitió construir un registro de difractogramas de diferentes compuestos conocido como JCPDS (Join Committe of Powder Diffraction Standards), contra el que se comparan los datos experimentales (distancia entre planos e intensidad relativa con las tarjetas). Si estos datos concuerdan entre sí, entonces se establece que se tiene esa fase cristalina en el soporte o catalizador, según corresponda.

En la Figura 4.5 se muestra un esquema de un difractómetro de rayos X.

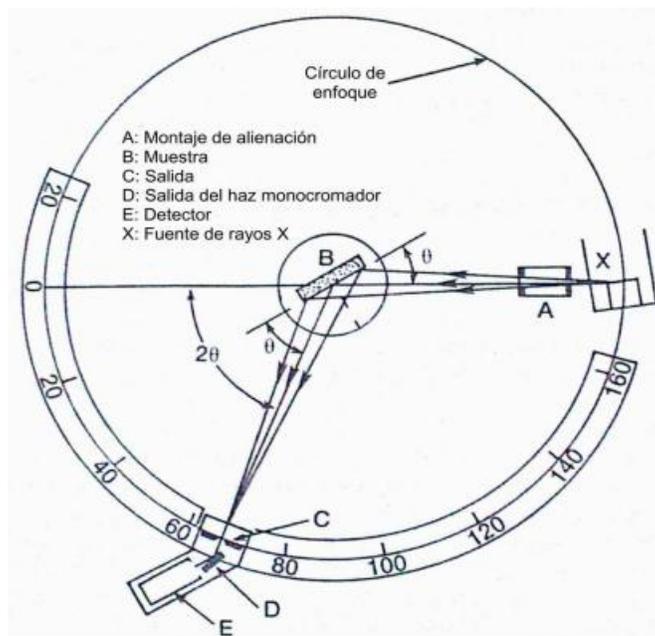


Figura 4.5. Esquema de un difractómetro de rayos X.

El equipo empleado para el análisis fue un SIEMENS D 500, a 35 kV y 30 mA.

El barrido se realizó en un intervalo de 3° a 80° en la escala de 2θ , con una velocidad de $1^\circ(2\theta)/\text{min}$ a longitud de onda $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$.



4.3.4 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis (DRS)

El método de reflectancia difusa UV-Vis permite caracterizar los soportes y catalizadores, con la finalidad de obtener información sobre la coordinación de las especies presentes en la superficie del sólido.

La reflectancia difusa ocurre cuando un haz de radiación incide sobre la superficie de un polvo finamente dividido. En este tipo de muestras tiene lugar una reflexión especular en cada superficie plana. Sin embargo, hay muchas superficies que se encuentran aleatoriamente orientadas y la radiación se refleja en todas direcciones. Es característico que la intensidad de la radiación reflejada sea más o menos independiente del ángulo de visión.

Se han desarrollado varios modelos para describir la intensidad de la radiación reflejada difusa en términos cuantitativos. El más utilizado de los modelos lo desarrollaron Kubelka y Munk. Fuller y Griffiths, el cual muestra que la intensidad de la reflectancia relativa para una potencia de $f(R'_{\infty})$ viene dada por la ecuación:

$$f(R'_{\infty}) = \frac{(1 - R'_{\infty})^2}{2R'_{\infty}} = \frac{K}{S}$$

Donde R'_{∞} es el cociente entre la intensidad reflejada por la muestra y la de un patrón no absorbente como el cloruro de potasio finamente pulverizado, K es el coeficiente de absorción de absorción molar del analito y S es el coeficiente de dispersión [52].

Para determinar la energía de borde, es necesario trazar una línea de ajuste a la zona de baja energía de los espectros de reflectancia difusa obtenidos. Los espectros de DRS fueron obtenidos en un espectrofotómetro Cary (5E) UV-Vis-NIR (Véase la Figura 4.6) marca Varian con aditamento Herrick Praying Mantis.



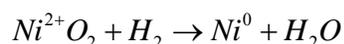
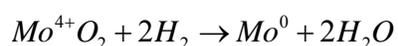
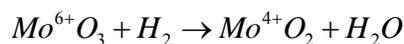
Figura 4.6. Espectrofotómetro.

4.3.5 Reducción a temperatura programada (TPR)

La técnica de reducción a temperatura programada TPR (por sus siglas en inglés: Temperature Programmed Reduction) basada en reacciones óxido-reducción, permite monitorear la reducción de las especies oxidadas presentes en el sólido, así como la temperatura a la cual éstas se reducen.

La técnica consiste en exponer al catalizador en su estado oxidado a una corriente de gas en este caso una mezcla Ar/H₂ (10% de hidrógeno diluido en argón), promoviendo así la reducción de las especies metálicas presentes en el catalizador desde una temperatura de 25 hasta 1000°C.

Las etapas de reducción de las especies metálicas presentes en el catalizador, se muestran a continuación:



Mediante esta técnica se obtienen los perfiles de reducción de las especies metálicas presentes en el catalizador. Las señales obtenidas en el termograma pueden ser relacionadas con las diferentes etapas de reducción de las especies químicas presentes en el sólido.

Esta técnica se llevó a cabo en el equipo AutoChem II 2920 de Micromeritics (Véase la Figura 4.7), que cuenta con un detector de conductividad térmica (TCD), utilizando una muestra de 40mg de catalizador.



Figura 4.7. Equipo AutoChem II 2920.

a. Dewar b. Soporte c. Horno d. Mantilla

4.3.6 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

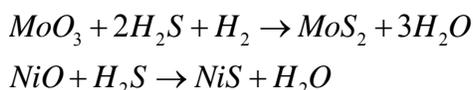
La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) es una técnica mediante la cual un haz de electrones se transmite a través de una muestra que los dispersa. Los electrones forman una imagen mediante la transmisión focalizada en una pantalla fosforescente que contiene bobinas electromagnéticas. El microscopio electrónico consta de una fuente de emisión de electrones y un conjunto de lentes que permiten obtener las imágenes. La técnica HRTEM es una variante de TEM, que debido a la alta resolución que posee, permite la proyección de imagen de la estructura cristalográfica de una muestra amplificada. Esta técnica permite conocer la morfología de las fases sulfuradas [53]. Para llevarla a cabo, se utilizó un microscopio electrónico de transmisión JEOL 2010, con un voltaje de aceleración de 200 kV y resolución de punto a punto de 1.9 Å.



4.3.7 Evaluación de la actividad catalítica

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

Para evaluar la actividad catalítica de los catalizadores sintetizados en este trabajo, como primer paso se requirió de la activación de los mismos en un reactor en forma de U. La activación consiste en la transformación de los precursores oxidados de Ni y Mo a sulfuros de acuerdo con las siguientes reacciones:



Este paso consta de tres etapas:

- 1) Primero se depositaron 0.15 g del catalizador en el plato poroso del reactor. Se hizo pasar un flujo de 20 mL/min de N₂ al catalizador dentro del reactor durante 20 min para purgar el sistema y dejarlo con atmósfera inerte, hasta que se alcanza una temperatura de 150°C.
- 2) Posteriormente se cambió el flujo de N₂ por una mezcla gaseosa de H₂/H₂S (15% en volumen de H₂S) con un flujo de 15 mL/min a 400°C durante 4 h.
- 3) Finalmente, transcurrido el tiempo y después de disminuir la temperatura a 150°C, se suministró el flujo de N₂ nuevamente de 20 mL/min; manteniéndolo hasta llegar a temperatura ambiente.

Al finalizar este proceso, se obtuvo un sólido de color negro debido a la formación de MoS₂ y NiS. Finalmente el catalizador sulfurado se aisló en atmósfera de N₂ para evitar su oxidación.

En la Figura 4.8 (A y B) se aprecia el sistema de activación utilizado, así como el catalizador colocado en el interior del reactor en forma de U de vidrio después de la activación.

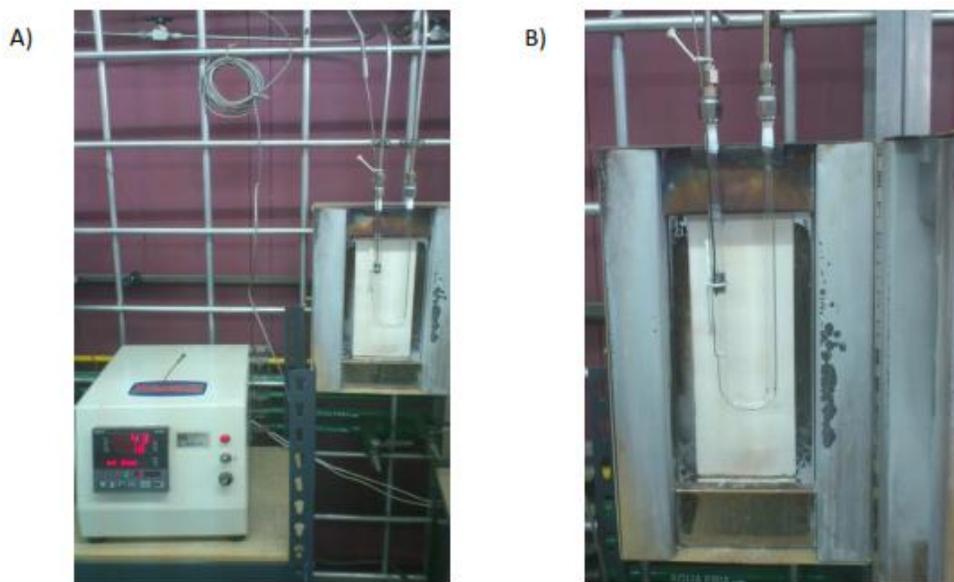


Figura 4.8. Sistema de activación.

Una vez activados los catalizadores fueron probados en la reacción de HDS de dibenzotiofeno (DBT) en un reactor por lotes. En el reactor se depositaron el catalizador sulfurado junto con 40 mL de una solución de DBT (Aldrich®, 98% de pureza) en hexadecano (1300 ppm de S). La reacción se llevó a cabo a 300°C en presencia de H₂ a 70 bar (1100 psi) con una agitación constante durante 8 horas. En cada hora se tomó una muestra para el análisis, por medio de cromatografía de gases.

En la Figura 4.9 se puede apreciar el reactor A) así como el cromatógrafo B) utilizado para el análisis de las muestras.

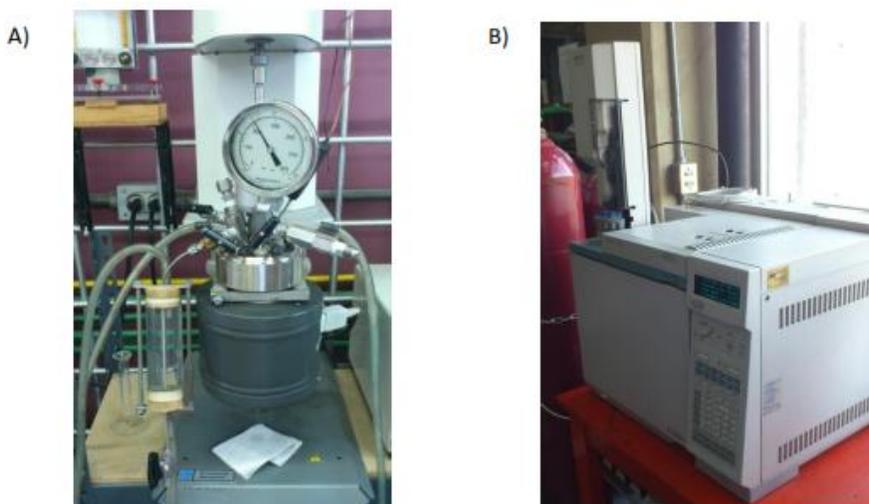


Figura 4.9. Reactor y cromatógrafo.



El cromatógrafo utilizado para el análisis de las muestras fue un Agilent serie 6890 con inyección automática y columna capilar HP-1 de 50 m de longitud con un detector de ionización de flama (FID).

Con los datos obtenidos del cromatógrafo de gases, se calcularon los porcentajes de conversión del DBT. De este modo, se evaluó la actividad catalítica de los catalizadores. El porcentaje de conversión se calcula con la siguiente ecuación:

$$\% \text{Conversión } X = \frac{[X]_0 - [X]_t}{[X]_0} \times 100\%$$

Donde:

$[X]_0$ = Concentración inicial de DBT

$[X]_t$ = Concentración de DBT para el tiempo t

t = tiempo en el cual se realizó el muestreo ($0 \leq t \leq 8$) h

Con los datos de cromatografía de gases se construyeron las curvas de conversión en función del tiempo para el DBT, con la finalidad de comparar la actividad de los catalizadores. Por otra parte, para determinar la selectividad, se graficaron los porcentajes de formación de productos de la reacción como función del porcentaje de conversión del DBT.

Para el modelo cinético tipo batch con mezclado perfecto, el equipo de trabajo del laboratorio de nanocatálisis (LNC 222) comprobó en experimentos anteriores que las condiciones de operación son las adecuadas para que los fenómenos físicos de transferencia de masa no dominen la reacción, lo que evita que existan problemas de difusión interna en la partícula catalítica y gradientes de concentración en el recipiente.



5 Resultados y discusión

En este capítulo, se presentan los resultados obtenidos mediante las técnicas de caracterización de los soportes y catalizadores de NiMo sintetizados, así como la evaluación de la actividad catalítica. Este capítulo se dividió en dos secciones, en la primera se muestran los resultados de caracterización de los soportes y en la segunda sección, los resultados de caracterización de los catalizadores.

5.1 Soportes alúmina-titania

5.1.1 Fisisorción de nitrógeno

A través de esta técnica se obtuvieron las características texturales de los soportes sintetizados en este trabajo. Las propiedades texturales de los soportes obtenidas se reportan en la Tabla 5.1. De las características texturales, una de las más importantes es el área superficial específica (S_{BET}), debido a que está relacionada con la superficie disponible para la dispersión de las especies catalíticamente activas. A un valor mayor de área superficial estas especies pueden dispersarse mejor. Se puede observar que el soporte ANT(350) presenta el mayor valor de área superficial siendo el soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ el que presenta la menor área superficial específica.

Tabla 5.1. Características texturales de los soportes.

Material	S_{BET} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	D_{ads} (Å)	D_{des} (Å)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	231	0.462	73	59
ANT(350)	292	0.447	54, 580	46, 261
ANT(500)	247	0.446	62, 468	53, 296
ANP	275	0.405	63	36, 53

En la Figura 5.1 se muestran las isothermas de adsorción-desorción de N₂ obtenidas a temperatura de N₂ líquido (-196°C) para los soportes sintetizados en éste proyecto.

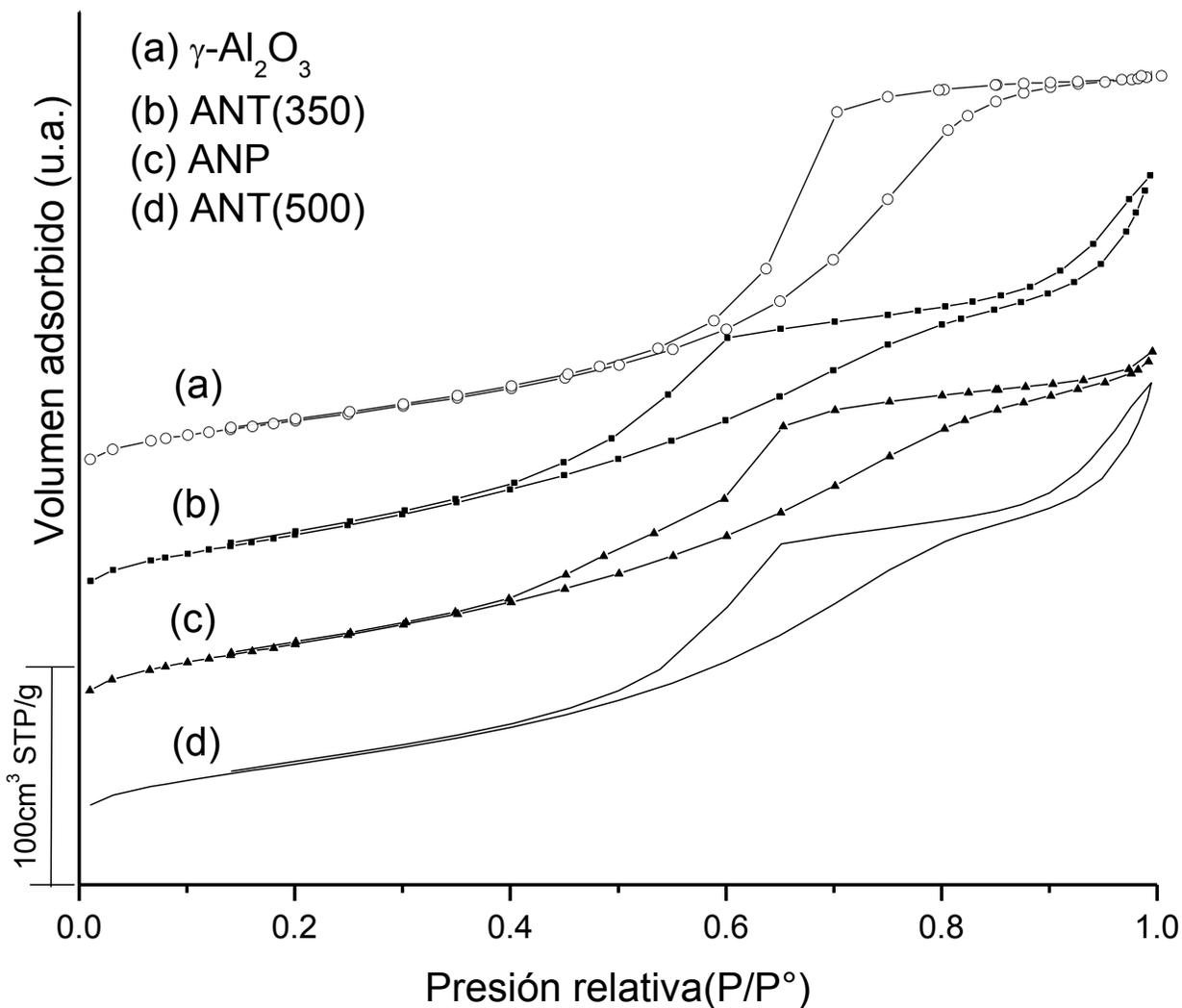


Figura 5.1. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 para los diferentes soportes (las curvas fueron desplazadas hacia arriba para mejorar la claridad).

En la Figura 5.1, se muestra que la isoterma del soporte de referencia $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, según la clasificación de la IUPAC [51], es del tipo IV con histéresis H2, característica de sólidos mesoporosos con poros de tamaño no uniforme y forma de tintero. En los soportes del tipo ANT y ANP se puede observar una isoterma del tipo IV (característica de sólidos mesoporosos) con una mezcla de dos tipos de histéresis, tipo H2 (poros de tamaño y forma no uniformes) y H3 (poros en forma de rendijas con tamaño y forma uniforme). Esto se debe a la presencia $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (cuya contribución se observa para presiones relativas entre 0.4-0.9 en los soportes ANT y entre 0.4-0.95 para el soporte ANP). La presencia de material



nanoestructurado de titania (NT en los soportes ANT) se observa para presiones relativas mayores a 0.9 y NP en el soporte ANP cuya contribución se observa a presiones relativas mayores a 0.95).

La forma de las isotermas en los soportes tipo ANT cambia al calcinarlos a diferentes temperaturas, esto puede deberse al efecto que la temperatura tiene sobre la fase nanoestructurada de titania y sobre la fase boehmita catapal del soporte ANT(350), las cuales se ven modificadas al calcinarse el soporte a 500°C.

Las distribuciones de los tamaños de poro de adsorción de los soportes se muestran en la Figura 5.2.

Para el soporte ANP se observa un tamaño de poro de alrededor de 60 Å, mientras que para el soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ el tamaño de poro de adsorción es de alrededor de 70 Å. Por otro lado los soportes ANT(350) y ANT(500) presentan dos tamaños de poro el primero alrededor de 50 Å mientras que el segundo tamaño de poro se encuentra alrededor de los 500 Å.

Como se puede observar el soporte ANT(350) posee la mayor área superficial específica de todos los soportes preparados, la cual disminuye para el soporte de ANT(500).

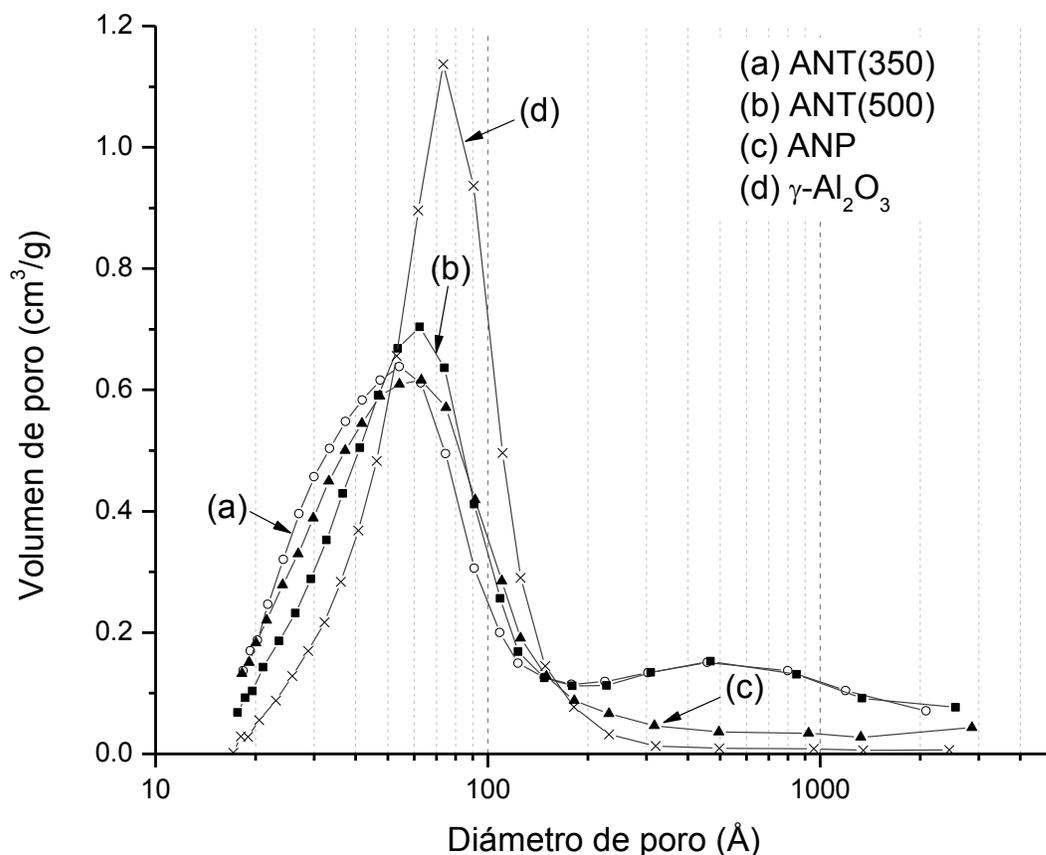


Figura 5.2. Distribución de tamaño de poro de adsorción de los soportes sintetizados.

5.1.2 Difracción de rayos X de polvos (DRX)

La difracción de rayos X de polvos fue utilizada para determinar que fases cristalinas están presentes en los soportes. En la Figura 5.3 se muestran los difractogramas de los soportes utilizados. Las señales características de fases cristalinas presentes en los difractogramas corresponden a las siguientes especies, donde sus tarjetas se muestran en el Anexo E:

- ▼ Boehmita ($\text{AlO}(\text{OH})$) con número de tarjeta JCPDS 83-2384
- ▽ Óxido de titanio anatasa (TiO_2) con número de tarjeta JCPDS 21-1272
- ▼ Óxido de aluminio fase gamma ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) con número de tarjeta JCPDS 29-0063
- Trititanato protónico ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) con número de tarjeta JCPDS 47-0561.

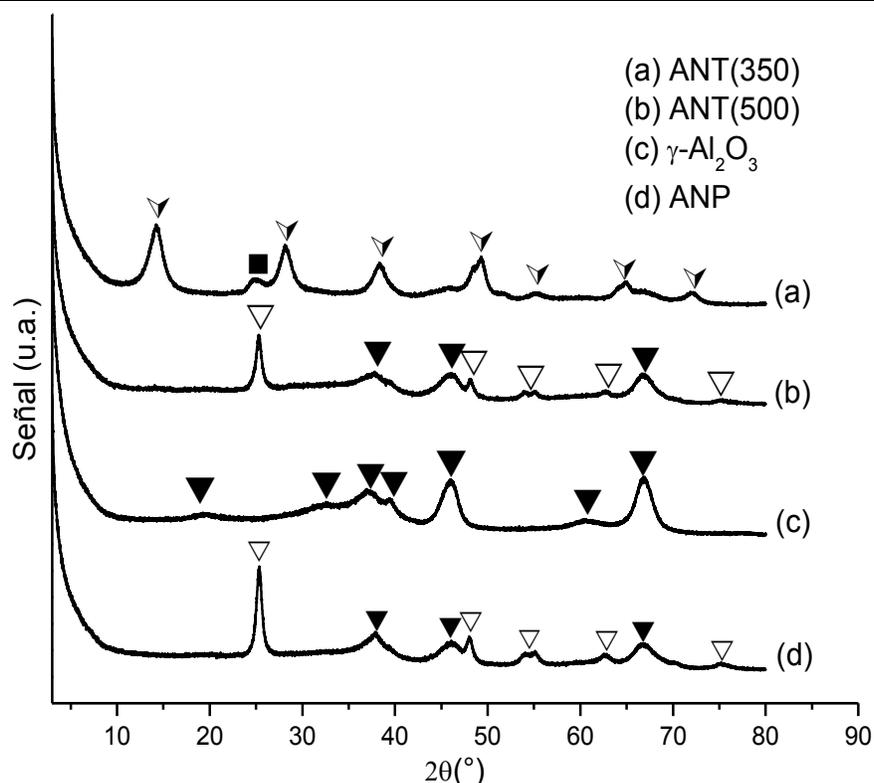


Figura 5.3. Difractogramas de rayos X de polvos para los soportes.

El soporte de alúmina presenta señales en la escala 2θ , que corresponden a la fase cristalina $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Para el soporte ANT(350) se observan señales que corresponden a la boehmita ($\text{AlO}(\text{OH})$) y al trititanato protónico ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) debido a que a 350°C la boehmita aún no se ha transformado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. En el difractograma del soporte ANT(500) se observan señales que corresponden a las especies de óxido de titanio (TiO_2) y al óxido de aluminio ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Esto se debe a que a la temperatura de calcinación del soporte (500°C) la boehmita se ha transformado totalmente en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, mientras que una parte de la titania nanoestructurada ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) se ha convertido en titania anatasa (TiO_2).

Para el soporte ANP pueden observarse las mismas señales que para el soporte ANT(500) las cuales corresponden a las especies de óxido de titanio (TiO_2) y óxido de aluminio ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Sin embargo, se observa que las señales del soporte ANT(500) son más anchas que los picos del soporte ANP, a pesar que ambas señales corresponden al óxido de titanio (TiO_2). Esto se debe al tamaño del cristal de titania anatasa presente en el soporte ANT(500) que tiene menor tamaño



que en el soporte ANP. Estos tamaños fueron calculados a través de la ecuación de Scherrer, cuyo procedimiento se muestra en el Anexo C, y se obtuvieron los siguientes valores: para el soporte híbrido con los NT el tamaño de cristal fue de ~6 nm para ANT(350) y ~12 nm para ANT(500), mientras que para el híbrido con NP fue ~15 nm, como se muestra en la Tabla 5.2. De la Tabla 5.2 se observa que el menor tamaño de cristal corresponde al soporte ANT(350).

Tabla 5.2. Tamaño de cristal para los soportes.

Soporte	Fase cristalina	FWHM (°)	β	2θ (°)	θ (°)	$\cos\theta$	D (Å)	D (nm)
ANT(350)	$H_2Ti_3O_7$	1.50	1.3770	24.96	12.48	0.9764	59	6
ANT(500)	TiO_2	0.80	0.6787	25.30	12.65	0.9757	120	12
ANP	TiO_2	0.65	0.5281	25.34	12.67	0.9756	154	15

5.1.3 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis (DRS)

Mediante la técnica de DRS, se obtuvo información adicional sobre las características de las especies de titanio presentes en los soportes. Los espectros de reflectancia difusa de los soportes se muestran en la Figura 5.4.

Como complemento a esta técnica, se calculó la energía de borde de absorción o banda prohibida de energía (E_g), la cual es la diferencia de energía entre el punto más bajo de la banda de conducción y el más elevado de la banda de valencia. El punto más bajo de la banda de conducción se denomina borde de la banda de conducción; el punto más elevado de la banda de valencia se denomina borde de la banda de valencia [54]. La existencia de electrones en la banda de conducción, es crucial para el proceso de conducción. En los aislantes, los electrones de la banda de valencia están separados de la banda de conducción, por una banda prohibida grande. En los conductores como los metales la banda de valencia se superpone con la banda de conducción, y en los semiconductores existe una banda prohibida suficientemente pequeña entre las bandas de valencia y conducción, que los electrones pueden saltarla por calor u otra clase de excitación [55].

El soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es el que presenta la menor intensidad de señal y tiene una banda máxima de absorción en 210 nm. Esto indica que el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es un material aislante, es decir que presenta valor grande de banda prohibida de energía. Los soportes ANT(500) y ANP presentan los máximos de absorción en 301 nm, mientras que el soporte ANT(350) presenta una banda de absorción con el máximo en 291 nm.

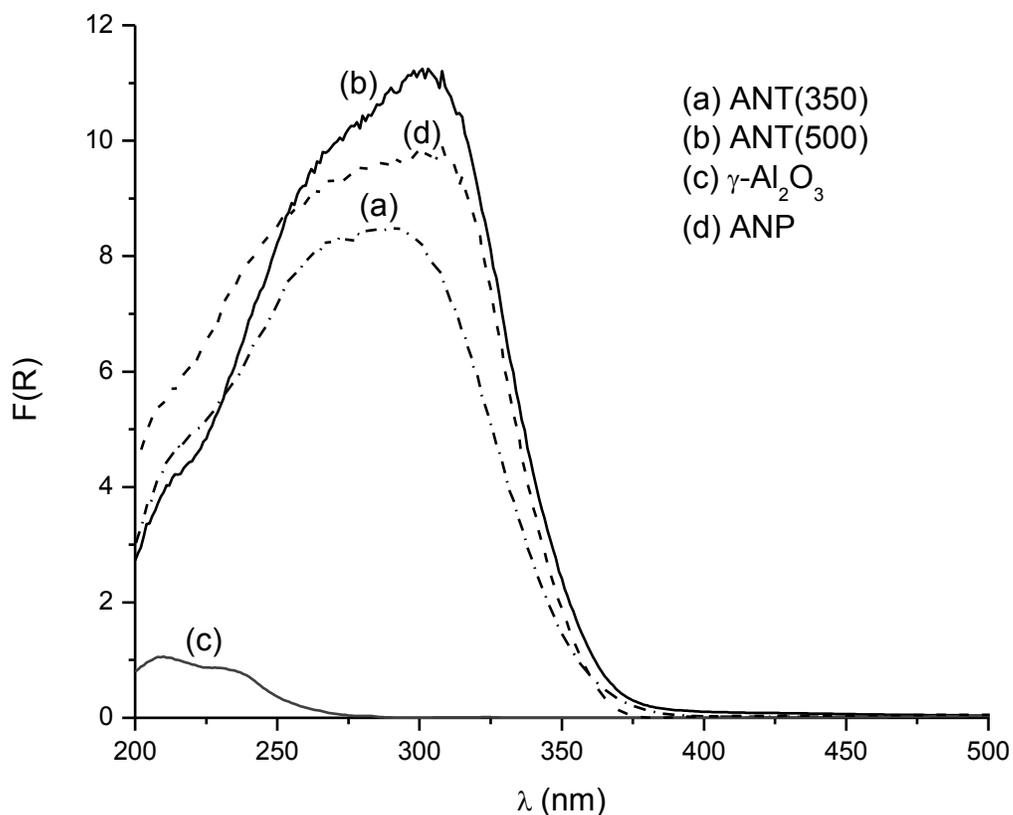


Figura 5.4. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis para los soportes.

En la Tabla 5.3 se reportan las energías de borde de absorción calculadas de los soportes (Véase Anexo F). La energía de borde brinda información sobre el grado de dispersión y la coordinación de las especies de titanio.

Tabla 5.3. Energías de borde de los soportes preparados.

Soportes	E_g [eV]
ANT(350)	3.45
ANT(500)	3.47
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	4.77
ANP	3.49

Se observa que el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es el que presenta el valor más alto de E_g , esto implica (por la teoría de bandas en sólidos) que el soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tiene características de material aislante, mientras que los soportes híbridos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y titania nanoestructurada, tienen propiedades de semiconductor. Los tres materiales que contienen titania nanoestructurada (NT o NP) tienen valores de energía de borde (E_g) similares lo cual indica un tamaño pequeño de aglomerados de TiO_2 .

5.1.4 Reducción a temperatura programada (TPR)

La técnica de TPR es empleada para determinar el intervalo de temperatura donde se observa la reducción de los óxidos metálicos presentes en los soportes.

En la Figura 5.5 se presentan los perfiles de reducción de los soportes empleados, y las temperaturas donde se encuentran los picos de reducción.

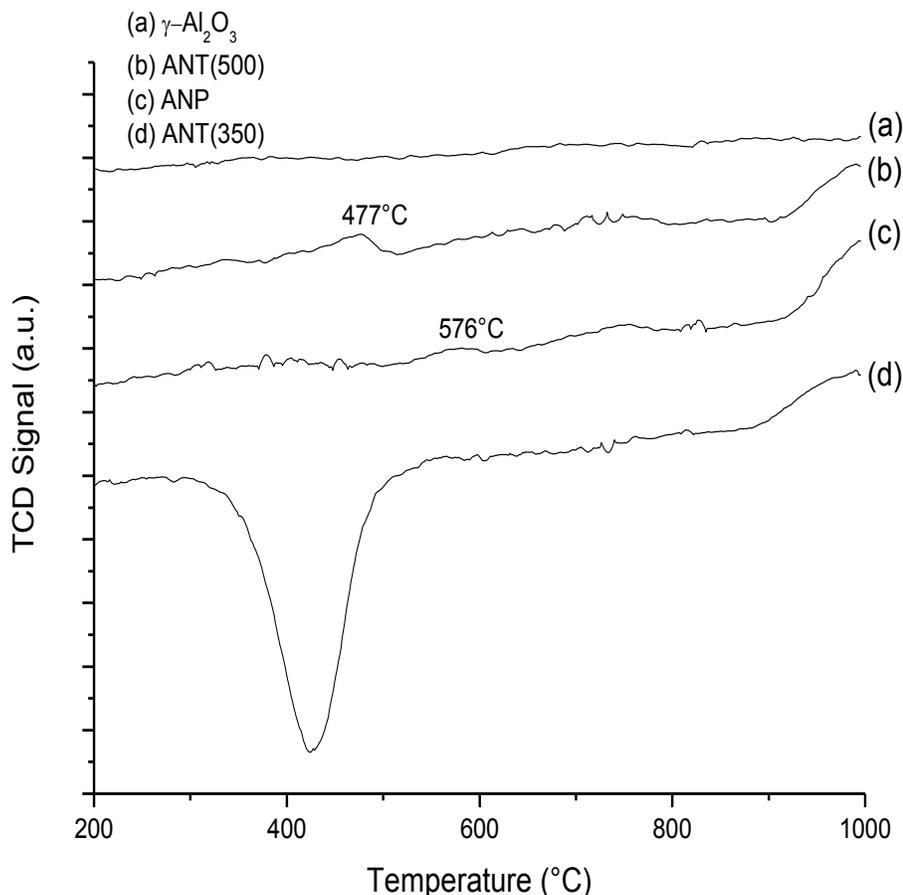


Figura 5.5. Termogramas de reducción para los soportes.



El soporte de referencia de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ no presenta picos de reducción debido a que la temperatura a la que se reduce es superior a los 1000°C . Para los soportes ANT(500) y ANP podemos observar un pico de reducción a 477 y 576°C respectivamente, los cuales corresponden a las especies de titanía.

También se puede apreciar en el termograma de reducción (Figura 5.5) que para el soporte ANT(350) se invierte la señal del TPR entre 300 y 500°C . Esto se debe a que el soporte aún contiene boehmita, la cual en ese intervalo de temperaturas se transforma en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ liberando agua. Esta última es la responsable de provocar una interferencia en la señal, que tiene como consecuencia que el área de pico negativo no represente un valor confiable de consumo de hidrógeno, razón por la cual no fue calculado para el intervalo de temperatura de 200 a 600°C para el soporte ANT(350).

En la Tabla 5.4 se muestra el consumo de H_2 en la reducción de las especies presentes en los soportes, desde una temperatura de 200°C a 1000°C . Este valor es necesario para el cálculo del grado de reducción (α) de los catalizadores, tomando como referencia el consumo de hidrógeno teórico (Anexo D).

Tabla 5.4. Consumo de hidrógeno para los soportes.

Soporte	Consumo H_2 (mL/g) 200-600°C	Consumo H_2 (mL/g) 600-1000°C	Consumo Total H_2 (mL/g)
ANT(350)	---	14.9	14.9
ANT(500)	1.8	13.5	15.2
$\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	---	---	---
ANP	0.4	11.1	11.5

5.2 Catalizadores

Esta sección muestra los resultados de las técnicas de caracterización que se realizaron a los catalizadores NiMo sintetizados.

5.2.1 Fisisorción de nitrógeno

A través de esta técnica, se obtuvieron las características texturales de los catalizadores NiMo las cuales se muestran en la Tabla 5.5.

Tabla 5.5. Características texturales de los catalizadores.

Material	S_{BET} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	D_{ads} (Å)	D_{des} (Å)
NiMo γ -Al ₂ O ₃	178	0.319	75	52
NiMoANT(350)	181	0.245	56, 489	38, 361
NiMoANT(500)	230	0.382	55, 483	46, 267
NiMoANP	198	0.300	73	59

Comparando la Tabla 5.1 y la Tabla 5.5, se observa que las propiedades texturales de los catalizadores son inferiores a las de los soportes. La disminución en las propiedades texturales se genera por la impregnación de la fase activa (Mo) y del promotor (Ni). Los metales impregnados se introducen en los poros del soporte, disminuyendo el volumen de poros [52]. Se considera que la impregnación de Mo y Ni aumenta la densidad del material en un 18%, resultando en la disminución de las características específicas de los catalizadores.

Se puede observar en la Tabla 5.5 que el catalizador NiMoANT(500) es el que presenta el valor mayor de área superficial seguido por el catalizador NiMoANP y el NiMoANT(350), siendo el catalizador de NiMo γ -Al₂O₃ el que presenta la menor área superficial específica.

En la Figura 5.6 se observa que las isotermas de adsorción-desorción de N₂ para los catalizadores de NiMo presentan forma similar a las isotermas de los soportes correspondientes (Figura 5.1).

La isoterma del catalizador de referencia NiMo γ -Al₂O₃, es del tipo IV con histéresis H2, mientras que los catalizadores del tipo NiMoANT y NiMoANP presentan una isoterma del tipo IV con una histéresis compuesta del tipo H2 y H3, debido a la presencia de γ -Al₂O₃ y material nanoestructurado de titania, indicando

que la incorporación de los metales Ni y Mo a los soportes no afectó de forma significativa las propiedades principales de su estructura porosa.

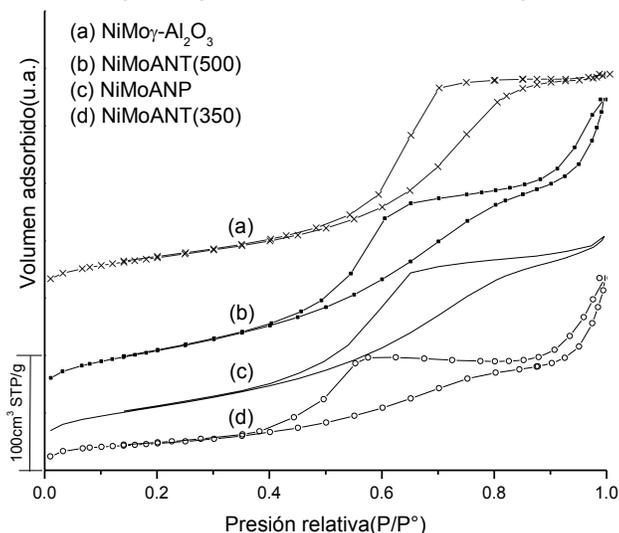


Figura 5.6. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 para los diferentes catalizadores sintetizados (las curvas fueron desplazadas hacia arriba para mejorar la claridad).

Las distribuciones de los tamaños de poro de adsorción de los catalizadores se muestran en la Figura 5.7. Para el catalizador NiMoANP se puede observar un tamaño de poro de adsorción alrededor de 60 Å (Figura 5.7), mientras que para el catalizador de $NiMo\gamma-Al_2O_3$ el tamaño de poro de adsorción se encuentra alrededor de los 75 Å. Por otro lado los catalizadores NiMoANT(350) y NiMoANT(500) presentan dos tamaños de poro el primero alrededor de 60 Å, mientras que el segundo tamaño de poro se encuentra alrededor de los 500 Å.

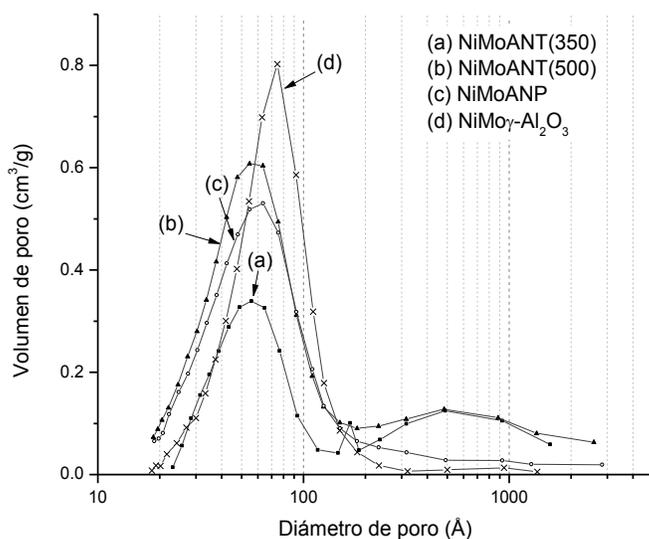


Figura 5.7. Distribución de tamaño de poro de adsorción de los catalizadores.

5.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)

En esta investigación, se usó el microscopio electrónico de barrido para analizar la composición química de los catalizadores preparados. Mediante la técnica de SEM-EDX, se verificó que la composición real de los catalizadores sea cercana a la composición nominal, establecida de 85% en peso de soporte, 12% MoO₃ y 3% NiO.

En el caso de los catalizadores del tipo NiMoANT y NiMoANP el soporte híbrido está compuesto de 80% γ -Al₂O₃ y 20% material nanoestructurado de titania (NP ó NT). Las composiciones obtenidas por esta técnica se muestran en la Tabla 5.6.

De la Tabla 5.6 podemos observar como los catalizadores NiMoANT(350), NiMoANT(500), NiMo γ -Al₂O₃ y NiMoANP tienen una composición química muy próxima a la nominal.

Tabla 5.6. Composición química de catalizadores sintetizados (en % en peso)

Catalizador	Soporte				Fase activa			
	%TiO ₂	%TiO ₂ Teórico	% γ -Al ₂ O ₃	% γ -Al ₂ O ₃ Teórico	%MoO ₃	%MoO ₃ Teórico	%NiO	%NiO Teórico
NiMoANT(350)	18.11	17	67.62	68	11.41	12	2.86	3
NiMoANT(500)	17.71	17	67.41	68	11.95	12	2.93	3
NiMo γ -Al ₂ O ₃	0.00	0	84.42	85	12.65	12	2.93	3
NiMoANP	17.00	17	67.16	68	12.85	12	2.99	3

5.2.3 Difracción de rayos X de polvos (DRX)

La difracción de rayos X de polvos fue utilizada para poder determinar si las especies metálicas depositadas (MoO₃ y NiO) formaron aglomeraciones mayores a 50 Å ya que éste es el tamaño mínimo de partícula cristalina que detecta el método de difracción de rayos X de polvos. En la Figura 5.8, se muestran los difractogramas de los catalizadores NiMo. Se observan las siguientes fases cristalinas:

- ✓ Boehmita (AlO(OH)) con número de tarjeta JCPDS 83-2384
- ▽ Óxido de titanio anatasa (TiO₂) con número de tarjeta JCPDS 21-1272

- ▼ Óxido de aluminio fase gamma ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) con número de tarjeta JCPDS 29-0063
- Trititanato protónico ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) con número de tarjeta JCPDS 47-0561.

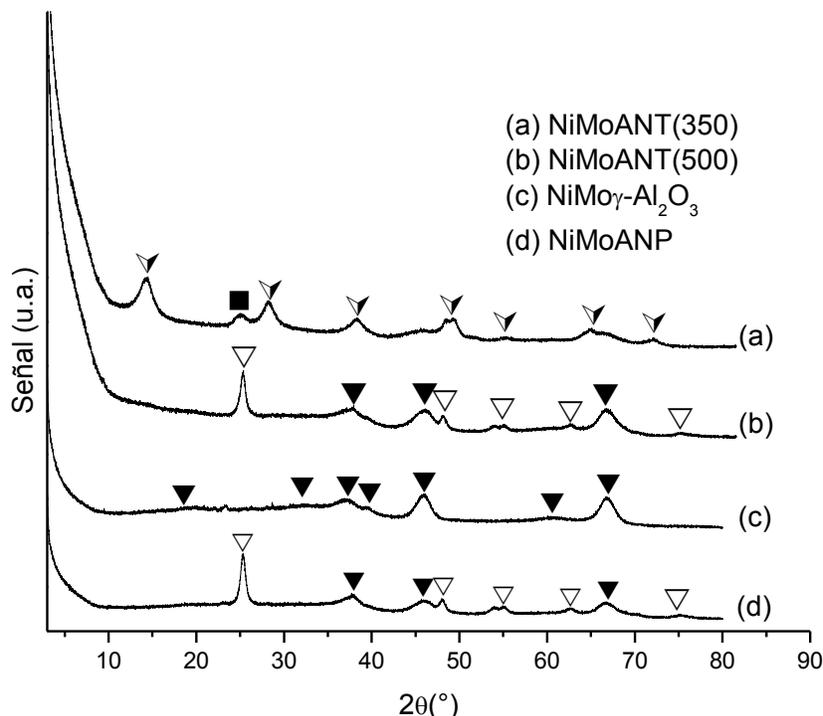


Figura 5.8. Difractogramas de rayos X de polvos para los catalizadores NiMo.

En los difractogramas de los catalizadores no se observaron aglomeraciones relacionadas a las fases cristalinas de óxidos de molibdeno y níquel. Esto indica que todas las especies metálicas se dispersaron adecuadamente. Las señales observadas en los difractogramas para los catalizadores son las mismas que se muestran en los difractogramas de los soportes, lo cual indica que la deposición de las especies metálicas no produjo deterioro de las estructuras de estos soportes.

Las señales de los catalizadores NiMo $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y NiMoANT(500) tienen prácticamente la misma intensidad que la correspondiente a las señales de las fases cristalinas en sus soportes. El tamaño de cristal de TiO_2 para el catalizador NiMoANT(350) es de ~ 8 nm mientras que para el catalizador NiMoANT(500) es de ~ 12 nm. El catalizador NiMoANP muestra el tamaño de cristal de 15 nm. Estos tamaños de cristal se muestran en la Tabla 5.7 y fueron calculados a través de la ecuación de Scherrer cuyo procedimiento se muestra en el Anexo C.



Tabla 5.7. Tamaño de cristal para los catalizadores.

Catalizador	Fase cristalina	FWHM (°)	β	2 θ (°)	θ (°)	$\cos\theta$	D (Å)	D (nm)
NiMoANT(350)	H ₂ Ti ₃ O ₇	1.20	1.0844	24.96	12.48	0.9764	75	7.5
NiMoANT(500)	TiO ₂	0.80	0.6784	25.30	12.65	0.9757	120	12
NiMoANP	TiO ₂	0.65	0.5324	25.34	12.67	0.9756	153	15

Se puede observar que el tamaño de cristal de fase cristalina titania anatasa en los catalizadores NiMoANT(500) y NiMoANP es el mismo que en los soportes correspondientes. Para el catalizador NiMoANT(350), el tamaño de cristal se aumentó ligeramente en comparación con el soporte inicial (6 nm).

5.2.4 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis (DRS)

La técnica de espectroscopía de reflectancia difusa de UV-Vis fue empleada para los catalizadores de NiMo para diferenciar las distintas especies oxidadas de Ni y Mo presentes en cada catalizador. Esta técnica también permite conocer el grado de dispersión de las especies metálicas presentes en el catalizador.

La Figura 5.9 muestra los espectros de reflectancia difusa para los catalizadores NiMoANT(350), NiMoANT(500), NiMo γ -Al₂O₃ y NiMoANP.

De acuerdo con información bibliográfica, el Mo(VI) en coordinación tetraédrica absorbe en la región de 250-280 nm, mientras que para las especies de Mo(VI) en coordinación octaédrica la absorción se da a longitudes de onda mayores y depende del grado de aglomeración. Las especies aglomeradas de Mo(VI) como polimolibdatos absorben entre 300-330 nm. Cuando las especies octaédricas no se encuentran tan aglomeradas absorben entre 280-300 nm. Adicionalmente ambas especies de Mo(VI) tanto tetraédricas, como octaédricas absorben en una región de 220-230 nm [56,57].

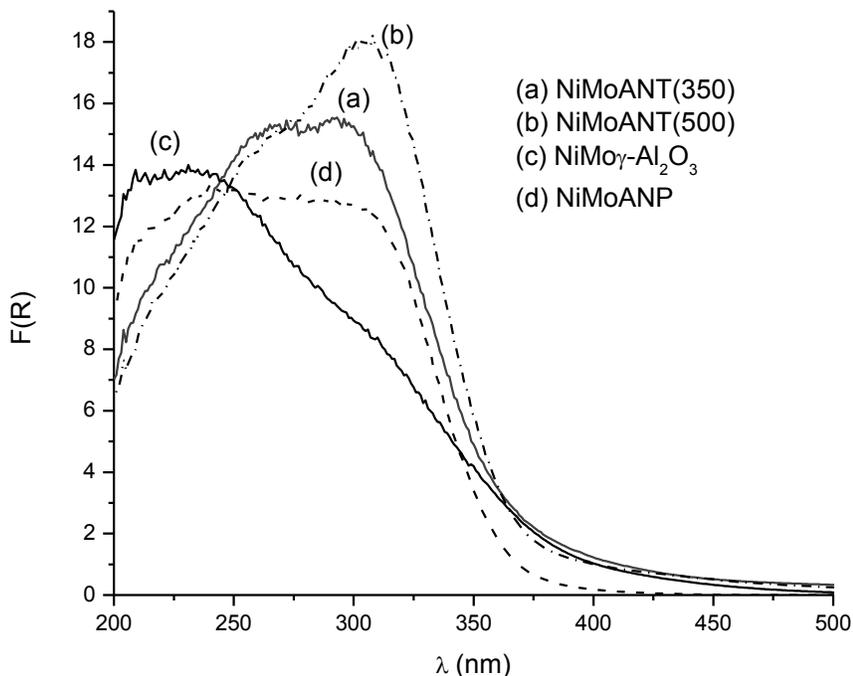


Figura 5.9. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis para los catalizadores.

El catalizador $\text{NiMo}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es el único en el cual se pueden observar dos bandas de absorción, una para las especies tetraédricas (220-280 nm) y otra para las especies octaédricas aglomeradas (280-330 nm). Para el resto de los catalizadores soportados en materiales híbridos no es posible observar las señales correspondientes a las diferentes especies de Mo(VI) esto debido a que se traslapan con las señales correspondientes a la titania anatasa presente en los soportes, observándose para los catalizadores NiMoANT(350), NiMoANT(500) y NiMoANP prácticamente las mismas señales que las de sus correspondientes soportes (Véase Figura 5.4).

Las energías de borde de absorción (E_g), brindan información acerca del grado de aglomeración de las especies de Mo en la superficie. A valores mayores de energía de borde existirá una mayor dispersión de las especies. En general, se busca obtener partículas de MoO_3 altamente dispersas, con el objetivo de evitar aglomeraciones de estas sobre el soporte. Los valores de energía de borde de absorción calculados (Anexo F) para los catalizadores se reportan en la Tabla 5.8.

Se puede observar que todos los catalizadores de NiMo soportados en materiales híbridos presentaron valores mayores de energía de borde de absorción que el catalizador NiMo soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, lo cual indica que los materiales híbridos permiten una mejor dispersión de las partículas de MoO_3 depositadas.

Tabla 5.8. Energías de borde de los catalizadores de NiMo.

Catalizadores de NiMo	E_g [eV]
NiMoANT(350)	3.32
NiMoANT(500)	3.37
NiMo $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	3.21
NiMoANP	3.43

Por otro lado, de la Tabla 5.3 y Tabla 5.8 se observa que los catalizadores de NiMo tienen energías de borde (E_g) menores que las de sus respectivos soportes. Esto indica que el valor de E_g calculado para los catalizadores corresponde a las especies de Mo depositadas y no a la E_g de los soportes.

5.2.5 Reducción a temperatura programada (TPR)

La técnica de TPR para los catalizadores de NiMo soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e híbridos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /material nanoestructurado de titanía (ANT y ANP), fue empleada para determinar el intervalo de temperatura en el cual se observan los perfiles de reducción de las especies oxidadas de Mo y Ni presentes en los catalizadores de NiMo. Las especies octaédricas de molibdeno se reducen en el intervalo de temperatura de 200-600°C, mientras que las especies en coordinación tetraédrica requieren de temperaturas alrededor de los 600-1000°C.

En la Figura 5.10, se muestran los termogramas de reducción de los catalizadores NiMo, desde la temperatura de 200°C hasta 1000°C. El catalizador NiMo $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, presenta tres picos de reducción en 389°C, 485°C y 783°C, donde las primeras dos señales corresponden a la primera etapa de reducción del Mo^{6+} octaédrico y la segunda señal corresponde a la reducción de las especies tetraédricas. El catalizador NiMoANT(500) presenta dos picos de reducción a 384°C y 823°C, en donde el primero corresponde a la reducción de las especies

de Mo^{6+} octaédricas y el segundo a las especies tetraédricas. En comparación con el catalizador de referencia soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\text{NiMo}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) el catalizador $\text{NiMoANT}(500)$ mostró una menor proporción de especies octaédricas y una menor proporción de especies tetraédricas. El catalizador NiMoANP presenta dos picos de reducción a 383°C y 778°C , donde el primero corresponde a la reducción de las especies de Mo^{6+} octaédricas mientras que el segundo a las especies tetraédricas. En comparación con el catalizador de referencia $\text{NiMo}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ el catalizador NiMoANP , mostró una proporción similar de especies octaédricas y una mayor proporción de especies tetraédricas. El catalizador $\text{NiMoANT}(350)$, presenta una señal de forma invertida alrededor de los $400\text{-}500^\circ\text{C}$, esto se debe a que el catalizador contiene boehmita la cual en su estructura tiene grupos -OH que a partir de 350 a 500°C se descompone formando $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y a consecuencia de esto se libera agua, lo cual produce interferencia en la señal.

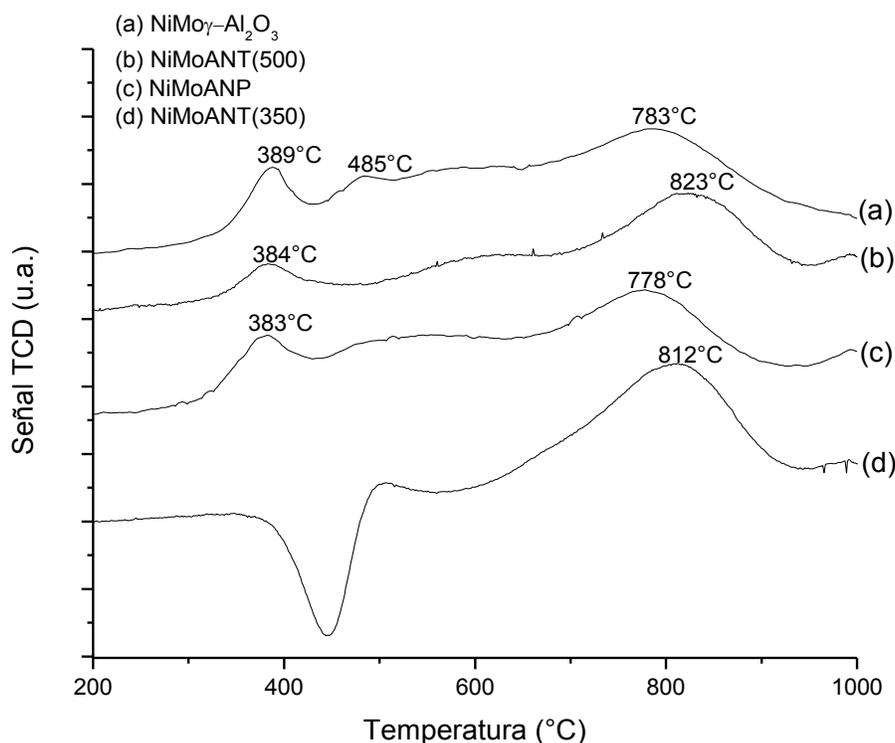


Figura 5.10. Termogramas de reducción de los catalizadores NiMo

La cantidad total de hidrógeno necesario para la reducción de especies de Mo y Ni, está relacionado con la cantidad de especies metálicas presentes en los



catalizadores sintetizados. La Tabla 5.9 reporta el consumo de hidrógeno para los catalizadores NiMo en dos intervalos de temperatura: 200-600°C y 600-1000°C.

Tabla 5.9. Consumo de H₂ y grado de reducción (α) para los diferentes catalizadores.

Catalizador	Consumo H ₂ (mL/g) 200-600°C	Consumo H ₂ (mL/g) 600-1000°C	Consumo H ₂ Total de los catalizadores (mL/g)	Soporte	Consumo H ₂ Total de los soportes (mL/g)	α
NiMoANT(350)	1.5	36.7	38.3	ANT(350)	14.9	0.36
NiMoANT(500)	8.3	34.1	42.3	ANT(500)	15.2	0.42
NiMo γ -Al ₂ O ₃	18.7	38.7	57.4	γ -Al ₂ O ₃	0	0.88
NiMoANP	18.4	43.4	61.7	ANP	11.5	0.77

El primer intervalo de temperatura corresponde a la reducción de especies octaédricas; estas especies son importantes, ya que la etapa de activación del catalizador se lleva a cabo a 400°C, en donde las especies reducibles a temperaturas bajas darán paso a la formación de las especies activas en la reacción de HDS. Además de reportar el consumo de hidrógeno, también se enlistan los valores del grado de reducción α , en donde este relaciona las especies de Mo y Ni reducidas en presencia de hidrógeno, tomando como referencia el consumo teórico de hidrógeno (Anexo D) requerido para reducir todas las especies de Mo⁶⁺ y Ni²⁺ presentes en los catalizadores.

En esta tabla se pone en evidencia que el catalizador NiMo γ -Al₂O₃, con $\alpha = 0.88$ fue el que presentó el porcentaje más alto de especies reducidas de todos los catalizadores sintetizados, seguido por el catalizador NiMoANP con $\alpha = 0.77$. El catalizador NiMoANT(350), fue el que presentó la fracción más baja de especies reducidas de todos los catalizadores sintetizados con $\alpha = 0.36$. El catalizador de NiMoANT(500), con $\alpha = 0.42$, presentó una fracción de especies reducidas mayor al catalizador NiMoANT(350).

5.2.6 Caracterización de catalizadores sulfurados por HRTEM

Mediante la técnica de microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM), se analizaron los catalizadores sulfurados de NiMo para observar la morfología de los sulfuros de molibdeno (MoS_2) presentes en cada catalizador, determinándose su tamaño y apilamiento.

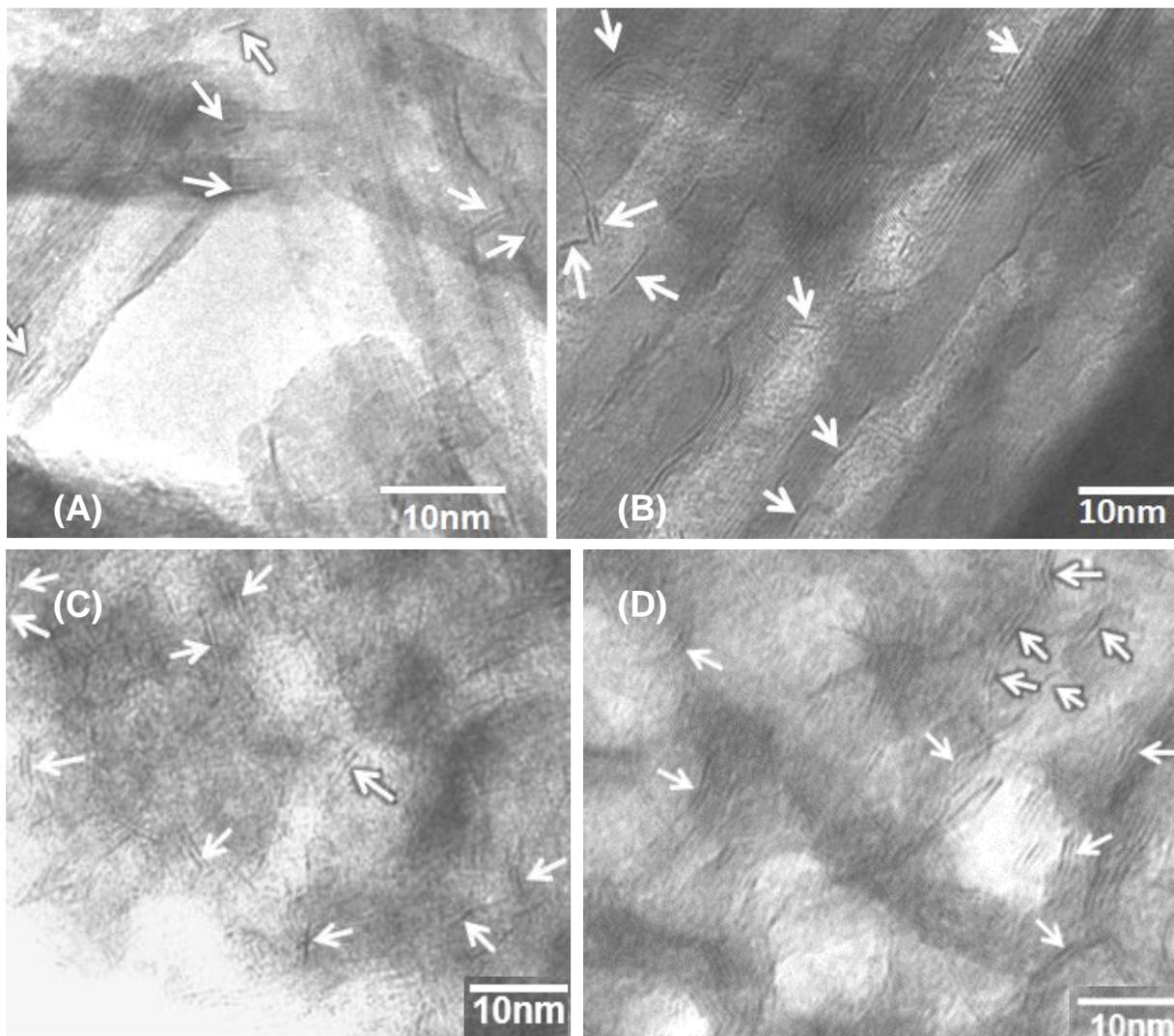


Figura 5.11. Micrografía de HRTEM para los catalizadores sulfurados de NiMoANT(350) (A), NiMoANT(500) (B), NiMo γ - Al_2O_3 (C) y NiMoANP (D).

En la Figura 5.11 se muestran las micrografías de los catalizadores sulfurados. En cada micrografía, las flechas indican el lugar donde se observan los cristales de MoS_2 , los cuales poseen una distancia interplanar característica de 6.1 Å entre una pila y otra.



En la Tabla 5.10, se presentan los datos de tamaño y número de pilas promedio de MoS₂ en los diferentes catalizadores NiMo.

Tabla 5.10. Tamaño y número de pilas promedio de MoS₂ en los diferentes catalizadores.

Catalizador	Longitud (Å)	# Pilas
NiMo γ -Al ₂ O ₃	36	2.5
NiMoANT(350)	36	2.2
NiMoANT(500)	37	2.3
NiMoANP	41	2.3

Se observa que el catalizador NiMoANT(350) tiene 2.2 pilas y una longitud promedio de 36 Å, mientras que el catalizador NiMoANT(500) tiene un apilamiento de 2.3 pilas y una longitud promedio de 37 Å (Véase Tabla 5.10). En el caso del catalizador NiMo γ -Al₂O₃, este presenta un apilamiento de 2.5 pilas y una longitud de 36 Å. Por último se aprecia que el catalizador NiMoANP tiene un apilamiento de 2.3 pilas y una longitud de 41 Å.

No obstante, en la Figura 5.12 se observa el apilamiento de los cristales de MoS₂ en los catalizadores sintetizados. En general, todos los catalizadores muestran un apilamiento de entre 2 y 3 pilas, presentando un mayor porcentaje de 2 pilas. El catalizador NiMoANT(350) es el que muestra el mayor porcentaje de 2 pilas, seguido por el catalizador NiMoANP, después el catalizador NiMoANT(500) y finalmente el catalizador NiMo γ -Al₂O₃. El catalizador NiMo γ -Al₂O₃ presenta el mayor porcentaje de 3 pilas, seguido por el catalizador NiMoANT(500), después el catalizador NiMoANP y finalmente el catalizador NiMoANT(350).

La secuencia de apilamiento promedio de los catalizadores es la siguiente:



Se infiere la siguiente secuencia de longitudes de menor a mayor longitud promedio: NiMo γ -Al₂O₃ \approx NiMoANT(350) < NiMoANT(500) < NiMoANP

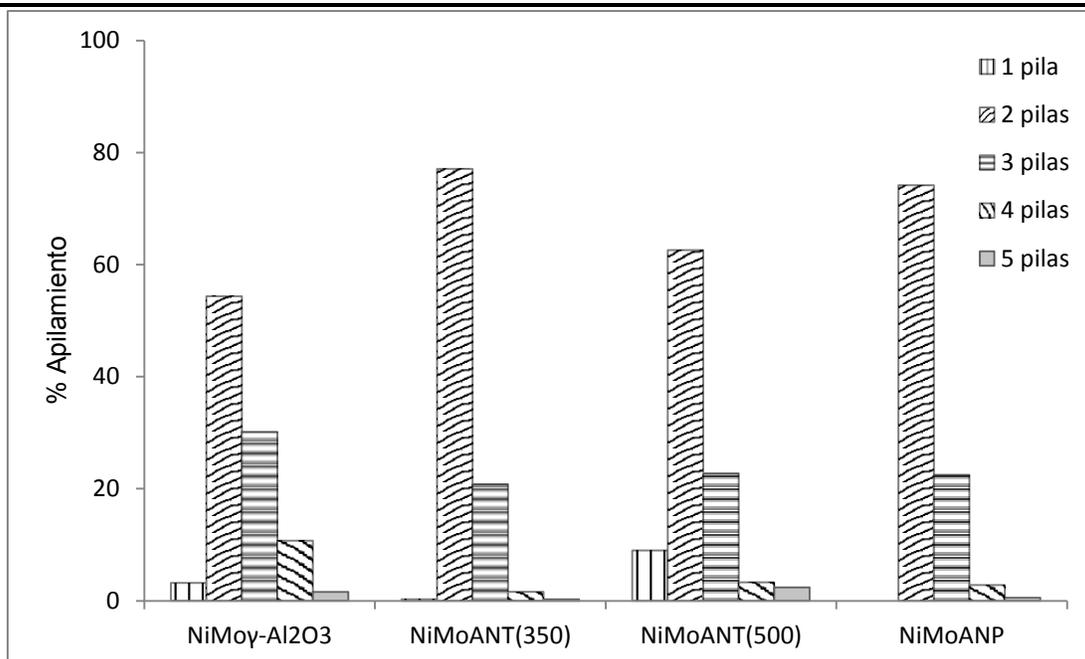


Figura 5.12. Apilamiento de cristales de MoS₂ en los catalizadores NiMoANT(350), NiMoANT(500), NiMo γ -Al₂O₃, NiMoANP.

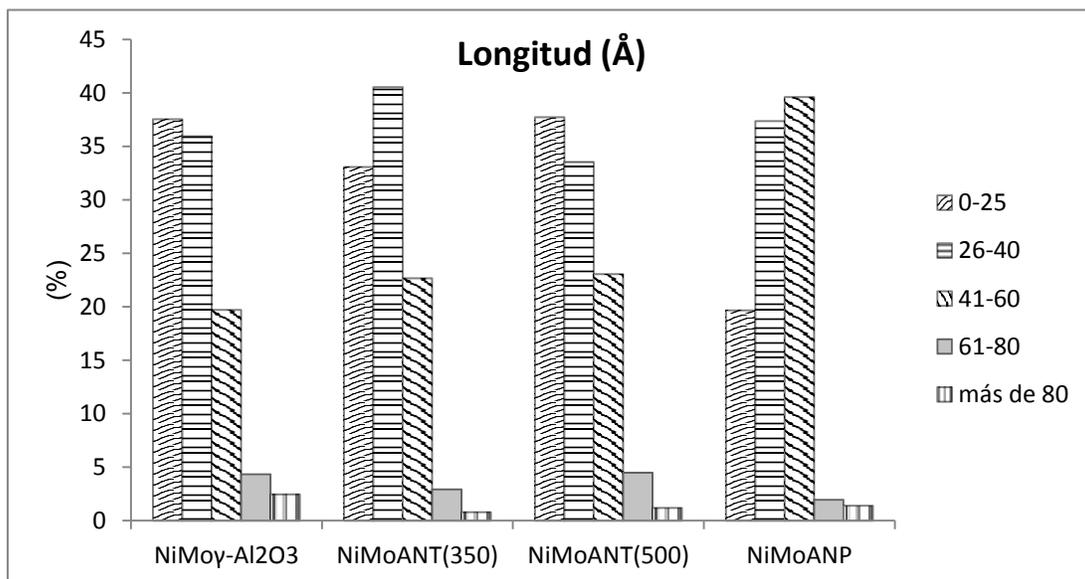


Figura 5.13. Longitud de cristales de MoS₂ en los catalizadores NiMoANT(350), NiMoANT(500), NiMo γ -Al₂O₃ y NiMoANP.

En la Figura 5.13 se observa que el catalizador NiMo γ -Al₂O₃ presenta un porcentaje mayor de longitudes de cristal entre 0-25 Å, seguido de longitudes de 26-40 Å y finalmente longitudes de 41-60 Å. El catalizador NiMoANT(350) presenta un porcentaje mayor de longitudes de cristal entre 26-40 Å, seguido de



longitudes de 0-25 Å y finalmente longitudes de 41-60 Å. El catalizador NiMoANT(500) presentó un mayor porcentaje de longitudes de cristal entre 0-25 Å, seguido de longitudes de 26-40 Å y finalmente longitudes de 41-60 Å. El catalizador NiMoANP presenta un porcentaje mayor de longitudes de cristal entre 41-60 Å, seguido de longitudes de 26-40 Å y finalmente longitudes de 0-25 Å. Lo anterior se debe a una interacción más fuerte del soporte con la fase activa en el catalizador NiMo γ -Al₂O₃ que con respecto a los catalizadores NiMoANP y NiMoANT.

En general, todos los catalizadores soportados en materiales híbridos de γ -Al₂O₃ y TiO₂ titania nanoestructurada mostraron menor apilamiento y longitudes de cristal mayores que el catalizador convencional soportado en γ -Al₂O₃.

5.3 Evaluación de la actividad catalítica

Los catalizadores sintetizados fueron probados en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de la molécula azufrada DBT (dibenzotiofeno).

5.3.1 Reacción de HDS del dibenzotiofeno

En la Tabla 5.11, se presentan los resultados de la evaluación catalítica de los catalizadores de NiMo, en donde se reportan los porcentajes de conversión de DBT para 2, 4, 6 y 8 h.

Tabla 5.11. Porcentaje de conversión de DBT obtenido con los catalizadores de NiMo.

Conversión de DBT (%)								
Tiempo de reacción (h):	1	2	3	4	5	6	7	8
NiMo γ -Al ₂ O ₃	16	36	52	67	80	83	89	92
NiMoANT(350)	22	46	69	78	84	91	94	98
NiMoANT(500)	15	52	61	78	88	93	96	98
NiMoANP	20	43	60	67	76	84	89	93

De la Tabla 5.11 se observa que los catalizadores NiMoANT(350) y NiMoANT(500) presentan la mayor conversión de DBT a 8 h (98%), seguida por el

catalizador NiMoANP cuya conversión de DBT es de 93% y finalmente el catalizador NiMo γ -Al $_2$ O $_3$ presenta la conversión de DBT más baja (92%).

En la Figura 5.14 se muestran las curvas de conversión de DBT en función del tiempo para los diferentes catalizadores sintetizados. Como puede observarse, no hay una diferencia notable con respecto a la actividad de los catalizadores NiMoANT(350) y NiMoANT(500), siendo su conversión de DBT igual para 4 y 8 h (78 y 98%, respectivamente), lo cual indica que el aumento en la temperatura de calcinación no afecta la actividad catalítica de los catalizadores NiMoANT.

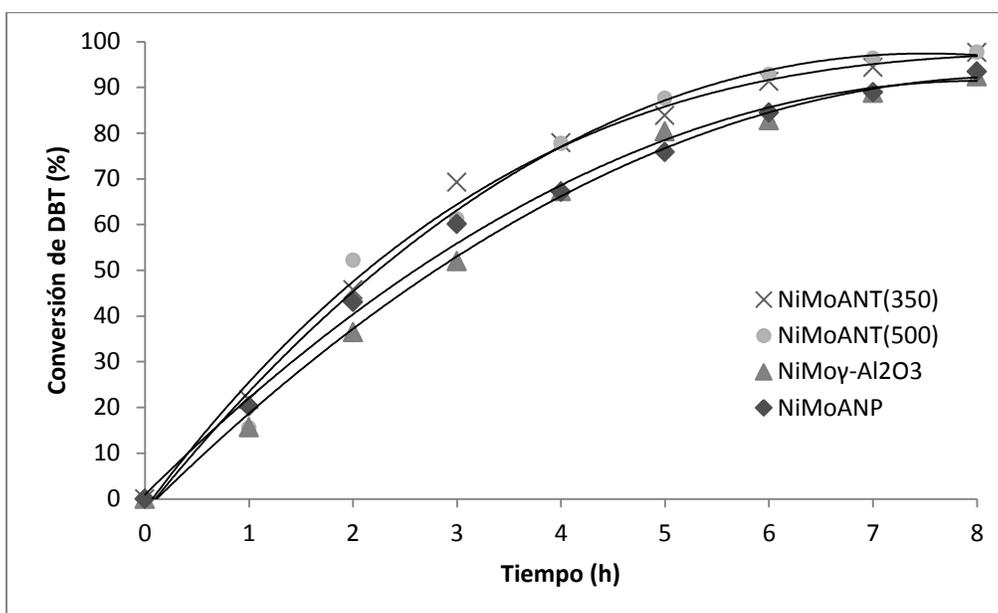


Figura 5.14. Curvas de conversión de DBT obtenidos con diferentes catalizadores sintetizados.

5.3.2 Relación de productos formados

Además de la conversión, la relación de productos formados es un parámetro útil para realizar un comparativo entre los catalizadores. La relación de productos se calculó siguiendo el esquema de reacción mostrado en la Figura 5.15.

Se sabe que la reacción de hidrodesulfuración (HDS), se puede llevar a cabo mediante dos rutas: la hidrogenólisis o desulfuración directa (DSD) y la ruta de hidrogenación (HID). De estas rutas, se obtienen diferentes productos, los cuales

son ciclohexilbenceno (CHB) y bifenilo (BF) para las rutas de HID y DSD, respectivamente, como se puede observar en la Figura 5.15.

La relación de productos formados, se determinó a partir del cociente entre el porcentaje de formación del producto principal de la ruta de HID (ciclohexilbenceno) entre el producto principal de la ruta de DSD (bifenilo), como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\text{Relación de productos formados} = \frac{\text{Formación compuesto de la ruta HID (\%)}}{\text{Formación compuesto de la ruta DSD (\%)}} = \frac{\text{CHB}}{\text{BF}}$$

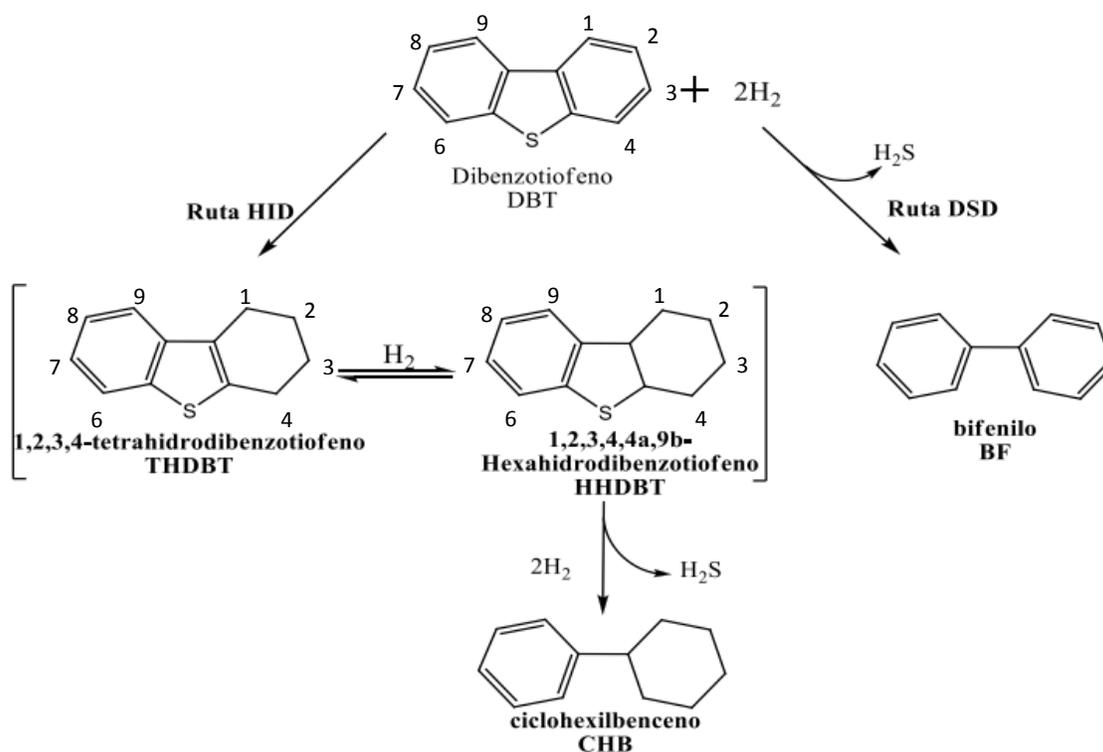


Figura 5.15. Esquema de las rutas de HDS para el DBT

En la Tabla 5.12 se muestran los valores obtenidos para la relación de productos formados calculada al 50% de conversión de DBT.

En el Anexo G se muestra un ejemplo de cálculo de la relación de productos formados.

**Tabla 5.12.** Relación de productos al 50% de conversión de DBT para los catalizadores de NiMo.

Catalizadores de NiMo	CHB (%)	BF (%)	CHB/BF
NiMoANT(350)	16.4	33.6	0.49
NiMoANT(500)	14.2	35.8	0.40
NiMo γ -Al ₂ O ₃	16.9	33.1	0.51
NiMoANP	14.7	35.3	0.42

En la Tabla 5.12 se observa que para la reacción de HDS del DBT la ruta de DSD se ve favorecida para todos los catalizadores, esto se debe a que en el DBT no hay impedimento estérico que haga inaccesible el átomo de azufre a los sitios activos de los catalizadores. Sin embargo, para HDS profunda se requiere que los catalizadores posean una buena actividad hidrogenante la cual se observa para valores mayores de relación de productos. Se puede observar que el catalizador NiMo γ -Al₂O₃ posee el mayor valor de relación de productos al 50% de conversión de DBT, seguido por el catalizador NiMoANT(350), después el catalizador NiMoANP y finalmente el catalizador NiMoANT(500). Además, se puede apreciar en la Tabla 5.12 que al aumentar la temperatura de calcinación para los catalizadores NiMoANT, la selectividad de la HDS de DBT tiende hacia la ruta de DSD, disminuyendo el valor de la relación de productos CHB/BF.

5.3.3 Coeficientes de rapidez de reacción para HDS de DBT

Un parámetro importante para la comparación de los catalizadores de NiMo en las reacciones de HDS de DBT es el coeficiente de rapidez de reacción (k). Para el cálculo de los coeficientes de reacción, se utilizó la forma integral de la ecuación de rapidez para una reacción que se asume como de pseudoprimer orden con respecto al DBT y de pseudo orden cero para el hidrógeno, debido a que esta especie es agregada a la reacción en exceso. Este parámetro se calculó a partir de los datos de conversión contra tiempo mostrados en la Figura 5.14 y el procedimiento de cálculo se muestra en el Anexo H.

Con el objetivo de relacionar el coeficiente de rapidez de reacción para HDS con las características que poseen la serie de catalizadores sintetizados en este trabajo, se propone el cálculo de la fracción de átomos de molibdeno



catalíticamente activos (f_{Mo}); mediante los siguientes cálculos usando los resultados obtenidos con HRTEM (Véase la Tabla 5.10).

La fracción de átomos de molibdeno que son catalíticamente activos (f_{Mo}) se obtuvieron con las siguientes ecuaciones:

$$\begin{aligned} n_i &= \frac{L}{6.4} + 0.5 & Mo_e &= (6n_i - 12)N & f_{Mo} &= \frac{(Mo_e + Mo_c)}{Mo_T} \\ Mo_c &= 6N & Mo_T &= (3n_i^2 - 3n_i + 1)N \end{aligned}$$

Donde:

L = longitud promedio de los cristales de MoS_2 .

N = número promedio de capas de los cristales de MoS_2 .

n_i = número de átomos de molibdeno a lo largo de un cristal de MoS_2 .

Mo_e = número de átomos de molibdeno en los sitios "edge" de un cristal de MoS_2 .

Mo_c = número de átomos en los sitios "top" de un cristal de MoS_2 .

Mo_T = número total de átomos de molibdeno promedio en un cristal de MoS_2 .

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.13.

Tabla 5.13. Coeficientes de rapidez de reacción de pseudo-primer orden.

Catalizadores de NiMo	$K_1 \times 10^5$ [L/s · g _{cat}]	f_{Mo}
NiMoANT(350)	2.17	0.323
NiMoANT(500)	2.44	0.315
NiMo γ -Al ₂ O ₃	1.60	0.323
NiMoANP	2.00	0.287

De la Tabla 5.13 se observa que el catalizador NiMo γ -Al₂O₃ es el que tiene el menor valor de coeficiente de rapidez de reacción para HDS de DBT. Todos los catalizadores de NiMo soportados en materiales híbridos de γ -Al₂O₃ y TiO₂ titania nanoestructurada mostraron valores de coeficiente de rapidez de reacción



mayores al del catalizador convencional soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, siendo el catalizador NiMoANT(350) el de mayor valor de coeficiente de rapidez de reacción, seguido por el catalizador NiMoANT(500) y después el catalizador NiMoANP.

Los catalizadores pueden ser ordenados en función del valor de su coeficiente de rapidez de reacción como sigue:



Los tres catalizadores NiMoANT(350), NiMoANT(500) y NiMo $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mostraron valores similares de f_{Mo} (~ 0.32). Sin embargo, la actividad de catalizadores soportados en materiales híbridos ANT resultó ser significativamente mayor que la del catalizador convencional soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Esto muestra el efecto positivo de la incorporación de titania nanoestructurada en el soporte de alúmina.



6 Conclusiones

Con base en los resultados obtenidos en el presente trabajo se puede llegar a las siguientes conclusiones:

- Se sintetizaron los soportes híbridos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y materiales nanoestructurados de titania (nanotubos y nanopolvo) cuya composición química fue similar a la composición teórica esperada (80% en peso de alúmina y 20 % en peso de NT o NP).
- El soporte ANT(350) fue compuesto por las fases cristalinas de boehmita (precursor de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) y trititanato protónico (la fase característica para los nanotubos de titania). Al calcinar el soporte ANT a una temperatura mayor (500 °C), se observó la transformación de las fases anteriores a la γ -alúmina y titania anatasa, respectivamente.
- Todos los soportes híbridos sintetizados presentaron mayores áreas superficiales que el material de referencia ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), siendo el soporte ANT(350) el que presentó las mejores características texturales (mayor área específica y volumen de poros).
- De acuerdo a los resultados de DRX y DRS UV-Vis, las especies de titania presentes en los soportes híbridos de tipo ANT y ANP fueron de tamaño de entre 6 y 15 nm, y presentaron los valores de energía de borde de absorción (E_g) de ~3.5 eV. Este valor de E_g es mayor que el de la titania anatasa comercial (3.2 eV), lo que indica que los cristales de titania en los soportes híbridos (especialmente en los de la serie ANT), fueron de tamaño menor que en la anatasa convencional.
- Con respecto a los catalizadores de NiMo preparados, su composición química real fue similar a la composición nominal esperada (12 % en peso de MoO_3 y 3 % en peso de NiO).



- Se observó que en todos los catalizadores preparados se obtuvieron las especies dispersas de Ni y Mo, sin afectar de manera significativa la forma de las isothermas de adsorción-desorción de N₂ y las estructuras porosas de los soportes correspondientes.
- Para todos los catalizadores se encontró la presencia de especies de Mo(VI) en coordinación octaédrica y tetraédrica, variando ligeramente la proporción de ambas especies y la facilidad de su reducción con el soporte utilizado.
- Entre los catalizadores de NiMo sintetizados, los soportados en materiales ANT fueron los que presentaron mayor actividad catalítica en HDS de DBT (98 % de conversión de DBT a 8 horas de reacción).
- Los catalizadores de NiMo soportados en materiales híbridos, en general, mostraron una menor relación de CHB/BF que el catalizador de referencia (NiMoγ-Al₂O₃). Esto indica que la incorporación de titania nanoestructurada en el soporte convencional de alúmina aumentó la selectividad de catalizadores de NiMo hacia la ruta de DSD de DBT.



7 Bibliografía

- [1] Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático. *Lluvia Ácida*. <http://www.inecc.gob.mx/calair-informacion-basica/554-calair-lluvia-acida> (último acceso: 21 de Enero de 2015).
- [2] C. Song, X. Ma. «New design approaches to ultra-clean diesel fuels by deep desulfurization and deep dearomatization.» , *Appl. Catal. B: Env.* , 41 (2003): 207-238.
- [3] Norma Mexicana. «NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005.»
- [4] G. Gil, S. Chacón. «La crisis del Petróleo en México.» *Foro Consultivo Científico y Tecnológico*, Abril 2008: 33, 47.
- [5] Secretaría de Energía. www.sener.gob.mx (último acceso: 21 de Enero de 2015).
- [6] Instituto Mexicano del Petróleo. www.imp.mx (último acceso: 26 de Febrero de 2014).
- [7] A. Friedlander. «QUÍMICA DEL PETRÓLEO, GAS NATURAL Y PETROQUÍMICA.» *PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS DE LA INDUSTRIA PETROQUÍMICA*. Buenos Aires, 11 de Agosto de 2014.
- [8] Petróleos Mexicanos. *Glosario de términos usados en la industria petrolera*. www.pemex.com (último acceso: 21 de Enero de 2015).
- [9] M. I. Ahmad, N. Zhang, M. Jobson. «Integrated design of diesel hydrotreating processes.» *Chemical Engineering Research and Design* , 89, nº 7 (2011): 1025-1036.



- [10] H. Heinemann. *Fundamentals of petroleum and petrochemical engineering*. Editado por J. G. Speight. Vol. 1. Taylor & Francis Group, 2011.
- [11] P. da Silva. *Hydroprocessing Units*. Noviembre de 2004. <https://fenix.tecnico.ulisboa.pt/downloadFile/3779571242951/> (último acceso: 21 de Enero de 2015).
- [12] I. V Babich, J. A Moulijn. «Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review.» *Fuel*, 82 (2003): 607-631.
- [13] *Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation*. Vol. 1, cap. 1.27 de *Comprehensive Organometallic Chemistry III*, de R.A. Sánchez-Delgado, 759-800. Elsevier, 2007.
- [14] I. García-Cruz, D. Valencia, T. Klimova, R. Oviedo-Roa, J. M. Martínez-Magadán, R. Gómez-Balderas, F. Illas. «Proton affinity of S-containing aromatic compounds: Implications for crude oil hydrodesulfurization.» *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 281 (2008): 79-84.
- [15] C. Song. «New Approaches to Deep Desulfurization for UltraClean Gasoline and Diesel Fuels: An Overview.» *Fuel Chemistry Division Preprints*, 47, n° 2 (2002): 438-444.
- [16] B. C. Gates, M. J. Girgis. «Reactivities, Reaction Networks, and Kinetics in High-Pressure Catalytic Hydroprocessing.» *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30 (1991): 2021-2058.
- [17] M. Houalla, D.H. Broderick, A.V. Sapre, N.K. Nag, V.H.J. de Beer, B.C. Gates, H. Kwart. «Hydrodesulfurization of methyl-substituted dibenzothiophenes catalyzed by sulfided Co-Mo/ γ -Al₂O₃.» *Journal of Catalysis*, 61 (1980): 523-527.
- [18] L. M. Carballo Suárez. «Introducción a la catálisis heterogénea.» 1-9.



Universidad Nacional de Colombia.

- [19] Norma Mexicana. *NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2006*.
- [20] B.C. Gates, H. Topsøe. «Reactivities in deep catalytic hydrodesulfurization: challenges, opportunities, and the importance of 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene.» *Polyhedron* , 16 (1997): 3213-3217.
- [21] R. R. Chianelli. «Fundamental Studies of Transition Metal Sulfide Hydrodesulfurization Catalysts.» *Catal. Rev.: Sci. and Eng.* , 26 (1984): 361-393.
- [22] Q. Gao, ThN.K. Ofosu, S.-G. Ma, V.G. Komvokis, ChT. Williams, K. Segawa. «Catalyst development for ultra-deep hydrodesulfurization (HDS) of dibenzothiophenes. I: Effects of Ni promotion in molybdenum-based catalysts.» , *Catalysis Today* , 164 (2011): 538–543.
- [23] J. Grimblot. «Genesis, architecture and nature of sites of Co(Ni)-MoS₂ supported hydroprocessing catalysts.» *Catal. Today* , 41 (1998): 111-128.
- [24] S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot, J. P. Bonnelle. «A geometrical model of the active phase of hydrotreating catalysts.» *Appl. Catal.* 13 (1984): 127-159.
- [25] M. Suna, J. Adjaye, A. E. Nelson. «Theoretical investigations of the structures and properties of molybdenum-based sulfide catalysts.» *Appl. Catal. A: General* 263 (2004): 131-143.
- [26] V. Alexiev, R. Prins, Th. Weber. «DFT Study of MoS₂ and Hydrogen Adsorbed on the (1010) Face of MoS₂.» *Phys. Chem. Chem. Phys.* , 3 (2001): 5326.
- [27] F. Bataille, J. L. Lemberon, P. Michauda, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breyse, S. Kasztelan. «Alkyldibenzothiophenes Hydrodesulfurization-Promoter Effect, Reactivity, and Reaction Mechanism.»



- J. Catal.* , 191 (2000): 409-422.
- [28] L. S. Byskov, J. K. Nørskov, B. S. Clausen, H. Topsøe. «Edge termination of MoS₂ and CoMoS catalyst particles.» *Catalysis Letters* , 64 (2000): 95-99.
- [29] M. Daage, R. R. Chianelli. «Structure-Function Relations in Molybdenum Sulfide Catalysts: The "Rim-Edge" Model.» *J. Catal.* 149 (1994): 414-427.
- [30] H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth. «Hydrotreating Catalysis: Science and Technology.» *Catalysis: Science and technology* 11 (1996): 1-269.
- [31] L. S. Byskov, B. Hammer, J. K. Nørskov, B. S. Clausen, H. Topsøe. «Sulfur bonding in MoS₂ and Co-Mo-S structures.» *Catal. Lett.* 47 (1997): 177-182.
- [32] D. D. Whitehurst, T. Isoda, I. Mochida. «Present State of the Art and Future Challenges in the Hydrodesulfurization of Polyaromatic Sulfur Compounds.» *Adv. Catal.* , 42 (1998): 345-471.
- [33] A. L. Farragher, P. Cosee. «Proc. 5th Int. Congress on Catalysis.» *Elsevier* , 1301 (1973).
- [34] J. F. Lambert, M. Che. «The molecular approach to supported catalysts synthesis: state of the art and future challenges.» *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* , 162 (2000): 5-18.
- [35] A. Wang, Y. Wang, T. Kabe, Y. Chen, A. Ishihara, W. Qian, P. Yao. «Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene over Siliceous MCM-41-Supported Catalysts.» *Journal of Catalysis* , 210 (2002): 319-327.
- [36] A. García López. «Efecto de la carga metálica en catalizadores NiMo soportados en titania.» Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, Distrito Federal, 2013.



- [37] S. Dzwigaj, C. Louis, M. Breysse, M. Cattenot, V. Belliere, C. Geantet, M. Vrinat, P. Blanchard, E. Payen, S. Inoue, H. Kudo, Y. Yoshimura. «New generation of titanium dioxide support for hydrodesulfurization.» , *Applied Catalysis B: Environmental* , 41 (2003): 181–191.
- [38] J.F. Ramirez, S. Fuentes, G. Diaz, M. Vrinat, M. Breysse, M. Lacroix. «Hydrodesulphurization activity and characterization of sulphided molybdenum and cobalt—molybdenum catalysts : Comparison of Alumina-, Silica-Alumina- and Titania-Supported Catalysts.» , *Applied Catalysis* , 52 (1989): 211–224.
- [39] A. Duan, R. Li, G. Jiang, J. Gao, Z. Zhao, G. Wan, D. Zhang, W. Huang, K. H. Chung. «Hydrodesulphurization performance of NiW/TiO₂-Al₂O₃ catalyst for ultra clean diesel.» , *Catalysis Today* , 140 (2009): 187-191.
- [40] E. Morgado Jr., J. L. Zotin, M. A.S de Abreu, D. de Oliveira Rosas, P. M. Jardim, B. A. Marinkovic. «Characterization and hydrotreating performance of NiMo catalysts supported on nanostructured titanate.» *Applied Catalysis A: General* , 357 (2009): 142–149.
- [41] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara. «Formation of Titanium Oxide Nanotube.» , *Langmuir* , 14 (1998): 3160–3163.
- [42] J.A. Toledo-Antonio, S. Capula, M.A. Cortes-Jacome, C. Angeles-Chavez, E. Lopez Salinas, G. Ferrat, J. Navarrete, J. Escobar. «Low-Temperature FTIR Study of CO Adsorption on Titania Nanotubes.» , *Journal of Physical Chemistry C* , 111 (2007): 10799–10805.
- [43] W. Wang, O. K. Varghese, M. Paulose, C. A. Grimes, Q. Wang, E. C. Dickey. «A study on the growth and structure of titania nanotubes.» , *Journal of Materials Research* , 19, nº 02 (2004): 417-422.
- [44] W. Li, T. Fu, F. Xie, S. Yu, S. He. «The multi-staged formation process of



- titanium oxide nanotubes and its thermal stability.» *Materials Letters* , 61 (2007): 730-735.
- [45] J. Yu, H. Yu, B. Cheng, C. Trapalis. «Effects of calcination temperature on the microstructures and photocatalytic activity of titanate nanotubes.» *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* , 249 (2006): 135-142.
- [46] C.-K. Lee, C.-C. Wang, M.-D. Lyu, L.-C. Juang, S.-S. Liu, S.-H. Hung. «Effects of sodium content and calcination temperature on the morphology, structure and photocatalytic activity of nanotubular titanates.» *J. Colloid and Interface Sci.* , 316 (2007): 562-569.
- [47] H. S. Fogler. , *Elementos de Ingeniería de las reacciones Químicas.* , Pearson Educación, 2001.
- [48] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller. «Adsorption of Gases in Multimolecular Layers.» *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938): 309-319.
- [49] —. *Fisicoquímica.* Segunda Edición. Pearson Addison Wesley, 1998.
- [50] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli. «Surface area and pore texture of catalysts.» *Catal. Today* 41 (1998): 207-219.
- [51] G. Q. Lu, X. S. Zhao. «Nanoporous Materials.» *Science and Engineering*, 2004.
- [52] D. A. Skoog, F. J. Holler y T. A. Nieman. , *Principios de Análisis Instrumental.* 5ª edición. España: Editorial Mc Graw Hill, 2001.
- [53] H. H. Willard, L. L., Merritt y J. A. Dean. *Instrumental methods of analysis.* 5ª edición. New York: Editorial, Van Nostrand Company, 1994.
- [54] C. Kittel. «Introducción a la FÍSICA DEL ESTADO SÓLIDO.» 220. Reverté, S.



A., 1997.

- [55] <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbasees/solids/band.html#c1> (último acceso: 20 de Mayo de 2015).
- [56] R. S. Weber. «Effect of local structure on the UV-Visible absorption edges of molybdenum oxide clusters and supported molybdenum oxides.» *J. Catal.* , 151 (1995): 470-474.
- [57] O. Y. Gutiérrez, T. Klimova. «Effect of the support on the high activity of the (Ni)Mo/ZrO₂-SBA-15 catalyst in the simultaneous hydrodesulfurization of DBT and 4,6-DMDBT.» *J. Catal.* 281 (2011): 50-62.
- [58] H. Schweiger, P. Raybaud, H. Toulhoat. «Promoter Sensitive Shapes of Co(Ni)MoS Nanocatalysts in Sulfo-Reductive Conditions.» *J. Catal.* 212 (2002): 33-38.
- [59] V. M. Kogan, P. A. Nikulshin. «On the dynamic model of promoted molybdenum sulfide catalysts.» *Catal. Today* 149 (2010): 224-231.
- [60] L. S. Byskov, J. K. Nørskov, B. S. Clausen, H. Topsøe. «Edge termination of MoS₂ and CoMoS catalyst particles.» *Catal. Lett.* 64 (2000): 95-99.
- [61] C.-K. Lee, C.-C. Wang, L.-C. Juang, M.-D. Lyu, S.-H. Hung, S.-S. Liu. «Effects of sodium content on the microstructures and basic dye cation exchange of titanate nanotubes.» , *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* , 317 (2008): 164-173.
- [62] C.-K. Lee, K.-S. Lin, C.-F. Wu, M.-D. Lyu, C.-C. Lo. «Effects of synthesis temperature on the microstructures and basic dyes adsorption of titanate nanotubes.» *J. Hazard. Mater.* , 150 (2008): 494-503.
- [63] E. Lecrenay, K. Sakanishi, I. Mochida. «Catalytic hydrodesulfurization of gas



- oil and model sulfur compounds over commercial and laboratory-made CoMo and NiMo catalysts: Activity and reaction scheme.» *Catalysis Today* , 39 (1997): 13-20.
- [64] F. van Looij, P. van der Laan, W. H. J. Stork, D. J. DiCamillo, J. Swain. «Key parameters in deep hydrodesulfurization of diesel fuel.» *Appl. Catal. A: General* , 170 (1998): 1-12.
- [65] J.-F. Lambert, M. Che. «The molecular approach to supported catalysts synthesis: state of the arte and future challenges.» *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* , 162 (2000): 5-18.
- [66] J. A. Mendoza. «Catalizadores de NiMo soportados en materiales nanoestructurados de sílice y titania para hidrodeshulfuración profunda.» Tesis de maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, Distrito Federal, 2010.
- [67] G. Picazo Peche. «Efecto del ligante p-donador y alúmina en la reacción de HDS de tioplatinaciclos.» Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, Distrito Federal, 1999.
- [68] H. Shimada. «Morphology and orientation of MoS₂ clusters on Al₂O₃ and TiO₂ supports and their effect on catalytic performance.» *Catal. Today* , 86 (2003): 17-29.
- [69] O. Y. Tinoco. «Nuevos materiales Ti- y Zr-SBA-15 preparados por injertado químico, caracterización y aplicación en catalizadores de HDS.» Tesis de maestría, Universidad Nacional Autónoma de México, Distrito Federal, 2005.
- [70] H. Topsoe. «Process flow.» Editado por Haldor Topsoe. 2011.
- [71] J. C. Amezcua. «Aplicación de SBA-15 recubierta con partículas de titania anatasa como soporte para catalizadores de HDS.» Tesis de maestría,



Universidad Nacional Autónoma de México, Distrito Federal, 2006.

- [72] S.J. Tauster, S.C. Fung, R.L. Garten. «Strong Metal-Support Interactions. Group 8 Noble Metals Supported on TiO₂.» , *Journal of the American Chemical Society* 100 (1978): 170–175.
- [73] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. H. W. Haul. «REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS/SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity.» , *Pure & Appl. Chem.* 57 (1985): 523.

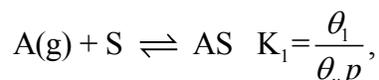


8 Anexos

8.1 Anexo A

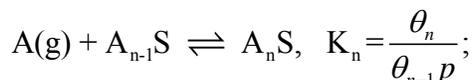
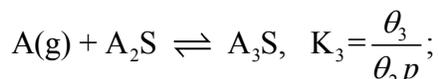
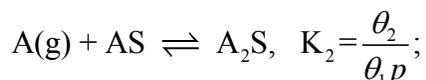
Desarrollo del modelo de BET

Brunauer, Emmet y Teller [49,50] han desarrollado un modelo para la adsorción en capas múltiples. Dieron por sentado que la primera etapa de la adsorción es:



Donde K_1 es la constante de equilibrio, θ_1 es la fracción de sitios de la superficie cubiertos por una sola molécula y θ_v es la fracción de sitios vacíos. Si no sucediera nada más, ésta sería la isoterma de Langmuir.

Después aceptaron que las moléculas adicionales se acomodan una sobre otra para formar diversas capas múltiples. Interpretaron el proceso como una secuencia de reacciones químicas, cada una con una constante de equilibrio asociada:



Donde el símbolo A_3S indica un sitio en la superficie que contiene tres moléculas de A una sobre otra. θ_i es la fracción de sitios en los que la pila de moléculas A posee i capas. La interacción entre la primera molécula de A y el sitio de la superficie es única, dependiendo de la naturaleza particular de la molécula A y de la superficie. Sin embargo, cuando la segunda molécula de A se coloca sobre la primera, la interacción no puede ser muy diferente de la existente entre las dos moléculas de A en el líquido; lo mismo es cierto cuando la tercera molécula se



coloca sobre la segunda. Todos estos procesos, excepto el primero, pueden considerarse como esencialmente equivalentes a la licuefacción, por lo que deben tener la misma constante de equilibrio, K . En consecuencia, el tratamiento BET supone que:

$$K_2 = K_3 = K_4 = \dots = K_n = K,$$

Donde K es la constante de equilibrio para la reacción $A(g) \rightleftharpoons A(\text{líquido})$.

Entonces, $K = \frac{1}{p^\circ}$, donde p° es la presión de vapor de equilibrio del líquido.

Se puede utilizar las condiciones de equilibrio para calcular los valores de las θ_i . Tenemos:

$$\theta_2 = \theta_1 K p, \quad \theta_3 = \theta_2 K p, \quad \theta_4 = \theta_3 K p \dots$$

Combinando las dos primeras, tenemos $\theta_3 = \theta_1 (K p)^2$. Repitiendo la operación, encontramos:

$$\theta_i = \theta_1 (K p)^{i-1}.$$

La suma de todas estas fracciones ha de ser igual a la unidad:

$$1 = \theta_v + \sum_{i=1} \theta_i = \theta_v + \sum_{i=1} \theta_1 (K p)^{i-1}.$$

Si temporalmente hacemos $K p = x$, esto se convierte en

$$1 = \theta_v + \theta_1 (1 + x + x^2 + x^3 + \dots).$$

Si ahora suponemos que el proceso prosigue indefinidamente, entonces $n \rightarrow \infty$ y la serie no es más que el desarrollo de $1/(1-x) = 1 + x + x^2 + \dots$. Por tanto,

$$1 = \theta_v + \frac{\theta_1}{1-x}.$$

Utilizando la condición de equilibrio para la primera adsorción, encontramos que $\theta_v = \theta_1 / K_1 p$. Se define una nueva constante, $c = K_1 / K$, y entonces: $\theta_v = \frac{\theta_1}{c x}$

Y la ecuación resulta: $1 = \theta_1 \left(\frac{1}{c x} + \frac{1}{1-x} \right),$

$$\theta_1 = \frac{c x (1-x)}{1 + (c-1)x}.$$





Sea N el número total de moléculas adsorbidas por unidad de masa de adsorbente y c_s el número total de sitios en la superficie por unidad de masa. Entonces, $c_s\theta_1$ es el número de sitios que contienen una molécula, $c_s\theta_2$ es el número de sitios que contienen dos moléculas, y así sucesivamente. Por tanto,

$$N = c_s (1\theta_1 + 2\theta_2 + 3\theta_3 + \dots) = c_s \sum_i i\theta_i.$$

De la ecuación, tenemos $\theta_i = \theta_1 x^{i-1}$, lo cual da a N la forma:

$$N = c_s \theta_1 \sum_{i=1}^{\infty} i x^{i-1} = c_s \theta_1 (1 + 2x + 3x^2 + \dots).$$

Reconocemos esta serie como la derivada de la anterior:

$$\begin{aligned} 1 + 2x + 3x^2 + \dots &= \frac{d}{dx} (1 + x + x^2 + x^3 + \dots) \\ &= \frac{d}{dx} \left(\frac{1}{1-x} \right) = \frac{1}{(1-x)^2}. \end{aligned}$$

Utilizando este resultado en la expresión para N , obtenemos:

$$N = \frac{c_s \theta_1}{(1-x)^2}.$$

Si la superficie completa estuviera cubierta con una monocapa, entonces se adsorberían N_m moléculas; $N_m = c_s$ y

$$N = \frac{N_m \theta_1}{(1-x)^2}.$$

Empleando el valor de θ_1 encontrado anteriormente, ésta se convierte en

$$N = \frac{N_m c x}{(1-x)[1+(c-1)x]}.$$

La cantidad adsorbida se presenta generalmente como el volumen del gas adsorbido, medido a STP. El volumen es, por supuesto, proporcional a N , de forma que tenemos $N/N_m = v/v_m$ o también:

$$v = \frac{v_m c x}{(1-x)[1+(c-1)(p/p^\circ)]}.$$



Recordando que $x=Kp$ y que $K=1/p^\circ$, tenemos finalmente la isoterma de BET:

$$v = \frac{v_m c p}{(p^\circ - p) [1 + (c-1)(p/p^\circ)]}$$

El volumen, v , se mide como una función de p . A partir de los datos podemos obtener el valor de v_m y c . Obsérvese que cuando $p=p^\circ$, la ecuación tiene una singularidad y $v \rightarrow \infty$. Esto explica la brusca subida de la isoterma a medida que la presión se aproxima a p° .

Para obtener las constantes c y v_m , multiplicamos ambos miembros de la ecuación por $(p^\circ - p)/p$:

$$\frac{v(p^\circ - p)}{p} = \frac{v_m c}{[1 + (c-1)(p/p^\circ)]}$$

Después se toma el recíproco de ambos miembros.

$$\frac{p}{v(p^\circ - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{(c-1)}{v_m c} \left(\frac{p}{p^\circ} \right)$$

Dejando la ecuación anterior en términos de la presión relativa $\left(\frac{p}{p^\circ} \right)$ tenemos:

$$\frac{p/p^\circ}{v(1-p/p^\circ)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{(c-1)}{v_m c} \left(\frac{p}{p^\circ} \right)$$

La combinación de las cantidades medidas a la izquierda se grafica en función de (p/p°) . El resultado en muchos casos es una línea recta. A partir de la ordenada al origen, $(1/v_m c)$, y la pendiente, $(c-1)/v_m c$, se puede calcular los valores de v_m y c . Los valores razonables que se obtienen confirman la validez de la aproximación.

A partir del valor de v_m a STP, se puede calcular N_m .

$$N_m = N_A \frac{v_m}{22414 \text{ cm}^3/\text{mol}}$$



Como N_m es el número de moléculas requeridas para cubrir una masa unitaria con una monocapa, si se conoce el área cubierta por una molécula, a , se puede calcular el área por unidad de masa de material:

$$\text{Area/unidad de masa} = N_m a.$$

Un punto importante a tener en cuenta es que el área real de cualquier superficie sólida es sustancialmente mayor que su área geométrica aparente.

Incluso una superficie pulida como un espejo tiene colinas y valles en la escala atómica, siendo el área real probablemente dos o tres veces el área aparente. Para polvos finamente divididos o materiales porosos y esponjosos, la relación es con frecuencia mucho mayor: 10 a 100 veces en algunos casos.

Suposiciones del modelo de BET:

- La superficie del sólido es homogénea (ideal sin defectos).
- Todos los sitios de adsorción son iguales.
- Todas las moléculas de gas se adsorben de la misma manera.
- No existen interacciones laterales entre las moléculas de gas adsorbidas.
- La cantidad de moléculas de gas adsorbidas no afecta a la velocidad de adsorción.
- Las moléculas de gas pueden adsorberse en la superficie libre o sobre las moléculas que ya se han adsorbido en la superficie.
- Existen interacciones verticales entre las moléculas adsorbidas y el sólido.
- La adsorción y desorción pueden ocurrir solamente en las superficies expuestas.



8.2 Anexo B

• Cálculos para la impregnación simultánea de Ni y Mo

Para la síntesis de los catalizadores se utilizó un gramo del soporte correspondiente y los catalizadores se prepararon con la siguiente composición nominal: 12% en peso de MoO_3 , 3% en peso de NiO y 85% en peso de soporte.

Donde el 85% en peso corresponde a los soportes ANT(350), ANT(500), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y ANP respectivamente para cada catalizador.

1) Cálculo correspondiente a la fase activa de MoO_3

Como precursor para el MoO_3 se utiliza el heptamolibdato de amonio (HMA) cuya fórmula química es $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. La reacción del heptamolibdato de amonio es la siguiente: $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 7\text{MoO}_3 + 6\text{NH}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$

Por lo cual la cantidad necesaria de HMA se calcula como sigue:

$$\text{lg de Soporte} \left(\frac{0.12 \text{ g MoO}_3}{0.85 \text{ g de Soporte}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol MoO}_3}{144 \text{ g MoO}_3} \right) \left(\frac{1 \text{ mol HMA}}{7 \text{ mol MoO}_3} \right) \left(\frac{1236 \text{ g HMA}}{1 \text{ mol HMA}} \right) = 0.173 \text{ g HMA}$$

$$m_{\text{HMA}} = \frac{0.173 \text{ g HMA}}{\text{Volumen de impregnación}}$$

2) Cálculo correspondiente a la fase activa de NiO

Como precursor para el NiO se utiliza el nitrato de níquel hexahidratado cuya reacción sería la siguiente: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NiO} + \text{N}_2\text{O}_5 + 6\text{H}_2\text{O}$

Por lo cual la cantidad necesaria de Nitrato de níquel se calcula como sigue:

$$\text{lg soporte} \left(\frac{0.03 \text{ g NiO}}{0.85 \text{ g soporte}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol NiO}}{75 \text{ g NiO}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol NiO}} \right) \left(\frac{291 \text{ g Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \right) \\ = 0.137 \text{ g Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$m_{\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = \frac{0.137 \text{ g Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{\text{Volumen de impregnación}}$$



Los precursores deben de ser disueltos en una cantidad de agua destilada igual al volumen de impregnación.

Tabla 8.1. Volumen de impregnación de cada soporte.

Soporte	Volumen de impregnación (mL/g soporte)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.80
ANT	0.78
ANP	0.76

8.3 Anexo C

CÁLCULO DEL TAMAÑO DE CRISTAL EN SOPORTES Y CATALIZADORES

La ecuación de Scherrer:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} 57.3$$

Donde:
 $k = 0.9, \lambda = 1.5405\text{Å}$

Se puede expresar como:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} 57.3 = \frac{(0.9) \cdot (1.5405\text{Å}) \cdot (57.3)}{\beta \cos \theta} = \frac{79.4435}{\beta \cos \theta}$$

Donde:

D = diámetro del cristal (Å)

β = FWHM - b

FWHM = ancho completo a la altura media

θ = ángulo de dispersión a la máxima intensidad

λ = es la longitud de onda de los rayos X (1.5405Å)

b = es el ancho del pico del equipo (0.12)

k = es una constante del equipo (0.9)

El primer paso es localizar la señal de máxima intensidad, posteriormente marcar la mitad de la altura correspondiente a la máxima intensidad, medir el ancho completo en $^{\circ}(2\theta)$ y dividir entre dos para obtener el valor de FWHM en $^{\circ}(\theta)$, tal como se muestra en el esquema de la Figura 8.1.

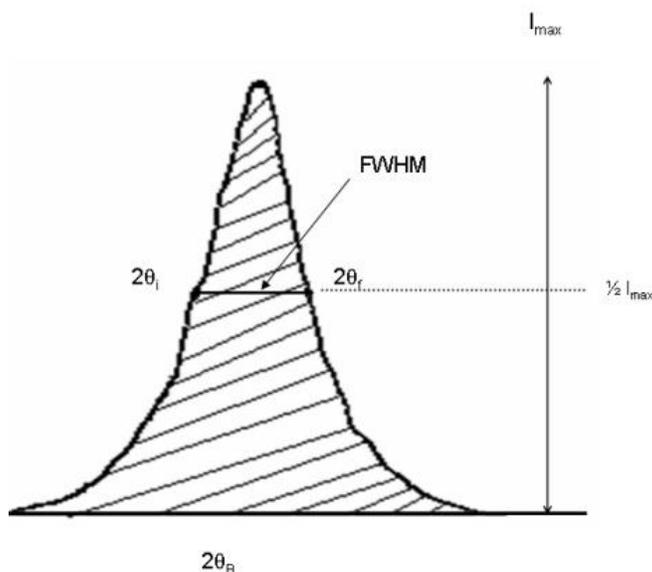


Figura 8.1. Representación gráfica del FWHM

El ángulo de dispersión en la máxima intensidad (θ) debe convertirse a radianes antes de incluirse en la ecuación de Scherrer para calcular el tamaño del cristal. Los valores de tamaño de cristal calculados con la ecuación de Scherrer se muestran en la Tabla 5.2 para los soportes y en la Tabla 5.7 para los catalizadores.

8.4 Anexo D

CÁLCULO DEL CONSUMO DE HIDRÓGENO EN LOS TERMOGRAMAS TPR

Cálculo del consumo teórico de hidrógeno

Considerando la composición nominal de los catalizadores de 12% en peso de MoO_3 y 3% en peso de NiO , se calcula la cantidad estequiométrica de H_2 necesaria para reducir las especies metálicas.

$$8.3333 \times 10^{-4} \text{ mol MoO}_3 \left(\frac{3 \text{ mol H}_2}{1 \text{ mol MoO}_3} \right) = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol H}_2$$

$$4.0160 \times 10^{-4} \text{ mol NiO} \left(\frac{1 \text{ mol H}_2}{1 \text{ mol NiO}} \right) = 4.0160 \times 10^{-4} \text{ mol H}_2$$

$$\text{Hidrógeno total consumido} = 2.5 \times 10^{-3} \text{ mol H}_2 + 4.0160 \times 10^{-4} \text{ mol H}_2$$

$$\text{Hidrógeno total consumido} = 2.9016 \times 10^{-3} \text{ mol H}_2$$

El consumo total de hidrógeno teórico para los catalizadores de NiMo es:

$$2.9016 \times 10^{-3} \text{ mol } H_2 \left(\frac{22400 \text{ mL } H_2}{1 \text{ mol } H_2} \right) = 65 \text{ mL } H_2$$

También se necesita conocer la cantidad de hidrógeno consumido experimentalmente por los soportes y catalizadores. En la Figura 8.2 se muestra el termograma del catalizador, y el área bajo la curva representa la cantidad de hidrógeno consumido debido a la reducción de los óxidos de molibdeno y níquel presentes en el catalizador.

La expresión para determinar el grado de reducción (α) por gramo de catalizador es la siguiente:

$$\alpha = \frac{\text{Consumo de } H_2 \text{ exp. del catalizador} - \text{Consumo de } H_2 \text{ exp. del soporte}}{\text{Consumo de } H_2 \text{ teórico}}$$

Los resultados del grado de reducción para los catalizadores se reportan en la Tabla 5.9.

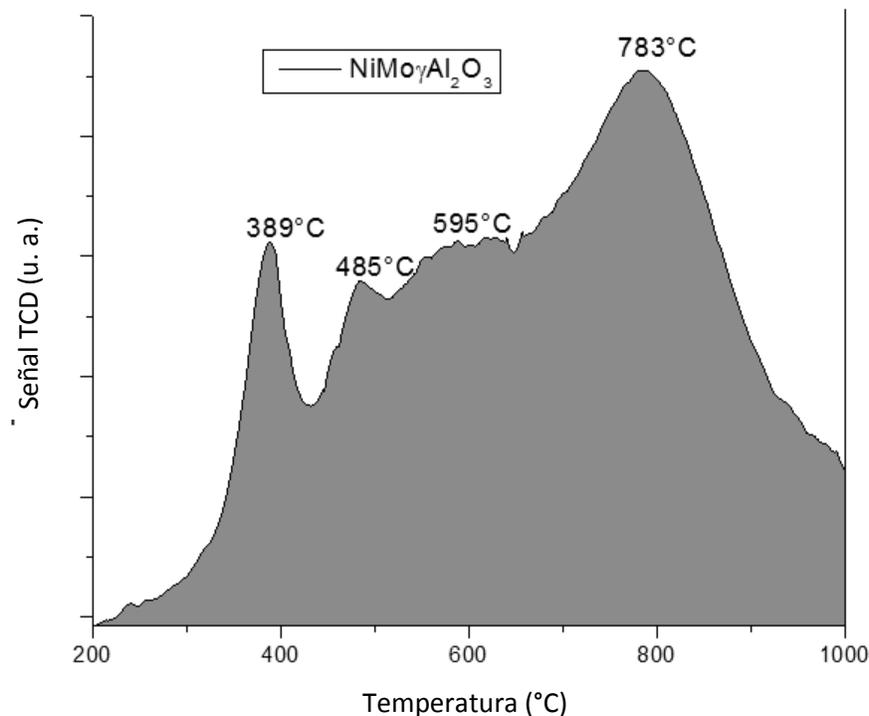


Figura 8.2. Termograma de reducción del catalizador $NiMo_7Al_2O_3$



8.5 Anexo E

TARJETAS JCPDS: En este anexo se muestran las tarjetas JCPDS utilizadas para identificar en los difractogramas de rayos X, las especies cristalinas presentes en los soportes y los catalizadores de NiMo.

1. Tarjeta JCPDS 83-2384 que corresponde a la boehmita.

83-2384												
AlO(OH)						2θ	Int	h	k	l		
Aluminum Oxide Hydroxide						14.492	999*	0	2	0		
						28.213	362	1	2	0		
Boehmite						32.031	1	0	1	1		
Rad.: CuKα1	λ: 1.54060	Filter:				d-sp: Calculated	38.361	249	0	3	1	
						I/Icor.:						
Cut off: 17.7	Int.: Calculated					2.67	40.468	2	1	1	1	
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)						44.469	1	0	6	0		
Ref: Christoph, G.G et al., Clays Clay Miner., Proc. Conf., 27, 81 (1979)						45.802	28	1	3	1		
						48.940	184	0	5	1		
Sys.: Orthorhombic						S.G.: Amam (63)	49.303	123	2	0	0	
a: 3.6936(3)		b: 12.214(1)		c: 2.8679(3)		A: 0.3024	C: 0.2348	51.197	1	1	6	0
α:		β:		γ:		Z: 4	mp:	51.667	34	2	2	0
Ref: Ibid.						55.260	77	1	5	1		
						58.347	1	2	4	0		
Dx: 3.080						Dm:	60.012	1	2	1	1	
						60.601	26	0	8	0		
Peak height intensity. R-factor: 0.047. PSC: oC16. See PDF 21-1307, PDF 74-1895 and PDF 70-1026. Mwt: 59.99.						62.230	1	0	7	1		
Volume [CD]: 129.38.						64.140	68	2	3	1		
						64.985	36	0	0	2		
						66.178	2	1	8	0		
						66.981	12	0	2	2		
						67.732	45	1	7	1		
 <p>© 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved PCPDFWIN v. 2.4</p>						68.551	2	2	6	0		
						72.007	68	2	5	1		
						72.299	32	1	2	2		
						77.797	1	0	9	1		
						77.960	2	1	4	2		
						78.199	5	0	10	0		
						79.321	8	3	2	0		
						81.782	14	2	8	0		
						82.855	1	1	9	1		
						83.251	19	2	7	1		
						83.251		1	10	0		
						84.845	1	3	4	0		
						85.704	22	2	0	2		
						86.280	2	3	1	1		
						87.163	1	1	6	2		
87.530	8	2	2	2								
89.928	2	3	3	1								



2. Tarjeta JCPDS 21-1272 que corresponde al óxido de titanio en fase anatasa.

21-1272					
TiO ₂			2θ	Int	h k l
Titanium Oxide			25.281	100	1 0 1
			36.946	10	1 0 3
Anatase, syn			37.80	20	0 0 4
Rad.:	λ:	Filter:	d-sp:	38.575	10 1 1 2
Cut off:	Int.:	I/I _{cor.} : 3.3		48.049	35 2 0 0
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 7, 82 (1969)				53.89	20 1 0 5
				55.06	20 2 1 1
Sys.: Tetragonal		S.G.: 14 ₁ /amd (141)		62.119	4 2 1 3
a: 3.7852	b:	c: 9.5139	A:	C: 2.5134	62.688
α:	β:	γ:	Z: 4	mp:	68.760
Ref: Ibid.				70.309	6 1 1 6
				74.029	6 2 2 0
Dx: 3.893	Dm:	SS/FOM: F ₃₀ = 74(.0116 . 35)		75.029	<2 1 0 7
Color: Colorless				76.017	4 3 0 1
Pattern taken at 25 C. Sample obtained from National Lead Co., South Amboy, New Jersey, USA. Anatase and another polymorph, brookite (orthorhombic), are converted to rutile (tetragonal) by heating above 700 C. Pattern reviewed by Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State Univ, Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. O2 Ti type. PSC: t12. Validated by calculated pattern. See ICSD 9852 (PDF 71-1166). Mwt: 79.90. Volume [CD]: 136.31.				80.725	<2 0 0 8
				82.136	2 3 0 3
				82.659	6 2 2 4
				83.147	4 3 1 2
				93.217	2 2 1 7
				94.178	4 3 0 5
				95.139	4 3 2 1
				98.315	2 1 0 9
				99.801	2 2 0 8
				101.218	2 3 2 3
				107.444	4 3 1 6
				108.959	4 4 0 0
				112.836	<2 3 0 7
				113.857	2 3 2 5
				114.904	2 4 1 1
				118.434	4 2 1 9
				120.099	2 2 2 8
				121.720	<2 4 1 3
				122.331	2 4 0 4
				131.029	2 4 2 0
				135.991	<2 3 2 7
				137.384	4 4 1 5
				143.879	2 3 0 9
				150.028	4 4 2 4
				152.622	2 0 0 12



© 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.4



3. Tarjeta JCPDS 29-0063 que corresponde a la especie de óxido de aluminio en fase cristalina gamma (γ).

29-0063					
γ -Al ₂ O ₃					
Aluminum Oxide					
	2 θ	Int	h	k	l
	19.596	35b	1	1	1
	31.962	45b	2	2	0
	37.635	65b	3	1	1
Rad.: CuK α	λ : 1.5418	Filter:	d-sp:		
Cut off:	Int.:	l/lcor.:			
		39.524	40b	2	2
		45.827	80b	4	0
Ref: Rooksby, X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay, 264 (1951)		60.511	10b	5	1
		66.822	100b	4	4
Sys.: Cubic					
S.G.: Fd3m (227)					
a: 7.924	b:	c:	A:	C:	
α :	β :	γ :	Z: 10.9	mp:	
Ref: Ibid.					
Dx: 3.709	Dm:	SS/FOM: F ₇ = 8(0.092 . 9)			

Al₂Mg 04 type.

* Revised from 4.33.

PSC: cF54.50. See original PDF card for Graphical diffractometer trace. Mwt: 101.96. Volume[CD]: 497.55.



© 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.4



4. Tarjeta JCPDS 47-0561 que corresponde a la especie de trititanato protónico.

47-0561

H2Ti3O7		2θ	Int	h	k	l
Hydrogen Titanium Oxide		9.817	7	0	0	1
		11.243	100	2	0	0
		13.395	4	2	0	1
Rad.: CuKα λ: 1.5418 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.		16.385	48	2	0	1
Cut off: Int.: I/Icor.:		19.684	7	0	0	2
Ref: Feist, T., Univ. Of Pennsylvania, Philadelphia, PA, USA, Dissertation, (1991)		20.704	1	2	0	2
		22.625	3	4	0	0
		24.386	25	1	1	0
Sys.: Monoclinic S.G.: C2/m (12)		24.660	10	2	0	2
a: 16.023(2) b: 3.749(1) c: 9.191(1) A: 4.2739 C: 2.4516		25.977	2	1	1	1
α: β: 101.45(1) γ: Z: 4 mp:		26.447	4	4	0	1
Ref: Feist, T., Davies, P., J. Solid State Chem., 101, 275 (1992)		26.936	3	4	0	2
		29.281	7	3	1	0
		29.780	40	0	0	3
Dx: 3.163 Dm: SS/FOM: F ₂₅ = 12(0.038 . 57)		32.080	5	3	1	1
		33.563	3	3	1	2
Prepared by solid state reaction. PSC: mC48. To replace 41-192.		33.956	9	2	0	3
Mwt: 257.71. Volume[CD]: 541.12.		36.070	19	6	0	2
		37.635	4	6	0	1
		37.964	4	1	1	3
		39.705	2	5	1	2
		39.705		1	1	3
		40.073	4	0	0	4
		41.025	3	6	0	3
		43.953	24	2	0	4
		46.574	8	1	1	4
		46.574	8	7	1	1
		48.416	11	1	1	4
		48.416		0	2	0



© 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.4



8.6 Anexo F

CÁLCULO DE LA ENERGÍA DE BORDE (E_g)

En éste anexo se explica cómo se calculó la energía de borde (E_g), utilizando los espectros de reflectancia difusa de UV-Vis obtenidos. La metodología de cálculo se realizó de acuerdo con el artículo de Weber [56]. A partir de los datos obtenidos de los espectros se elabora una gráfica donde se relaciona la energía de borde (E_g) en función del cuadrado del producto de $F(R)$, la constante de Planck ($h = 4.1357 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$) y la frecuencia (ν), donde:

$$\nu = \frac{c}{\lambda}, \quad E_g = h \cdot \nu \text{ (eV)}$$

$$c = \text{velocidad de la luz } 3 \times 10^8 \left(\frac{\text{m}}{\text{s}} \right)$$

$$\lambda = \text{longitud de onda (nm)}$$

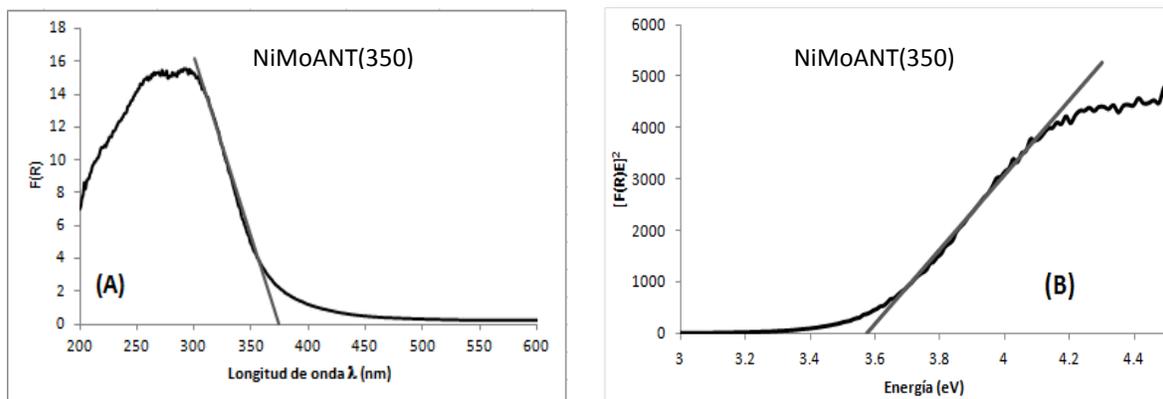


Figura 8.3. (A) Espectro de reflectancia difusa del catalizador NiMoANT(350) y (B) Gráfico para obtener el valor de la energía de borde.

La Figura 8.3, muestra el valor de E_g para el catalizador de NiMoANT(350), de 3.57 eV. Este procedimiento se realizó para los catalizadores y los soportes que se analizaron por reflectancia difusa; los resultados se reportan en la Tabla 5.3 para los soportes y en la Tabla 5.8 para los catalizadores.

8.7 Anexo G

CÁLCULO DE LA RELACIÓN DE PRODUCTOS FORMADOS

En esta sección se muestra el cálculo de la relación de productos formados durante la reacción de HDS. En las Figuras 8.4, 8.5, 8.6 y 8.7, se observa la distribución de productos para el catalizador NiMoANT(350), NiMoANT(500), NiMo γ -Al₂O₃ y NiMoANP respectivamente, obtenidos en la reacción de HDS del DBT.

Los productos obtenidos por medio de la ruta de HID se presentan con líneas semicontinuas, mientras que las líneas continuas muestran el producto obtenido por la ruta de DSD. Las relaciones de productos se calcularon al 50% de conversión. Para el cálculo de la selectividad, se utilizó una relación de CHB y BF como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\text{Selectividad} = \frac{\% \text{producto formado por HID}}{\% \text{producto formado por DSD}} = \frac{CHB}{BF}$$

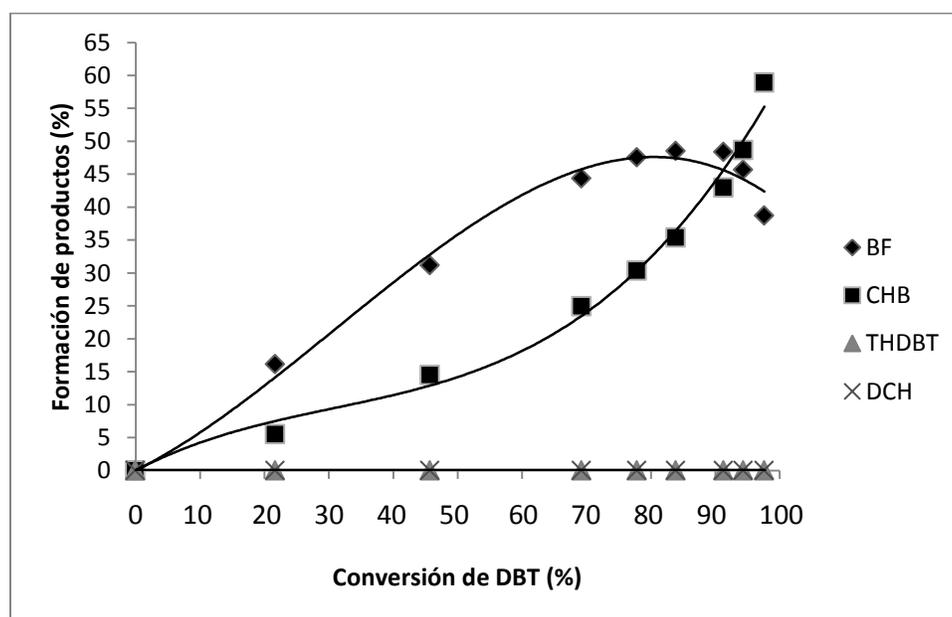


Figura 8.4. Distribución de formación de productos para HDS de DBT del catalizador NiMoANT(350).

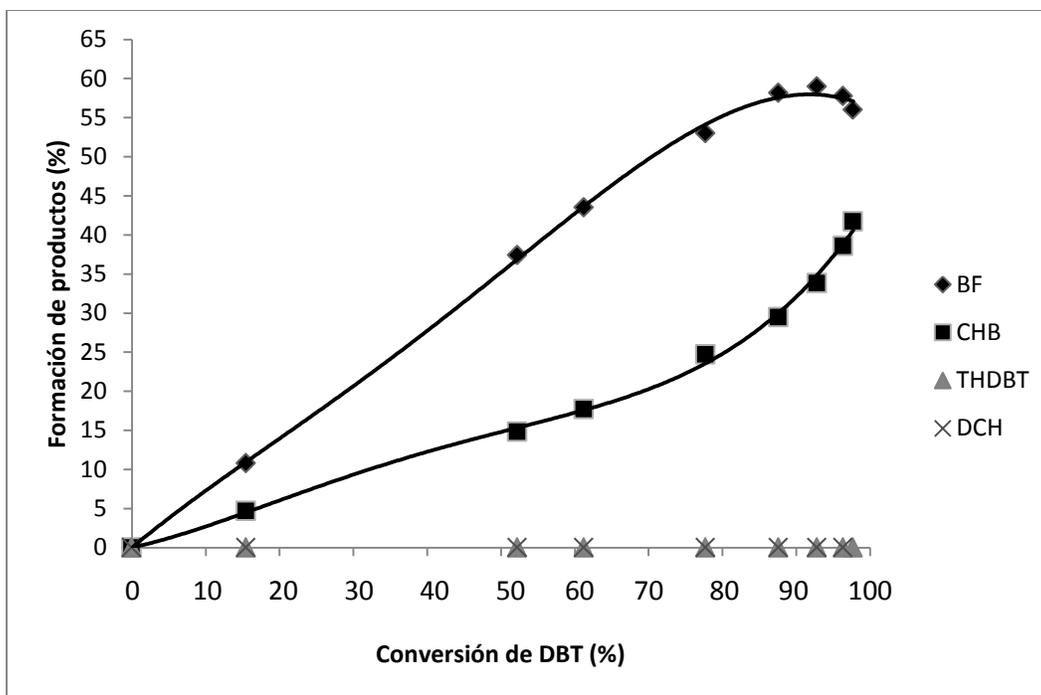


Figura 8.5. Distribución de formación de productos para HDS de DBT del catalizador NiMoANT(500).

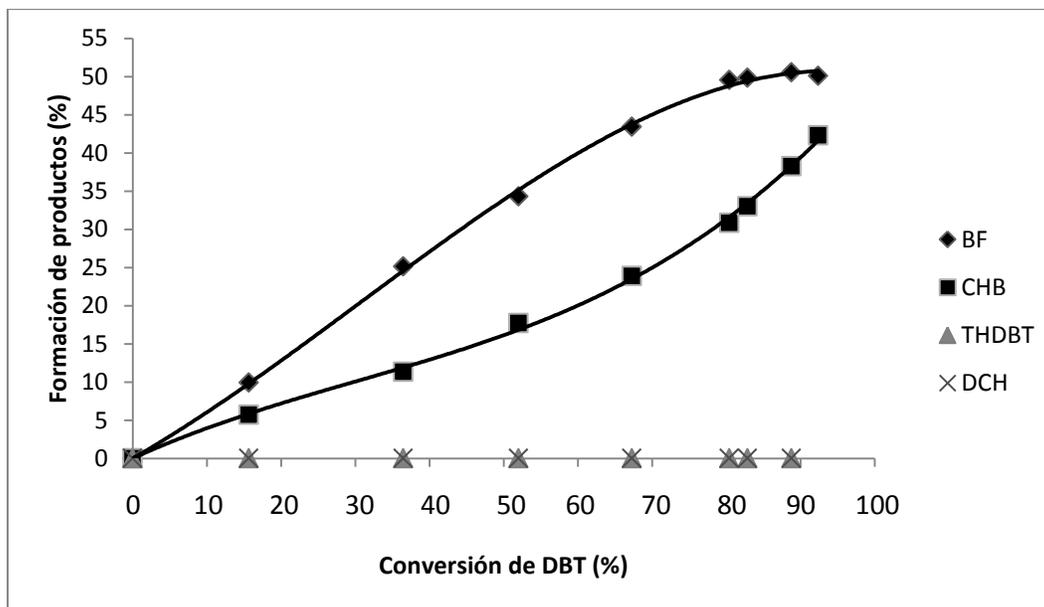


Figura 8.6. Distribución de formación de productos para HDS de DBT del catalizador NiMo γ -Al₂O₃.

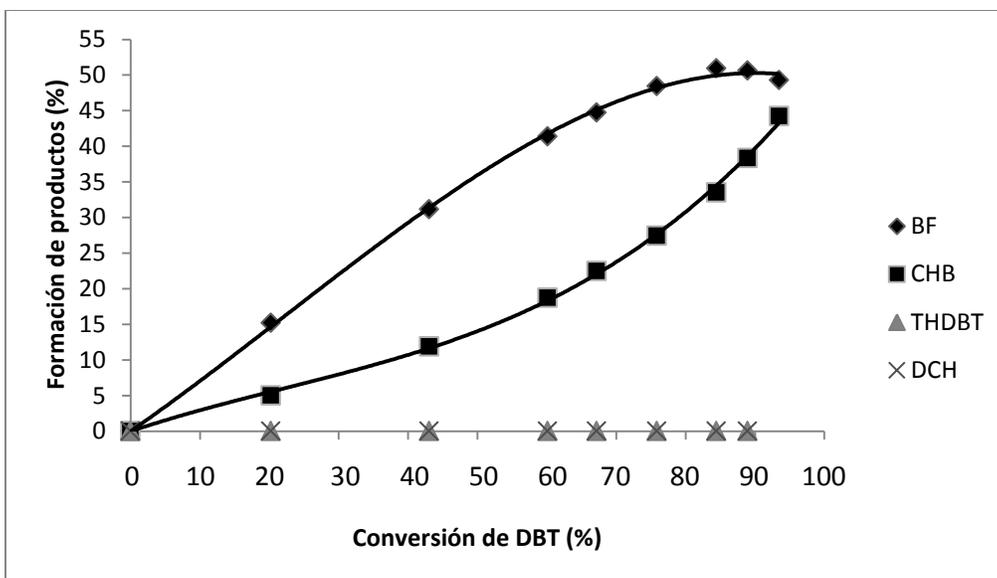


Figura 8.7. Distribución de formación de productos para HDS de DBT del catalizador NiMoANP.

Este procedimiento se realizó para todos los catalizadores y los resultados se encuentran en la Tabla 5.8.

8.8 Anexo H

CÁLCULO DE LOS COEFICIENTES DE RAPIDEZ DE REACCIÓN

Para el cálculo de los coeficientes de rapidez de reacción se utilizó la forma integrada de la ecuación de rapidez para una reacción de primer orden:

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A \Rightarrow \int_{C_{A_0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = -k \int_0^t dt \Rightarrow \ln \frac{C_A}{C_{A_0}} = -kt$$

O bien:

$$x = \frac{C_{A_0} - C_A}{C_{A_0}} \Rightarrow xC_{A_0} = C_{A_0} - C_A$$

$$\Rightarrow -\ln(1-x) = kt$$

$$\Rightarrow C_A = C_{A_0} - xC_{A_0} \therefore C_A = C_{A_0}(1-x)$$

A → B		
t = 0	C _{A₀}	0
t = t	C _A	C _B

$$\ln \frac{C_A}{C_{A_0}} = -kt \Rightarrow \ln \frac{C_{A_0}(1-x)}{C_{A_0}} = -kt$$

Utilizando los valores de conversión (x) obtenidos experimentalmente para la HDS del DBT, se elaboró la gráfica $-\ln(1-x)$ vs t , como la que se muestra en la Figura 8.8, la cual corresponde al catalizador NiMoANP que se utiliza como ejemplo.

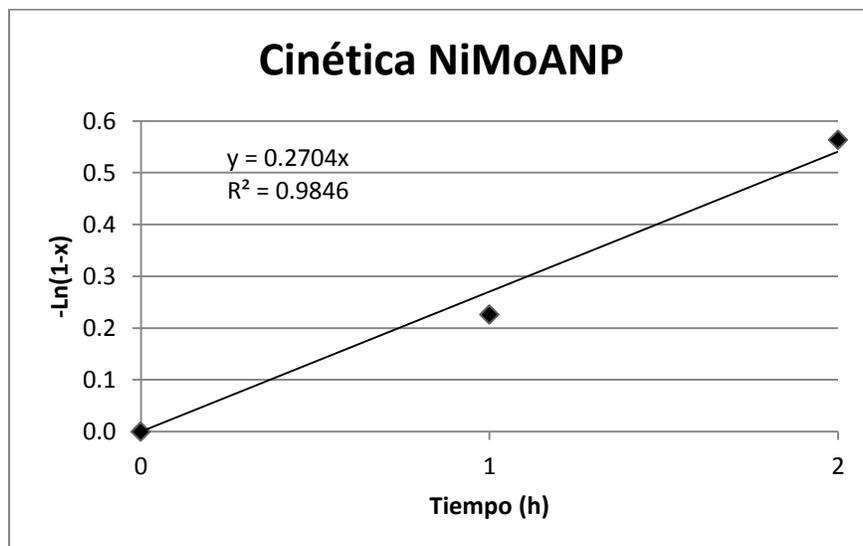


Figura 8.8. Gráfico correspondiente a una cinética de pseudo primer orden con respecto al DBT para la reacción de HDS de DBT en presencia del catalizador NiMoANP.

La gráfica de la Figura 8.8 corresponde a la conversión del DBT a un tiempo determinado. Sobre los puntos se traza una línea recta, se obtiene la pendiente de la recta y este valor corresponde al coeficiente de rapidez de reacción de una cinética de pseudo primer orden.

Después, el valor del coeficiente de rapidez de reacción, se debe normalizar con respecto al volumen (40 mL) y al peso de catalizador utilizado (0.15 g), como se muestra en la siguiente ecuación:

$$k_1 = k \left[\frac{1}{h} \right] \left(\frac{1h}{3600s} \right) \frac{0.040}{0.15} \left[\frac{L}{g_{cat}} \right] = k \left(\frac{0.2667}{3600} \frac{h \cdot L}{s \cdot g_{cat}} \right)$$

donde:

k = Pendiente obtenida de la gráfica anterior



La Tabla 8.2 muestra el tratamiento de los datos que se realizó para determinar el coeficiente de rapidez de reacción de pseudo-primer orden para el catalizador NiMoANP.

Tabla 8.2. Tratamiento de datos para determinar el coeficiente de rapidez de reacción de pseudo-primer orden para el catalizador NiMoANP.

Tiempo(h)	Conversión de DBT (x)	(1-x)	-ln(1-x)
0	0.000	1.000	0.000
1	0.202	0.798	0.226
2	0.431	0.569	0.563

Procedimiento de normalización del coeficiente de rapidez para el catalizador NiMoANP

$$k = 0.2704 \text{ h}^{-1}$$

$$f = \frac{0.2667 \text{ h} \cdot L}{3600 \text{ s} \cdot g_{cat}}$$

$$k_1 = k(f) = 0.2704 \frac{1}{h} \left(\frac{0.2667}{3600} \right) \frac{h \cdot L}{s \cdot g_{cat}}$$

$$k_1 = 2.00 \times 10^{-5} \frac{L}{s \cdot g_{cat}}$$

$$\therefore k_1 \times 10^5 = 2.00 \frac{L}{s \cdot g_{cat}}$$

El procedimiento descrito en esta sección se utilizó para cada uno de los catalizadores y los resultados se presentan en la Tabla 5.13.