



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Facultad de Química

OPTIMIZACIÓN DEL PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN
CONVENCIONAL DE CATALIZADORES $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ PARA HDS.
EFECTO DE LA ADICIÓN DE ÁCIDO CÍTRICO EN CATALIZADORES
PROMOVIDOS CON Ni.

Tesis

Que para obtener el título de:

Ingeniera química

Presenta:

Karina Ivonne Galindo Vázquez



México D.F. 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **Profesor:** ROGELIO CUEVAS GARCÍA

VOCAL: **Profesor:** PERLA YOLANDA CASTILLO VILLALÓN

SECRETARIO: **Profesor:** RODOLFO RUIZ TREJO

1er. SUPLENTE: **Profesor:** AIDA GUTIÉRREZ ALEJANDRE

2do. SUPLENTE: **Profesor:** ALBERTO ROSAS ABURTO

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

UNIDAD DE INVESTIGACIÓN EN CATÁLISIS "UNICAT". DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, EDIFICIO E, LABORATORIO 225, UNAM.

ASESOR DEL TEMA:

DRA. PERLA YOLANDA CASTILLO VILLALÓN

SUSTENTANTE:

KARINA IVONNE GALINDO VÁZQUEZ

~AGRADECIMIENTOS~

Se agradece el apoyo financiero de DGAPA-UNAM (PAPIIT-IN-113015). Al Dr. Rogelio Cuevas García por su apoyo en las reacciones de HDS. A Iván Puente Lee (USAI-FQ-UNAM) por los análisis de SEM-EDS. A Cecilia Salcedo Luna (USAI-FQ-UNAM) por los análisis de DRX.

Índice

1. INTRODUCCIÓN	7
1.2 HIDROTRATAMIENTO.....	8
1.3 HIDRODESULFURACIÓN	9
1.4 CATALIZADORES.....	12
1.4.1 SOPORTE	12
1.4.2 FASE ACTIVA.....	13
1.4.3 PROMOTORES	14
1.4.4 AGENTES QUELANTES	16
1.5 HIPOTESIS.....	16
1.6 OBJETIVO GENERAL	16
1.7 OBJETIVOS PARTICULARES	17
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	19
En éste capítulo se describen las modificaciones en la preparación de los catalizadores de Mo/Al ₂ O ₃ y la preparación de los catalizadores de NiMo/Al ₂ O ₃ . También se describen las caracterizaciones que se hicieron a los catalizadores y la medición de su actividad catalítica.....	19
2.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES Mo/Al ₂ O ₃	19
2.1.1 ACONDICIONAMIENTO DEL SOPORTE.....	19
2.1.2 DETERMINACIÓN DEL VOLUMEN DE IMPREGNACIÓN.....	20
2.2 IMPREGNACIÓN POR MOJADO INCIPIENTE/ VOLUMEN DE PORO	20
2.3 SECADO	21
2.4 CALCINACIÓN DINÁMICA	21
2.5 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES NiMo/Al ₂ O ₃ , NiMoAC-A/Al ₂ O ₃ y NiMoAC-B/Al ₂ O ₃	25
2.5.1 IMPREGANCIÓN SIMULTÁNEA.....	25
2.5.2 SECADO	27
2.5.3 CALCINACIÓN.....	28
2.6 CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA DE UV-visible-NIR (DRS-UV-visible-NIR).....	28
2.7 CARACTERIZACIÓN DIFRACCION DE RAYOS X (DRX) DE POLVOS	29
2.8 CARACTERIZACIÓN MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM-EDS)	29
2.9 PRUEBAS DE ACTIVIDAD	29

2.9.1 ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR/SULFURACIÓN	29
2.9.2 REACCION DE HDS DEL DBT.....	30
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	33
3.1 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA UV-visible-NIR (DRS-UV-visible-NIR) DE SOLIDOS DE CATALIZADORES DE Mo/Al ₂ O ₃	33
3.1.1 EFECTO DEL TAMAÑO DE SOPORTE IMPREGNADO	37
3.1.2 EFECTO DEL METODO DE SECADO.....	37
3.1.3 EFECTO DEL FLUJO DE AIRE EN LA ETAPA DE CALCINACIÓN	39
3.1.4 EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN.....	41
3.2 ESPECTROSCOPIA UV-Visible DE LAS SOLUCIONES DE IMPREGNACION DE LOS CATALIZADORES DE NiMo/Al ₂ O ₃ CON y SIN AC COMO AGENTE QUELANTE.	43
3.3 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA UV-visible-NIR (DRS-UV-visible-NIR) DE LOS CATALIZADORES DE Mo/Al ₂ O ₃ PROMOVIDOS CON Ni y AC COMO AGENTE QUELANTE.	47
3.4 ENERGÍA DE BORDE (E _g) DE LOS CATALIZADORES DE Mo/Al ₂ O ₃ CON MODIFICACIONES EN EL PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN Y DE LOS CATALIZADORES DE Mo/Al ₂ O ₃ PROMOVIDOS CON Ni Y AC COMO AGENTE QUELANTE.	49
3.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) DE POLVOS	52
3.6 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM).....	55
3.7 PRUEBA DE ACTIVIDAD CATALITICA	58
3.7.1 EFECTO DE LA MODIFICACIÓN DEL PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN	58
3.7.2 EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN.....	60
3.7.3 EFECTO DEL AC EN MEDIO ÁCIDO Y BÁSICO EN LOS CATALIZADORES DE NiMo/Al ₂ O ₃	62
3.8 ÍNDICE DE PROMOCIÓN.....	64
3.9 CONCLUSIONES	66
BIBLIOGRAFÍA.....	67
Apéndice A: Nomenclatura	70
Apéndice B: Preparación de catalizadores de Mo/Al ₂ O ₃	71
Apéndice C: Preparación de catalizadores de NiMo/Al ₂ O ₃ con AC como agente quelante	72
Apéndice D: Constantes de rapidez de reacción de HDS del DBT.....	73
Apéndice E. Resultados de la reacción de HDS del DBT.....	75

Capítulo 1

Introducción

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad las principales fuentes de energía se obtienen a través de combustibles fósiles como lo son el petróleo, el gas natural y el carbón. De las fracciones del petróleo se obtiene la gasolina y el diésel como principales combustibles, estos combustibles se emplean en motores de transporte que funcionan a través de la combustión.

La calidad del aire está relacionada con la contaminación proveniente de la emisión de gases de combustión (COx, NOx y SOx). Varios estudios han mostrado que las cantidades emitidas de los gases SOx son directamente proporcionales a las cantidades de azufre contenidas en el combustible. ^[1]

Los compuestos con azufre son severos contaminantes y tienen una mala influencia en la salud de los humanos ^[2], a causa de ello se han redactado una serie de normas ambientales con el fin de controlar y disminuir las cantidades de estos gases que son emitidos a la atmósfera.

La norma que hace mención de las cantidades máximas permitidas de azufre en los combustibles es la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, señalando que las ppm de azufre máximas permitidas deben ser 15 ppm en diésel, 225 ppm en gasolina Magna y en gasolina Premium de 30-80 ppm. ^[3,4]

Para alcanzar los niveles permitidos en la norma es necesaria la remoción de los átomos de azufre de diferentes compuestos encontrados en las fracciones del petróleo. Una estrategia actualmente empleada, es el uso de catalizadores capaces de remover azufre de moléculas como lo son los mercaptanos (RSH), sulfuros (RSR), disulfuros (RSSR), tiofenos y sus derivados. ^[5]

Hay un interés creciente en la investigación de nuevas fórmulas para la elaboración de catalizadores; como también en la modificación de las ya conocidas, con el objetivo de perfeccionar las propiedades catalíticas logrando una alta remoción de las moléculas de azufre presentes en algunas de las moléculas

que conforman el petróleo que son difíciles de desulfurar como es el caso de dibenzotiofenos.^[6]

Varios trabajos de investigación muestran como el método de preparación está relacionado con las características y propiedades del catalizador, y la modificación de los procedimientos de preparación tiene una incidencia directa en el comportamiento catalítico.^[7, 8] Como lo es el caso de la temperatura de calcinación, al ser muy alta se puede provocar una sinterización de la fase depositada y como resultado la actividad catalítica puede perderse, en cambio si es muy baja habría dificultad para la formación de la fase activa.^[9] En otro ejemplo, se ha observado que el tiempo de duración de la etapa de calcinación tiene un efecto considerable en la actividad catalítica de los catalizadores promovidos, a tiempos largos de calcinación se obtiene una mejor actividad catalítica reflejada en la conversión.^[7] Como también, que en catalizadores de CoMo/alúmina-titania la temperatura de calcinación cambia bruscamente la dispersión de los componentes activos en la superficie del soporte.

En el proceso de calcinación se lleva a cabo la formación de la fase precursora de la fase activa, si se alcanzan temperaturas muy altas algunos de los metales activos pueden ser inaccesibles o inactivos hacia los reactantes debido a su migración dentro del soporte, a que forman productos con el sustrato, a que se han sinterizado, hacia la formación de grandes partículas y a su recristalización. Estos procesos provocan el decremento de la actividad y del área superficial.^[10]

1.2 HIDROTRATAMIENTO

El hidrotratamiento (HDT) se refiere a una variedad de procesos catalíticos con hidrogenación en los cuales se tiene como objetivo remover los átomos de S, N, O y metales presentes en las diferentes corrientes dentro de una refinería, con condiciones aproximadas de operación de 350 °C y 810 psia.

El hidrotratamiento de las fracciones de petróleo es un proceso central de refinación. Una refinería moderna es una planta industrial donde la tarea principal

es la obtención de productos con un alto rendimiento de una alimentación de crudo con composición variable, empleando diferentes procesos como destilación, extracción, hidrogenación, etc.

Los catalizadores ideales en el hidrotratamiento deben ser capaces de eliminar el azufre, nitrógeno y en determinados casos los átomos metálicos de las corrientes de la refinería, al mismo tiempo de mejorar las especificaciones de los combustibles como el índice de octano/cetano, número o contenido de aromáticos, que son esenciales para la calidad del combustible y el cumplimiento de de las normas de legislación ambiental. ^[11]

1.3 HIDRODESULFURACIÓN

La hidrodesulfuración (HDS) se lleva a cabo a elevadas temperaturas y presión de hidrogeno, donde el objetivo es remover el azufre de los compuestos orgánicos, obteniendo hidrocarburos con bajo azufre y sulfuro de hidrógeno (H₂S).

Los compuestos orgánicos de azufre están presentes en casi todas las fracciones de destilación del crudo. La reactividad de los compuestos orgánicos de azufre varia ampliamente dependiendo de su estructura y de la localización del átomo de azufre dentro de la molécula.

La fracción de crudo de bajo punto de ebullición contiene principalmente los compuestos alifáticos orgánicos de azufre: mercaptanos, sulfuros y disulfuros. Las fracciones con punto de ebullición más altos como la nafta, diésel, etc, contienen predominantemente anillos tiofenicos (tiofenos, benzoteofenos y sus derivados alquilados) (**Figura 1**).

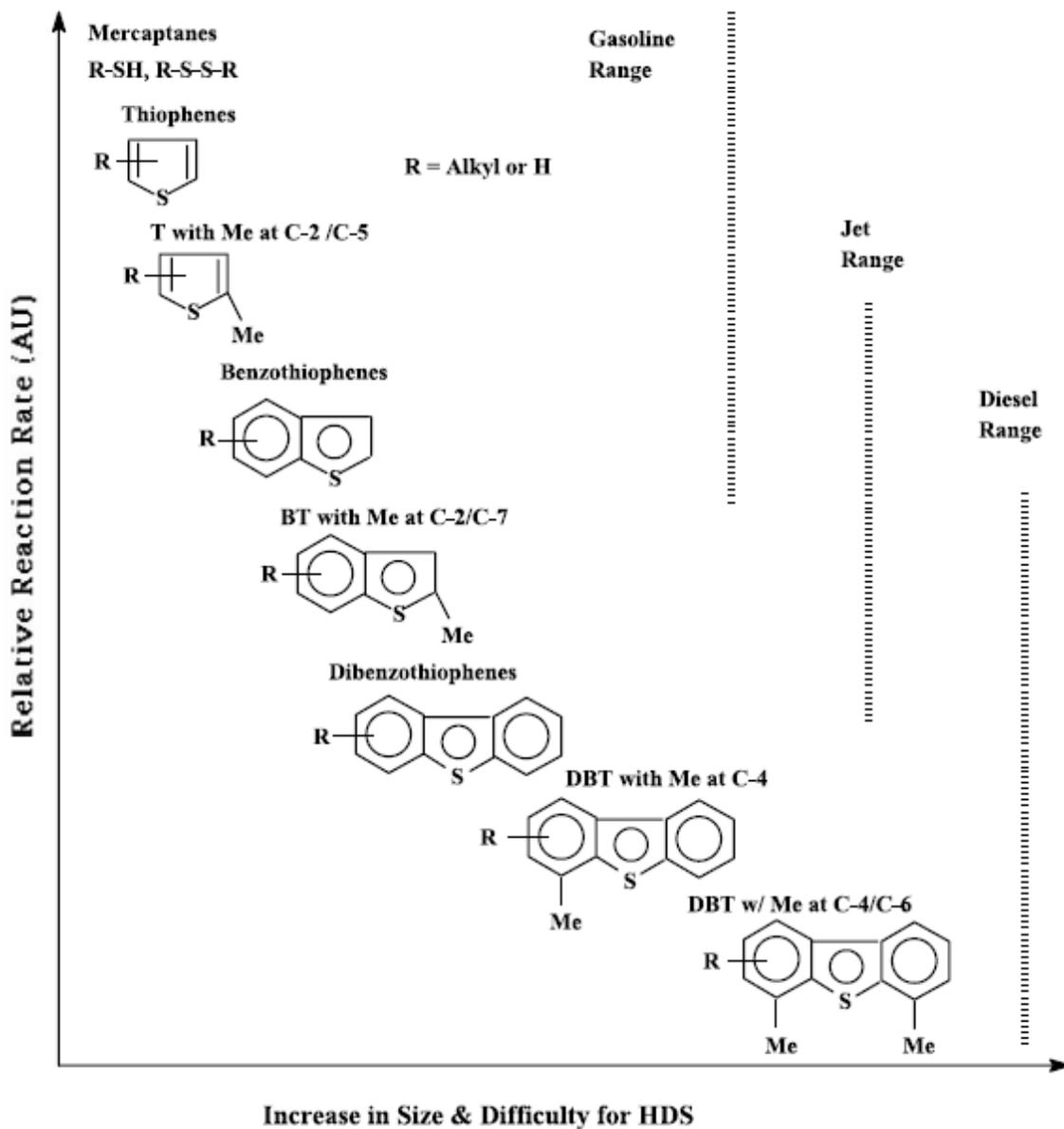


Figura 1. Moléculas orgánicas con azufre presentes en las fracciones del petróleo con su respectiva reactividad en la reacción de HDS. ^[12]

En la desulfuración profunda se pretende remover el azufre de las moléculas que presentan baja reactividad, esto puede ser posible al trabajar en condiciones del proceso de HDS más severas; desafortunadamente esto conlleva a que se presenten reacciones secundarias indeseables (disminución del índice octano/cetano), como también la producción de coque y la posterior desactivación

del catalizador. Por estas razones se busca la síntesis de nuevos catalizadores más activos y con mejor selectividad. ^[11] En este trabajo se utiliza la molécula de DBT.

Extensivas investigaciones en los mecanismos de HDS sobre catalizadores basados en metales sulfurados han mostrado que para las moléculas de DBT y DMDBT presentan dos caminos de reacción para la HDS, la desulfuración directa (DDS) y la hidrogenación (HYD) (**Figura 2**).

Para el camino de DDS del DBT, el enlace C-S del reactante se rompe por hidrogenólisis o por eliminación a través de un intermediario DHDBT, principal para la formación de BP.

En el camino de HYD del DBT, la molécula del reactante primero es hidrogenada para formar THDBT, HHDBT y DHDBT como intermediarios, posteriormente el átomo de azufre es removido para formar CHB y/o BCH. ^[13]

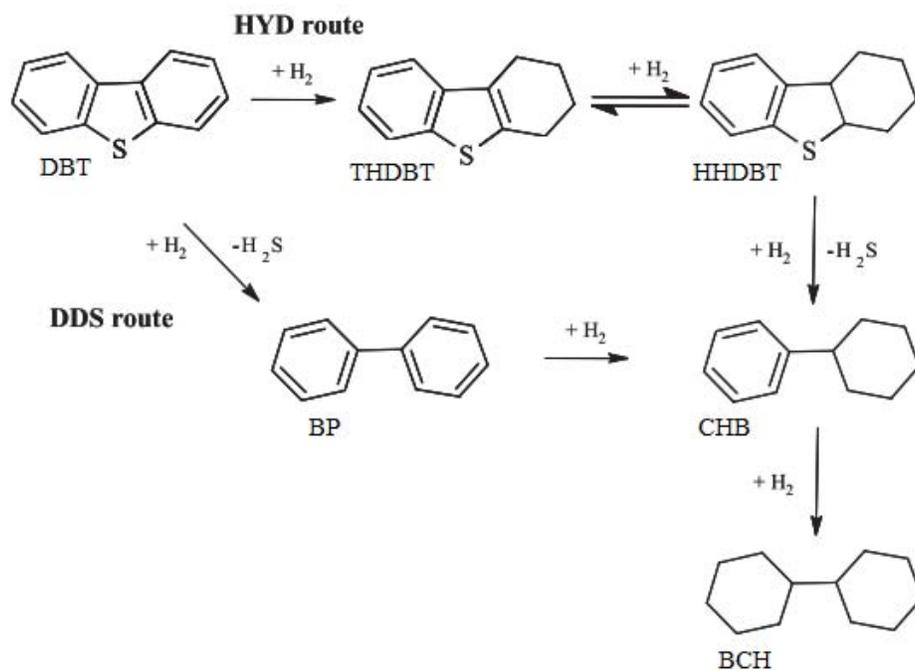


Figura 2. Mecanismo de reacción del dibenzotiofeno (DBT). ^[14]

1.4 CATALIZADORES

Los catalizadores son materiales que pueden incrementar la rapidez de reacción, pero no son consumidos en el proceso de reacción. ^[15]

Los catalizadores para HDS deben cumplir con ciertas propiedades de actividad, selectividad, resistencia mecánica y térmica, largo tiempo de vida, alta conversión, etc. Donde su actividad depende del nivel de sulfuración, de las propiedades del catalizador (concentración de fase activa, propiedades del soporte y método de preparación). ^[11]

Se han empleado catalizadores CoMoS y NiMoS utilizando alúmina como soporte para el proceso de HDS. ^[16,17]

1.4.1 SOPORTE

La función mecánica de un soporte es actuar como una base del componente catalítico. El soporte ayuda a dar resistencia física y evitar el rompimiento de los pellets de catalizador dentro del reactor durante la reacción.

El soporte proporciona una gran área superficial expuesta para la dispersión del agente activo, y de ese modo mejorar la actividad catalítica. La alúmina como soporte presenta fuertes interacciones químicas con los óxidos de metales de transición. Dependiendo de la cantidad de metal y la intensidad de interacción con el componente activo, éste es dispersado en una monocapa si la interacción es fuerte, como es el caso de óxidos de molibdeno en alúmina.

Si la interacción entre soporte-fase depositada es débil el resultado es una mala dispersión del componente activo.

La alúmina es uno de los soportes más utilizados debido a su abundancia y sus buenas propiedades como alta área superficial, buena distribución de poros y su buena estabilidad. ^[7, 12]

Hay evidencia de la importancia de las interacciones del soporte sobre la actividad catalítica, numerosas investigaciones dedicadas a nuevos procedimientos de preparación y el uso de diferentes soportes, han clasificado a la alúmina como un soporte con una fuerte interacción con las fases depositadas.^[18]

1.4.2 FASE ACTIVA

La fase activa por la cual se lleva a cabo la reacción de hidrodesulfuración, está conformada por metales de transición que se impregnan en los poros del soporte como sal precursora del metal, que posteriormente es sulfurada para la formación de la fase activa. Los catalizadores se han complementado con compuestos promotores y agentes quelantes, con los cuales se logra mejorar las propiedades del catalizador.

El catalizador estudiado en este trabajo es de molibdeno (Mo) soportado en alúmina (Al_2O_3), donde la fase activa se encuentra como sulfuro de molibdeno (MoS_2). La dispersión de la fase activa sobre la superficie del catalizador es un factor influyente en la actividad catalítica. En algunos trabajos se reporta que la actividad catalítica se ve favorecida al tener una buena dispersión de la fase activa sobre el soporte.^[6, 8]

Se ha sugerido que el sitio activo se produce cuando se forman especies insaturadas coordinativamente (CUS) en la estructura de MoS_2 . Y se encuentra localizado en el borde de la estructura de MoS_2 .^[6]

El sulfuro de molibdeno MoS_2 está constituido por capas de S-Mo-S, que presentan interacciones de van der Waals entre las capas de S.

En unos experimentos donde se utilizó la técnica de STM (microscopía de efecto túnel), se observó una estructura triangular del MoS_2 , en donde el cristal termina en un solo tipo de borde. En el caso de estructura hexagonal, el borde de Mo se alterna con el borde de S (**Figura 3**).^[19]

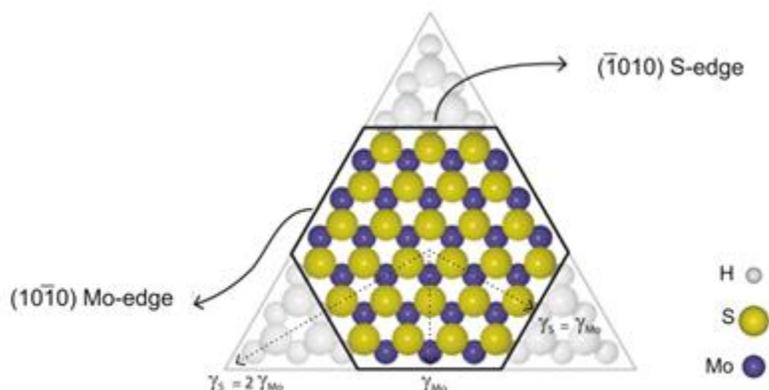


Figura 3. Modelo de esferas de la nano partícula de MoS_2 .^[20]

1.4.3 PROMOTORES

Los promotores pueden ser clasificados como aquellos elementos metálicos, que al ser añadidos como componente minoritario al catalizador promueve una o varias de las propiedades catalíticas (actividad y selectividad principalmente).

En el caso de la HDS los promotores empleados son el Co y el Ni. En algunos trabajos se ha sugerido que el modelo del sitio CoMoS puede explicar de la misma manera los sitios NiMoS en los catalizadores de $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ promovidos con Ni.^[11]

En una investigación A. S. Walton y colaboradores mostraron que los catalizadores de CoMoS convencionales son mejores para la vía de desulfuración; en cambio la actividad de hidrogenación es relativamente baja. Esto hace que los CoMoS sean atractivos en HDS donde se prefiera la vía de DDS. En contraste, los catalizadores NiMo poseen alta actividad de hidrogenación, por lo tanto, son preferibles para HDS de corrientes de refinería que requieran hidrogenación.^[11, 20]

El equipo de J. V. Lauritsen empleó la técnica de STM (microscopia de efecto túnel de alta resolución) y se observaron diferencias en la morfología y estructura a escala atómica de los catalizadores promovidos con Co y Ni en comparación con los no promovidos.

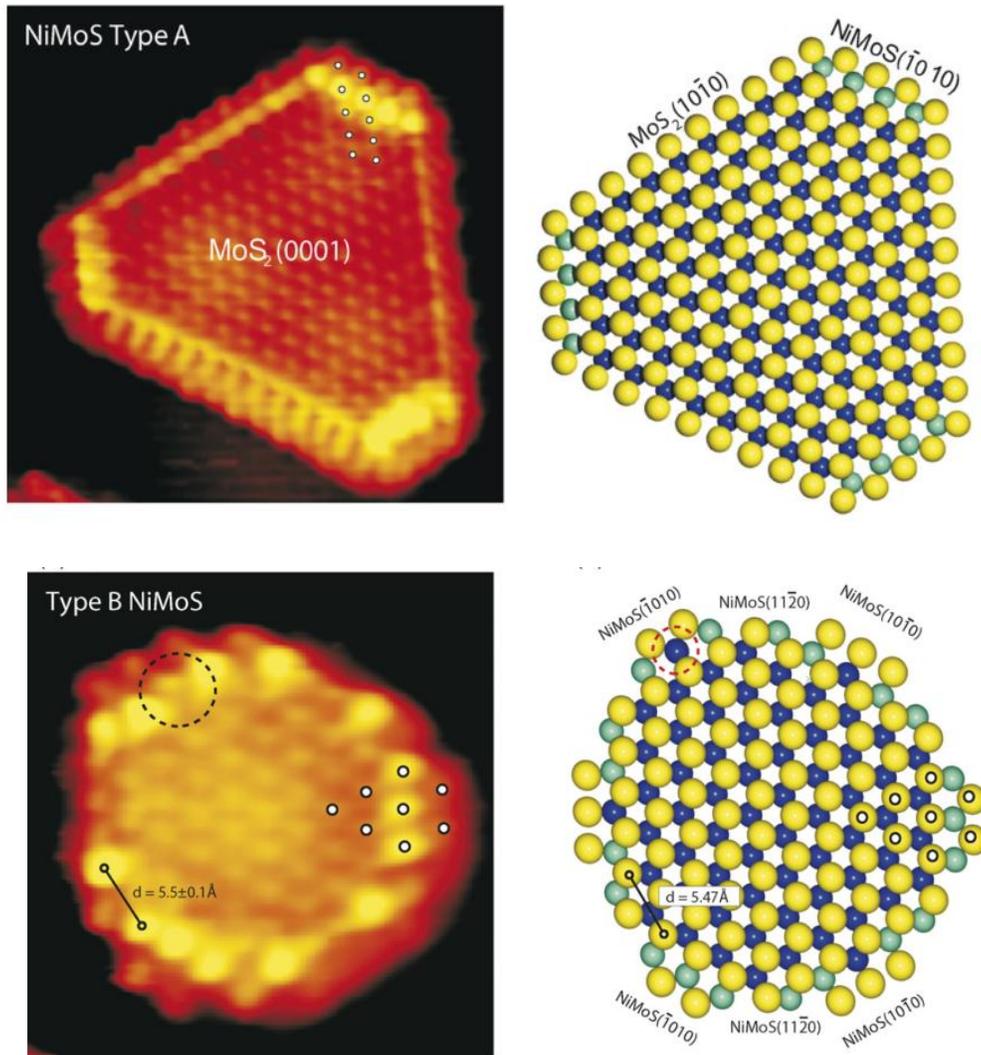


Figura 4. Representación del sitio tipo A y tipo B de NiMo visto con la técnica de espectroscopia efecto túnel (STM). ^[19]

En el caso de los sitios NiMoS se observaron estructuras truncadas en dos tipos de agrupaciones, estas se distinguen en términos de tamaño y forma, y pueden coexistir en un mismo sitio. El primer sitio tipo A se caracteriza por una forma triangular truncada similar a la de CoMoS. La segunda tipo B se observa como una figura dodecágono. (**Figura 4**)

La distribución de estos tipos de sitios es sensible a la temperatura de preparación. Al aumentar la temperatura, la distribución del tipo A aumenta mientras que el tipo B disminuye. Este promotor se puede localizar en diferentes tipos de sitios y en dos tipos de estructuras. ^[19]

1.4.4 AGENTES QUELANTES

En el caso de los catalizadores de MoS/Al₂O₃ se ha observado que al agregar ácido cítrico, hay un incremento en la dispersión y en el nivel de sulfuración de la fase activa. ^[21]

El ácido cítrico se emplea como agente quelante en los catalizadores para la reacción de HDS, esto debido a que logra mejorar la dispersión de la fase activa y la sulfuración del catalizador, ya que al momento de sulfurarse facilita la formación de sulfuros mixtos y se minimiza la formación de fases aisladas no deseadas de sulfuros de Ni o Co. Esto se debe a la formación de un complejo entre el AC y el metal promotor logrando aumentar la temperatura en la cual el promotor es sulfurado.

1.5 HIPOTESIS

Al modificar el procedimiento de preparación se pueden mejorar las propiedades catalíticas de los catalizadores de Mo y NiMo soportados en Al₂O₃.

1.6 OBJETIVO GENERAL

Evaluación de las propiedades catalíticas en la reacción de HDS del DBT, de catalizadores Mo/Al₂O₃ preparados con modificaciones en el procedimiento de preparación convencional.

Adicionar ácido cítrico a los catalizadores promovidos de NiMo/Al₂O₃ en medio ácido y básico. Estudiar su influencia en la reacción de HDS del DBT.

1.7 OBJETIVOS PARTICULARES

Modificar el método de preparación de los catalizadores de Mo/Al₂O₃ y determinar cómo es que influyen las variables modificadas en la reacción de HDS del DBT.

Determinar cuáles son las mejores condiciones para la preparación de catalizadores de Mo/Al₂O₃.

Determinar la influencia al agregar AC a los catalizadores de NiMo/Al₂O₃ en medio ácido y básico en la reacción de HDS de la molécula de DBT.

Estudiar las propiedades electrónicas de los catalizadores por medio de la técnica de DRS- UV-visible-NIR. Analizar la estructura de los catalizadores por medio de DRX. Estudiar el nivel de sulfuración con EDS-SEM.

Llevar a cabo reacción de HDS de la molécula de DBT, y comparar las propiedades catalíticas con las propiedades de los catalizadores preparados.

Estudiar la selectividad de los catalizadores preparados en la reacción de HDS del DBT.

Capitulo 2

Desarrollo

Experimental

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En éste capítulo se describen las modificaciones en la preparación de los catalizadores de Mo/Al₂O₃ y la preparación de los catalizadores de NiMo/Al₂O₃. También se describen las caracterizaciones que se hicieron a los catalizadores y la medición de su actividad catalítica.

2.1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES Mo/Al₂O₃

En la preparación de los catalizadores de Mo/Al₂O₃ se modificaron algunas variables en las etapas de preparación convencional (tamaño de partícula de soporte, etapa de secado (aplicación de vacío durante la etapa 1 y temperatura de secado en etapa 2) y etapa de calcinación (flujo de aire y temperatura de calcinación).

2.1.1 ACONDICIONAMIENTO DEL SOPORTE

Para la preparación de catalizadores se empleó como soporte γ -alúmina (Al₂O₃) Spheres 2.5/10, Sasol, Product Code 608114, Lote n° TK1677. Área superficial 207 m²/g.

Se trituraron cuidadosamente las esferas de alúmina en un mortero, y con ayuda de tamices de n° 100 y 150, se obtuvieron dos tamaños de partícula de soporte de:

- a) $\phi < 0.104$ mm
- b) 0.147 mm $< \phi < 0.104$ mm.

Se coloca el soporte en una Mufla Vulcan 3-550 donde se llevó a cabo una calcinación a una temperatura de 550 °C por 4 h con una velocidad de calentamiento de 5 °C/ min. Proceso en el cual se lleva a cabo la eliminación de impurezas.

2.1.2 DETERMINACIÓN DEL VOLUMEN DE IMPREGNACIÓN

El volumen de impregnación hace referencia al volumen necesario para mojar los poros del material utilizado como soporte. Para determinar el volumen se utiliza una jeringa analítica para medir el volumen de agua empleado para mojar el material. Se llega al volumen de impregnación cuando se llega a la saturación, es decir, el soporte ya no es capaz de absorber más agua.

Siendo el volumen de impregnación determinado para la γ -alúmina de 1.4 mL/g.

2.2 IMPREGNACIÓN POR MOJADO INCIPIENTE/ VOLUMEN DE PORO

La etapa de impregnación es sumamente importante en la preparación del catalizador, en esta etapa se deposita la fase precursora de la fase activa sobre el soporte, lo ideal es tener una fase dispersa, de lo contrario se tendrían menos sitios activos en los cuales se llevará a cabo la reacción.

Se prepara la solución con la sal precursora en este caso es heptamolibdato de amonio tetra hidratado $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (HMA), con el volumen de impregnación correspondiente para 3 g de alúmina. Para obtener catalizadores con una carga de 2.8 átomos de molibdeno/ nm^2 de alúmina (Ver **Apéndice B**). Se impregnaran dos tamaños de partícula de soporte, ya mencionadas anteriormente.

Posterior a la impregnación se lleva a cabo la maduración del catalizador en un ambiente húmedo (desecador con agua) durante 2 h. En ésta etapa se homogeniza la solución impregnada con el soporte cada 15 min durante 2 h.

2.3 SECADO

En el secado se elimina el exceso de agua y se lleva a cabo en dos etapas:

Etapa 1. Secado a temperatura ambiente. Para realizarlo se coloca la muestra en un desecador con sílica gel en donde pasa toda la noche. Esta etapa se realizó de dos maneras diferentes:

- a) Se aplicó vacío antes de cerrarlo.
- b) No se aplicó vacío.

Etapa 2. En esta etapa el catalizador se seca con temperatura. Para realizarlo se utiliza una estufa wtc Binder. La muestra es calentada con una velocidad de calentamiento de 1°C/min.

Se utilizaron dos temperaturas finales de secado:

- a) 100 °C
- b) 120 °C

El secado en la estufa debe ser gradual, para evitar evaporar la solución muy rápido y ésta arrastre las moléculas depositadas del interior de los poros del catalizador hacia la parte externa.

2.4 CALCINACIÓN DINÁMICA

La calcinación dinámica se realiza en un reactor tubular de vidrio con una velocidad de calentamiento de 5°C/min durante 4 horas a la temperatura de calcinación. En esta etapa la sal precursora depositada en el soporte se descompone, y se forman los óxidos del metal de transición presente en la sal precursora (molibdeno).

Se prepararon diferentes catalizadores calcinados a la temperatura de 300°C, esto con el fin de estudiar el efecto al modificar algunas variables en el método de preparación. (**Tabla 1**)

En la **Tabla 2** se describe con brevedad las diferencias entre los catalizadores preparados de Mo/Al₂O₃ calcinados a 300 °C.

Catalizador	Tamaño de partículas (mm)	Método de secado	T de secado en el horno	Aire seco en calcinación
Mo/Al ₂ O ₃ -L1	0.147 < ϕ < 0.104	c/vacío	100° C	40mL/min
Mo/Al ₂ O ₃ -L2	0.147 < ϕ < 0.104	c/vacío	100 ° C	80mL/min
Mo/Al ₂ O ₃ -L3	ϕ < 0.104	c/vacío	120 ° C	80mL/min
Mo/Al ₂ O ₃ -L4	ϕ < 0.104	c/vacío	120 ° C	40mL/min
Mo/Al ₂ O ₃ -L5	ϕ < 0.104	s/vacío	120 ° C	80mL/min

Tabla 1. Características de los catalizadores de Mo/Al₂O₃, calcinados a 300 °C, preparados con variaciones en las etapas de preparación.

Catalizadores	Diferencias
Mo/Al ₂ O ₃ -L1 Mo/Al ₂ O ₃ -L2	<i>Durante el secado se homogeneizó la muestra, se aumento el flujo de aire en la etapa de calcinación.</i>
Mo/Al ₂ O ₃ -L2 Mo/Al ₂ O ₃ -L3	<i>Se cambió el tamaño de partícula, se aumento la temperatura de secado a 120 °C y la velocidad del aire en la calcinación a 80 mL/min</i>
Mo/Al ₂ O ₃ -L3 Mo/Al ₂ O ₃ -L4	<i>Se mantuvo la temperatura de secado 120 °C La velocidad de aire en la calcinación se cambió a 40 mL/min</i>
Mo/Al ₂ O ₃ -L4 Mo/Al ₂ O ₃ -L5	<i>En la primera etapa de secado no se aplicó vacío En la segunda etapa de secado se llevo a 120 °C.</i>

Tabla 2. Diferencias de los catalizadores de Mo/Al₂O₃ calcinados a 300 °C, preparados con variaciones en las etapas de preparación.

En la **Figura 5** se observan las diferencias físicas al modificar las variables del método de preparación de los catalizadores calcinados a 300 °C. El catalizador Mo/Al₂O₃-L1 y Mo/Al₂O₃-L2 no presentan homogeneidad, algunas partículas presentan color gris, mientras otras son blancas.

Al disminuir el tamaño de partícula de soporte para impregnar se logro obtener catalizadores con características físicas más homogéneas.

En el catalizador Mo/Al₂O₃-L3, en el cual se cambió el tamaño de partícula, la velocidad de aire y la temperatura de secado, se observó un catalizador más homogéneo, pero presento un cambio de color de gris a amarillo claro.

En el catalizador Mo/Al₂O₃-L4 se regresó a la velocidad de aire de 40 mL/min y se presentó nuevamente un color gris. El Mo/Al₂O₃-L4 no es secado a vacío en la primera etapa de secado a temperatura ambiente, presenta un color gris como la mayoría de los catalizadores.



Figura 5. Catalizadores de Mo/Al₂O₃ con variaciones en el método de preparación, calcinados a 300 °C. MoL1) Mo/Al₂O₃-L1, MoL2) Mo/Al₂O₃-L2, MoL3) Mo/Al₂O₃-L3, MoL4) Mo/Al₂O₃-L4 y MoL5) Mo/Al₂O₃-L5

También se trabajó con catalizadores de Mo/Al₂O₃ con variaciones en la temperatura de calcinación, a partir del método de preparación donde las partículas de soporte para impregnar son de $\phi < 0.104$, en el secado se aplica vacío y se calienta hasta 120 °C y un flujo de 80 mL/min de aire en la calcinación (Ver **Tabla 3**).

Catalizador	Temperatura de calcinación
Mo/Al ₂ O ₃ -C3	300 °C
Mo/Al ₂ O ₃ -C4	400 °C
Mo/Al ₂ O ₃ -C5	500 °C

Tabla 3. Catalizadores de Mo/Al₂O₃ calcinados a diferentes temperaturas 300, 400 y 500 °C. El catalizador calcinado a 300 °C corresponde al catalizador Mo/Al₂O₃ - L3 de la serie de catalizadores calcinados a 300 °C.

En la **Figura 6** se muestran los catalizadores de Mo/Al₂O₃ calcinados a diferentes temperaturas, estos catalizadores muestran un color amarillo claro y sin diferencias visuales aparentes.



Figura 6. Catalizadores de Mo/Al₂O₃ calcinados a diferentes temperaturas. MoC3) Mo/Al₂O₃-C3, MoC4) Mo/Al₂O₃-C4 y MoC5) Mo/Al₂O₃-C5

2.5 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES NiMo/Al₂O₃, NiMoAC-A/Al₂O₃ y NiMoAC-B/Al₂O₃

2.5.1 IMPREGANCIÓN SIMULTÁNEA

Para estos catalizadores se impregnó de manera simultánea la solución de impregnación, que contiene las sales presentes en el catalizador correspondientes a una carga de 2.8 átomos de molibdeno/ nm² de alúmina, una relación de Ni/(Ni+Mo) = 0.3 y relación molar de 1:1 entre el molibdeno y el AC, en caso de llevar ácido cítrico. (Ver **Apéndice C**).

Solución	N°
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O	1
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	2
Ácido Cítrico (AC)	3

Tabla 4. Soluciones preparadas para la impregnación de los catalizadores de Mo/Al₂O₃ promovidos con níquel y AC como agente quelante.

En el caso del catalizador NiMo/Al₂O₃ sólo se requiere de la solución 1 y 2. Para el catalizador NiMoAC-A/Al₂O₃ se agrega la solución 2 en la 1 y por último la 3. En el caso del catalizador NiMoAC-B/Al₂O₃ en la solución 2 se utiliza una disolución de NH₄OH como disolvente de la sal de níquel, se agrega a la solución 1 y por último a la solución 3, se debe cumplir un pH >8 para la solución de impregnación de este catalizador.

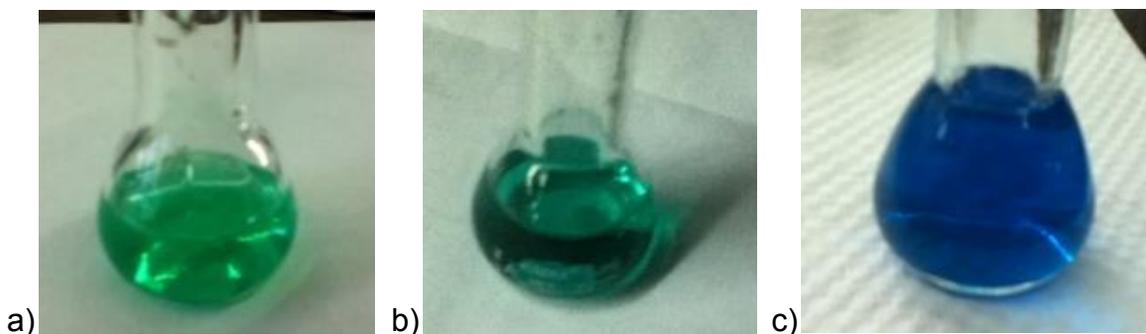


Figura 7. Soluciones de impregnación de los catalizadores a) NiMo/Al₂O₃, b) NiMoAC-A/Al₂O₃ y c) NiMoAC-B/Al₂O₃

En la **Figura 7** se observan las soluciones finales de impregnación, las diferencias de color entre ellas es muy notorio, el AC vuelve azulada la solución y el AC en medio básico colorea de azul intenso la solución.

Se preparó otro catalizador de NiMoAC/Al₂O₃ en medio ácido, se le asignó el nombre de NiMoAC-A2/ Al₂O₃, en el cual se cambió el orden de la preparación de la solución de impregnación, a la solución 1 se le agrega la solución 2 y por último la solución 3. Además de no llevar a cabo la homogeneización durante la etapa de maduración.

La Tabla 3 muestra las cantidades de metal que tienen cada uno de los catalizadores promovidos preparados.

Catalizador	% Mo	%Ni
NiMo/ Al ₂ O ₃	8.25	2.16
NiMoAC-A/ Al ₂ O ₃	6.24	1.64
NiMoAC-A2/ Al ₂ O ₃	6.24	1.64
NiMoAC-B/ Al ₂ O ₃	6.24	1.64

Tabla 5. Catalizadores preparados de NiMo/ Al₂O₃ promovidos con Ni y AC como agente quelante.



Figura 8. Catalizadores preparados de Mo/ Al₂O₃ promovidos con Ni y AC como agente quelante. NiMo/Al₂O₃, NiMoAC-A/Al₂O₃, NiMoAC-B/Al₂O₃ y NiMoAC-A2/Al₂O₃ de derecha a izquierda.

En la **Figura 8** se observan diferencias físicas entre los catalizadores de Mo/Al₂O₃ promovidos con Ni y AC como agente quelante, se observa un color verde característico de los óxidos de níquel, en el caso de los catalizadores de NiMoAC-A/Al₂O₃ en medio ácido presentan un color verde azulado, y los catalizadores de NiMo y NiMoAC-B/Al₂O₃ presentan un color verde más característico del óxido de Ni (II).

2.5.2 SECADO

La etapa de secado se realiza en dos etapas, en la primera se quita el exceso de agua en un desecador de sílica gel aplicando vacío, a lo largo de toda la noche y posteriormente se pasa a una estufa Binder con una velocidad de calentamiento de 1°C/min hasta 120° C durante 12h.

2.5.3 CALCINACIÓN

Se realiza la calcinación solo para los catalizadores que no contienen AC en su formulación, es el caso del catalizador NiMo/Al₂O₃, a una velocidad de 5°C/min hasta la temperatura de 500°C durante 4h.

Catalizador	Características importantes
NiMo/ Al ₂ O ₃	Calcinado a 500 °C
NiMoAC-A/ Al ₂ O ₃	Medio ácido
NiMoAC-B/ Al ₂ O ₃	Medio básico con pH>8
NiMoAC-A2/ Al ₂ O ₃	Medio ácido con modificación en la preparación de la solución de impregnación y de la etapa de maduración.

Tabla 6. Catalizadores de Mo/Al₂O₃ promovidos con Ni y AC como agente quelante

2.6 CARACTERIZACIÓN ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA DE UV-visible-NIR (DRS-UV-visible-NIR)

Se llevó a cabo la caracterización en un espectrofotómetro Varian Cary 500. Analizando las muestras en estado oxidado en un rango de 2600 a 200 nm, de los catalizadores calcinados a 300 °C de Mo/Al₂O₃, de los catalizadores de Mo/Al₂O₃ calcinados a diferentes temperaturas y de los catalizadores de NiMo/Al₂O₃ con AC como agente quelante.

Los catalizadores fueron pulverizados y colocados en una ventana de cuarzo para su análisis, empleando politetrafluoroetileno como blanco.

En las moléculas son posibles varias transiciones electrónicas. No obstante, la utilidad de las mismas transiciones para la identificación estructural estará de acuerdo con el grado de coordinación, con ello se identificarán las especies presentes.^[3]

2.7 CARACTERIZACIÓN DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) DE POLVOS

Se analizaron muestras de catalizadores calcinados a diferentes temperaturas en estado oxidado, es decir después de la etapa de calcinación. Las muestras fueron molidas y medidas en un rango de $12^\circ < 2\theta < 40^\circ$ en un difractómetro Phillips PW 1050/25 usando radiación $\text{CuK}\alpha$, $\lambda: 1.5405 \text{ \AA}$ con filtro Ni Beta.

La identificación de las fases se realizó con las tarjetas ASTM de la base de datos del equipo de difracción.

2.8 CARACTERIZACIÓN MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM-EDS)

Se analizaron las muestras sulfuradas de los catalizadores de $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con variaciones en el método de preparación y de los catalizadores de $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con AC como agente quelante, después de haberse llevado a cabo la reacción de HDS de la molécula de DBT a 320°C y 1200 psia.

Las muestras se trituraron para obtener un polvo muy fino, y se analizaron en un microscopio de barrido JEOL JSM-5900-LV.

2.9 PRUEBAS DE ACTIVIDAD

2.9.1 ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR/SULFURACIÓN

La sulfuración es la etapa en la cual se hace pasar una corriente de gases de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$, calentando con una velocidad de $5^\circ \text{C}/\text{min}$ hasta llegar a una temperatura

de 400°C durante un periodo de tiempo de 4 horas, en éste proceso el catalizador pasa de un estado oxidado a un estado reducido donde se forma sulfuro de molibdeno, el cual es la fase activa de nuestros catalizadores.

Para los catalizadores de NiMo/Al₂O₃ con AC se usaron dos velocidades de calentamiento diferentes durante la etapa de sulfuración. Las velocidades de calentamiento fueron de:

- a) 5 °C
- b) 1 °C

2.9.2 REACCION DE HDS DEL DBT

Se evaluó la actividad catalítica de los catalizadores sulfurados en un reactor por lotes marca Parr (**Figura 9**), a las condiciones de temperatura de 320 °C y 1200 psia de presión. De una solución de 1000 ppm de S de DBT en decano, midiendo su actividad por más de 13 h, las muestras fueron tomadas cada 0.5 horas, cada hora y cada 2 horas.

Posteriormente las muestras fueron analizadas en un cromatógrafo de gases HP 6890 Series GC system, se calculó el rendimiento de cada producto de reacción, con ello y las ecuaciones cinéticas obtenidas mediante el mecanismo de reacción, se realizó un ajuste matemático con el método de mínimos cuadrados para determinar el valor de las constantes cinéticas involucradas en la reacción de HDS del DBT.

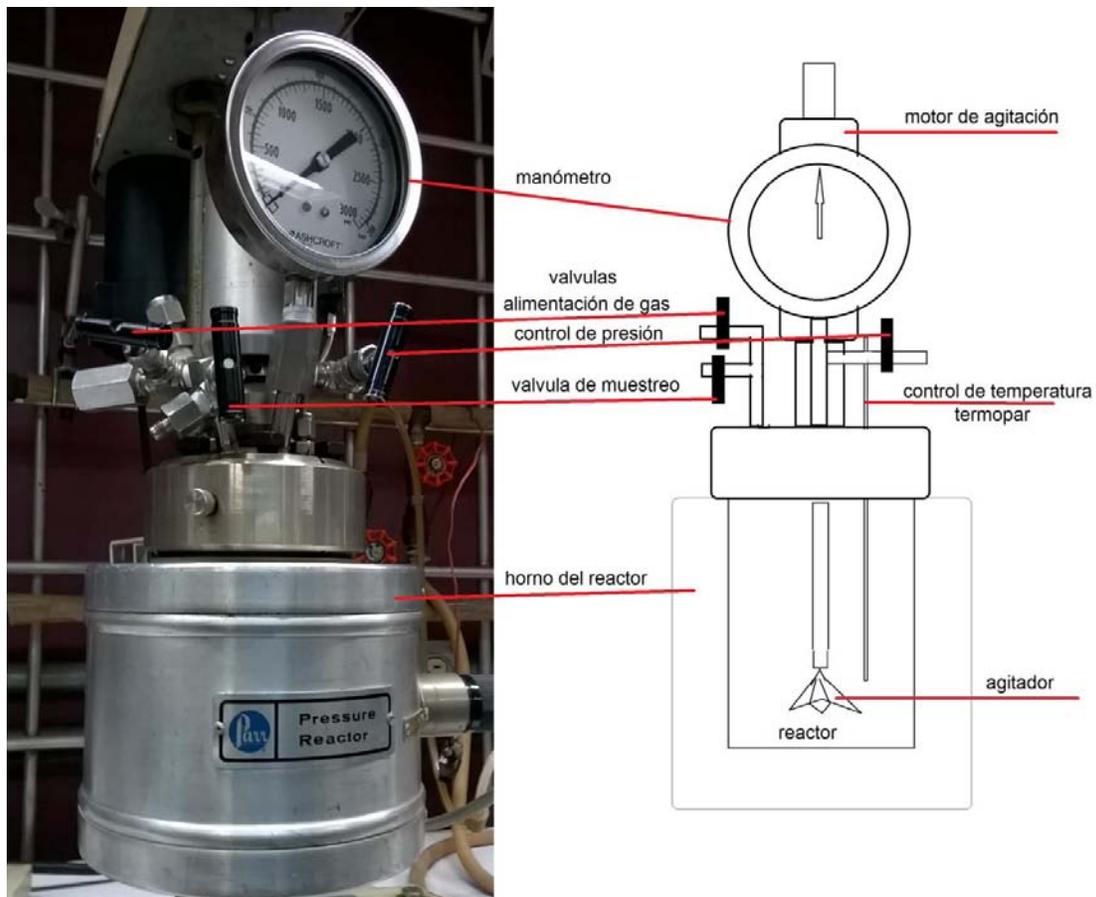


Figura 9. Esquema del reactor por lotes marca Parr.

Capítulo 3

Resultados y

Discusión de

Resultados

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos de la técnica de espectroscopia de reflectancia difusa UV-visible-NIR (DRS-UV-visible-NIR) de los catalizadores de Mo/Al₂O₃ con variaciones en el método preparación; los resultados de difracción de rayos X (DRX) de polvos de los catalizadores de Mo/Al₂O₃ calcinados a diferentes temperaturas; y los resultados del análisis elemental de microscopía electrónica de barrido (SEM-EDS) de los catalizadores sulfurados de Mo/Al₂O₃ y NiMo/Al₂O₃ con AC.

También se presentan los resultados obtenidos al realizar las pruebas de actividad de los catalizadores de Mo/Al₂O₃ con variaciones en el método de preparación y de los catalizadores de NiMo/Al₂O₃ adicionados con AC, en la reacción de HDS de la molécula de DBT en un reactor Parr por lotes con las condiciones de 320 °C y 1200 psia.

Con los resultados obtenidos se desea comparar la influencia del cambio en algunas de las variables en el método de preparación en las propiedades catalíticas y la influencia de la adición de AC a los catalizadores de Mo/Al₂O₃ promovidos con Ni.

3.1 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA UV-visible-NIR (DRS-UV-visible-NIR) DE SÓLIDOS DE CATALIZADORES DE Mo/Al₂O₃

La técnica de espectroscopia de DRS-UV-visible-NIR para muestras sólidas, nos permitirá identificar las especies presentes en los catalizadores. Se utilizó esta técnica en los catalizadores calcinados. Las muestras se trituraron hasta obtener un polvo fino, y se analizaron en un rango de 2600 – 200 nm en un porta muestras con ventana de cuarzo. Se utilizó politetrafluoroetileno como referencia de blanco. (ver **Figura 10**).

Los resultados de absorbancia obtenidos se transformaron en datos de la función de Kubelka-Munk, esta función que relaciona la concentración con la absorbancia, y se utiliza normalmente representar los espectros de muestras sólidas.



Figura 10. Ventana de cuarzo con porta muestras y polotetrafluoroetileno.

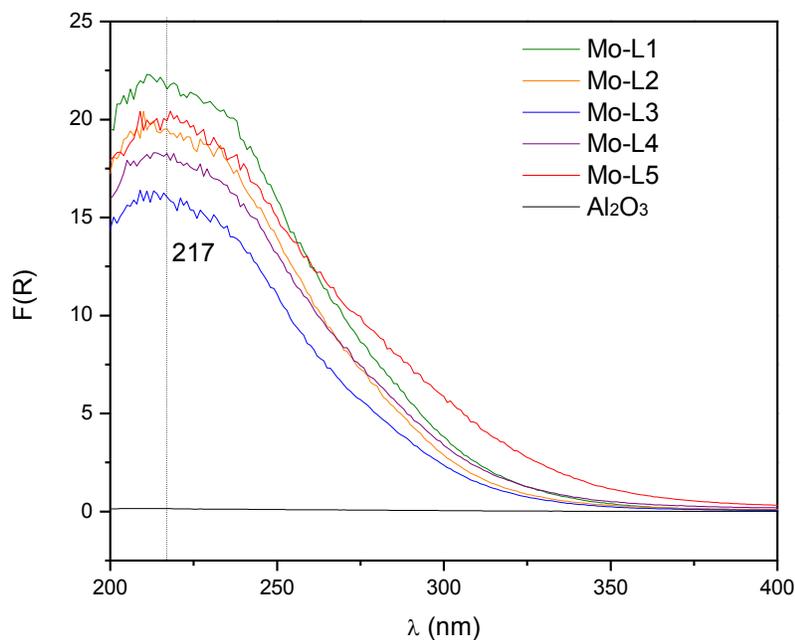
Para la serie de catalizadores de $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con modificaciones en el método de preparación se eligió la temperatura de $300\text{ }^\circ\text{C}$ para su calcinación, esto debido a que a esta temperatura se puede seguir el resultado de la preparación por la propiedad de fotocromismo que presenta el trióxido de molibdeno (MoO_3) amorfo, que permitirá analizar las diferencias entre cada lote.

El efecto de fotocromismo pertenece a los materiales amorfos, a los cuales al aumentar la temperatura aumenta su grado de cristalinidad ^[22], y esto afecta su visualización en el espectro obtenido.

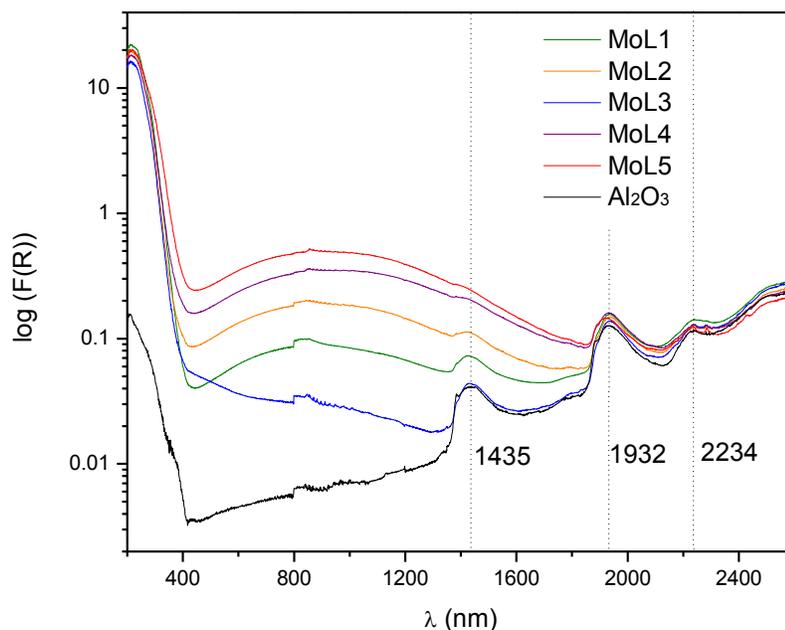
En la **Gráfica 1** se muestran los espectros ($200 - 400\text{ nm}$) de la función de Kubelka-Munk de la serie de catalizadores de $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinados a 300°C con variaciones en el método de preparación. Se observa una transferencia de carga correspondiente a la interacción entre el oxígeno y el molibdeno ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$) ^[22]. Entre $213 - 280\text{ nm}$ se asigna a Mo^{6+} tetraédrico en $[\text{MoO}_4]^{2-}$, de $298 - 330\text{ nm}$ a Mo^{6+} octaédrico (Tabla 7) ^[18, 23, 24, 25, 26 y 27]. En los espectros de la Gráfica 1 no se pueden distinguir con claridad la contribución de cada una de estas especies a la banda observada. Sin embargo, la asimetría de la banda podría indicar la presencia de ambas especies en los catalizadores.

Especie	Longitud de onda (nm)	Referencia
Mo ⁶⁺ Td	213, 248, 276	[28]
	260-280	[18]
	250-280	[19]
Mo ⁶⁺ Oh	298	[28]
	300-320	[18]
	300-330	[19]

Tabla 7. Asignaciones de las especies de Mo⁶⁺



Gráfica 1. Espectros electrónicos de la serie de catalizadores Mo/Al₂O₃ calcinados a 300°C con variación en el método de preparación.



Gráfica 2. Log de los espectros electrónicos de los catalizadores Mo/Al₂O₃ calcinados a 300°C con variaciones en su método de preparación.

En la **Gráfica 2** se aplicó el Log a la función de Kubelka-Munk, con el fin de hacer más visibles los rasgos del espectro. Observamos bandas en 2250, 1900 y 1450 nm, que corresponden a las interacciones de los grupos –OH con la superficie de la alúmina.^[28,29]

Se observan diferencias muy notables en los espectros de la **Gráfica 2**, indicando cierta relación de las características del catalizador (presencia de MoO₃ másico), con el método de preparación.

Existe una señal en el intervalo 400-1800 nm con intensidad variable en cada uno de los catalizadores de Mo/Al₂O₃ con modificaciones en el método de preparación. Se sugiere que corresponde a óxido de molibdeno másico MoO₃ agregado en la superficie de la alúmina, y la intensidad se relaciona con el aglomeramiento.^[22 y 7]

3.1.1 EFECTO DEL TAMAÑO DE SOPORTE IMPREGNADO

Al disminuir el tamaño de partícula de soporte, se obtuvo una mejor homogeneidad del catalizador (**Figura 11**), esto podría ser un factor importante en la dispersión de nuestra fase depositada.

Al disminuir el tamaño de partícula se disminuyen de problemas de transferencia de masa dentro de la partícula, al ser más pequeña la partícula se facilita su mojado con la solución de impregnación ya que la distancia de difusión disminuye.



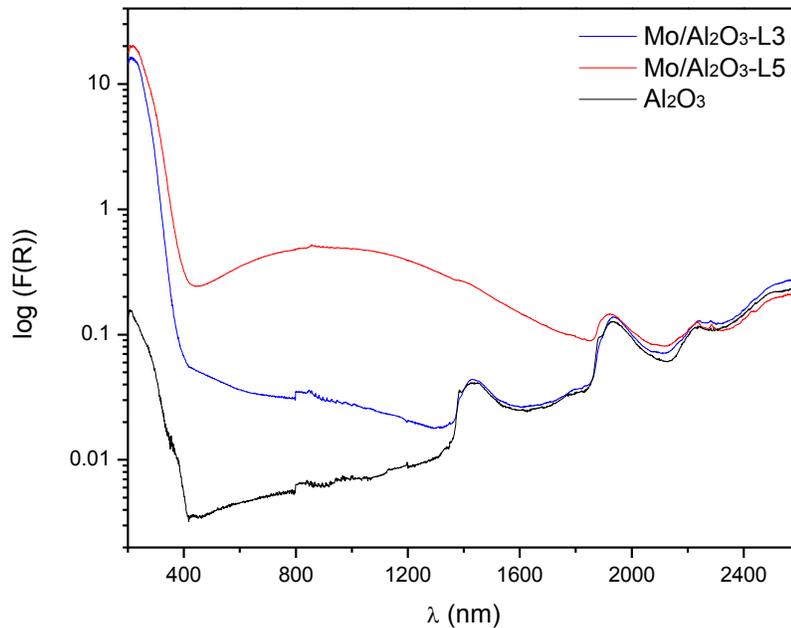
Figura 11. Catalizadores de Mo/Al₂O₃ con diferente tamaño de partícula. Mo/Al₂O₃-L2 (MoL2 $\phi < 0.104$ mm) y Mo/Al₂O₃-L4 (MoL4 0.147 mm $< \phi < 0.104$ mm).

3.1.2 EFECTO DEL METODO DE SECADO

En la **Gráfica 3** se comparan los catalizadores Mo/Al₂O₃-L3 y Mo/Al₂O₃-L5 calcinados a 300°C, en los cuales se aplicó y no se aplicó vacío respectivamente, en la primera etapa de secado.

Se observa una diferencia muy notable entre los espectros obtenidos principalmente en la banda de 440-1800 nm que corresponde a trióxido de

molibdeno másico formado (MoO_3), en este intervalo el catalizador $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -L5 presenta una señal muy intensa, en comparación con el catalizador $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -L3, es decir, que al aplicar vacío en la primera etapa de secado la intensidad de la banda de MoO_3 másico presenta menor intensidad.



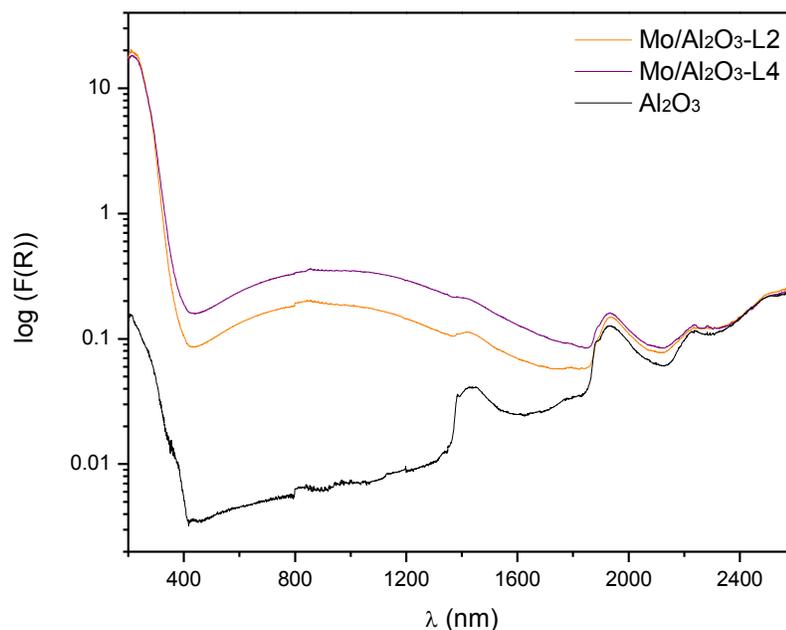
Gráfica 3. Catalizadores de $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinados a 300°C secados con y sin vacío en la primera etapa de secado. $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -L3 con vacío y $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -L5 sin vacío.

En la **Grafica 4** se muestran los catalizadores con modificación en la segunda etapa de secado, el catalizador de $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -L2 secado a 100°C y el catalizador $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -L4 secado a 120°C .

Se observa una ligera disminución de intensidad de la banda de MoO_3 másico en el catalizador $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -L2 que fue secado a mayor temperatura.

La presencia de MoO_3 nos indica una mala dispersión de la fase depositada, para obtener una alta actividad es necesario aumentar la dispersión de ésta.

Al modificar la etapa de secado, en la etapa 1 aplicar vacío y en la etapa 2 aumentar la temperatura, se puede obtener menor cantidad de MoO_3 másico aglomerado en la superficie de nuestro soporte.



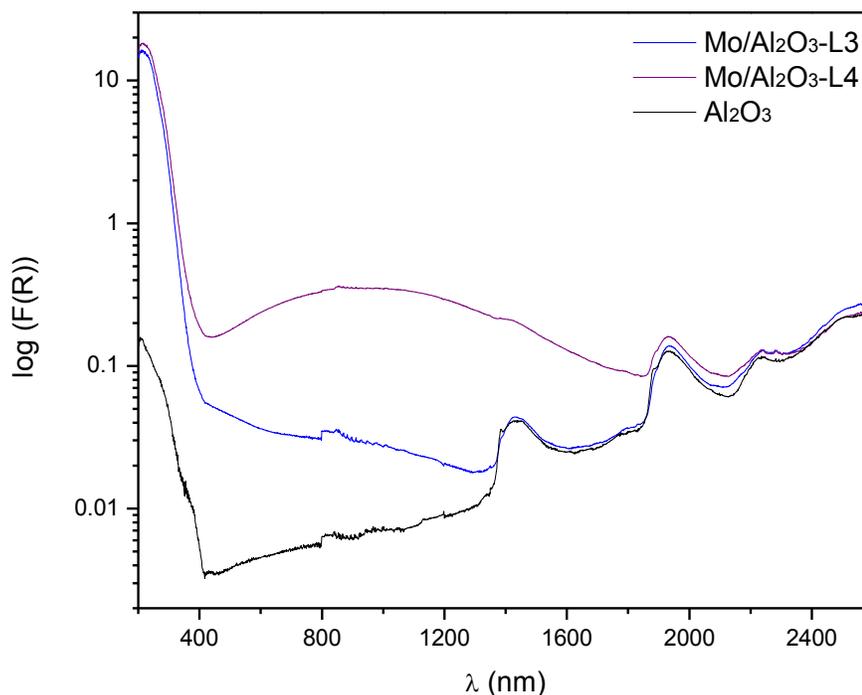
Gráfica 4. Catalizadores de $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ secados a diferentes temperaturas, $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -L2 secado a 100°C y $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -L4 secado a 120°C .

3.1.3 EFECTO DEL FLUJO DE AIRE EN LA ETAPA DE CALCINACIÓN

En la **Gráfica 5** se observa la influencia de aumentar el flujo de aire seco en la etapa de calcinación. El catalizador $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -L3 con $80\text{ mL}/\text{min}$ y el catalizador $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -L4 con $40\text{ mL}/\text{min}$ de aire en la etapa de calcinación.

Se observa que la banda que corresponde a MoO_3 másico ($440 - 1800\text{ nm}$), presenta menor intensidad en el catalizador $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -L3 en el cual se aumentó el flujo de aire en la etapa de calcinación.

Esto podría explicarse, debido a que al aumentar el flujo de aire seco en la calcinación se favorece la salida de vapor de agua y por tanto la disminución de su presencia en el catalizador.



Gráfica 5. Catalizadores Mo/Al₂O₃ con diferente flujo de aire seco en la etapa de calcinación, Mo/Al₂O₃-L3 (80 mL/min) y Mo/Al₂O₃-L4 (40 mL/min).

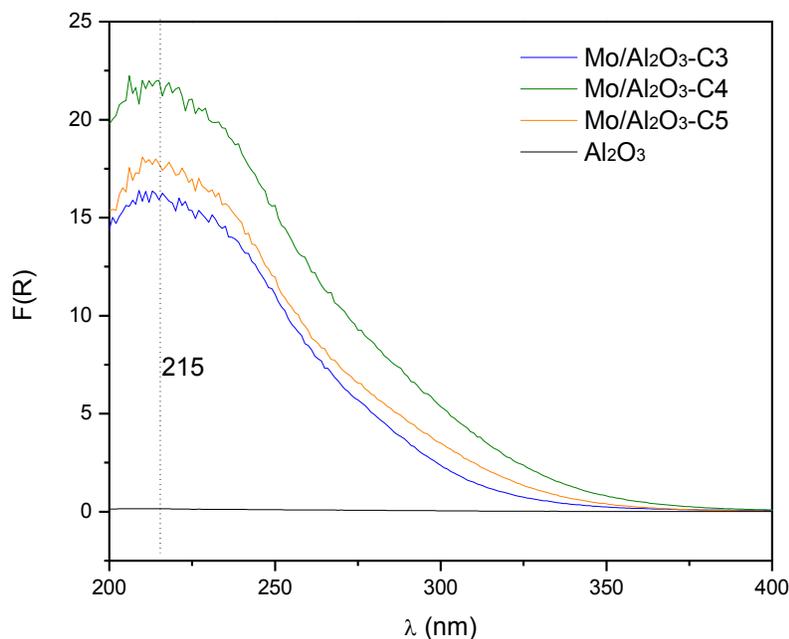
El catalizador Mo/Al₂O₃-L3 presenta la menor intensidad de la banda de MoO₃ másico con la técnica de DRS-UV-visible-NIR, relacionada con la aglomeración de la fase depositada.

La aglomeración es una señal de mala dispersión de la fase depositada en los catalizadores, la alta actividad catalítica se encuentra relacionada con una buena dispersión en el catalizador, por lo cual se esperaría tener mejor actividad con el catalizador Mo/Al₂O₃-L3, que fue preparado con tamaño de partículas de $\phi < 0.0041\text{mm}$, secado a vacío, con una temperatura de secado de 120°C, 1.5 g de muestra y con una velocidad de aire de 80 mL/min en la etapa de calcinación.

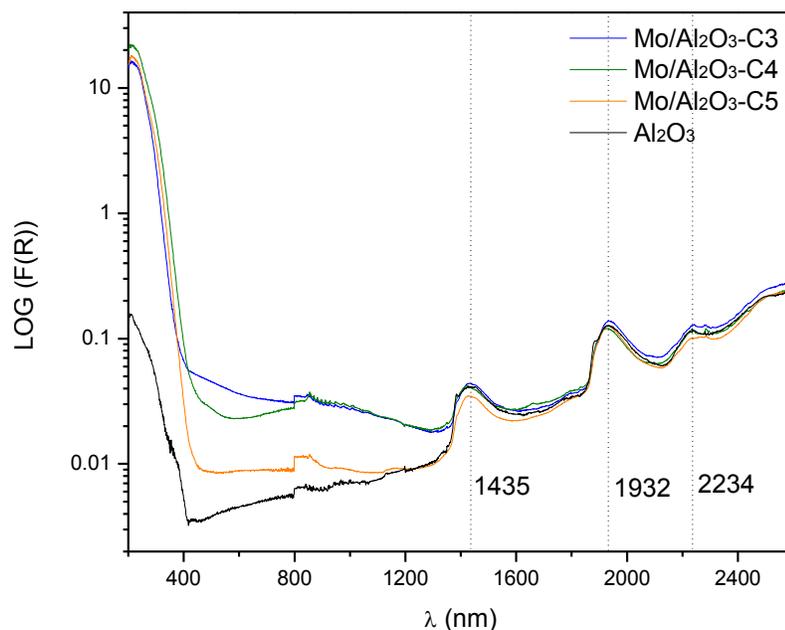
De acuerdo a lo sugerido respecto a la dispersión, se decidió preparar catalizadores de Mo/Al₂O₃ calcinando a diferentes temperaturas (300, 400 y 500 °C), para estudiar este efecto, con el método de preparación del catalizador Mo/Al₂O₃-L3.

3.1.4 EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN

En la **Gráfica 6**, se presentan los espectros de la función de Kubelka-Munk de los catalizadores de Mo/Al₂O₃ calcinados a diferentes temperaturas. Se observa la transferencia de carga correspondiente a la interacción entre el oxígeno y el molibdeno ($O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$) en 380-400 nm. [22] Una señal en 225 - 240 nm reportada en la literatura a Mo⁶⁺ tetraédrico y octaédrico, 250 – 280 nm Mo⁶⁺ tetraédrico en [MoO₄]²⁻, 290 – 330 nm Mo⁶⁺ octaédrico en [Mo₇O₂₄]⁶⁻. [23, 24, 25, 26 y 27] En 260 – 280 nm Mo⁶⁺ octaédrico en MoO₃. [18]



Gráfica 6. Función Kubelka-Munk en los catalizadores Mo/Al₂O₃-C3, Mo/Al₂O₃-C4 y Mo/Al₂O₃-C5 calcinados a 300, 400 y 500°C respectivamente.



Gráfica 7. Log de la función Kubelka-Munk a los catalizadores de Mo/Al₂O₃ calcinados a 300, 400 y 500 °C.

En la **Gráfica 7** se observan las tres bandas correspondientes a la interacción de los grupos –OH de la γ -alúmina en la longitud de onda 1500, 2000 y 2150 nm. En el intervalo de 500 y 1800 nm, observamos la banda correspondiente a la presencia de MoO₃ másico, esta banda que se presenta en los tres catalizadores no es muy pronunciada, lo cual indica una buena dispersión de la fase depositada.

El catalizador de Mo/Al₂O₃-C5 presenta la banda de MoO₃ másico con menor intensidad, indicando la mejor temperatura en la cual la fase depositada se encuentra dispersa, seguida del catalizador Mo/Al₂O₃-C4 y Mo/Al₂O₃-C3.

Con estos resultados podemos decir que hay una tendencia en la cual, la dispersión de la fase depositada mejora con el aumento de la temperatura de calcinación.

La dispersión se encuentra relacionada con la temperatura de calcinación y con el método de preparación. Al lograr una buena dispersión se mejorara la actividad catalítica.

3.2 ESPECTROSCOPIA UV-Visible DE LAS SOLUCIONES DE IMPREGNACION DE LOS CATALIZADORES DE NiMo/Al₂O₃ CON y SIN AC COMO AGENTE QUELANTE.

En ésta sección se analizaron las soluciones de impregnación de los catalizadores de Mo/Al₂O₃ promovidos con Ni y adicionados con AC. Las asignaciones a las posibles especies presentes en el catalizador se encuentran en la **Tabla 8**.

En las **Gráficas 8, 9 y 10** se muestran los espectros de las disoluciones de impregnación de los catalizadores NiMo/Al₂O₃, NiMoAC-A/Al₂O₃ y NiMoAC-B/Al₂O₃ soportados en Al₂O₃. Las soluciones fueron diluidas al 50 y 25% para poder visualizar el espectro dentro del intervalo de medición. Se analizaron las muestras en el intervalo de 350 – 1000 nm.

En la literatura se reporta que las bandas en 376 y 393 nm son asociadas a la señal que corresponde a níquel octaédrico coordinado con seis aguas (Ni(H₂O)₆)²⁺. En 710-714 y 736-769 nm se encuentran también bandas que corresponden a níquel octaédrico. Se reportan también bandas en 377-389, 641-658 y 1086-1099 (fuera del rango de medición) asociadas a esta especie, Ni²⁺_{OH}.

En la disolución de impregnación del catalizador NiMo/Al₂O₃ sin ácido cítrico encontramos señales en 389, 658 y 723 nm, que indican que el promotor se encuentra en ambiente octaédrico rodeado de moléculas de agua. Las señales provenientes de las especies de Mo no son observables en el rango reportado.

Especie	Longitud de onda (nm)	Referencia
Ni ²⁺ Td	593, 626 - Doblete	[30]
	623, 650	[18]
	977	
Ni ²⁺ Oh	213, 248 - Calculados	[30]
	414 - Hombro	
	714-769	
	376, 393 [Ni(H ₂ O) ₆] ²⁺	[18]
	710, 736	
	710, 760	
	810-820 - distorsión	
	295 - NiO	[34]
	379(384), 429 (420) y 715 – 3 bandas anchas	
	395, 740	[35]
377-389, 641-658, 1086-1099	[31]	

Tabla 8. Asignaciones de las especies de Ni²⁺

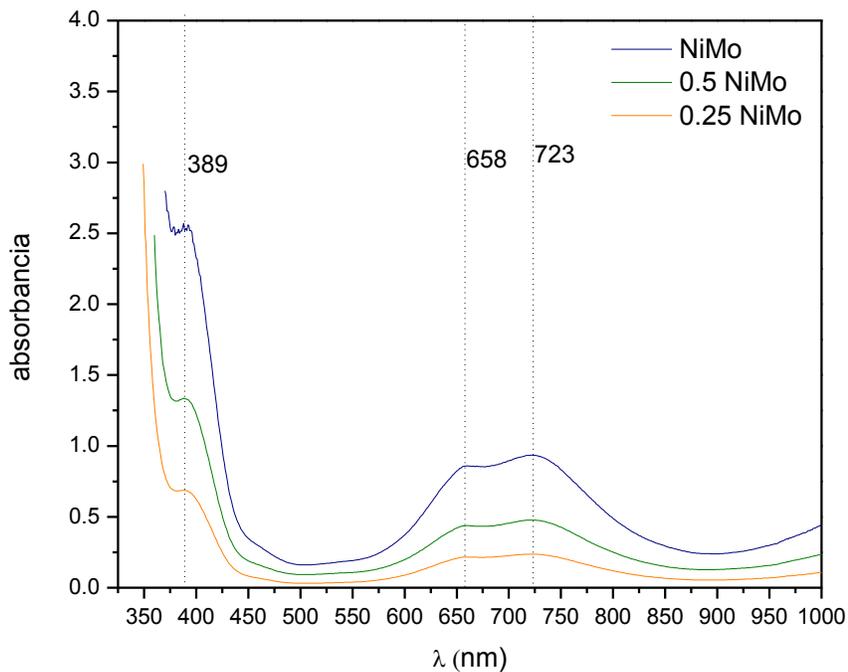
Al comparar las graficas de las soluciones de impregnación podemos notar que en el caso de las soluciones de impregnación de NiMo/Al₂O₃ y NiMoAC-A/Al₂O₃ se obtiene espectros similares, indicando que aparentemente la adición del ácido cítrico no genera cambios en la disolución.

En la solución de impregnación de NiMoAC-B/Al₂O₃ hay grandes cambios en las señales. La señal de 386 nm se observa en la misma posición, pero está mejor definida y es más intensa. La señal en 650 nm también es más intensa y sube en proporción a la de 743 nm.

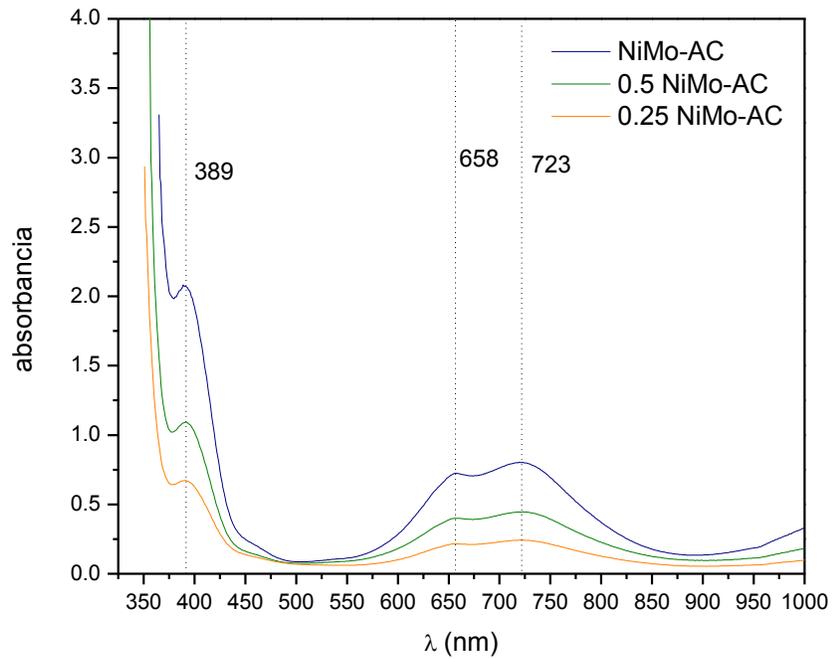
El hecho de que las transiciones en las tres disoluciones se den a la misma energía indica que los ligantes son los mismos, es decir, que en todas las disoluciones el $\text{Ni}^{2+}_{\text{Oh}}$ está rodeado de moléculas de agua.

Los cambios en intensidad entre las tres disoluciones pudieran estar relacionados con distorsiones en la geometría octaédrica del níquel. De acuerdo a [31], los picos de níquel en la zona analizada se esperan en 377-389 nm y en 641-658. Sin embargo, el pico en 743 es claramente visible. Este pico adicional pudiera estar relacionado con la presencia $\text{Ni}^{2+}_{\text{Oh}}$ distorsionado.

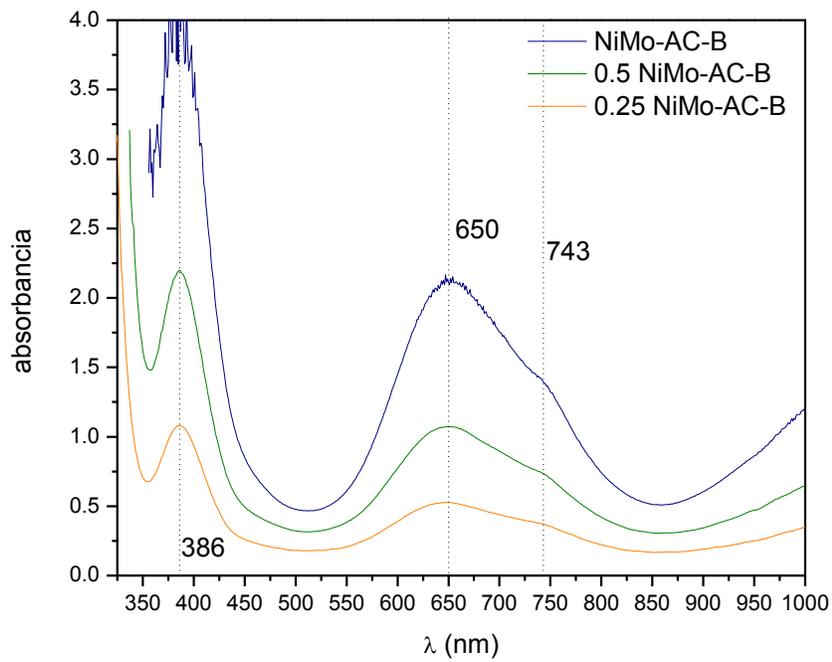
La adición de AC en medio básico puede estar influyendo en la presencia de una mayor proporción de $\text{Ni}^{2+}_{\text{Oh}}$ no distorsionado.



Gráfica 8. DRS-UV-visible-NIR de la disolución de impregnación NiMo/ Al_2O_3



Gráfica 9. DRS-UV-visible-NIR de la disolución de impregnación NiMoAC-A/ Al_2O_3



Gráfica 10. DRS-UV-visible-NIR de la disolución de impregnación NiMoAC-B/ Al_2O_3

3.3 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA UV-visible-NIR (DRS-UV-visible-NIR) DE LOS CATALIZADORES DE Mo/Al₂O₃ PROMOVIDOS CON Ni y AC COMO AGENTE QUELANTE.

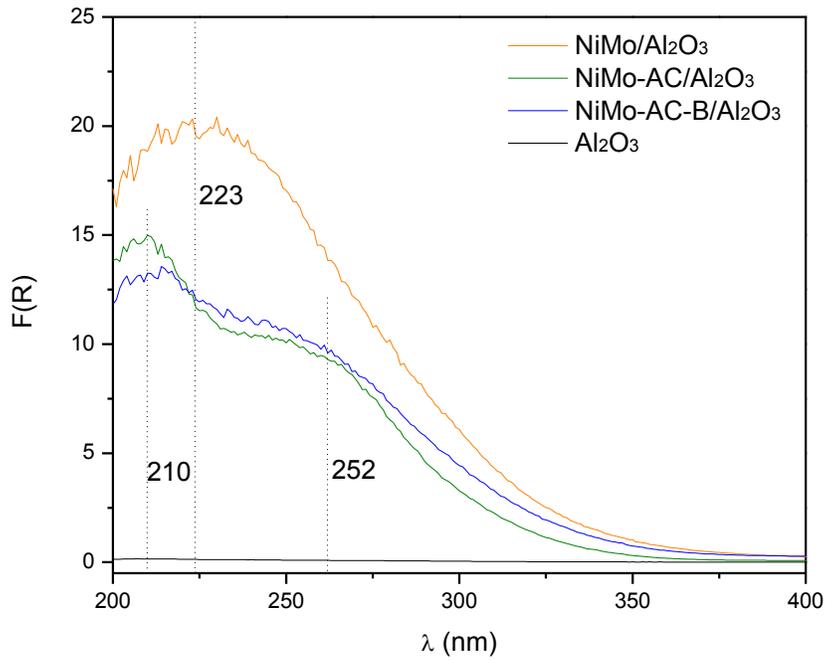
Se utilizó la técnica de DRS- UV-visible-NIR de los catalizadores de Mo/Al₂O₃ promovidos con Ni y AC como agente quelante en medio ácido y básico.

En la **Gráfica 11** se presenta la función de Kubelka-Munk en el rango de 200-400 nm. Todos los catalizadores presentan una señal en el intervalo de 200-400 nm que proviene de la transferencia de carga entre el oxígeno y el molibdeno ($O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$). En el caso del catalizador calcinado la banda tiene un máximo en 223nm, que corresponde a Mo^{6+}_{Td} . Es probable que esta banda tenga incluida la participación de Mo^{6+}_{Oh} en la región de menor energía.

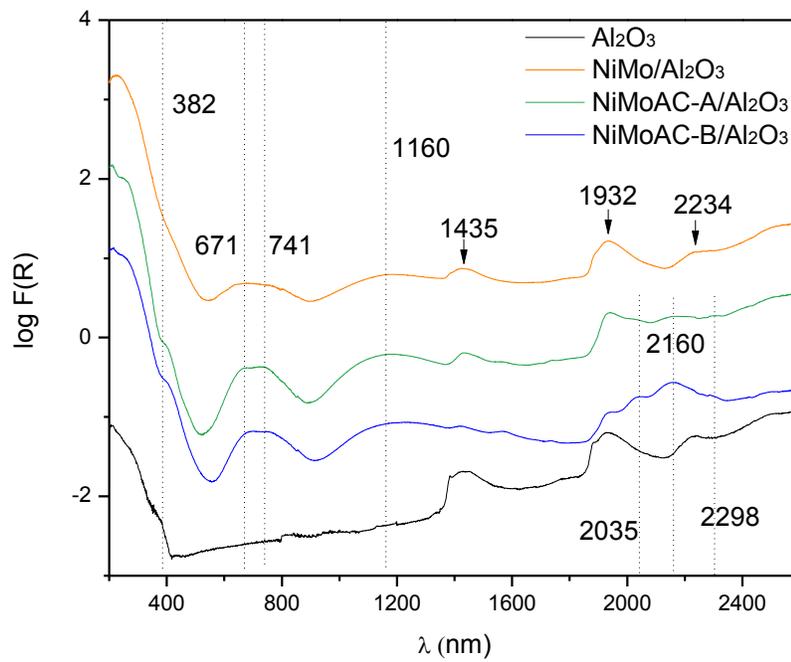
La adición del AC modifica la banda de transferencia de carga del Mo, ya que se observan con claridad dos transiciones, una en 210 y otra en 262 nm, que corresponden a Mo^{6+}_{Td} y Mo^{6+}_{Oh} respectivamente.

En la **Gráfica 12** se presentan los espectros de todos los catalizadores promovidos en forma de \log de $F(R)$ Vs λ (nm). En la región del NIR se observan tres señales en los espectros, correspondientes a los grupos -OH y agua de la γ -alúmina en 1435, 1932 y 2234 nm. En esta región se presentan nuevas señales con máximos en 2035, 2160 y 2298 nm en los espectros de los catalizadores a los que se les agregó AC. Estas señales se atribuyen a la interacción del AC con los grupos -OH de la alúmina, siendo el catalizador NiMoAC-B/Al₂O₃ el que presenta la mayor interacción del AC con el soporte.

En la región intermedia, se observan señales con máximos en 382, 641, 741 y 1160 nm, asociadas a Ni^{2+} octaédrico (ver Tabla 8). Se presentan diferentes intensidades en estas señales, mostrando que al agregar AC las señales se intensifican y se muestran con más claridad.



Gráfica 11. Función Kubelka-Munk de los catalizadores de NiMo/Al₂O₃ con AC.



Gráfica 12. UV-visible-NIR de los catalizadores NiMo/Al₂O₃, NiMoAC-A/Al₂O₃ y NiMoAC-B/Al₂O₃

La adición de AC a los catalizadores de Mo/Al₂O₃ promovidos con Ni tiene un efecto en la fase de molibdeno formada dado que las señales que provienen tanto de la fase tetraédrica como la octaédrica se han definido mejor con la adición del agente quelante. Además de la formación preferente hacia la especie de Ni²⁺ octaédrico sin deformar.

3.4 ENERGÍA DE BORDE (E_g) DE LOS CATALIZADORES DE Mo/Al₂O₃ CON MODIFICACIONES EN EL PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN Y DE LOS CATALIZADORES DE Mo/Al₂O₃ PROMOVIDOS CON Ni Y AC COMO AGENTE QUELANTE.

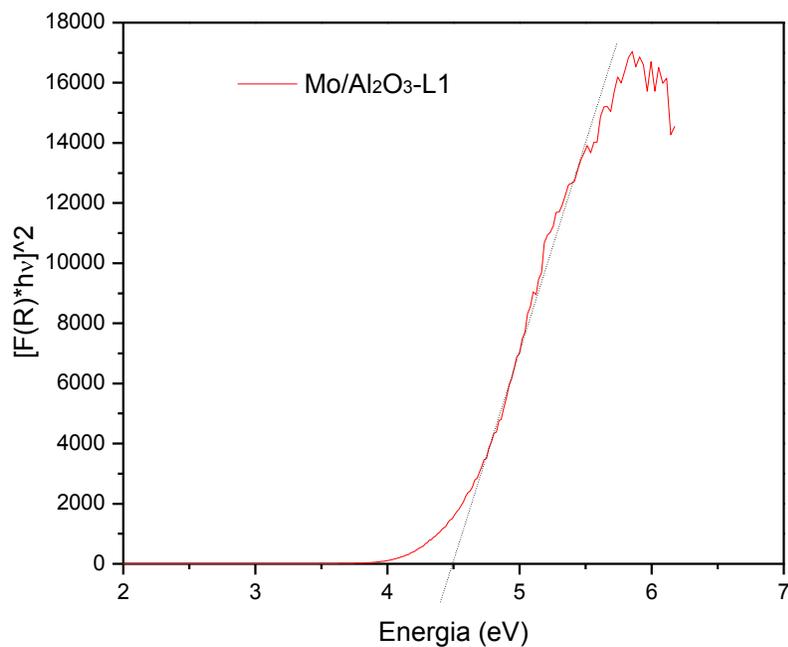
La E_g (energía de borde) permite la comparación del tamaño de partículas presentes en los catalizadores, además posee una relación con la dispersión de las partículas depositadas. Con E_g pequeña las partículas presentan un tamaño grande y esto se relaciona con aglomeramientos, en cambio, en energías de borde grandes las partículas presentan menor tamaño relacionándose con una buena dispersión.

Para calcular la E_g es necesario graficar el borde de absorción, esto se logra calculando la energía con la ecuación de energía:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Donde h= constante de Plank; ν =frecuencia; c= velocidad de la luz; λ = longitud de onda.

Posteriormente se grafica $(F(R) \cdot h\nu)^2$ vs Energía, se traza una línea recta que pase por las mayoría de los puntos, obteniendo el valor de E_g del cruce de la recta sobre el eje de la energía (**Grafica 13**).



Grafica 13. Borde de absorción del catalizador calcinado a 300 °C Mo/Al₂O₃-L1.

De la misma forma se determinaron los valores de E_g para cada uno de los catalizadores preparados.

Catalizador	E_g (eV)
Mo/Al ₂ O ₃ -L1	4.5
Mo/Al ₂ O ₃ -L2	4.6
Mo/Al ₂ O ₃ -L3	4.7
Mo/Al ₂ O ₃ -L4	4.5
Mo/Al ₂ O ₃ -L5	4.4

Tabla 9. Energía de borde de los catalizadores de Mo/Al₂O₃ calcinados a 300 °C con variaciones en el método de preparación.

En la **Tabla 9** se muestran los valores de E_g de los catalizadores de $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinados a $300\text{ }^\circ\text{C}$ con modificaciones en el método de preparación, los valores obtenidos de E_g presentan ligeras diferencias indicando cierta diferencia en el tamaño de partículas presentes en cada catalizador. El catalizador $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-L3}$ presenta la E_g mayor, representando el catalizador con menor tamaño de partículas por lo tanto mejor dispersión.

Catalizador	E_g (eV)
$\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C3}$	4.5
$\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C4}$	4.5
$\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C5}$	4.7

Tabla 10. Energía de borde de los catalizadores de $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinados a $300\text{ }^\circ\text{C}$ con variaciones en el método de preparación.

En la **Tabla 10** se muestran los valores de E_g de los catalizadores de $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinados a diferentes temperaturas, el catalizador $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C5}$ presenta la E_g con las mejores características de dispersión.

Catalizador	E_g (eV)
$\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$	4.5
$\text{NiMoAC-A}/\text{Al}_2\text{O}_3$	4.6
$\text{NiMoAC-B}/\text{Al}_2\text{O}_3$	4.7

Tabla 11. Energía de borde de los catalizadores de $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinados a $300\text{ }^\circ\text{C}$ con variaciones en el método de preparación.

En la **Tabla 11** se presentan los resultados de Eg de los catalizadores de Mo/Al₂O₃ promovidos con Ni y adicionados con AC. Se observa una ligera tendencia en la cual se incrementa la dispersión en orden creciente de NiMo/Al₂O₃ < NiMoAC-A/Al₂O₃ < NiMoAC-B/Al₂O₃.

Los resultados obtenidos en la Eg de los catalizadores preparados, concuerdan con los resultados de DRS UV-Visible-NIR respecto a lo discutido acerca de la dispersión de la fase depositada, siendo los catalizadores Mo/Al₂O₃-L3, Mo/Al₂O₃-C5 y NiMoAC-B/Al₂O₃ aquellos que presentan las mejores características de dispersión.

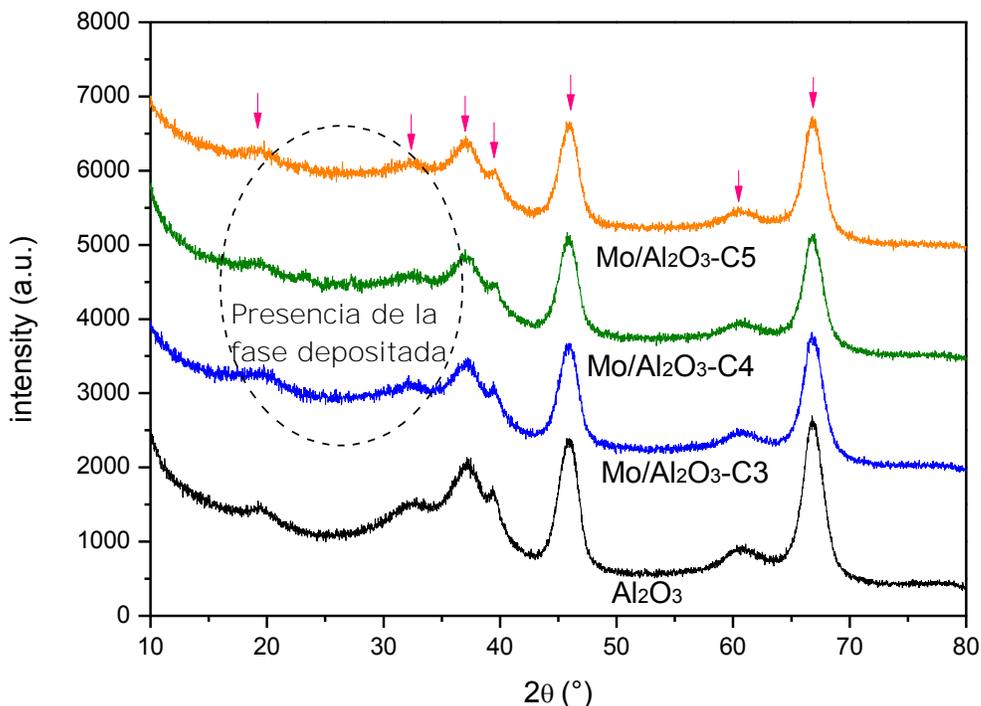
3.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) DE POLVOS

La técnica DRX de polvos es utilizada para identificar las fases cristalinas y las características físicas y químicas de los materiales presentes en los catalizadores Mo/Al₂O₃ calcinados a diferentes temperaturas.

En la **Gráfica 14** se observa el difractograma de la alúmina y de los catalizadores de Mo/Al₂O₃ calcinado a diferentes temperaturas. Observamos cierta similitud entre ellos, sin embargo en el intervalo de 10 -35° se observan señales provenientes de la fase depositada, las señales corresponden a trióxido de molibdeno (MoO₃).

Con base a las tarjetas ASTM se identifican las señales que corresponden a γ -alúmina y a óxidos de molibdeno formados.

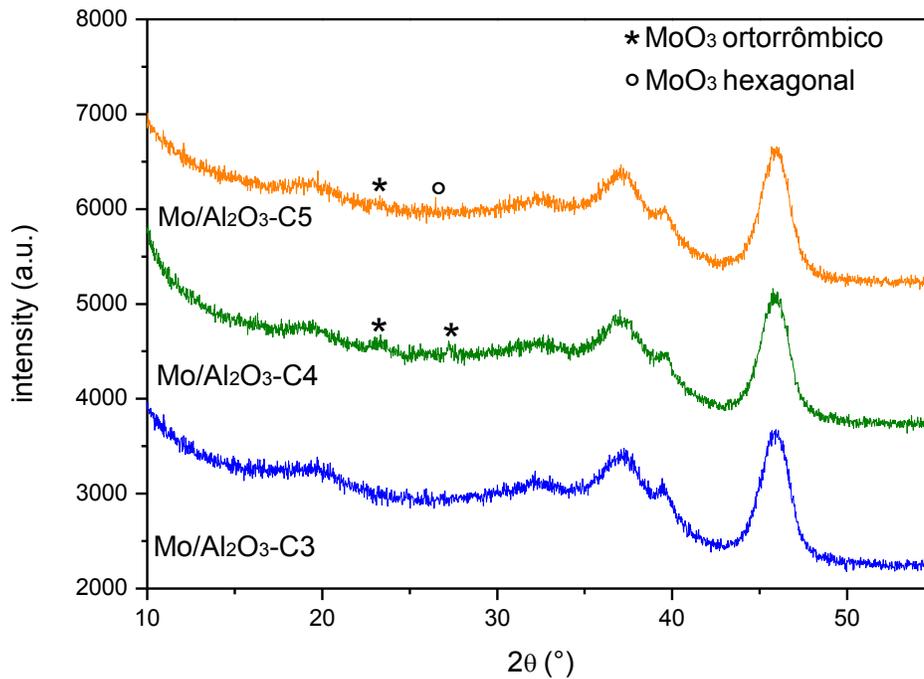
Las señales correspondientes a la γ -alúmina se presentan en 19, 32, 37, 39, 46, 61 y 67°, estas señales se mantienen en los difractogramas de los catalizadores, presentan menor intensidad debido a la presencia de la fase depositada, es decir, al cubrir la superficie de la γ -alúmina la intensidad de la señal de esta disminuye.



Gráfica 14. Difractograma de los catalizadores de Mo/ Al₂O₃ calcinados a diferentes temperaturas.

En la **Gráfica 15** se observan los difractogramas de los catalizadores de Mo/Al₂O₃ calcinados a diferentes temperaturas 300, 400 y 500 °C en el intervalo de 10-30° para visualizar mejor las señales de la fase depositada.

En el caso del catalizador Mo/Al₂O₃-C3 calcinado a 300°C, no presenta señales lo suficientemente intensas para ser identificadas, en la literatura se sugiere que cuando las señales no son muy intensas como es el caso en esta serie de catalizadores de Mo/Al₂O₃, se debe a que presentan una buena dispersión de la fase depositada. [7 y 22]



Gráfica 15. Difractograma de los catalizadores de Mo/Al₂O₃ calcinados a diferentes temperaturas.

La temperatura de calcinación juega un papel importante en las características estructurales de la fase depositada. Al modificar la variable de temperatura de calcinación se modifica la estructura cristalográfica de la fase precursora de la fase activa formada y de acuerdo al sistema cristalino obtenido serán los resultados en las propiedades catalíticas de los catalizadores preparados. ^[7]

En el difractograma del catalizador calcinado a 400 °C Mo/Al₂O₃-C4 observamos dos señales identificadas como MoO₃ en sistema ortorrómbico en 23.5 y 27°. Para el caso del catalizador calcinado a 500 °C Mo/Al₂O₃-C5 se tiene la misma señal en 23.5° correspondiente a un sistema ortorrómbico, además se detecta una señal en 26.5° identificada como MoO₃ sistema hexagonal, esto nos hace a la idea que la fase ortorrómbica va desapareciendo al aumentar la temperatura de calcinación a 500 °C, formándose una nueva fase identificada como hexagonal.

Al conocer la influencia del sistema de óxido de molibdeno formado se puede favorecer su formación con el método de preparación, y así lograr obtener las mejores propiedades catalíticas.

3.6 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM)

Se analizaron las muestras de los catalizadores sulfurados después llevarse a cabo la reacción de HDS de la molécula de DBT (1000 ppm de S en DBT) disuelta en decano en un reactor por lotes, a 320 °C y 1200 psia.

La técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) nos permite determinar la relación del azufre total de la muestra, con respecto a los demás componentes presentes en los catalizadores, depositados en la superficie de la Al_2O_3 .

Se determino la media de la relación del contenido de S/Mo de los catalizadores $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C3}$, $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C4}$ y $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C5}$ y la relación de S/Mo como la de $\text{S}/(\text{Mo}+\text{Ni})$ para el caso de los catalizadores $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiMoAC-A}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiMoAC-B}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

En el caso de los catalizadores de $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sulfurados a diferentes temperaturas, en la **Figura 12** se observa una ligera tendencia al aumentar la temperatura de calcinación, la distribución de la relación S/Mo disminuye, indicando que la relación sobre la temperatura de calcinación y el nivel de sulfuración de los catalizadores no es muy fuerte.

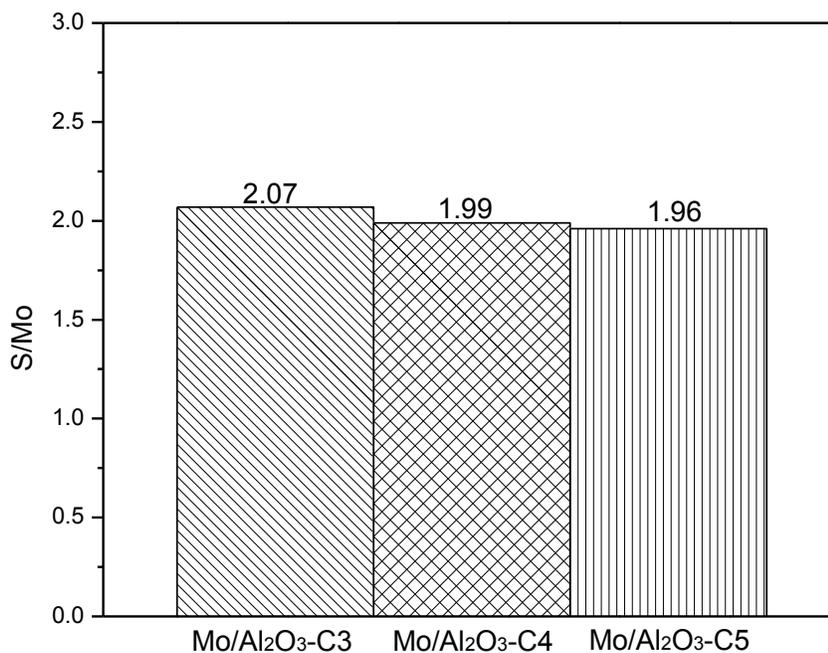


Figura 12. Media de la relación S/Mo de los catalizadores de Mo/Al₂O₃ calcinados a diferentes temperaturas 300, 400 y 500 °C.

En la **Figura 13** se muestran las medias de la relación de S/Mo y S/(Mo+Ni) de los catalizadores NiMo/Al₂O₃, NiMoAC-A/Al₂O₃ y NiMoAC-B/Al₂O₃, observamos que al agregar AC a los catalizadores la relación S/Mo aumenta un 14%, mientras con AC en medio básico aumento sólo un 8%. Sin embargo la relación de S/(Mo+Ni) solo aumenta un 10% al agregar AC a los catalizadores ya sea en medio ácido o básico.

Al agregar AC a los catalizadores de NiMo/Al₂O₃ la relación de S/Mo aumenta tanto en medio ácido como básico, esto indica un aumento en el nivel de sulfuración del Mo, es mayor en el caso del medio ácido.

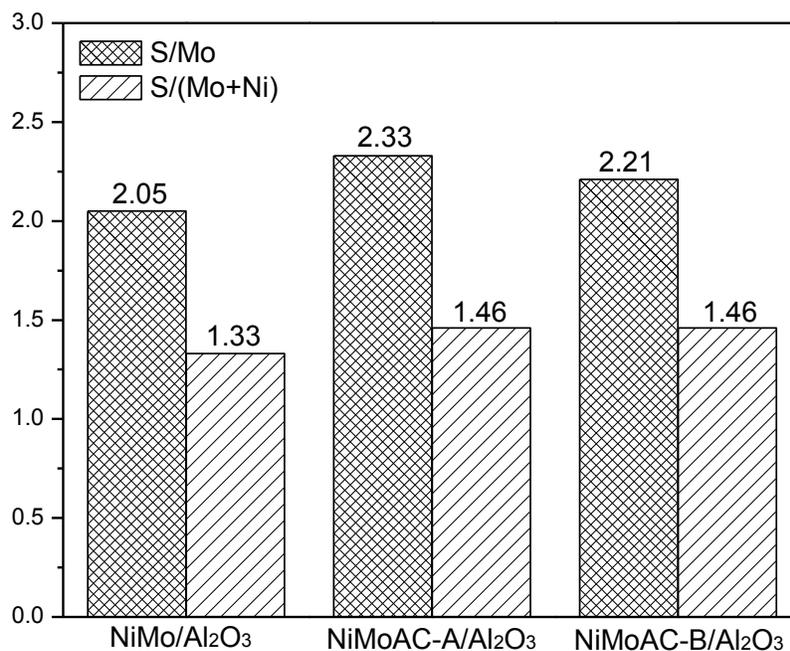


Figura 13. Media de la relación S/Mo y S/(Mo+Ni) de los catalizadores NiMo/Al₂O₃ con AC como agente quelante.

La relación de S/ (Mo+Ni) además de indicar el grado de sulfuración también nos da información acerca del nivel de promoción que tienen los catalizadores con respecto al Ni.

Con los resultados obtenidos con la técnica de SEM, podemos concluir que la temperatura de calcinación no tiene influencia sobre el grado de sulfuración de los catalizadores de Mo/Al₂O₃, esto podría indicar que la formación de MoS₂ se mantiene en la misma proporción sin importar las características de la fase precedente. En el caso de los catalizadores de NiMo/Al₂O₃ con AC, el nivel de sulfuración aumenta ligeramente junto con el nivel de promoción, indicando que al AC favorece la formación de la fase activa.

3.7 PRUEBA DE ACTIVIDAD CATALITICA

Se realizaron las pruebas de actividad catalítica mediante la reacción de HDS de la molécula de DBT en un reactor Parr por lotes a las condiciones de 320 °C y 1200 psia. (ver **Figura 14**).

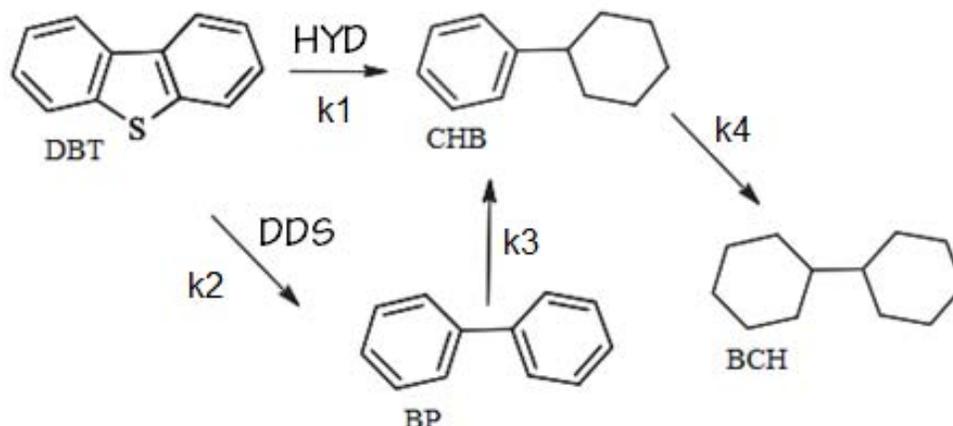


Figura 14. Esquema simplificado de reacción de HDS del DBT.

3.7.1 EFECTO DE LA MODIFICACIÓN DEL PROCEDIMIENTO DE PREPARACIÓN

En esta sección se presentan los resultados obtenidos del ajuste hecho a partir de los datos experimentales y de las ecuaciones cinéticas obtenidas del mecanismo de reacción de HDS del DBT (**Apéndice D**).

El ajuste se hizo con el método matemático no lineal GRG (Generalized Reduced Gradient) con ayuda de solver de Excel. Las constantes de rapidez de reacción involucradas fueron determinadas a partir de los valores experimentales de concentración del reactivo y productos.

Esto permitió el cálculo de las constantes de la reacción que corresponden a la vía de HYD y DDS que se presentan en este caso.

En la **Tabla 12** y **Figura 15** se presentan los resultados de la reacción de HDS del DBT, la k_1 corresponde a la ruta de hidrogenación (HYD) del DBT, la k_2 a la ruta de desulfuración directa (DDS) del DBT y la k_3 a la hidrogenación del bifenílo (BP) producto de la DDS del DBT.

Al variar el método de preparación se obtiene una diferencia de 16% y 26%, con respecto al Mo/Al₂O₃-L1 con la mejor actividad, la cual tiene la mejor k_{global} . Corresponde al método de preparación en el cual las partículas de soporte para impregnación son de $0.147 < \phi < 0.104$ mm, secado etapa uno aplicando vacío y etapa dos calentando hasta 100 °C, y un flujo de 40 mL/min de aire en la calcinación.

Además de contar con la mejor k_{global} el catalizador Mo/Al₂O₃-L1 posee mayor actividad en la ruta de DDS que los demás catalizadores, la k_{HYD} y la k_{DDS} son similares en los catalizadores Mo/Al₂O₃-L1 y Mo/Al₂O₃-L3, sugiere que no hay preferencia entre ambas rutas.

Mientras que en el catalizador Mo/Al₂O₃-L5 hay una preferencia notable hacia la ruta de DDS y la hidrogenación del producto de la DDS es mayor.

Catalizador	$k_{global} * 10^{22}$ (cm ³ /atm _{Mo} *s)
Mo/Al ₂ O ₃ -L1	0.16
Mo/Al ₂ O ₃ -L3	0.13
Mo/Al ₂ O ₃ -L5	0.12

Tabla 12. Constante global de actividad de los catalizadores de Mo/Al₂O₃ calcinados a 300 °C.

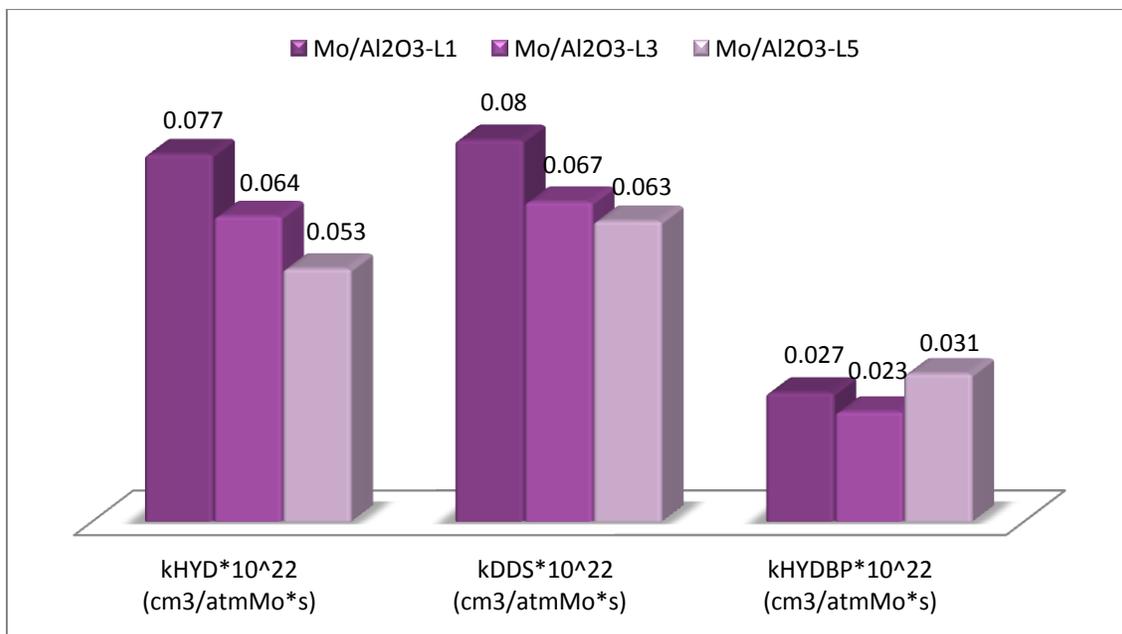


Figura 15. Constantes de actividad de los catalizadores de Mo/Al₂O₃ calcinados a 300 °C.

Al modificar el procedimiento de preparación de los catalizadores de Mo/Al₂O₃, no se observa un cambio muy significativo en la actividad catalítica global. Al comparar las k_{HYD} con la k_{DDS} encontramos que la proporción entre ellas se modifica, favoreciendo ligeramente la ruta de DDS del DBT.

En general, no hay preferencia notable por una ruta u otra y la constante de hidrogenación de BF es mucho más chica.

Dado que no se encuentran diferencias muy notables en la actividad catalítica en función del método de preparación, se eligió el método del catalizador Mo/Al₂O₃-L3 para preparar el resto de los catalizadores ya que los resultados de UV-Visible-NIR indican que en esta muestra se tiene una mejor dispersión.

3.7.2 EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN

En la **Tabla 13** y **Figura 16** observamos el efecto en la constante de actividad de los catalizadores de Mo/Al₂O₃ calcinados a diferentes temperaturas, se observa

una ligera diferencia en la k_{global} , de 8 % y 16% con respecto al catalizador Mo/Al₂O₃-C4 calcinado a 400 °C. Además de ser un poco más activo presenta una similar actividad en la ruta de DDS y de HYD. También es el caso para el catalizador calcinado a 300°C.

El catalizador Mo/Al₂O₃-C5 calcinado a 500 °C presenta una preferencia hacia la ruta de DDS que de HYD.

Catalizador	$k_{global} * 10^{22}$ (cm ³ /atm _{Mo} *s)
Mo/Al ₂ O ₃ -C3	0.13
Mo/Al ₂ O ₃ -C4	0.14
Mo/Al ₂ O ₃ -C5	0.12

Tabla 13. Constante global de actividad de los catalizadores de Mo/Al₂O₃ calcinados a diferentes temperaturas 300, 400 y 500 °C.

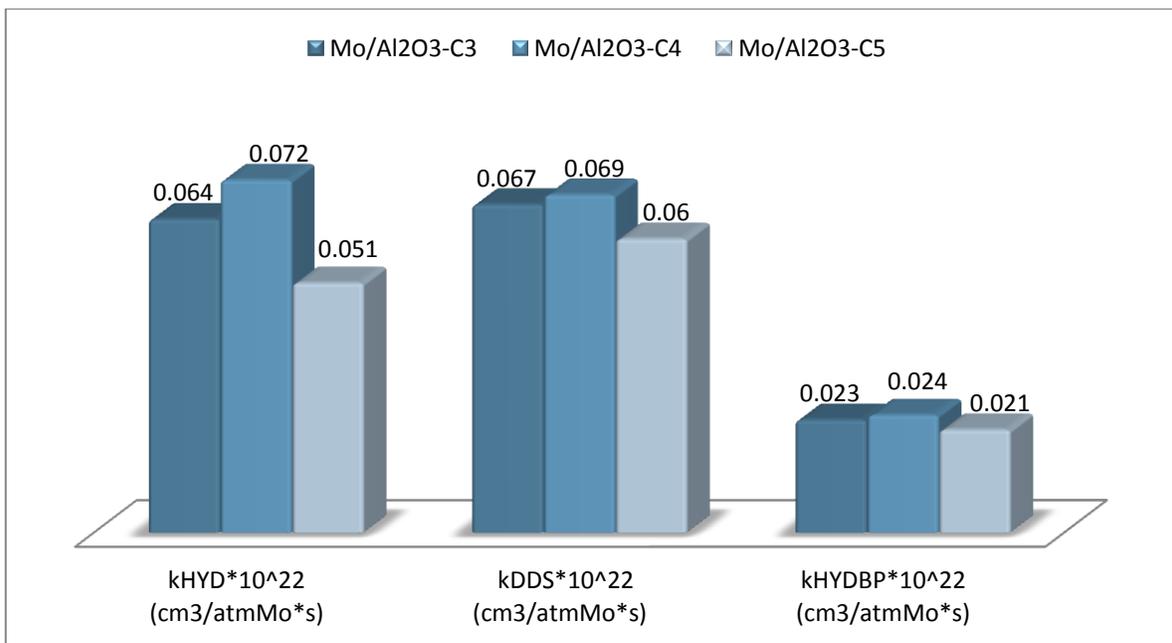


Figura 16. Constantes de actividad de los catalizadores de Mo/Al₂O₃ calcinados a diferentes temperaturas 300, 400 y 500 °C.

Al modificar la temperatura de calcinación de los catalizadores de $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, se observa el máximo de actividad a los $400\text{ }^\circ\text{C}$ en la actividad catalítica global. Al comparar las k_{HYD} con la k_{DDS} encontramos que se ven ligeramente favorecidas en esta misma temperatura.

3.7.3 EFECTO DEL AC EN MEDIO ÁCIDO Y BÁSICO EN LOS CATALIZADORES DE $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

En la **Tabla 14** se observan las constantes de actividad de los catalizadores de $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ adicionados con AC, y se observa que la actividad no es favorecida al agregar AC a los catalizadores sin importar el medio (ácido y básico). El catalizador $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ que no contiene AC presenta una constante de actividad 10% mayor en comparación a los catalizadores con AC.

Se esperaba obtener mejor actividad en el catalizador en medio básico ($\text{NiMoAC-B}/\text{Al}_2\text{O}_3$), ya que el complejo AC-promotor se forma a pH básico.^[14]

Los resultados muestran que no hay un efecto significativo de la adición de AC a los catalizadores $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Este resultado puede explicarse con los resultados de UV-Visible-NIR, que mostraron que no hay variación en las señales de Ni en ninguno de los casos, sugiriendo que a las diferentes condiciones de preparación no se forma un complejo entre el Ni y el AC, y por tanto no se observa ninguna diferencia significativa en actividad catalítica.

A diferencia de catalizadores CoMo , en donde la adición de AC genera un aumento notable en la actividad (70%)^[30]. En el caso de catalizadores CoMo , los espectros de UV señalan que el Co está en interacción con el AC.

Con los resultados obtenidos se decidió modificar la etapa de sulfuración del catalizador $\text{NiMoAC-A}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (medio ácido) y $\text{NiMoAC-B}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (medio básico), disminuyendo la velocidad de calentamiento a $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ en la etapa de sulfuración,

esto con el fin de observar si se obtendría un aumento en la actividad de los catalizadores con AC.

Al cambiar la velocidad de calentamiento en la etapa de sulfuración a 1 °C/min se obtiene un aumento en la actividad catalítica de 29% y 40% en los catalizadores de NiMoAC-A/Al₂O₃ y NiMoAC-B/Al₂O₃ respectivamente, con respecto al sulfurado a una rapidez de 5 °C/min. Este resultado concuerda con lo reportado en la literatura.^[31]

En la **Figura 17** observamos que la adición de AC en medio ácido o básico, presenta el mismo comportamiento en los catalizadores de NiMo/Al₂O₃, disminuye la actividad hacia la ruta de DDS mientras que la ruta de HYD se mantiene constante.

Con la intención de determinar si el procedimiento de preparación es una variable importante en la preparación de catalizadores con AC se modificó el orden de la preparación de la solución de impregnación y el procedimiento de maduración. El resultado es un catalizador aún menos activo (25%).

Catalizador	$k_{global} * 10^{22}$ (cm ³ /atmMo*s)
NiMo/ Al ₂ O ₃	2.5
NiMoAC-A/ Al ₂ O ₃ (5°C/min sulfuración)	2.2
NiMoAC-A/ Al ₂ O ₃ (1°C/min sulfuración)	3.1
NiMoAC-B/ Al ₂ O ₃ (5°C/min sulfuración)	2.2
NiMoAC-B/ Al ₂ O ₃ (1°C/min sulfuración)	3.9
NiMoAC-A2/ Al ₂ O ₃	1.7

Tabla 14. Constante global de actividad de los catalizadores de Mo/Al₂O₃ promovidos con Ni y AC como agente quelante.

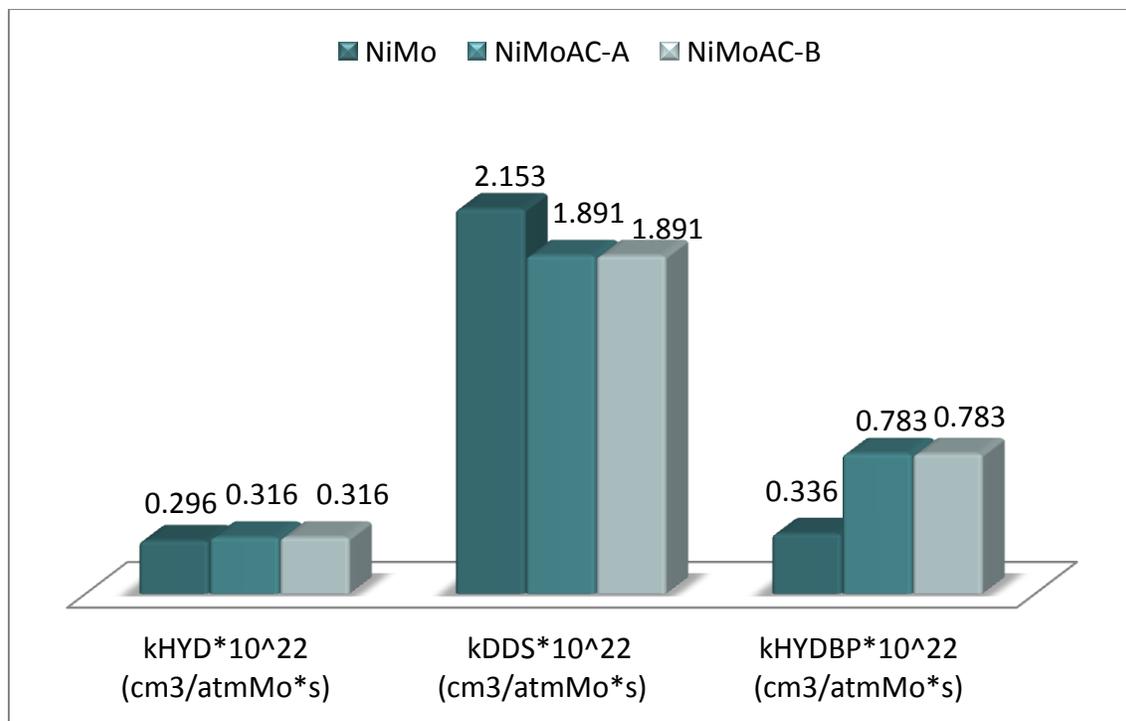


Figura 17. Constantes de actividad de los catalizadores de Mo/Al₂O₃ promovidos con Ni y AC como agente quelante.

3.8 ÍNDICE DE PROMOCIÓN

Se calculó el índice de promoción de los catalizadores promovidos con Ni y del catalizador no promovido. Los resultados se muestran en la **Tabla 15**.

El catalizador no promovido es el Mo/Al₂O₃-C5. El índice se calcula con el coeficiente de las constantes cinéticas ($k_{\text{catalizador promovido}}/k_{\text{catalizador no promovido}}$). El índice de promoción nos ayuda a comparar el grado de promoción de los catalizadores de NiMo/Al₂O₃ con y sin AC.

Catalizador	Índice de promoción
NiMo/ Al ₂ O ₃	22.7
NiMoAC-A/ Al ₂ O ₃ (5°C/min sulfuración)	20.0
NiMoAC-A/ Al ₂ O ₃ (1°C/min sulfuración)	28.2
NiMo-AC-B/ Al ₂ O ₃ (5°C/min sulfuración)	20.0
NiMo-AC-B/ Al ₂ O ₃ (1°C/min sulfuración)	35.5
NiMoAC-A2/ Al ₂ O ₃	10.1

Tabla 15. Índice de promoción de los catalizadores de NiMo/Al₂O₃ con AC, en medio básico y ácido

En la **Tabla 15** se observa el efecto al usar AC como agente quelante en los catalizadores de NiMo/Al₂O₃, en la cual se observa que la promoción de Ni disminuye, en ambos medios. En cambio, la promoción en catalizadores de NiMo/Al₂O₃ con AC aumenta significativamente si se sulfura con una temperatura de 1 °C/min.

3.9 CONCLUSIONES

El método de preparación de los catalizadores calcinados a 300 °C tiene influencia sobre las características de la fase depositada. En los espectros electrónicos se detectó la presencia de fotocromismo asociado a MoO₃ másico amorfo. La intensidad de la señal se relaciona con la cantidad de MoO₃ másico presente en el catalizador y se toma como una medida de la dispersión.

A pesar de las diferencias observadas en las características de los espectros no se obtuvo un aumento significativo en la constante de actividad global.

Se estudió el efecto de la temperatura de calcinación en la preparación del catalizador. En esta etapa se forma la fase precursora de la fase activa. Los resultados de la caracterización de rayos X muestran que la fase de MoO₃ cambia con ese parámetro. Se sugiere que la fase precursora para el sulfuro de molibdeno (fase activa) es el MoO₃ ortorrómbico, presente en el catalizador calcinado a la temperatura de 400 °C.

La adición de Ni al catalizador de Mo aumenta la actividad catalítica 23 veces. Agregar AC no genera un cambio positivo en la actividad, tanto en catalizadores preparados en medio ácido como básico.

En la técnica de DRS UV-Visible-NIR se observó que el AC adicionado a los catalizadores de NiMo/Al₂O₃ presenta interacciones con los OH's del soporte y aparentemente con el Mo, pero no con el Ni (que se encuentra en geometría octaédrica). Esto puede explicar la nula capacidad de promover la actividad.

La adición de AC en los catalizadores de NiMo/Al₂O₃ logra aumentar ligeramente el nivel de sulfuración (resultados SEM-EDS).

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Antony Stanislaus, Abdulazeem Marafi, Mohan S. Rana. *Catalysis Today* 153 (2010) 1-68
- [2] Al. A. Pimerzin, P.A. Nikulshin, A.V. Mozhaev, A.A. Pimerzin, A.I. Lyashenko. *Applied Catalysis B: Environmental* 168-169 (2015) 396–407
- [3] Rogelio Cuevas. Conferencia de la serie “Ciencia desde el Aula”. Obtención de combustibles fósiles para la protección ambiental. 2014
- [4] NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005. Especificaciones de combustibles fosiles para la protección ambiental. 2014
- [5] Jonh R. Anderson and Michael Boudart. *Catalysis Science and Technology*. Editorial Springer. Volume 11. 1996
- [6] Topsoe H. Clausen B., Massoth F. *Catalysis Science and Technology*. Editorial Springer. Volume 11. 1996
- [7] Y. S. Al-Zeghayer, B.Y. Jibril. *Applied Catalysis A: General* 292 (2005) 287-294
- [8] Huifeng Li, Mingfeng Li, Yang Chu, Feng Liu, Hong Nie. *Fuel* 116 (2014) 168-174
- [9] Peng Yang, Feng Yan, Kejian Liao. *Petroleum Science and Technology* 20:7-8, 763-772
- [10] Paul A. Webb and Clyde Orr, Col. *Analytical Methods in Fine Particle Technology*. Micromeritics. Primera edición. 1997
- [11] I. V. Babich, J. A. Moulijn. *Fuel* 82 (2003) 607-631
- [12] Chunshan Song. *Catalysis Today* 86 (2003) 211
- [13] Huamin Wang, Roel Prins. *Journal of Catalysis* 264 (2009) 31-34

- [14] Miguel Ángel Calderón-Magdaleno, Juan Arturo Mendoza Nieto, Tatiana E. Klimova. *Catalysis Today* 220– 222 (2014) 78– 88
- [15] Michael Browker, *The Basis Applications of Heterogeneous Catalysis*. Oxford Chemistry Primers. 1998
- [16] Oliver Y. Gutiérrez, Diego Valencia, Gustavo A. Fuentes, Tatiana Klimova. *Journal of Catalysis* 249 (2007) 140–153
- [17] Gamal M. S. El Shafei, Nabawaya A. Moussa, Christine A. Philip. *Journal of Colloid and Interface Science* 228 (2000) 105–113
- [18] A. Guevara- Lara, Robert Bacaud, M. Vrinat. *Applied Catalysis A: General* 328 (2007) 99-108
- [19] Jeppe V. Lauritsen et al. *Journal of Catalysis* 249 (2007) 220-233
- [20] A. S. Walton et. al. *Journal of Catalysis* 308 (2013) 306-318
- [21] Perla Castillo Villalón, Jorge Ramírez, J. Antonio Vargas-Luciano. *Journal of Catalysis* 320 (2014) 127-136
- [22] Tao He, Jiannian Yao. *Journal of Photobiochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 4 (2003) 125-143
- [23] J. Ramirez, P. Castillo. *Applied Catalysis* 132 (1995) 317-334
- [24] H. Praliaud. *Journal of the Less-Common Metals* 54 (1977) 387-399
- [25] J. Ramírez, R. Cuevas, L. Gasque, M. Vrinat, M. Breyse. *Applied Catalysis* 71 (1991) 351-361
- [26] P. Gajardo, P. Grange, B. Delmon. *Journal of Catalysis* 63 (1980) 201-216
- [27] Daowei Gao, Aijun Duan, Xin Zhang, Zhen Zhao, Hong E, Jianmei Lib, Hai WangcaState. *Applied Catalysis B: Environmental* 165 (2015) 269–284
- [28] R. A. Viscarra Rossel, R. N. McGlym, A. B. McBratney. *Geoderma* 137 (2006) 70-82

- [29] Sara J. Palmer, B. Jagannadha Reddy, Ray L. Frost. *Spectrochimica Acta Part A* 71 (2009) 1814-1818
- [28] Peter Priecel, David Kubička, Libor Čapek, Zdeněk Bastl, Petr Ryšánek. *Applied Catalysis A: General* 397 (2011) 127-137
- [30] B. Jagannadha Reddy, Ray L. Frost, Marilla J. Dickfos. *Spectrochimica Acta Part A* 71 (2009) 1762–1770
- [31] Alejandra Toledo Dúran. Estudio del efecto promotor en cantidades crecientes de Co en el catalizador de hidrodesulfuración CoMo/Al₂O₃. Tesis 2015
- [32] Aline Villarreal, Jorge Ramírez, Luis Cedeño Caero, Perla Castillo Villalón, Aída Gutiérrez-Alejandre. *Catalysis Today* 250 (2015) 60-65
- [33] Yajun Qi, Hongyan Qi , Jinhua Li, Chaojing Lu. *Journal of Crystal Growth* 310 (2008) 4221– 4225
- [34] Á Kukovecz, Z. Kónya, D. Mönter, W. Reschetilowski, I. Kiricsi. *Journal of Molecular Structure* 563-564 (2001) 403-407

Apéndice A: Nomenclatura

BCH: Biciclohexilo

BP: Bifenilo

CHB: Ciclohexilbenceno

CO_x: óxidos de carbono

DBT: Dibenzotiofeno

HDS: Hidrodesulfuración

HDT: Hidrotratamiento

HHDBT: Hexahidrodibenzotiofeno

HMA: Heptamolibdato de amonio

Mo: Molibdeno

MoS₂: Sulfuro de molibdeno

NO_x: Óxidos de nitrógeno

Oh: octaédrico

S: Azufre

SO_x: Óxidos de azufre

Td: tetraédrico

THDBT: Tetrahidrodibenzotiofeno

Apéndice B: Preparación de catalizadores de Mo/Al₂O₃

$$\text{carga del catalizador} = \frac{\text{átomos Mo}}{\text{nm}^2}$$

$$\text{área superficial de la Al}_2\text{O}_3 = 207 \frac{\text{m}^2}{\text{g}} = \frac{\text{área}}{\text{g}}$$

$$PM_{MO} = 95.94 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$PM_{HMA} = 1235.86 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$N^\circ \text{ Av.} = \frac{1 \text{ mol}_{Mo}}{6.022 * 10^{23} \text{ átomos Mo}}$$

Se calcula los moles de Mo necesarios para una carga de 2.8 átomos Mo /nm²:

$$W_{Al_2O_3} * \frac{\text{área s.}}{\text{g}} * \frac{\text{átomos}_{Mo}}{\text{nm}^2} * \frac{1 \text{ mol}_{Mo}}{\text{nm}^2} = \text{mol}_{Mo}$$

Posteriormente se calculan los gramos de la sal precursora (HMA) que contiene el Mo:

$$\text{mol}_{Mo} * PM_{Mo} * \left(\frac{1 \text{ mol}_{HMA}}{7 \text{ mol}_{Mo}} \right) * PM_{HMA} = g_{HMA}$$

Los g_{HMA} calculados cumplen con la carga del catalizador, se disuelven en el volumen de impregnación correspondiente a la cantidad de soporte.

$$\text{volumen de impregnación incipiente} = 1.4 \frac{\text{mL}}{\text{gsoporte}}$$

$$W_{Al_2O_3} * \left(\frac{1.4mL}{g_{soporte}} \right) = \text{volumen solución de impregnación}$$

$$\frac{g_{HMA}}{\text{volumen de solución de impregnación}}$$

Apéndice C: Preparación de catalizadores de NiMo/Al₂O₃ con AC como agente quelante

$$PM_{Ni(NO_3)_2} = 290.81 \frac{g}{mol}$$

$$\frac{mol_{Ni}}{mol_{Ni} + mol_{Mo}} = 0.3$$

$$mol_{Ni} = 0.428(mol_{Mo})$$

Con los moles de Ni necesarios para cumplir con la relación Ni/(Ni+Mo), se calcula la cantidad de sal precursora para preparar la solución

$$W_{Ni} = mol_{Ni} * \frac{1mol_{Ni(NO_3)_2}}{1mol_{Ni}} * PM_{Ni(NO_3)_2}$$

Para los catalizadores con AC, se calcula la cantidad necesaria de AC :

$$PM_{AC} = 192.43 \frac{g}{mol}$$

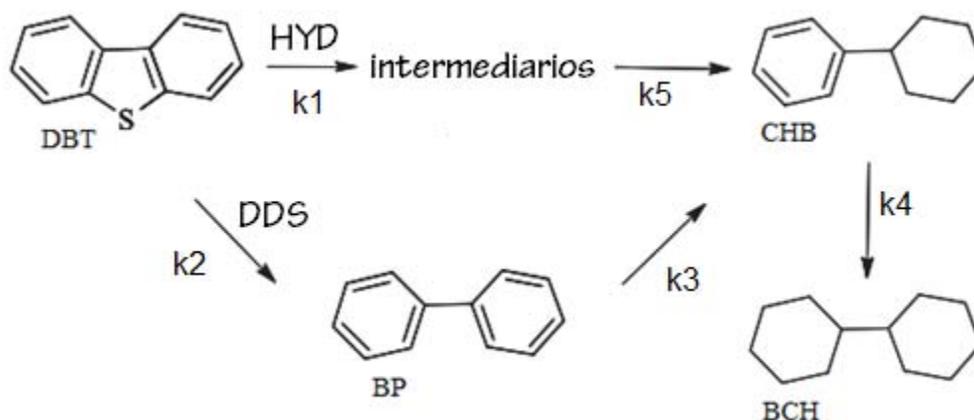
$$1mol_{AC} = 1mol_{Mo}$$

$$mol_{Mo} * \left(\frac{1 mol_{Mo}}{1 mol_{AC}} \right) = mol_{AC}$$

$$mol_{AC} * 192.43 \frac{g}{mol} = W_{AC}$$

Apéndice D: Constantes de rapidez de reacción de HDS del DBT

A partir del mecanismo de reacción y de los resultados obtenidos mediante el análisis en cromatografía de gases, se realizó un ajuste matemático no lineal GRG (Generalized Reduced Gradient) con ayuda de solver de Excel.



Con el mecanismo de reacción de HDS del DBT se obtiene la ecuación de rapidez del DBT con el H_2 en exceso se puede considerar el orden de reacción de 1.

$$-r_{DBT} = k_{1_{DBT}} * C_{DBT} + k_{2_{DBT}} * C_{DBT} \quad (1)$$

$$\frac{dC_{DBT}}{dt} = -(k_1 + k_2) * C_{DBT} \quad (2)$$

Separando variables e integrando se obtiene:

$$C_{DBT} = C_{DBT_0} e^{-(k_1+k_2)t} \quad (3)$$

se agrupa el coeficiente del exponente en $k=(k_1+k_2)$

$$\frac{C_{DBT}}{C_{DBT_0}} = e^{-kt} \quad (4)$$

La ecuación de rapidez de reacción del BP:

$$\frac{dC_{BP}}{dt} = k_2 C_{DBT} - k_3 C_{BP} \quad (5)$$

Se sustituye la ec. 4 en 5 y se integra

$$\frac{dC_{BP}}{dt} = k_2 C_{DBT_0} e^{-k_3 t} - k_3 C_{BP} \quad (6)$$

$$\frac{C_{BP}}{C_{DBT_0}} = \frac{k_2(e^{-kt} - e^{-k_2 t})}{k_3 - k} \quad (7)$$

La ecuación de rapidez de reacción del CHB:

$$\frac{dC_{CHB}}{dt} = k_1 C_{DBT} + k_3 C_{BP} - k_4 C_{CHB} \quad (8)$$

Se sustituyen las ecuaciones 4 y 7 en 8, y se integra

$$\frac{dC_{CHB}}{dt} = k_1 C_{DBT_0} e^{-kt} + \frac{k_3 k_2 C_{DBT_0} (e^{-kt} - e^{-k_2 t})}{k_3 - k} - k_4 C_{CHB} \quad (9)$$

$$\frac{C_{CHB}}{C_{DBT_0}} = \frac{k_1 (e^{-kt} - e^{-k_4 t})}{k_4 - k} + \frac{k_3 k_2 (e^{-kt} - e^{-k_2 t})}{(k_3 - k)(k_4 - k)} - \frac{k_3 k_2 (e^{-k_4 t} - e^{-k_3 t})}{(k_3 - k)(k_4 - k_3)} \quad (10)$$

La ecuación de rapidez de reacción del BCH:

$$\frac{C_{BCH}}{C_{DBT_0}} = 1 - \frac{C_{DBT}}{C_{DBT_0}} - \frac{C_{BP}}{C_{DBT_0}} - \frac{C_{CHB}}{C_{DBT_0}}$$

Apéndice E. Resultados de la reacción de HDS del DBT

Catalizador Mo/ Al₂O₃-L1.

Se analizaron las muestras de reacción en el cromatógrafo de gases, del cual se obtuvieron datos de conteos de productos y de reactivo a lo largo del tiempo de reacción.

tiempo de rxn (h)	Total conteo	THDBT conteo	CHB conteo	BF conteo	DBT conteo
0	1772940	0	53	321	9510
1	1757480	237	530	987	8330
3	1765380	273	1906	1978	5849
5	1745330	229	2736	2445	4235
7	1748500	177	3654	2889	2782
8	1760195	135	4182	3111	1935
8 (2° dia)	1760195	115	4027	2957	1669
10	1783940	87	4839	3392	1094
12	1754740	53	5070	3446	653
14	1753250	21	5552	3606	239

Con los datos anteriores se calcula el rendimiento de cada producto involucrado en la reacción, el rendimiento es el coeficiente de la molécula en específico entre el conteo total de las moléculas involucradas en la reacción.

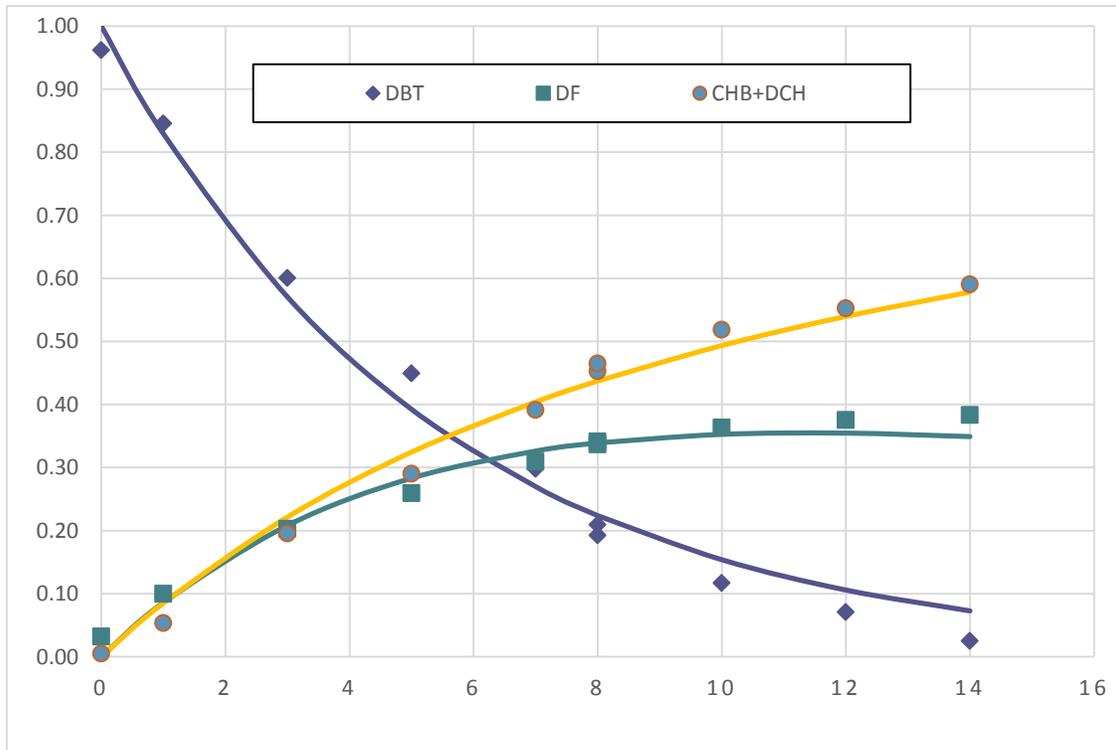
Rendimiento			
R-DBT	R-BF	R-CHB	Suma
0.96	0.03	0.01	1.00
0.85	0.10	0.05	1.00
0.60	0.20	0.20	1.00
0.45	0.26	0.29	1.00
0.30	0.31	0.39	1.00
0.21	0.34	0.45	1.00
0.19	0.34	0.47	1.00
0.12	0.36	0.52	1.00
0.07	0.38	0.55	1.00
0.03	0.38	0.59	1.00

Con el cálculo del rendimiento, se pretende ajustar las k 's de reacción de las ecuaciones de reacción del apéndice D, tal que el error de ajuste entre los datos experimentales y los valores calculados sea el mínimo. (con el uso de un solver se relacionan las k 's con las ecuaciones y con los valores obtenidos)

Ajustes							
DBT calc	DF c	CHB c	DCH c	CHB+DCH	D(DBT)	d(DF)	d(CHB+DCH)
1.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.43E-03	1.05E-03	2.88E-05
8.29E-01	8.57E-02	6.89E-02	1.60E-02	8.49E-02	2.73E-04	2.12E-04	9.68E-04
5.71E-01	2.08E-01	1.75E-01	4.65E-02	2.21E-01	9.23E-04	2.40E-05	6.50E-04
3.92E-01	2.83E-01	2.49E-01	7.51E-02	3.24E-01	3.28E-03	5.52E-04	1.14E-03
2.70E-01	3.26E-01	3.02E-01	1.02E-01	4.04E-01	8.03E-04	2.67E-04	1.44E-04
2.24E-01	3.39E-01	3.22E-01	1.15E-01	4.37E-01	2.03E-04	3.78E-06	2.62E-04
2.24E-01	3.39E-01	3.22E-01	1.15E-01	4.37E-01	9.65E-04	7.08E-06	8.07E-04
1.54E-01	3.53E-01	3.54E-01	1.39E-01	4.93E-01	1.35E-03	1.23E-04	6.57E-04
1.06E-01	3.55E-01	3.77E-01	1.62E-01	5.39E-01	1.21E-03	4.49E-04	1.84E-04
7.29E-02	3.49E-01	3.95E-01	1.83E-01	5.78E-01	2.25E-03	1.20E-03	1.64E-04

Los ajustes obtenidos son muy semejantes a los experimentales, y se obtiene el error mínimo de correlación, con lo cual se aceptan los valores de las k 's.

En la grafica se observa que tanto se ajusto el modelo de las k 's calculadas. Donde las líneas representan el ajuste de solver y los puntos representan los valores experimentales.



Con el mismo método se calculo las constantes de rapidez de la reacción (k) de HDS de la molécula de DBT, al obtener cada una de las k 's nos permite comparar las dos vías de reacción tanto de la DDS y la HYD.