



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

ESTUDIO DE LA RELACIÓN HIDROGENACIÓN/DESULFURACIÓN EN CATALIZADORES
 $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiMo}/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

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

PRESENTA:
ALEJANDRO AYALA ARROYO

TUTOR
DR. JORGE FERNANDO RAMÍREZ SOLÍS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

MÉXICO, D. F. MAYO 2016



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: Dr. Herrera Nájera Rafael
Secretario: Dr. Zanella Specia Rodolfo
Vocal: Dr. Sánchez Minero José Felipe
1^{er}. Suplente: Dra. Gutiérrez Alejandre Aida
2^{do}. Suplente: Dr. Ramírez Solís Jorge Fernando

Lugar donde se realizó la tesis: Unidad de Investigación en Catálisis (UNICAT), Laboratorio 225, Departamento de Ingeniería Química, Conjunto E, Facultad de Química UNAM.

TUTOR DE TESIS:

Dr. Ramírez Solís Jorge Fernando

FIRMA

Agradecimientos

A la **Universidad Nacional Autónoma de México**

Por abrirme las puertas y permitir mi desarrollo profesional

Al Proyecto PAPIIT IN113015

“Importancia relativa de los sitios activos CUS y BRIM en catalizadores de hidrodesulfuración de combustibles de transporte”

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)

Por su apoyo económico al brindarme la beca que me permitió realizar mis estudios de maestría.

Al Dr. Jorge F. Ramírez Solís

Por la confianza, apoyo y las muchas aportaciones para la realización de este trabajo.

A la Dra. Perla Castillo, la Dra. Aída Gutiérrez,

El Dr. Rogelio Cuevas, el Dr. Luis Cedeño

Por sus consejos y apoyo.

A todos mis compañeros de la UNICAT.

Agradecimientos

Le agradezco a **Dios** por brindarme fortaleza, conocimiento, consuelo, esperanzas, motivación, sabiduría, y por cada una de las bendiciones que en los momentos de necesidad me ayudan a continuar adelante.

Agradezco a mis padres **Irma Arroyo Tinajero** y **Gustavo Ayala Cabeza** por sus sacrificios y apoyo incondicional en cada etapa de mi vida, agradezco especialmente su convicción por brindarme el apoyo para lograr mi carrera, porque sin ellos y su guía esto no sería posible, por los valores que en mi han inculcado y el amor que me han brindado.

Agradezco a mi hermana **Ma. Sanjuana Ayala Arroyo** por ser parte importante de mi vida, por su amistad, cariño y confianza.

Agradezco a mis tíos **Silvia Ramírez** y **Octavio Ayala** por acogerme en su hogar y permitirme formar parte de su familia.

A todos mis compañeros y amigos que a lo largo de mi carrera he encontrado, ¡agradezco mucho su amistad!

Agradezco también a mi maestro de química **Ricardo Gómez Govea** por sus enseñanzas, guía y buenos consejos.

Contenido

Agradecimientos	3
Resumen.....	7
Capítulo 1. Antecedentes	9
Legislaciones medioambientales en México.....	10
Desulfuración	12
Catalizadores para HDS	14
Rutas de reacción	15
Ruta de desulfuración directa (DDS)	15
Ruta de hidrogenación (HYD).....	17
Soportes	20
Justificación e Hipótesis	21
Hipótesis.....	22
Objetivo	22
Referencia	23
Capítulo 2. Desarrollo Experimental	26
Preparación de soporte.....	26
Preparación de catalizadores	27
Activación de catalizador (Sulfuración).....	28
Evaluación de actividad catalítica	29
Hidrogenación de naftaleno.....	29
Hidrodesulfuración de DBT	30
Medición de área superficial y volumen de poro ^[3]	30
Reducción a temperatura programada (TPR) ^[4]	31
Espectroscopia de Infrarrojo y adsorción de monóxido de nitrógeno (NO) ^[5]	32
Microscopia electrónica ^[6]	33
SEM.....	33
TEM	33
Referencias.....	34
Capítulo 3. Resultados y Discusión.....	35
Propiedades Texturales del Soporte y Catalizadores	35

Reducción a temperatura programada (TPR)	38
Microscopia electrónica de barrido (SEM).....	40
Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)	42
Pruebas de Actividad Catalítica.....	46
Reacción de HYD de Naftaleno a tetralina	46
Reacción de HYD de Tetralina a Decalinas	47
Reacción de HDS para DBT.....	49
Espectroscopia de Infrarrojo: Adsorción de NO.....	52
Correlaciones Estructura-Actividad.....	56
Referencias.....	62
Conclusiones	64
Apéndices.....	66
Apéndice A: Preparación de Catalizadores	66
Apéndice B: Modelo Geométrico para el estudio HR-TEM.....	67
Apéndice C: Constantes de rapidez.....	73
Constantes Cinéticas HYD de Naftaleno.....	73
Constantes Cinéticas HDS de DBT	77
Apéndice D: Determinación de CUS.....	81
Apéndice E: Actividad de HYD vs CUS	85

Resumen

La producción de combustibles limpios requiere de catalizadores más eficientes para los procesos de hidrodesulfuración (HDS). El desarrollo de mejores catalizadores de hidrodesulfuración capaces de cumplir con las estrictas reglamentaciones ambientales de hoy y las que se utilizarán en el futuro, requiere del conocimiento profundo de los factores que regulan las funcionalidades de desulfuración directa e hidrogenación en el catalizador.

Los catalizadores típicos de hidrodesulfuración son sulfuros de molibdeno promovidos con Cobalto o Níquel soportados en alúmina. Los sitios de desulfuración se han asociado tradicionalmente a vacantes aniónicas de azufre localizadas en los bordes de los cristales de MoS_2 mientras que para los sitios de hidrogenación se ha propuesto que se localizan en los planos superiores de los cristallitos de MoS_2 en lo que se ha llamado sitios "BRIM" (Topsoe) o sobre el borde superior "Rime sites" (Chianelli). Para moléculas refractarias como dibenzotiofeno (DBT) y DBT-sustituidos, la desulfuración se realiza por dos rutas de reacción: Desulfuración directa (DDS) e Hidrogenación (HYD), Sin embargo, no se ha establecido claramente si la función de HYD y la de DDS se comportan de manera similar al variar el contenido metálico. Por ello en el presente trabajo se analiza los cambios inducidos en ambas rutas cuando se varía la carga de molibdeno en catalizadores NiMo soportados en alúmina y sílice-alúmina.

Se estudió el desempeño catalítico de los catalizadores en la reacción de HDS para DBT y adicionalmente se probaron con una reacción de hidrogenación, la hidrogenación en serie de naftaleno a tetralina y consecuentemente a decalina. Los catalizadores no activados fueron caracterizados por fisiorción de nitrógeno, microscopia electrónica de barrido, reducción a temperatura programada y a su vez los catalizadores sulfurados (Activados) fueron caracterizados por microscopia electrónica de transmisión de alta resolución y espectroscopia de infrarrojo con absorción de NO.

Los resultados obtenidos confirman la existencia de dos tipos de sitios en los catalizadores NiMo: sitios de hidrogenación que se localizan en el borde superior del cristal de MoS_2 y que son de una naturaleza distinta a los CUS localizados en los bordes del cristal. También se observan en que los sitios CUS poseen actividad de hidrogenación pero los resultados proponen que esta actividad solo es efectiva para moléculas de fácil hidrogenación

Abstract

The production of clean fuels requires catalysts to be more efficient to the hydrodesulfurization process (HDS). The development of better hydrodesulfurization catalysts capable of complying with the current and future strict environmental regulations, it requires further knowledge of the factors that regulate the features of direct desulfurization and hydrogenation in the catalyst.

The typical hydrodesulfurization catalysts are sulfurous molybdenum promoted by cobalt or nickel, supported on alumina. The desulfurization sites are associated traditionally to anionic vacant of sulfur located on the edges of the MoS_2 crystallites whereas to hydrogenation sites have been proposed to be located on the basal plane of the MoS_2 crystallites called the BRIM sites (Topsoe) or on the top edges of MoS_2 particles called Rime sites (Chianelli). The desulfurization of refractory molecules such as dibenzothiophene (DBT) and substituted-DBT are known to take place by two main reaction routes: direct desulfurization (DDS) and hydrogenation (HYD). However, it is not clear if the HYD and DDS functions have the same behavior when the metal content varies. Therefore, the present work is to analyze the change induced in both routes, when the molybdenum load varies in NiMo catalysts supported on alumina and silica-alumina.

A study was conducted on the performance of catalysts in reactions by HDS for DBT and additionally were tested with a reaction of hydrogenation. The hydrogenation in series of naftalen was used to evaluate the pure hydrogenation reaction. The catalysts pre-activated were characterize by nitrogen physisorption, scanning electron microscopy and temperature programmed reduction, the sulfur catalysts were characterized by high-resolution transmission electron microscopy and by FT-IR spectroscopy of NO at environmental temperature.

The results indicated the existent of two types of sites in the NiMo catalysts: hydrogenation sites located on the top edge of the MoS_2 crystallites are naturally different from CUS, which are located at the crystallite edges. The results also showed that the CUS sites have HYD activity, but the results propose that this activity is only effective for molecules of ease hydrogenation.

Capítulo 1. Antecedentes

El consumo de energía es imprescindible para las comodidades que gozamos hoy día. La energía es una condición necesaria para el crecimiento de la economía, indispensable en la elaboración y uso de casi todos los bienes y servicios del mundo moderno [1].

La principal fuente de energía actual se encuentra en el petróleo y en los combustibles que se refinan a partir de él. Así también si tomamos en cuenta el constante crecimiento de la población mundial, y por ende, el crecimiento en la demanda de energía e insumos, podemos darnos una idea de la importancia que cobra el petróleo para sostener nuestra sociedad.

Nuestra alta dependencia hacia el combustible fósil nos genera hoy en día apreciables problemas de contaminación, dado que el petróleo se puede considerar como una mezcla compleja de hidrocarburos y contaminantes naturales tales como: compuestos de azufre, nitrógeno, metales, etc.

Este tipo de impurezas en los combustibles generan distintos contaminantes, y entre los menos deseables se encuentran los óxidos de azufre (SO_x), ya que con su presencia en el aire pueden acidificar la humedad del medio ambiente, y generar lluvia ácida. Esto produce severos daños ambientales, y en el ser humano problemas de salud.

Lo anterior ha llevado a las autoridades de distintos países a diseñar programas de regulación de emisiones de contaminantes al medio ambiente, principalmente normativas para los combustibles de los medios de transporte. Por ello, los cuerpos legislativos han emitido normas y leyes que fijan las cantidades de compuestos precursores de los contaminantes en niveles cada vez más bajos en los combustibles.

Si tomamos en cuenta el panorama mundial de energéticos es evidente que nuestra sociedad seguirá dependiendo energéticamente de los hidrocarburos en los próximos años. El problema se ha agravado en la actualidad por la baja en la disponibilidad de crudos ligeros y la necesidad de utilizar cada vez más los llamados crudos pesados que tienen un mayor contenido de contaminantes.

De este panorama emana la necesidad para el desarrollo e implementación de nuevas tecnologías para que el refinado del petróleo logre cumplir tanto con las demandas del consumo de

energéticos como con las nuevas legislaciones ambientales referentes al contenido de azufre en los combustibles.

Legislaciones medioambientales en México

De acuerdo a la secretaria de energía SENER (Figura 1.1), México ha mantenido tasas de crecimiento constantes en la demanda de energía en los últimos años y se pronostica que seguirá esta tendencia en los próximos años, sin embargo se pronostica un déficit de producción de energía respecto a las demandas nacionales de energía a partir del 2020.

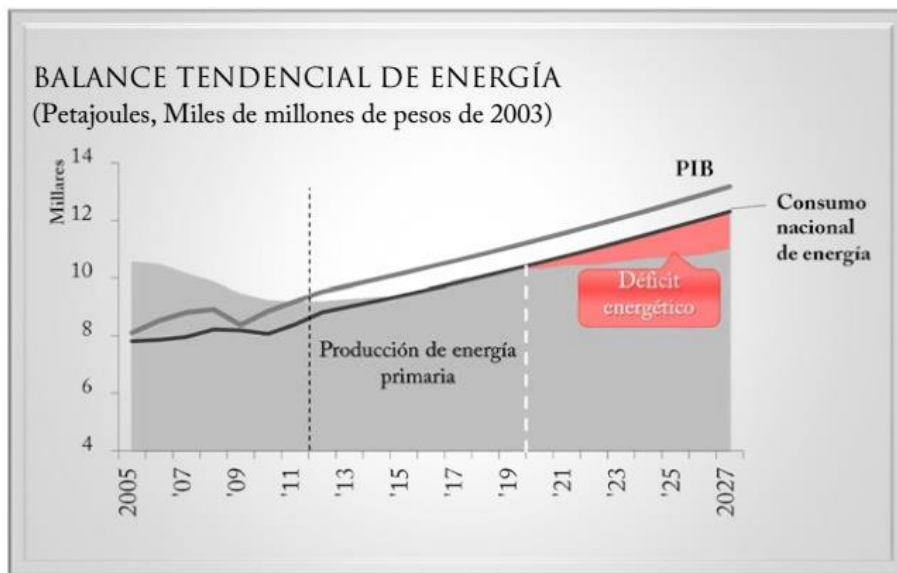


Figura 1.1 Balance tendencial de energía.[1]

En cuanto a tipo de energía generada en México según datos de la SENER, los hidrocarburos son la fuente principal, como se observa en el gráfico de la Figura 1.2, donde se muestra que 65% de la energía producida en México es generada a partir del petróleo, seguida por el 23% aportado por el gas natural.

Debido a la alta dependencia hacia los combustibles de transporte provenientes de los hidrocarburos del petróleo, México tiene considerables problemas de contaminación, sobre todo en zonas de alta densidad demográfica e industrial, donde existen altos índices de contaminación atmosférica. Uno de los problemas más importantes, como ya se mencionó, es la emisión de productos generados en la combustión de hidrocarburos con alto contenido de azufre. El petróleo pesado Mexicano contiene una gran cantidad de compuestos sulfurados. Por ejemplo el Crudo Maya (PEMEX), es un crudo de tipo pesado como lo indican sus propiedades: °API = 21.31, Azufre

(% Peso) = 3.57 [2], Vanadio (ppm) = 298.1; tales compuestos al ser quemados, generan diversos óxidos de azufre (SO_x), óxidos de nitrógeno (NO_x) y monóxido de carbono (CO).

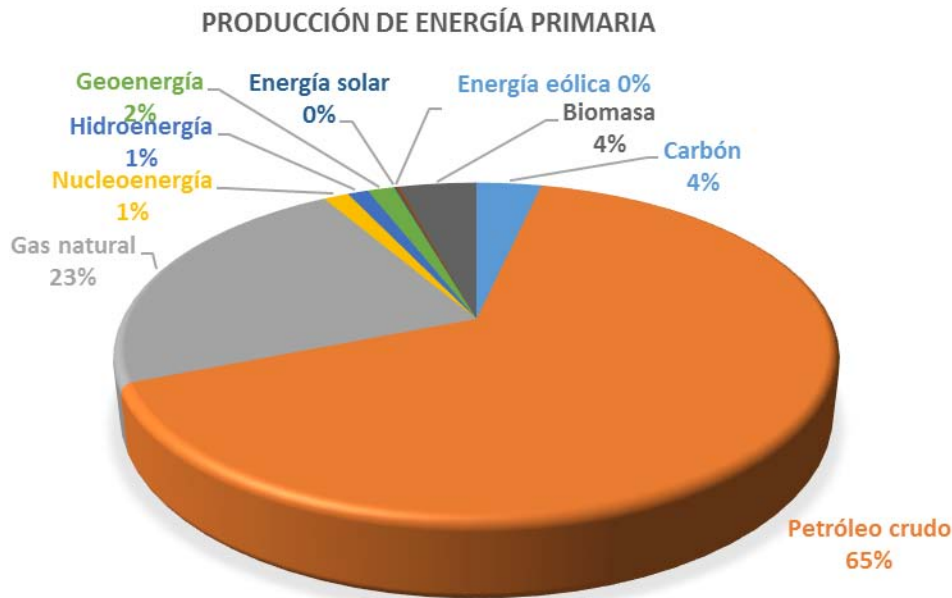


Figura 1.2 Generación de energía primaria en México para 2013, fuente SENER. [55]

Los óxidos de azufre tienen un gran efecto negativo para el medio ambiente y con ello a la población; ya que provoca lluvias ácidas que pueden generar deforestación, acidificación de las aguas y del suelo, y por si esto fuera poco también puede causar daños a las estructuras y bienes de la zona urbana. Aún más preocupante, el óxido de azufre también puede causar problemas respiratorios en los seres humanos, en particular en las personas más sensibles y niños. Si tomamos en cuenta lo anterior se puede vislumbrar la importancia de utilizar combustibles con bajo contenido de azufre en nuestro país.

Debido a los problemas de contaminación y siguiendo el ejemplo de países como Estados Unidos, la Unión Europea, Japón y Australia, las autoridades Mexicanas han emitido leyes y legislaciones que fijan los niveles de azufre en los hidrocarburos, cada vez más bajos. Por ejemplo la SEMARNAT en el año 2006 estableció la introducción de combustibles con bajo contenido como se pueden ver en la Figura 1.3, sin embargo las acciones han sido implementadas paulatinamente para cumplir con la normatividad, faltando a la fecha implementar más acciones para cumplir con los objetivos.

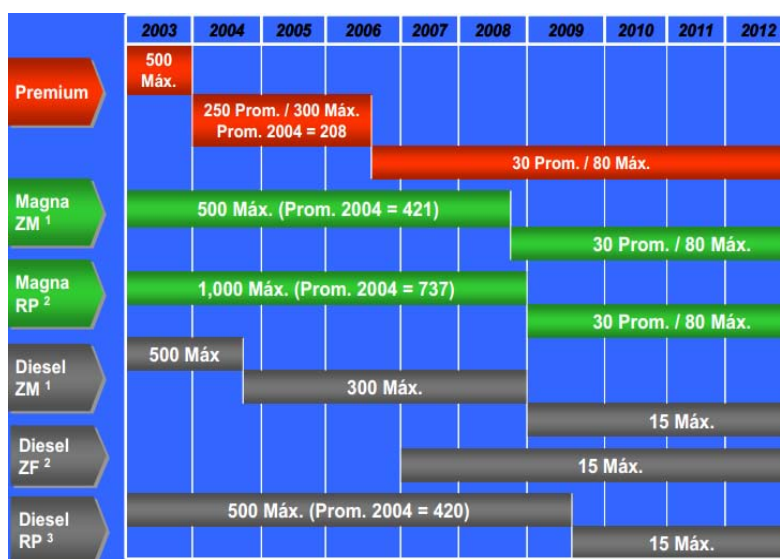


Figura 1.3 Calendario de introducción de combustibles vehiculares con bajo contenido de azufre (ZM=zona metropolitana, RP=resto de país). [55]

Al día de hoy las especificaciones seguidas son la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, que establece las especificaciones para los combustibles fósiles y con ello la protección medioambiental.

Desulfuración

El petróleo es nuestra principal fuente de energía, (ver Figura 1.2) y la mayor parte de nuestras reservas de petróleo son de crudos pesados, los cuales tienen una mayor concentración de compuestos de azufre menos reactivos como lo son la familia del dibenzotiofeno [3].

La hidrodesulfuración (HDS) es el proceso más utilizado en la refinación de petróleo para la eliminación de azufre en los combustibles fósiles. La HDS utiliza catalizadores (generalmente sulfuros de Mo o W promovidos por Co o Ni) y altas temperaturas, junto a una corriente de H₂ que circula a altas presiones en el reactor para lograr la remoción de azufre en forma de H₂S.

La HDS es un proceso generalmente efectivo para la mayoría de los compuestos presentes en los combustibles, sin embargo existen moléculas refractarias a la HDS que dificultan alcanzar los niveles de desulfuración requerida. En la Figura 1.4 se muestran los compuestos químicos menos reactivos para el proceso de HDS y se esquematiza de forma cualitativa como se incrementa la dificultad de desulfuración de acuerdo con el tipo y el tamaño de las moléculas presentes en diversas fracciones del petróleo.

Como las restricciones de contenido de azufre, son cada vez más estrictas; en el proceso de Hidrotratamiento en las refinerías que utilizan catalizadores convencionales de HDS se requeriría un aumento de hasta 3.5 veces el volumen de la cama catalítica para alcanzar los niveles de azufre demandados [4]. El aumento de volumen en los reactores de HDS es una solución cara por lo que los esfuerzos se han enfocado en el estudio y producción de catalizadores más eficientes y activos.

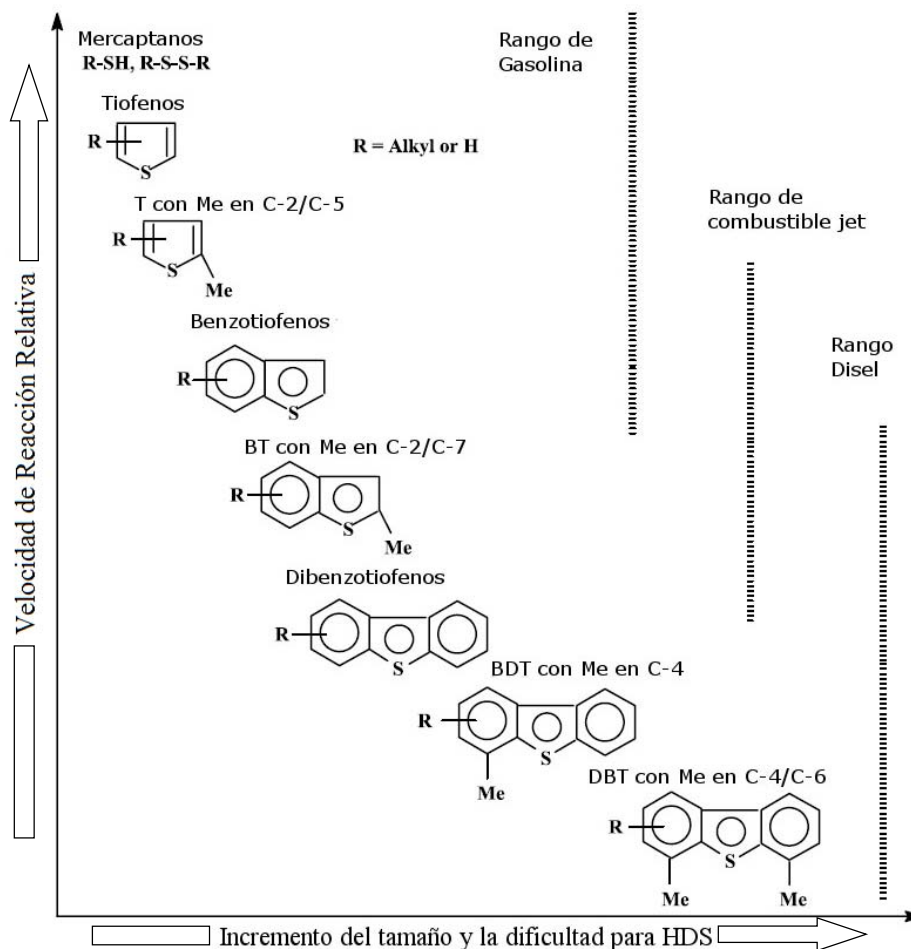


Figura 1.4 Reactividad de diversos compuestos orgánicos de azufre en HDS frente al número de anillos y posición de grupos alquilo en el anillo. [4]

El desarrollo de mejores catalizadores de hidrodesulfuración capaces de cumplir con las estrictas reglamentaciones ambientales de hoy y las que se utilizarán en el futuro, requiere del conocimiento profundo de los factores que regulan las funcionalidades de desulfuración directa e hidrogenación en el catalizador.

Catalizadores para HDS

Los catalizadores de Hidrodesulfuración usualmente están constituidos por sulfuros de molibdeno o tungsteno, promovidos con cobalto o níquel para mejorar la actividad del catalizador. Estos catalizadores sulfurados son ampliamente utilizados por que son capaces de llevar a cabo reacciones como hidrodesulfuración (HDS) e hidrogenación (HYD) de una gran cantidad de compuestos azufrados en presencia de otro contaminantes incluidos azufre, nitrógeno y metales.

La estructura de los cristales de MoS_2 se considera en capas formadas por S-Mo-S en donde se puede encontrar el Mo^{4+} en geometría de prisma trigonal unido a S^{2-} . Ver Figura 1.5

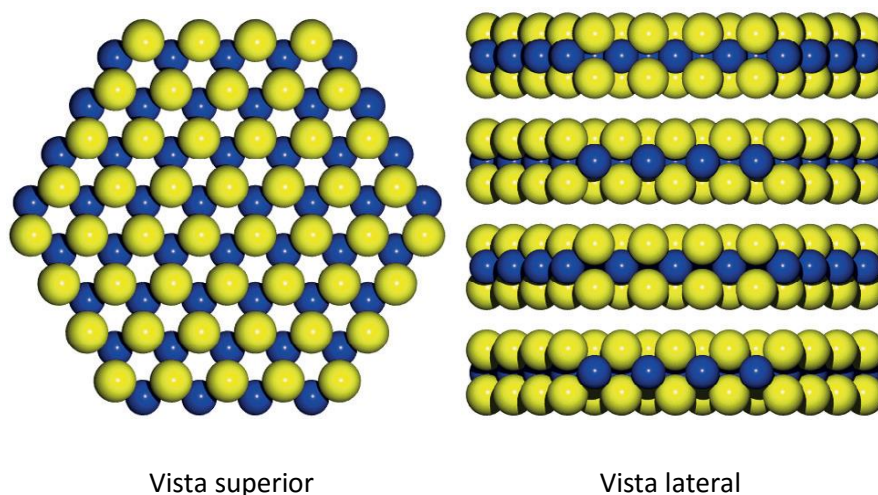


Figura 1.5 Esquematización del cristal de sulfuro de molibdeno, donde los átomos de molibdeno se representan en color azul y los de azufre de color amarillo. [5]

Para la promoción de las nano-partículas de MoS_2 usualmente se utiliza como promotor cobalto o níquel. Dichos metales aumentan considerablemente la actividad catalítica del sulfuro de molibdeno y también pueden cambiar la selectividad entre las rutas de reacción de HYD y desulfuración directa (DDS). Existen muchos modelos en la literatura [6-10] que tratan de explicar la estructura y el efecto promotor provocado en la fase activa. Gran parte del presente trabajo se basa en el modelo NiMo-S ampliamente aceptado propuesto por Topsøe et. al. [11] Figura 1.6.

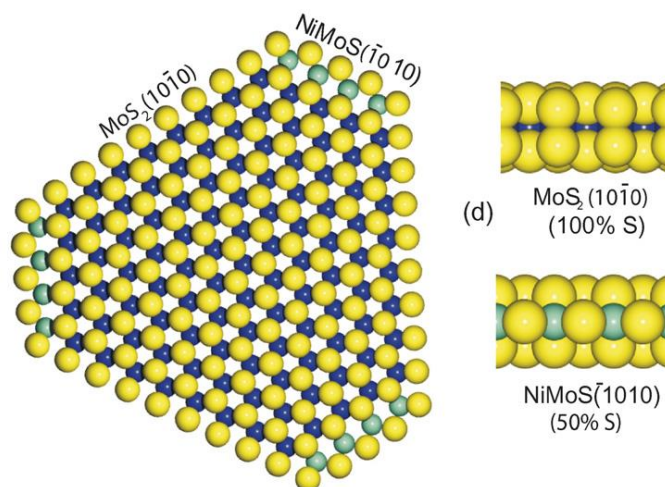


Figura 1.6 Representación del modelo geométrico del cristal promovido con Ni (esferas amarillas representan átomos de azufre, azul fuerte los de molibdeno y las azul claro níquel).

Rutas de reacción

El estudio de la actividad de los catalizadores para la desulfuración profunda, se ha enfocado principalmente a las moléculas más refractarias como se puede observar en la literatura [3, 4, 12]. Estas moléculas tales como el 4,6-Dimetildibenzotiofeno (4,6 DMDBT), 4-Metildibenzotiofeno (4 MDBT) y Dibenzotiofeno (DBT) presentan distintas rutas de reacción [13, 14, 15, 16, 17]. Para el presente trabajo prestaremos atención principalmente a las rutas de reacción de Hidrogenación (HYD) y desulfuración directa (DDS)

Ruta de desulfuración directa (DDS)

Para el caso del dibenzotiofeno, la ruta de DDS, es una vía en la que se lleva a cabo la ruptura del enlace C-S, sin afectar los dobles enlaces existentes entre C-C y sustituyendo el azufre con átomos de hidrogeno, dando como producto el bifenilo. Algunos autores como G. H. Singha [31], F. Bataille [17] y más recientemente P. G. Moses [32] proponen que una vez adsorbida la molécula en el sitio activo correspondiente, la ruta de DDS se comienza con una hidrogenación de uno de los dobles enlaces en la vecindad del átomo de azufre, para obtener un producto dihidrogenado y después abrir el enlace C-S a través de un proceso de eliminación E2. En la Figura 1.7 se esquematiza el mecanismo para el rompimiento C-S. El segundo enlace C-S correspondiente al segundo anillo, presumiblemente se lleva a través del mismo proceso.

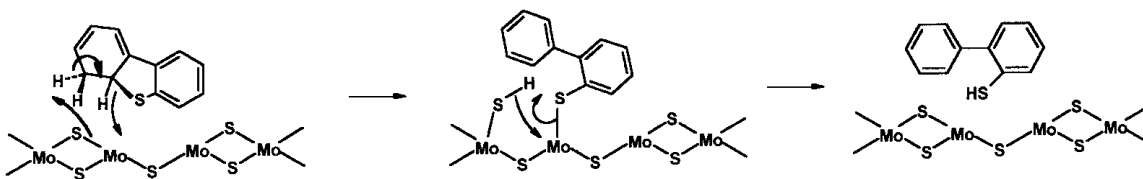


Figura 1.7 Esquema que representa el primer paso en la ruptura S-C, en la ruta DDS. [17]

Basados en estudios de relación estructura-reactividad, la actividad para las reacciones de DDS se atribuye a sitios localizados en los bordes del cristal de MoS₂ [18], y se sugiere que los sitios se encuentran en la forma de vacantes aniónicas de azufre, llamados sitios coordinadamente insaturados, CUS por sus siglas en inglés, los cuales son creados y regenerados durante la reacción en presencia de hidrógeno. Así, con el objeto de calcular la actividad catalítica por sitio activo, los sitios activos son cuantificados evaluando en número de CUS mediante la adsorción de moléculas sonda como CO o NO. [19-29]

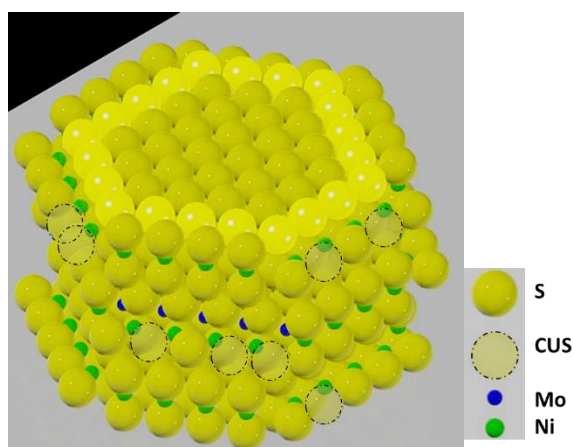


Figura 1.8 Representación esquemática de un cristal de MoS₂ promovido con Ni, en la Figura se representan los sitios CUS en los bordes del cristal como circunferencias punteadas mostrando la vacante de S y en el plano basal se puede apreciar una sección de átomos de S (color amarillo) más clara y brillante con lo que se trata de representar que en sus cercanía se encuentra el sitio llamado BRIM.

En el presente trabajo para la reacción de HDS se ha optado por usar la molécula de DBT con el propósito de observar las rutas de DDS y de HYD. Se prefirió en este caso no utilizar el compuesto 4,6 DMDBT, ya que esta molécula reacciona casi exclusivamente por la ruta de HYD [30]

Ruta de hidrogenación (HYD)

En la HDS la ruta HYD involucra la hidrogenación de uno de los anillos aromáticos, previo a la ruptura de enlace C-S: Primero se hidrogenan los dobles enlaces C-C, eliminando la rigidez del anillo aromático, y con ello el impedimento estérico del grupo metilo, para posteriormente extraer el átomo de azufre a través de un mecanismo similar a la ruta DDS. La ruta de HYD es especialmente importante para la HDS de moléculas grandes como 4,6 DMTBT. Tomando en cuenta este último hecho es claro que el sitio activo para la HYD debe de estar disponible para la adsorción de moléculas estéricamente difíciles de adsorber. En la literatura existen algunos modelos que tratan de explicar la naturaleza de los sitios activos para la ruta de HYD, de los que destacan dos: El modelo propuesto por R. Chianelli [10, 33], y el modelo propuesto por Topsøe [5, 11]

M. Daage y R. Chianelli han denominado los sitios localizados en los bordes superiores e inferiores del cristal como “Rim site”. En este modelo los sitios “Rim” son reactivos a las reacciones de HYD y la ruptura del enlace C – S, mientras que los sitios “edge” son activos solamente en la ruptura del C–S en la Figura 1.8 se puede apreciar la localización de estos sitios en el cristal de MoS₂.

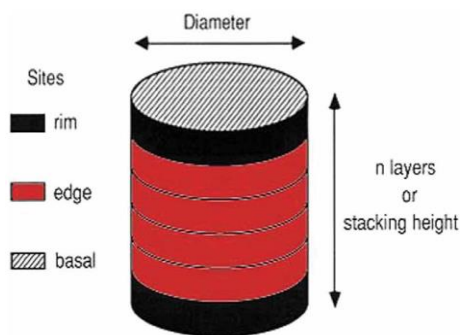


Figura 1.8 Modelo “Rim-edge”, propuesto por R. Chianelli. [33]

Por otro lado, tenemos el modelo propuesto por Topsøe, et. al. [18, 5, 34, 11, 35] en el cual mediante estudios de microscopia de tunelaje (STM) combinado con cálculos teóricos de Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT), identificaron una zona con alta densidad electrónica en la parte superior del cristal de MoS₂ que llamaron “BRIM site”, estos sitios presentan propiedades metálicas capaces de llevar a cabo eficientemente las reacciones de hidrogenación. Una imagen obtenida por medio de STM de un cristal MoS₂ promovido por Ni es mostrada en la Figura 1.9, el sitio BRIM se observa como una zona más brillante con coloración amarilla localizado ligeramente adentro del borde del cristal.

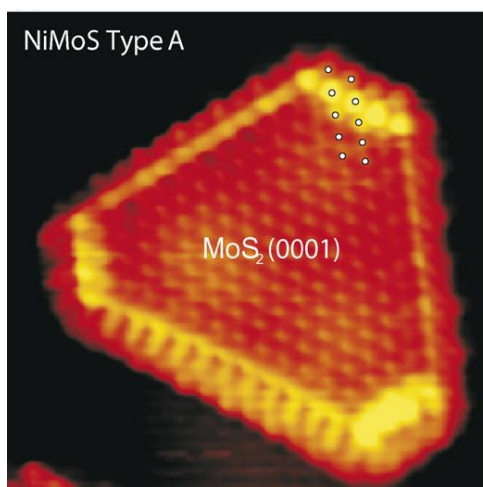


Figura 1.9 Imagen STM de un cristal de Ni-Mo-S, donde se muestra el sitio BRIM como una zona en el cristal fuertemente iluminada. [11]

En la Figura 1.10 se muestra el esquema con varios pasos para HDS del DBT, sin embargo este esquema aún se considera simplificado, ya que la ruta de HYD sólo muestra dos de las nueve hidrogenaciones posibles. Un esquema completo se puede encontrar en la referencia [17].

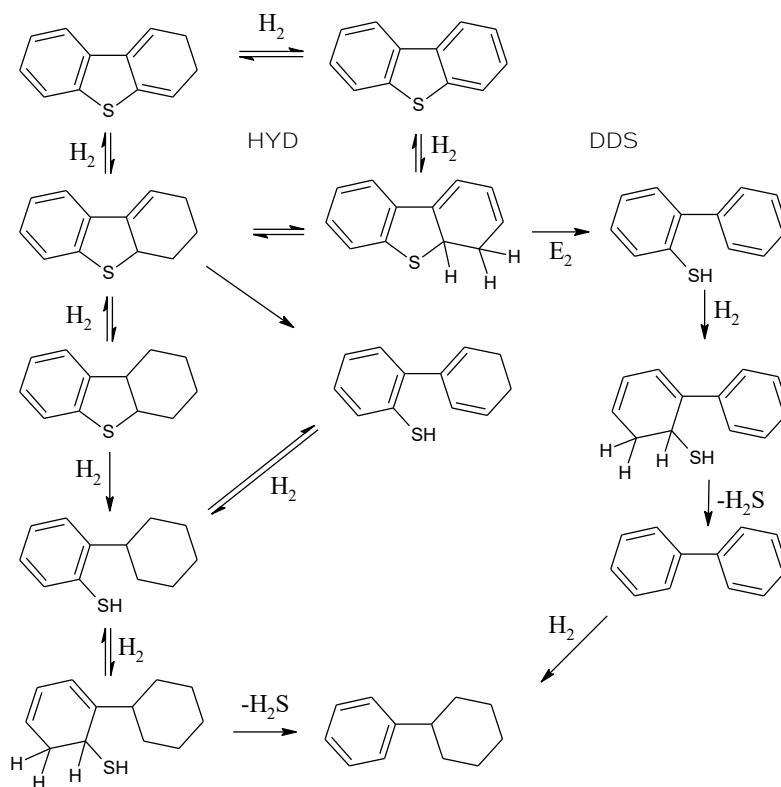


Figura 1.10 Esquema de reacción para la hidrodesulfuración de DBT. [17]

La reacción de hidrogenación se puede estudiar por medio de la reacción de HDS del DBT pero otra reacción utilizada para determinar la capacidad hidrogenante de un catalizador es la hidrogenación de naftaleno [26, 37, 38, 48], la cual es conveniente porque únicamente involucra a los sitios relacionados con la HYD. La reacción de HYD de naftaleno es una reacción reversible consecutiva, que forma tetralina la que a su vez, presenta una segunda hidrogenación, con un esquema de reacción paralelo para formar Cis- y Trans-decalina.

Los esquemas de reacción para DBT y naftaleno utilizados en el estudio cinético de este trabajo se muestran a continuación en las Figuras 1.11 y 1.12.

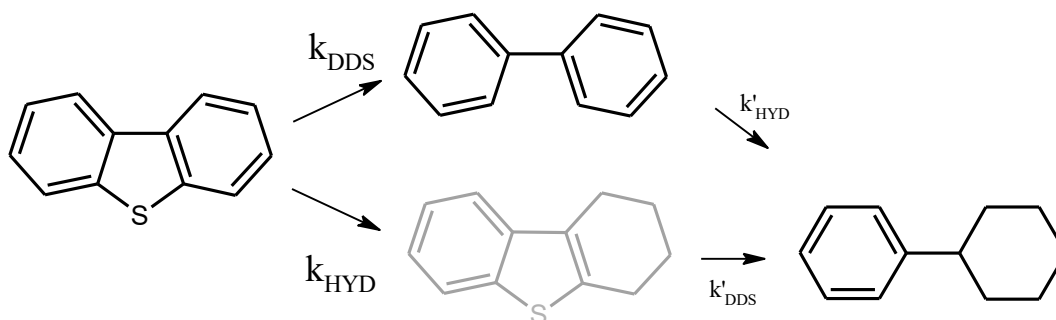


Figura 1.11 Esquema de reacción para el DBT, la ruta se DDS se observa en la línea superior y en la inferior se observa la ruta de HYD. [12,42]

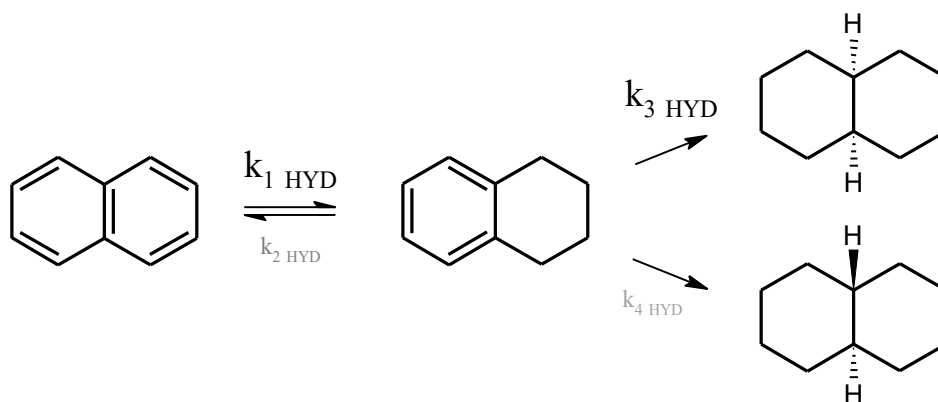


Figura 1.12 Reacción de hidrogenación de naftaleno. [48]

En lo que concierne a la fase activa, la literatura reporta que existen dos tipos de estructuras que involucran al molibdeno y afectan la activación del cristal Ni-Mo-S, estas estructuras fueron denominadas como tipo I y tipo II [39, 18, 40, 35, 41].

Las denominadas tipo I se caracterizan por tener una fuerte interacción con el soporte, ya que existe la presencia de enlaces Mo-O-Al que son considerados como enlaces fuertes. Se encuentran en cristales de una sola capa de MoS₂.

Las estructuras tipo II se caracterizan por presentar una interacción más débil con el soporte, permitiendo que en la activación el precursor de molibdeno sea sulfurado con mayor facilidad. Dadas sus características las estructuras tipo II se consideran más activas.

Se puede llevar a cabo la ruptura de los enlaces de las estructuras tipo I con el soporte mediante una sulfuración a alta temperatura, sin embargo, no es la metodología recomendable, ya que las altas temperaturas en este proceso también llevan a una sinterización no deseada de la fase activa, que tiene como consecuencia una pérdida de dispersión y de sitios de borde.

En los catalizadores soportados en alúmina generalmente se consideran como estructuras tipo I a las que se encuentran en monocapas, y de tipo II a la fase activa que se encuentra en cristales multicapa. Sin embargo, también en la literatura se puede encontrar forma de preparar catalizadores con cristales en monocapa y con estructuras de tipo II, generalmente usando soportes con una menor interacción o utilizando aditivos [35, 40, 42, 43].

Soportes

Un soporte ampliamente usado en los catalizadores comerciales es la Al₂O₃, debido a su precio, alta área superficial, buenas propiedades mecánicas y estabilidad térmica [44]. La alúmina presenta una fuerte interacción con el molibdeno, lo cual ayuda a obtener una alta dispersión del precursor y de la fase activa, pero forma enlaces Mo-O-Al, los cuales como ya se mencionó, son difíciles de romper durante la activación del catalizador lo cual desemboca en estructuras del tipo I. También el soporte puede afectar propiedades como la acidez del catalizador [21].

Existen otros tipos de soporte con gran área superficial y que presentan una baja interacción soporte-fase activa. Sin embargo, la dispersión del MoS₂ sobre estos soportes es muy pobre, tal es el caso de la sílice, SiO₂. Buscando obtener un soporte con las mejores propiedades de ambos extremos varios investigadores han desarrollado los soportes mixtos, como los del tipo SiO₂-Al₂O₃ o TiO₂-Al₂O₃. [45-47]

En este trabajo se utiliza alúmina y un soporte mixto SiO₂-Al₂O₃, en donde la superficie de la alúmina ha sido modificada con sílice, disminuyendo de esta forma la cantidad de OH's

tetraédricos, responsables de la fuerte interacción soporte-fase activa, pero manteniendo la suficiente interacción para obtener una buena dispersión.

Uno de los métodos encontrados en la literatura para preparar este soporte mixto es el depósito en solución, en el que se disuelve tetraetilortosilicato (TEOS) en un sistema anhidro y se mezcla con Al_2O_3 para obtener un soporte estable con enlaces del tipo Si-O-Al, manteniendo una alta área superficial y demás propiedades útiles de la Al_2O_3 [49].

Justificación e Hipótesis

La hidrodesulfuración catalítica ha sido un proceso estudiado durante años, con lo que la comprensión del mismo ha llegado al conocimiento de las partículas catalíticas, así como el estudio de las estructuras internas, la interacción con el soporte, el efecto del promotor y la cinética de la reacción. Sin embargo **aún falta mucho por conocer acerca del mecanismo de reacción y la naturaleza de los sitios activos.**

Por otro lado, debido a que en la actividad de HDS y de hidrogenación se observa una posible correlación con el número de sitios de borde en el sulfuro de molibdeno, algunos autores han sugerido que los sitios para la ruta de DDS y la ruta de HYD son similares. Por ello, usualmente se trata de correlacionar la actividad de los catalizadores con el número de vacantes aniónicas de azufre, tituladas mediante la adsorción de CO o NO analizada por espectroscopia FTIR. Sin embargo, no se ha establecido claramente si la función de hidrogenación (HYD) y la de desulfuración directa (DDS) se comportan de manera similar al variar el contenido metálico. De igual manera, existe una serie de efectos observados en las reacciones de HDS, que sugieren fuertemente que los sitios de DDS y de HYD no son los mismos. Estos efectos son:

- La presencia de grupos alquilo en la molécula de DBT, reduce severamente la actividad para la remoción de S por la vía de DDS, sin afectar significativamente la actividad de HYD.
- H_2S es un fuerte inhibidor para la remoción de S para la vía de DDS, pero sólo tiene un efecto menor en la HYD. [12, 50]
- Los estudios realizados acerca de los efectos ocasionados por los compuestos nitrogenados con carácter básico en la ruta de HYD, tomando en cuenta que estos compuestos sólo presentan un efecto moderado en la ruta de DDS. [51-54]

En el presente trabajo se pretende analizar las variaciones de actividad y selectividad de catalizadores NiMo soportados en alúmina y SiO_2 (4% peso)/ Al_2O_3 en la hidrodesulfuración de

dibenzotiofeno y la hidrogenación de naftaleno cuando se cambia la morfología de los cristales de MoS_2 al variar la carga de metal en el catalizador.

Hipótesis

La realización de un estudio sobre las variaciones de actividad y selectividad (HYD/DDS) durante la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno y la hidrogenación de naftaleno junto con la caracterización de la morfología de los cristales de MoS_2 y de número de sitios activos (vacantes aniónicas) al variar la carga metálica en catalizadores $\text{NiMo/SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, permitirá corroborar de manera experimental si las rutas de HYD y DDS ocurren en un solo sitio o en sitios diferentes.

Objetivo

Corroborar de manera experimental si las rutas de HYD y DDS ocurren en un solo sitio o en sitios diferentes, para el caso de catalizadores $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiMo/SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ usados en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno e hidrogenación de naftaleno.

Objetivos particulares:

- Analizar la variación de la actividad en la hidrogenación de naftaleno y sus derivados, de dos series de catalizadores: la primera de $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ y la otra de $\text{NiMo/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, en la que se varía el contenido de Mo manteniendo la relación atómica $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo})= 0.3$.
- Analizar la variación de la actividad en la Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno (DBT), de las dos series de catalizadores ya mencionadas.
- Caracterizar los catalizadores por medio de BET, SEM, TEM, TPR.
- Hacer la determinación de la cantidad y tipos de sitios coordinativamente insaturados presentes en los catalizadores preparados, mediante la adsorción de NO analizada por FTIR.

Referencia

- [1] Escrito "Estrategia nacional de energía" SENER, pagina web (02/04/2014): http://www.energia.gob.mx/res/PE_y_DT/pub/2013/ENE_2013-2027.pdf
- [2] Ancheyta, Jorge. "Modeling and simulation of catalytic reactors for petroleum refining" pp. 2,9. John Wiley & Sons, April 2011, ISBN: 978-0-470-18530-8
- [3] Chunshan Song, *Catalysis Today*, 86 (2003) pp. 211–263
- [4] B. C. Gates, Henrik Topsoe, *Polyhedron*, Vol. 16, No. 18 (1997) pp. 3213-3217
- [5] A.S. Walton, J.V. Lauritsen, H. Topsøe, F. Besenbacher, *Journal of Catalysis*, 308 (2013) pp. 306–318
- [6] Henrik Topsee, Bjerne S. Clausen, *Applied Catalysis*, 25 (1986) pp.273-293
- [7] G. Hagenbach, PH. Courty, B. Delmon, *Journal of Catalysis* 31, (1973) pp. 264-273
- [8] R. J. H. Voorhoeve, *Journal of Catalysis* 23, (1971) pp. 236-242
- [9] Israel Wachs, "Characterization of catalytic materials" pp. 109-124, Butterworth-Heinemann, (1992) ISBN 0-7506-9241-3
- [10] M. Daage, R. R. Chianelli, *Journal of Catalysis* 149, (1994) pp. 414-427
- [11] Jeppe V. Lauritsen, Jakob Kibsgaard, Georg H. Olesen, Poul G. Moses, Berit Hinnemann, Stig Helveg, Jens K. Nørskov, Bjerne S. Clausen, Henrik Topsøe, Erik Lægsgaard, Flemming Besenbacher, *Journal of Catalysis* 249 (2007) 220–233
- [12] I.V. Babich, J.A. Moulijn, *Fuel* 82 (2003) 607–631
- [13] Gabriela Macías, Jorge Ramírez, Aida Gutiérrez-Alejandre, Rogelio Cuevas, *Catalysis Today* 133–135 (2008) 261–266
- [14] Chunshan Song, Kondam Madhusudan Reddy, *Applied Catalysis A: General* 176 (1999) 1-10
- [15] Yinyong Sun, Roel Prins, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 8478 –8481
- [16] Xiang Li, Anjie Wang, Marina Egorova, Roel Prins, *Journal of Catalysis* 250 (2007) 283–293
- [17] Frederic Bataille, Jean-Louis Lemberon, Philippe Michaud, Guy Pérot, Michel Vrinat, Marc Lemaire, Emmanuelle Schulz, Michele Breysse, Slavik Kasztelan, *Journal of Catalysis* 191, (2000) 409–422
- [18] J.V. Lauritsen, M. Nyberg, J.K. Nørskov, B.S. Clausen, H. Topsøe, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, *Journal of Catalysis* 224 (2004) 94–106
- [19] Nan-Yu Topsøe, Henrik Topwe, *Journal of Catalysis* 75 (1982) 354-374
- [20] Nan-Yu Topsøe, Henrik Topwe, *Journal of Catalysis* 84 (1983) 386-401
- [21] Nan-Yu Topsøe, Henrik Topwe, *Journal of Catalysis* 139 (1993) 641-651

- [22] Nan-Yu Topsøe, Henrik Topsøe, *Journal of Catalysis* 139 (1993) 631-640
- [23] Carolina Leyva, Jorge Ancheyta, Arnaud Travert, Françoise Maugé, Laurence Marier, Jorge Ramírez, Mohan S. Rana, *Applied Catalysis A: General* 425–426 (2012) 1–12
- [24] P.L. Arias, J.F. Cambra, M.B. Guemez, J.A. Legarreta, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, *Bull. Soc. Chim. Belg.* vol. 104 N° 4-5 (1995)
- [25] R. Zanella, J. Maturano, R. Cuevas, J. Ramírez, L. Cedeño, *Revista Mexicana de Ingeniería Química Vol. 1* (2002) 13-21
- [26] Stewart F. Parker, Angelo Amorelli, Yvonne D. Amos, Catherine Hughes, Neil Porter, Jacqueline R. Walton, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1995, 91(3), 517-524
- [27] L. Portela, P. Grange, B. Delmon, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 37(4), (1995) 699-731
- [28] L. Cedefio, J. Ramirez, A. Lopez-Agudo, M. Vrinat, R. Lopez Cordero, *Hydrotreatment and Hydrocracking of Oil Fractions* (1997) pp. 369-372
- [29] A. Travert, C. Dujardin, F. Mauge, E. Veilly, S. Cristol, J.-F. Paul, E. Payen, *J. Phys. Chem. B* 110, (2006) 1261-1270
- [30] Antony Stanislaus, Abdulazeem Marafi, Mohan S. Rana, *Catalysis Today* 153 (2010) 1–68
- [31] Gopal H. Singhal, Ramon L. Espino, Jay E. Sobel, G. A. Huff, *Journal of Catalysis* 67, (1981) 457-468
- [32] Poul Georg Moses, Berit Hinnemann, Henrik Topsøe, Jens K. Nørskov, *Journal of Catalysis* 248 (2007) 188–203
- [33] Russell R. Chianelli, Mohammad H. Siadati, Myriam Perez De la Rosa, *Catalysis Reviews*, 48:1–41, 2006
- [34] Jakob Kibsgaard, Anders Tuxen, Kim G. Knudsen, Michael Brorson, Henrik Topsøe, Erik Lægsgaard, Jeppe V. Lauritsen, Flemming Besenbacher, *Journal of Catalysis* 272 (2010) 195–203
- [35] Henrik Topsøe, *Applied Catalysis A: General* 322 (2007) 3–8
- [36] Ana Cristina Alves Monteiro-Gezork, Reyna Natividad, John Mike Winterbottom, *Catalysis Today* 130 (2008) 471–485
- [37] Ana Cristina Alves Monteiro-Gezork, Astrid Effendi, John Mike Winterbottom, *Catalysis Today* 128 (2007) 63–73
- [38] T. Halachev, R. Nava, L. Dimitrov, *Applied Catalysis A: General* 169 (1998) 111-117
- [39] M. Brorson, A. Carlsson, H. Topsøe, *Catalysis Today* 123 (2007) 31–36
- [40] Henrik Topsøe, Bjerne S. Clausen, Franklin E. Massoth, “Hydrotreating Catalysis” Vol. 11 the series *Catalysis-Science and Technology* pp 1-269
- [41] Berit Hinnemann, Jens K. Nørskov, Henrik Topsøe, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 2245-2253

- [42] Perla Castillo-Villalón, Jorge Ramírez, Rogelio Cuevas, Pamela Vázquez, Rocío Castañeda, *Catalysis Today* 259 (2015) 140–149
- [43] Anna Carlsson, Michael Brorson, Henrik Topsøe, *Journal of Catalysis* 227 (2004) 530–536
- [44] Ancheyta, Jorge. “Modeling and simulation of catalytic reactors for petroleum refining” pp. 258. John Wiley & Sons, April 2011, ISBN: 978-0-470-18530-8
- [45] Naoyuki Kunisada, Ki-Hyouk Choi, Yozo Korai, Isao Mochida, Koji Nakano, *Applied Catalysis A: General* 273 (2004) 287–294
- [46] F. Sánchez-Minero, J. Ramírez, A. Gutiérrez-Alejandre, C. Fernández-Vargas, P. Torres-Mancera, R. Cuevas-García, *Catalysis Today* 133–135 (2008) 267–276
- [47] Oliver Y. Gutiérrez, Tatiana Klimova, *Journal of Catalysis* 281 (2011) 50–62
- [48] Sharath R. Kirumakki, Boris G. Shpeizer, Guggilla Vidya Sagar, Komandur V.R. Chary, Abraham Clearfield, *Journal of Catalysis* 242 (2006) 319–331
- [49] Aline Villarreal Medina, “Efecto de la adición de ácido cítrico en la actividad catalítica para la hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT de catalizadores NiMo/SiO₂/Al₂O₃” Tesis de maestro en ingeniería, pp. 5-6, Ingeniería química-procesos, facultad de química, UNAM, CD México, México (2013)
- [50] Seiji Kasahara, Takehiro Shimizu, Muneyoshi Yamada, *Catalysis Today* 35 (1997) 59-64
- [51] Georgina C. Laredo S, J. Antonio De los Reyes H., J. Luis Cano D., J. Jesús Castillo M. *Applied Catalysis A: General* 207 (2001) 103–112
- [52] Vito Lavopa, C. N. Satterfield, *Journal of Catalysis* 110 (1988) 375-387
- [53] Uday T. Turaga¹, Xiaoliang Ma, Chunshan Song, *Catalysis Today* 86 (2003) 265–275
- [54] Masatoshi Nagai, Tohru Sato, Akira Aiba, *Journal of Catalysis* 97 (1986) 52-58
- [55] Pagina web de SENER www.sener.gob.mx

Capítulo 2. Desarrollo Experimental

Preparación de soporte

Se manejaron dos soportes, γ - Al_2O_3 comercial (SASOL) con un área específica de $210 \text{ m}^2/\text{g}$ y un soporte mixto de SiO_2 (4% peso)/ γ - Al_2O_3 . El soporte mixto Si-Al fue preparado en el laboratorio, agregando la cantidad pertinente TEOS (tetraetilortosilicato, Aldrich 98%) que fue el precursor de sílice, a la misma alúmina utilizada como primer soporte, para obtener 4% en peso de sílice en el soporte mixto.

El procedimiento de preparación se muestra en la siguiente Figura:

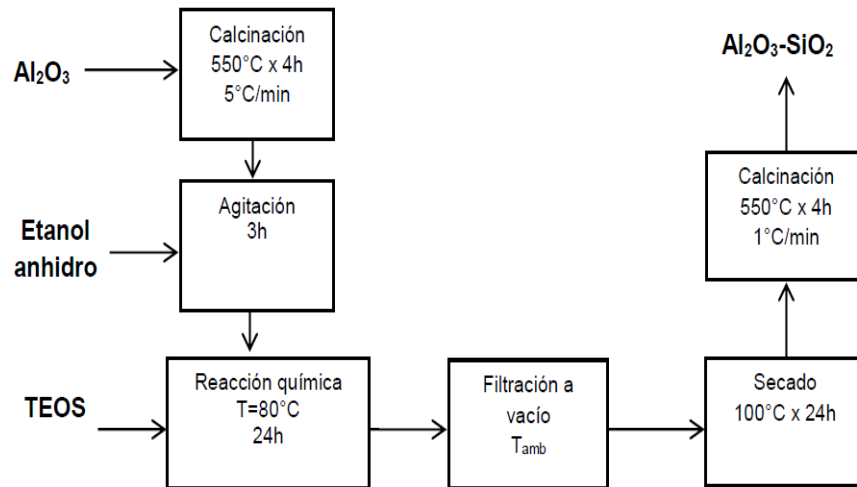


Figura 2.1 Diagrama de flujo para la preparación del soporte mixto $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

El soporte mixto $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtenido posee un área de $191 \text{ m}^2/\text{g}$, y los grupos OH's asociados a aluminios tetraédricos, que son los de mayor reactividad de la alúmina, quedan eliminados con la adición de sílice. Esto disminuirá la interacción entre la fase activa y el soporte, facilitando la formación de sitios tipo II. En la Figura 2.2 se muestran los espectros IR de ambos soportes donde se puede observar la atenuación de las bandas correspondientes a OH's de tipo II (puente entre dos átomos de Al^{3+} , 3730 cm^{-1}) y III (puente OH entre tres átomos de Al, 3680 cm^{-1}) y la banda correspondiente a OH's tetraédricos desaparece (Al-OH tetraédrico, que corresponde a una señal en IR en 3775 cm^{-1}). [1]

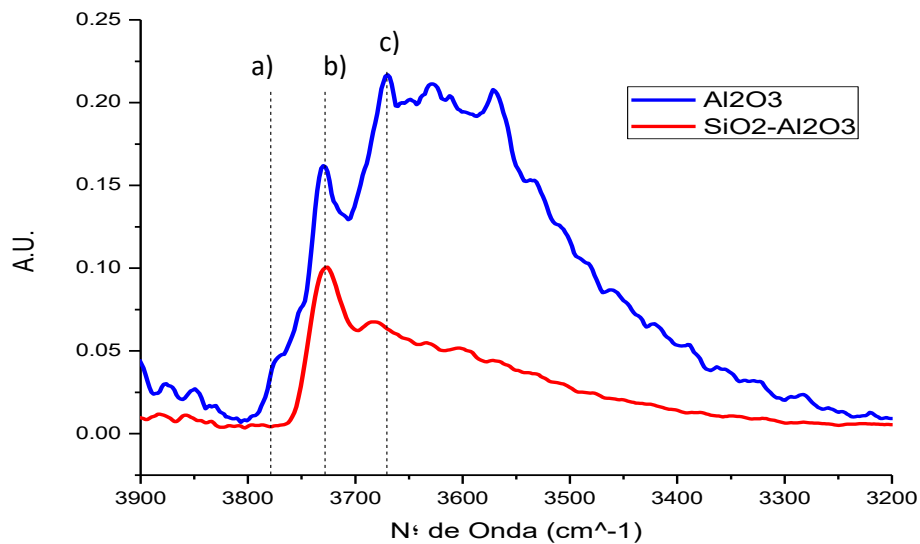


Figura 2.2 Espectro IR de la región de OH's, después de desgasificar a $T=723$ k durante 4 h a) OH's tetraédricos (3775 cm^{-1}), b) OH tipo II (3730 cm^{-1}) y c) OH tipo III (3680 cm^{-1}).

Preparación de catalizadores

Se prepararon 8 catalizadores divididos en dos series, en las cuales se varió la carga metálica para catalizadores Ni-Mo soportados en Al_2O_3 y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, la cargas nominales metálicas utilizadas para cada soporte fueron 1.4, 2.1 2.8 y 3.5 at de Mo/ nm^2 , manteniendo la relación Ni/(Ni+Mo) en 0.3, mediante el método de impregnación de mojado incipiente, y la impregnación de los metales fue simultánea.

El procedimiento de preparación fue el siguiente:

1. El soporte se impregna con una solución acuosa de heptamolibdato de amonio (HMA) $[(\text{NH}_4)_7\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ (Aldrich, 99.98%) y nitrato de níquel $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ (Aldrich, 99.8%), en las concentraciones necesarias para que usando el método de mojado incipiente se obtengan las distintas cargas metálicas.
2. El soporte impregnado se deja madurar durante 4 h en un ambiente de humedad.
3. Transcurrido el tiempo de maduración, el catalizador se coloca en un desecador durante toda la noche.
4. El catalizador se mezcla para homogenizarlo y se pone posteriormente a secar en una estufa BINDER-WCT, a una temperatura de 373 K, manteniendo el secado por 12 h con flujo trasversal de aire.

- El catalizador se lleva a una mufla y se calcina, siguiendo una rampa de calentamiento de 2°C/min hasta alcanzar 400°C y a esta temperatura se mantiene durante 4 h.

Mediante este procedimiento, obtenemos cuatro catalizadores NiMo/Al₂O₃ y cuatro catalizadores NiMo/SiO₂-Al₂O₃ con las respectivas cargas metálicas ya mencionadas. En la Tabla 2.1 se muestra la nomenclatura que se utilizará en el resto del trabajo para cada catalizador.

Tabla 2.1 Nomenclatura para los catalizadores.

Nomenclatura	Carga de Mo	Soporte
NiMoAl(1.4)	1.4 at Mo/nm ²	γ-Al ₂ O ₃
NiMoAl(2.1)	2.1 at Mo/nm ²	γ-Al ₂ O ₃
NiMoAl(2.8)	2.8 at Mo/nm ²	γ-Al ₂ O ₃
NiMoAl(3.5)	3.5 at Mo/ nm ²	γ-Al ₂ O ₃
NiMoSiAl(1.4)	1.4 at Mo/ nm ²	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
NiMoSiAl(2.1)	2.1 at Mo/ nm ²	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
NiMoSiAl(2.8)	2.8 at Mo/nm ²	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
NiMoSiAl(3.5)	3.5 at Mo/nm ²	SiO ₂ /Al ₂ O ₃

Activación de catalizador (Sulfuración)

Como ya mencionamos la fase activa de nuestros catalizadores son sulfuros de Mo y Ni, y mediante el procedimiento descrito anteriormente obtenemos principalmente MoO₃ soportado. Para que el catalizador sea activo se requiere un paso de sulfuración el cual es crucial para la obtención de un catalizador activo, en este trabajo se optó por una rampa de activación lenta para obtener una mejor sulfuración [2], mediante el siguiente procedimiento:

- En un reactor de cuarzo se colocan 0.3 g de catalizador, de manera que se forme una cama homogénea con las partículas del catalizador (malla 100).
- Se coloca el reactor en una línea de sulfuración, en la cual se introduce un flujo de H₂S/H₂ (15/85 % peso) de 15 cm³/min.
- Se arranca el programa de calentamiento continuo que se describe en la Figura 2.3, manteniendo constantes las condiciones del flujo del paso anterior.
- Para finalizar, se deja enfriar el reactor hasta alcanzar la temperatura ambiente, sin interrumpir el flujo del gas.

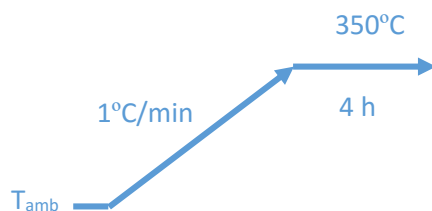


Figura 2.3 Rampa térmica utilizada en la activación de los catalizadores.

Evaluación de actividad catalítica

Para realizar la evaluación catalítica, se utilizó un sistema de reacción por lotes en un reactor agitado de la marca Parr de acero inoxidable. Los catalizadores de ambas series fueron evaluados mediante dos reacciones: Hidrogenación de naftaleno e Hidrodesulfuración de DBT.

Hidrogenación de naftaleno

El procedimiento para la evaluación catalítica en la hidrogenación de naftaleno es el siguiente:

1. En el reactor se colocan 40 ml de mezcla reactiva previamente preparada (3% vol. de naftaleno (J.T. Baker, 97%) en decano (Aldrich,99%)).
2. El reactor se inunda con N₂ como gas inerte.
3. Se pesan 0.25 g del catalizador activado y se agregan rápidamente al reactor. (En los recipientes utilizados para pesar el catalizador activado también se desplaza el aire con N₂ para evitar la oxidación).
4. Agregado el catalizador, se desplazan los gases del reactor utilizando H₂ y se presuriza el mismo hasta alcanzar 600 psi.
5. Se inicia la agitación del reactor y el ciclo de calentamiento rápido hasta alcanzar 320 °C y 1200 psi.
6. La reacción se lleva a cabo durante 7 h tomando muestras en los siguientes tiempos: 0, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 240, 300, 360, y 420 min. (Se procura extraer sólo el líquido necesario en cada muestra y para ello se utilizan insertos que minimizan la cantidad de muestra que se requiere para el análisis en el cromatógrafo).
7. Las muestras se analizan en un cromatógrafo de gases marca Agilent Technologies 7890A GC System, con detector de ionización de flama.

Hidrodeshulfuración de DBT

El procedimiento para la prueba catalítica en la hidrodeshulfuración de DBT es el siguiente:

1. En el reactor se colocan 40 ml de mezcla reactiva previamente preparada con 1000 ppm de azufre como dibenzotiofeno en decano (Aldrich,99%).
2. El reactor se inunda con N₂ como gas inerte.
3. Se pesan 0.25 g del catalizador activado y se agregan rápidamente al reactor.
4. Agregado el catalizador se desplazan los gases del reactor con H₂ y se presuriza hasta 600 psi.
5. Se comienza la agitación en el reactor y el ciclo de calentamiento rápido hasta alcanzar 320 °C y 1200 psi.
6. La reacción se lleva a cabo durante 7 h, tomando muestras en los siguientes tiempos: 0, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 240, 300, 360, y 420 min. (Se procura extraer solo el líquido necesario en cada muestra y para ello se utilizan insertos que minimizan la cantidad requerida de muestra para el análisis de productos en el cromatógrafo).
7. Las muestras se analizan en un cromatógrafo de gases marca Agilent Technologies 7890A GC System, con detector de ionización de flama.

Medición de área superficial y volumen de poro ^[3]

La determinación de las propiedades texturales se realiza mediante la fisisorción de nitrógeno en un equipo automático Micromeritics TriStar Surface Area and Porosity Analyzer. Las muestras son previamente limpiadas mediante un tratamiento térmico y en vacío (50 x 10⁻³ Torr) medio por 3 h a 270 °C.

El tratamiento térmico es el siguiente:

1. Se colocan 0.15 g de muestra en un porta-muestra del equipo Micromeritics TriStar.
2. En el Micromeritics Vac Prep 061, Sample Degas System, se coloca el porta-muestra y se arranca el vacío el equipo.
3. Se comienza con una rampa de calentamiento de 1 °C/min hasta alcanzar 90 °C manteniéndola constante durante 30 minutos.
4. Trascurridos los 30 min a 90°C, se inicia una nueva rampa de 10°C/min hasta alcanzar 270°C, que se mantiene constante durante 3 h.

5. Al terminar el tratamiento térmico en vacío, se pesa la muestra desgasificada sin exponer la al medio ambiente.
6. Se coloca el porta-muestra en el equipo Micromeritics TriStar Surface Area and Porosity Analyzer, cerciorándose que el vaso Dewar tenga el nivel adecuado de N₂ líquido y se inicia el programa de medición (Software Win3000).

Reducción a temperatura programada (TPR) ^[4]

Esta técnica de caracterización se utiliza para identificar la presencia de especies presentes en el catalizador y obtener información sobre el proceso de reducción.

Los experimentos se llevaron a cabo en un reactor tubular de cuarzo, en un equipo que posee un detector de conductividad térmica con control de temperatura lineal, para cuantificar la cantidad de H₂ consumida por la reducción de las diferentes especies reducibles presentes en el catalizador. El procedimiento experimental es el siguiente:

1. Se pesa la cantidad correspondiente de muestra seca de catalizador.
2. La muestra se mezcla con cuarzo molido, y se coloca un reactor de cuarzo.
3. Se coloca el reactor ya cargado con la muestra en el equipo de TPR y se arranca el software.
4. Se comienza con un pre-tratamiento térmico oxidativo para asegurar que todas las especies se encuentran en estado oxidado y con el fin de eliminar la humedad y otras impurezas del catalizador, utilizando una corriente de aire con un flujo de 30 ml/min y la rampa que se muestra en la Figura 2.4.

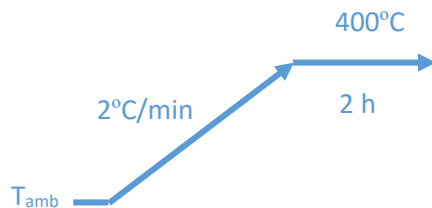


Figura 2.4 Rampa de calentamiento para el tratamiento térmico de los catalizadores.

5. Al terminar el tratamiento térmico, se enfría la muestra hasta temperatura ambiente.
6. Se abre la línea de H₂/Ar (10% H₂) 25 ml/min.

7. Se comienza con la reducción utilizando la rampa que se muestra en la Figura 2.5, y se registran datos de consumo de hidrógeno vs temperatura (termograma).

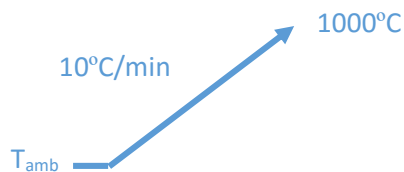


Figura 2.5 Rampa de calentamiento para el análisis de TPR de los catalizadores.

Espectroscopia de Infrarrojo y adsorción de monóxido de nitrógeno (NO) [5]

Con el objeto de calcular la actividad catalítica por sitio activo, los sitios activos son cuantificados evaluando el número de vacantes aniónicas mediante la adsorción de NO. Usualmente se intenta correlacionar la actividad del catalizador con esta medida. La cantidad de la moléculas sonda adsorbidas se monitorea a través de los cambios en las bandas del espectro de infrarrojo del catalizador, generados por la adsorción de la molécula sonda.

Para realizar la caracterización mediante adsorción de NO se utiliza el siguiente procedimiento:

1. Se pulveriza el catalizador a una malla superior a 150
2. Con la ayuda de una prensa y dos cilindros concéntricos se fabrica una pastilla de 6.5 mg/cm^2 .
3. La pastilla obtenida se coloca en una celda para IR con ventanas de KBr y se somete a un proceso de sulfuración a las mismas condiciones que se utilizan para la activación de los catalizadores.
4. Posteriormente la celda se desgasifica en vacío a una temperatura de 723 K durante 4 h.
5. Posterior a esto se introducen pequeñas dosis de NO a temperatura ambiente hasta alcanzar 10 Torr, y después de cada pulso se registra el espectro de IR utilizando un espectrofotómetro FTIR marca Nicolet-Thermoscientific modelo 6700. Todos los espectros se registraron utilizando una resolución de 4 cm^{-1} y 100 barridos por espectro.

Microscopía electrónica ^[6]

SEM

El microanálisis elemental EDS (detección de rayos X) de los soportes y catalizadores, fue obtenido mediante un microanálisis realizado con un equipo OXFORD, modelo ISIS acoplado a un microscopio JEOL-5900-LV SEM.

Las muestras se preparan de la siguiente forma: en un porta muestra de aluminio se coloca una película de carbón de aproximadamente 0.5 nm de espesor y encima se coloca la muestra. La resolución del SEM puede acercarse a pocos nanómetros (3.5 nm), y puede operar a aumentos que ajustan a 18x 300,000x.

TEM

El TEM puede caracterizar los siguientes aspectos:

1. Composición elemental.
2. Grupos de simetría y espacio (tanto locales como globales).
3. Morfología.
4. Nanoporosidad y parámetros topológicos de un material.

La resolución del TEM puede acercarse a pocos nanómetros (0.5 nm), y puede operar a aumentos que van de 3×10^5 a 10^6 x.

Con el objetivo de obtener la composición y dispersión de las fases metálicas, los catalizadores se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX) usando un microscopio modelo JEOL JSM-5900LV y para obtener el apilamiento y tamaño de los cristales se utiliza el microscopía electrónica de transmisión (TEM) marca JOEL, modelo 2010.

Para el análisis en TEM las muestras sulfuradas con el mismo procedimiento descrito en el tema de activación del catalizador fueron pulverizadas y colocadas en heptano. Previo a la prueba, el operador del microscopio dispersó la muestra utilizando ultra-sonido durante 5 min, después dejó asentar el sólido y toma unas cuantas gotas de la parte superior de la suspensión y las deposita en una rejilla de cobre previamente recubierta con una película de carbón coloidal, posteriormente la muestra preparada se introduce en el equipo.

Referencias

- [1] Aline Villarreal Medina, "Efecto de la adición de ácido cítrico en la actividad catalítica para la hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT de catalizadores NiMo/SiO₂/Al₂O₃" Tesis de maestría en Ingeniería, pp. 46, Ingeniería Química-Procesos, Facultad de Química, UNAM, Cd. México, México (2013)
- [2] A Villarreal, J Ramírez, L Cedeño Caero, P Castillo Villalón, A Gutiérrez-Alejandre, *Catalysis Today*, 250, (2015) 60–65
- [3] Michel Che, Jacques C. Védrine, "Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts – From Structure to Surface Reactivity" Vol. 2, 1ª ed., pp. 853-879, Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, (2012)
- [4] J. W. Niemantsverdriet, "Spectroscopy in Catalysis: An Introduction" 2ª ed., pp. 9-19 Wiley-VCH, Weinheim, Federal Republic of Germany (2000)
- [5] Michel Che, Jacques C. Védrine, "Characterization of Solid Materials and Heterogeneous Catalysts – From Structure to Surface Reactivity" Vol. 2, 1ª ed., pp. 3-48, Copyright Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, (2012)
- [6] J. W. Niemantsverdriet, "Spectroscopy in Catalysis: An Introduction" 2ª ed., pp. 169-200 Wiley-VCH, Weinheim, Federal Republic of Germany (2000)

Capítulo 3. Resultados y Discusión

Propiedades Texturales del Soporte y Catalizadores

Los catalizadores heterogéneos generalmente son materiales porosos con altas áreas superficiales específicas, donde el volumen de poro, el tamaño promedio de diámetro de poro y el área superficial, a menudo juegan un papel importante en el número y tipo de sitios activos; así como en la velocidad de difusión de entrada y salida de reactantes y productos en los poros del catalizador. Por eso la importancia de caracterizar las propiedades morfológicas y texturales de los soportes y los catalizadores.

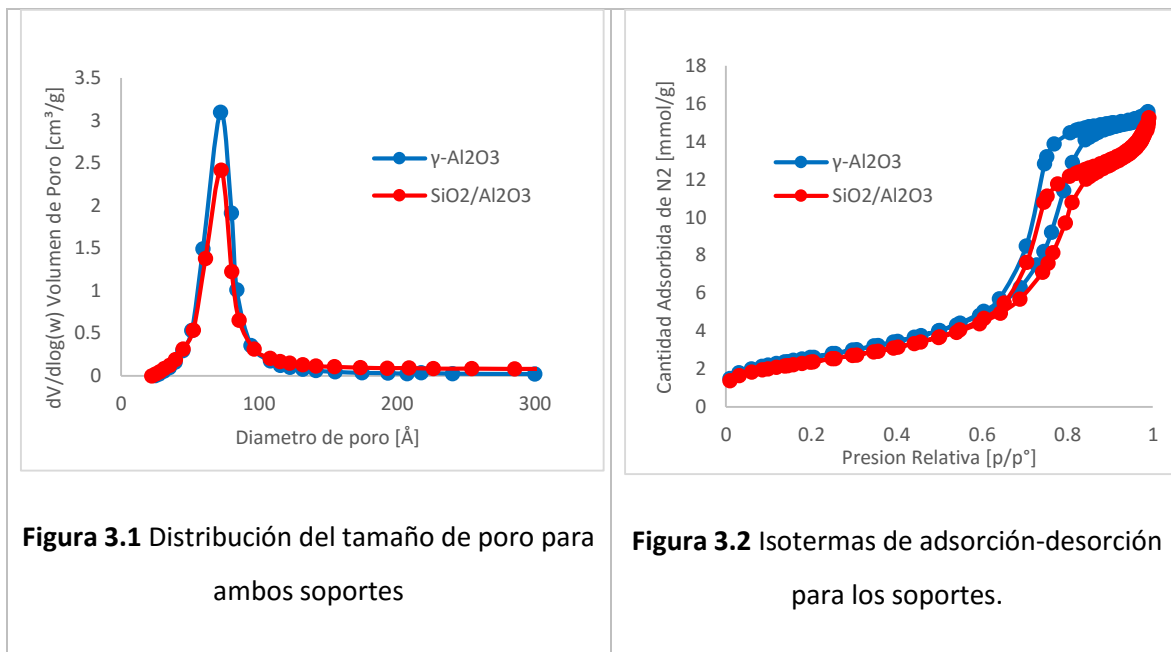
El método más común para la determinación de las propiedades texturales se basa en las isotermas de adsorción-desorción de un gas en la superficie, típicamente nitrógeno gaseoso.

En este trabajo se caracterizó la alúmina, el soporte mixto $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, y los catalizadores soportados; los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1 Propiedades texturales del soporte y catalizadores antes de sulfurar.

Muestra	Área específica [m^2/g]	Diámetro promedio de poro [Å]	Volumen de poro promedio [cm^3/g]
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	210.9	98.9	0.54
$\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$	185.9	106.7	0.51
NiMoAl(1.4)	205.2	91.8	0.48
NiMoAl(2.1)	191.5	91.2	0.45
NiMoAl(2.8)	183.4	83.2	0.43
NiMoAl(3.5)	182.8	73.1	0.39
NiMoSiAl(1.4)	179.4	90.3	0.42
NiMoSiAl(2.1)	171.2	70.3	0.43
NiMoSiAl(2.8)	169.0	98.1	0.42
NiMoSiAl(3.5)	165.1	69.1	0.42

En los resultados mostrados en la Tabla 3.1 se puede observar que la alúmina posee el área esperada para su tipo ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) y que la adición de carga metálica provoca una disminución de área y volumen de poro, lo cual es esperado al depositarse fase metálica en la superficie del soporte.



En la Figura 3.1 se pueden comparar la distribución de diámetro de poro de la alúmina con la del soporte mixto, ambas curvas muestran diámetros de poro similares con una distribución angosta en una tendencia monomodal (un solo tipo de poros). Las isothermas de adsorción y desorción mostradas en la Figura 3.2 también muestran similitudes ya que ambas son isothermas de tipo IV características de materiales mesoporosos, y la histéresis presente en ambos soportes es clasificada como H1 de acuerdo con la IUPAC. Con estos resultados se puede establecer que la depositación de sílice solo provoca una reducción de diámetro de poro y no se observa bloqueo de poros, la disminución del diámetro se refleja también en una ligera disminución de volumen de poro y de área superficial para el soporte mixto.

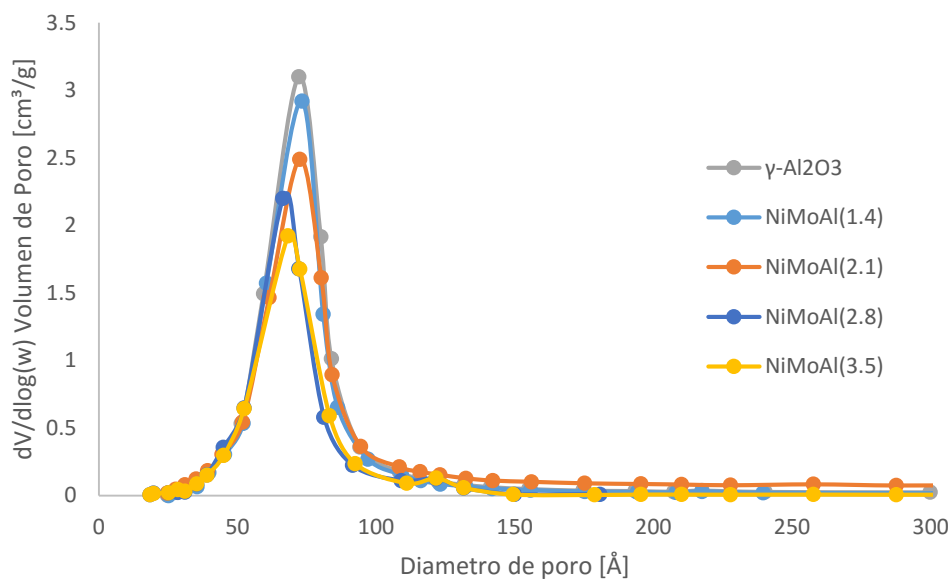


Figura 3.3 Distribución del tamaño de poro para el soporte y los catalizadores soportados en alúmina no activados.

En la Figura 3.3, se observa la distribución de poros para la serie de catalizadores soportados en alúmina que van desde 1.4 hasta 3.5 at de Mo/nm² y, junto con la Tabla 3.1 muestra que el volumen de poro se va reduciendo conforme aumenta la carga metálica, pero las curvas de distribución de diámetro de poro mantienen una distribución afín entre ellas, esto demuestra que no se están bloqueando poros al introducir las distintas cargas metálicas. Un comportamiento similar se obtiene en los catalizadores soportados en SiO₂Al₂O₃. Este comportamiento de la distribución de tamaños es el esperado debido a la mayor saturación del soporte obtenida al introducir más carga metálica, con lo cual los poros van disminuyendo su diámetro posiblemente debido al depósito uniforme de Mo y Ni en todos los poros.

En las isothermas de adsorción-desorción mostradas en la Figura 3.4 se puede observar algunas de las curvas típicas para las series de catalizadores en este trabajo, los distintos catalizadores soportados en alúmina y los soportados en sílice-alúmina mantienen la forma tipo VI con la histéresis H1 que muestra el soporte.

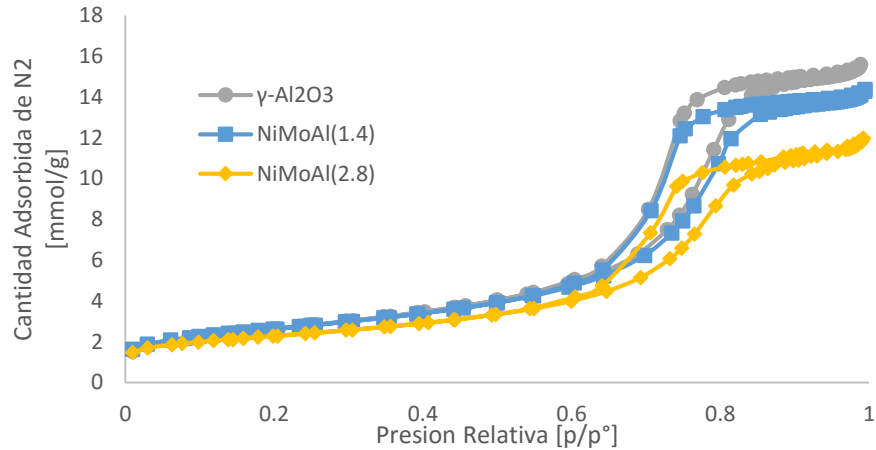


Figura 3.4 Isothermas de adsorción-desorción para la Al₂O₃ y los catalizadores NiMo con cargas metálicas 1.4 y 2.8 at Mo/nm² soportados en Al₂O₃ no activados.

Reducción a temperatura programada (TPR)

A fin de entender mejor la interacción del precursor de la fase activa con el soporte se realizó la caracterización de TPR, al utilizar esta técnica es posible diferenciar las distintas especies reducibles presentes sobre la superficie del soporte, y se pueden inferir algunas de las propiedades como la fortaleza de la interacción de la especie metálica con el soporte.

En la Figura 3.9 se presentan los gráficos de consumo de H₂ para los cuatro catalizadores soportados en alúmina. Se observa un primer pico cercano a 380 °C como en muchos catalizadores típicos de alúmina [2-10] que es atribuido a la reducción de Mo⁶⁺ a Mo⁴⁺ en especies bien dispersas en coordinación octaédrica. La siguiente zona de reducción detectada se encuentra entre los 440 y 600°C este intervalo está asociado a especies poliméricas y segregadas de molibdeno en coordinación octaédrica y, finalmente un pico ancho encontrado en la región de 600 a 1000°C que está conformado por dos contribuciones, una de alta temperatura perteneciente a especies de molibdeno tetraédricas que se encuentran en fuerte interacción con el soporte y a temperatura menor, la contribución de la segunda reducción de los molibdeno octaédricos (Mo⁴⁺ a Mo⁰).

Aunque la región entre 440-600 se atribuye principalmente a las especies de molibdeno octaédricas segregadas [9,10], en el termograma de los catalizadores soportados en Al₂O₃ se puede apreciar un marcado pico alrededor de 500°C, que parece cobrar relevancia exceptuando la muestra NiMoAl(2.8). Este pico presumiblemente puede atribuirse a la presencia de NiO segregado [6-8].

Este mismo pico parece presentarse en el catalizador NiMoSiAl(1.4), y parece ser indicio de que los catalizadores que poseen esta banda no han sido promovidos completamente.

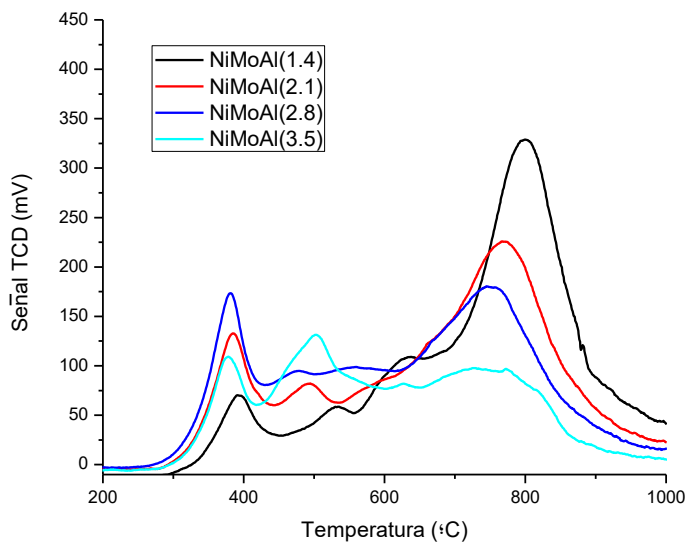


Figura 3.9 TPR de los catalizadores NiMo soportados en alúmina.

Figura 3.10 TPR de los catalizadores NiMo soportados en sílice-alúmina.

Así, para los catalizadores soportados en alúmina con baja carga metálica como por ejemplo 1.4 at Mo/nm² encontramos que predominan las especies de molibdeno tetraédricas y conforme se

incrementa esta carga (2.1 y 2.8 at Mo/nm²) aumentan las especies de molibdeno octaédricas, hasta cargas ya superiores de 3.5 at Mo/nm² donde disminuyen nuevamente las octaédricas para llevar a cabo la formación de especies de molibdeno poliméricas y segregadas; sin embargo en los cuatro catalizadores existe la presencia de estas últimas especies.

Si comparamos la Figura 3.10 contra la 3.9 podemos percatarnos que el soporte SiO₂-Al₂O₃ favorece la formación de especies octaédricas de Mo que se reducen a baja temperatura (<400°C) conforme se incrementa la carga metálica, sin embargo cuando la carga metálica está por debajo de la monocapa como sucede con 1.4 at Mo/nm², una proporción alta de los átomos de Mo están en contacto con el soporte debido a que existe poco apilamiento, observándose para este caso, un desplazamiento del pico de reducción en este catalizador hacia temperaturas más altas. Sin embargo, esta interacción fuerte entre metal y soporte es considerablemente menor que en el soporte de alúmina, ya que aunque se forma un pico entre los 750-1000°C éste mantiene una altura similar a los picos de baja temperatura que corresponden a especies de baja interacción. Es muy posible que este pico de alta temperatura corresponda a la segunda reducción de especies de Mo octaédrico (Mo⁴⁺ a Mo⁰) y probablemente a una cantidad pequeña de Mo en coordinación tetraédrica. Para las cargas metálicas de 2.1, 2.8 y 3.5 la presencia de especies tetraédricas es muy pequeña.

En resumen, los resultados de TPR están de acuerdo con lo esperado para cada soporte. Es decir una mayor interacción soporte-metal en los catalizadores donde se utiliza alúmina, al observarse una gran cantidad de especies de molibdeno tetraédricas exceptuando el catalizador NiMoAl(3.5) en el cual predominan las especies aglomeradas formadas por la alta carga metálica que rebasa el contenido correspondiente a una monocapa y que se encuentra entre 2.1 y 2.8 at de Mo/nm². En contraste, para el soporte mixto la interacción metal- soporte es menor ya que predominan las especies de molibdeno en coordinación octaédrica.

Microscopia electrónica de barrido (SEM)

La microscopia electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) utiliza un haz de electrones que sustituye la luz como fuente de iluminación, esto proporciona imágenes de hasta 1 nm de resolución, superando a los microscopios ópticos. Los microscopios electrónicos son capaces de observar estructuras más finas gracias a que los electrones tienen una longitud de onda más

corta que la luz visible. El SEM interactúa con la muestra a una profundidad de 1 μm y equipado con un detector de rayos X puede proporcionar información de la composición química cercana a la superficie.

Utilizando esta técnica se puede comprobar la cantidad de SiO_2 que se depositó en la superficie de la Al_2O_3 , utilizando los resultados arrojados por la detección de rayos X. Estos resultados que se presentan en la Tabla 3.2 muestran que los lotes preparados de soporte mixto tienen el 4% en peso de sílice deseado en la preparación. La desviación más grande es de 10% y se presenta en el lote 2 al superar con 0.4 el valor deseado, mientras que los lotes 1 y 3 presentan una variación menor de 5%.

Tabla 3.2 Resultados SEM para el soporte mixto preparado

Muestra de soporte mixto	% peso SiO_2
Lote 1	3.8
Lote 2	4.4
Lote 3	3.95

Por otro lado, los resultados de contenido de Mo obtenidos por SEM para los catalizadores se muestran en la Tabla 3.3, este porcentaje de molibdeno es utilizado posteriormente junto con los resultados de TEM para calcular la cantidad de cristales de MoS_2 y el número de Mo ubicado en el borde superior de los cristales de MoS_2 .

Tabla 3.3 resultados SEM para los catalizadores.

Catalizador	Carga de Mo % peso (SEM)	Catalizador	Carga de Mo % peso (SEM)
NiMoAl(1.4)	4.47	NiMoSiAl(1.4)	3.92
NiMoAl(2.1)	6.30	NiMoSiAl(2.1)	6.51
NiMoAl(2.8)	7.98	NiMoSiAl(2.8)	8.00
NiMoAl(3.5)	11.80	NiMoSiAl(3.5)	10.90

Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

En el análisis realizado para los catalizadores en este trabajo tienen gran relevancia las propiedades morfológicas de los cristales de sulfuro de molibdeno soportados. Por lo que se realiza el estudio con HRTEM de los distintos catalizadores sulfurados antes de reacción.

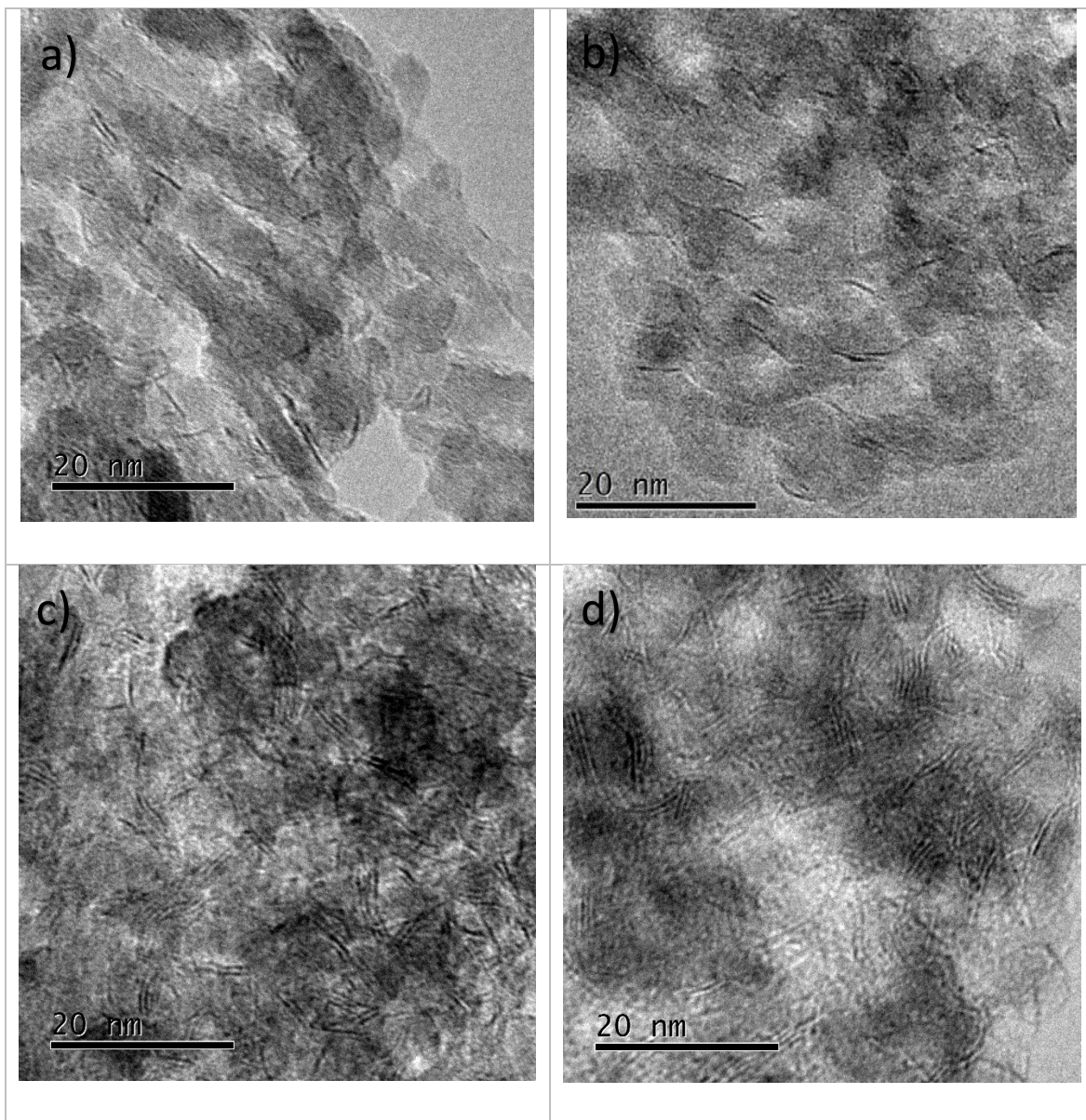


Figura 3.5 Micrografías HRTEM de catalizadores sulfurados, a) NiMoSiAl(1.4), b) NiMoSiAl(2.1), c) NiMoSiAl(2.8), d) NiMoSiAl(3.5).

La Figura 3.5 muestra cuatro imágenes que corresponden a las micrografías obtenidas con HRTEM de los catalizadores soportados en sílice-alúmina con las diferentes cargas metálicas de 1.4,

2.1, 2.8 y 3.5 at de Mo/nm². En las imágenes los cristales de MoS₂ se puede apreciar como rayas mas oscuras.

A simple vista resalta como se va modificando la dispersión de la fase activa con el aumento de la carga metálica en el soporte mixto, algo similar sucede en la alúmina. En estas imágenes mostradas a forma de ejemplo y otras no mostradas se realizaron mediciones de longitud y apilamiento de más de 500 cristalitas de MoS₂. Los resultados del análisis estadístico se presentan en la Figura 3.6 para la serie de catalizadores soportados en alúmina y en la Figura 3.7 para los soportados en sílice-alúmina.

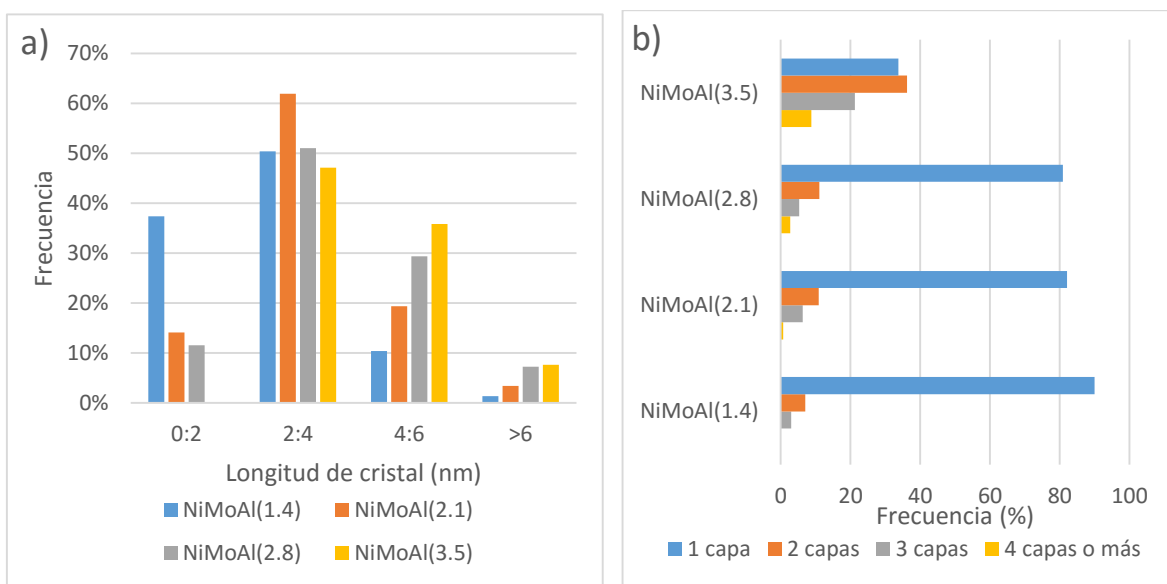


Figura 3.6 Morfología de los cristales de NiMo/Al₂O₃ sulfurados a) Distribución de tamaño b) Apilamiento.

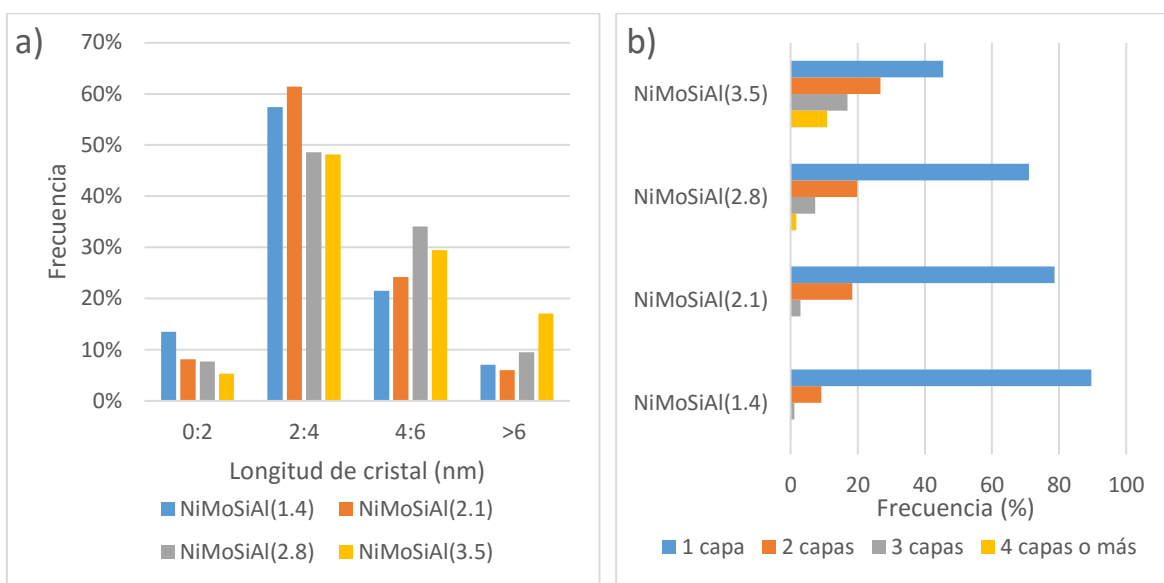


Figura 3.7 Morfología de los cristales de NiMo/SiO₂Al₂O₃ sulfurados a) Distribución de tamaño b) Apilamiento.

Los catalizadores NiMoAl(1.4) y NiMoSiAl(1.4) presentan el mismo porcentaje de cristales en monocapa (90%), pero en lo que difieren es que el catalizador soportado en alúmina presenta una mayor cantidad de cristales pequeños menores a 2 nm, lo que está de acuerdo con la interacción más fuerte del soporte de alúmina. Los catalizadores con cargas de 2.1 y 2.8 at Mo/nm² presentan frecuencias similares en la longitud de tamaño del cristal, pero un ligero apilamiento mayor en el soporte mixto de sílice-alúmina. En los catalizadores con carga de 3.5 at Mo/nm² ambos presentan un fuerte apilamiento y una población cercana al 50% de cristales por arriba de los 4 nm.

Estas características de las partículas repercuten directamente en la población relativa de átomos de Mo presentes en el plano superior del cristal y en su borde. Si se acepta la propuesta de que los sitios BRIM están localizados cerca del borde superior del cristal, la población de estos sitios activos debe de ser proporcional al número de átomos de Mo en este borde. Por lo tanto, utilizando un modelo geométrico [1] se puede estimar la cantidad de átomos de Mo localizados en el borde superior. El número calculado de estos átomos se muestra en la Figura 3.8, graficado contra la carga de Mo (átomos por nm²) de cada catalizador, donde se puede apreciar una tendencia de ascenso hasta alcanzar la monocapa y que posteriormente se mantiene un valor constante. Los cálculos realizados se presentan en el apéndice B. Estos resultados indican que después de la monocapa los átomos de Mo adicionales en la carga de 3.5 átomos de Mo/nm² contribuyen al apilamiento de los cristallitos de MoS₂ pero poco a la formación de nuevos cristales.

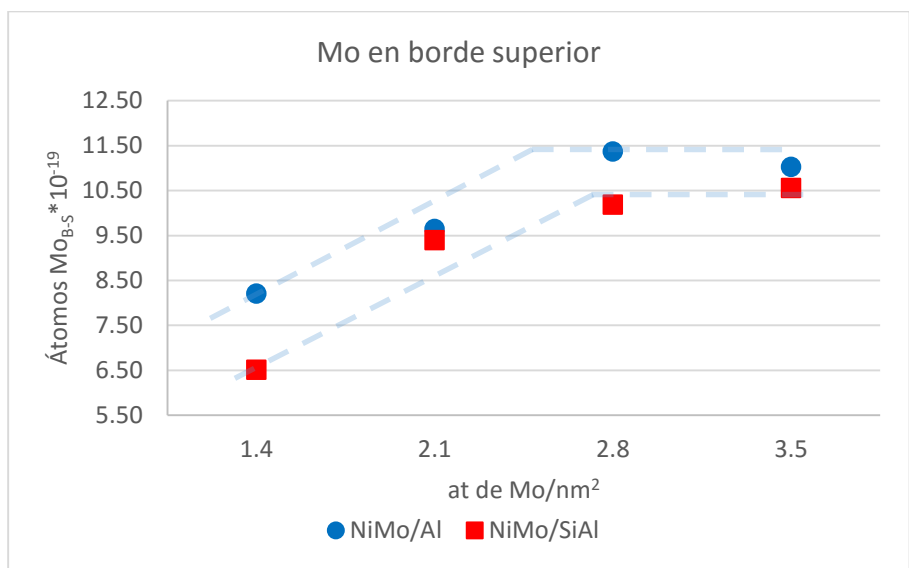


Figura 3.8 Concentración de átomos de Mo presentes en el borde superior los cristales de MoS₂ versus la carga de metal.

En la Figura 3.8 también se puede apreciar una ligera cantidad mayor de Mo en el borde superior en los catalizadores soportados en alúmina, lo cual se debe en parte a la presencia de cristales más cortos en este soporte, como se puede apreciar en la Tabla 3.4, donde se muestra la longitud promedio de cristal y, como ya se había observado en las Figura 3.6 a) y 3.7 a) los cristales formados en alúmina son más pequeños, lo que repercute en una fracción mayor de molibdenos en el borde superior.

Tabla 3.4 Longitud y apilamiento promedio de cristales de sulfuro de molibdeno para las distintas cargas de Mo en alúmina y en sílice-alúmina.

Carga de Mo	NiMoAl		NiMoSiAl	
	Longitud promedio (nm)	Nº de capas promedio	Longitud promedio (nm)	Nº de capas promedio
1.4	2.3	1.11	2.9	1.08
2.1	3.0	1.25	3.3	1.24
2.8	3.4	1.31	3.7	1.41
3.5	3.7	2.07	4.0	2.01

Pruebas de Actividad Catalítica

Reacción de HYD de Naftaleno a tetralina

La prueba de actividad de HYD se evaluó utilizando la primera y segunda hidrogenación de la molécula de naftaleno. Las condiciones de reacción ya fueron descritas en el capítulo 2, y tomando en cuenta las condiciones para esta reacción se pueden establecer algunas consideraciones. La concentración de hidrógeno se puede considerar casi constante durante la reacción ya que la variación del mismo es pequeña al compararse con la alimentación al reactor que fue hecha en exceso (7 veces más moles de H₂ de las requeridas), por lo tanto, se puede considerar que la cinética seguida por la reacción es de pseudo-primer orden [11,12].

La determinación de las constantes cinéticas se realizó utilizando el software Scientist de MicroMath como se muestra en el Apéndice C.

El producto de la primera hidrogenación de naftaleno es tetralina, de acuerdo a la literatura se trata de una reacción reversible [13,14,16], pero cabe mencionar que el naftaleno presenta un mecanismo de reacción que depende fuertemente de las condiciones de operación utilizadas y principalmente del catalizador como se puede observar en la referencia [13 y 15] donde las temperatura de reacción y el catalizador utilizado afecta el rendimiento de los productos. En este trabajo la reversibilidad de la reacción es prácticamente nula debido a las condiciones de reacción utilizadas y los catalizadores NiMo que se utilizaron, resultando constantes cinéticas prácticamente de valor cero en el paso reversible de tetralina a naftaleno (ver Figura 1.12 del capítulo 1).

La tetralina se considera el principal producto de la hidrogenación de naftaleno, dado que la constante cinética de formación de ésta es un orden de magnitud mayor que la constante de consumo hacia decalinas, en la Figura 3.11 se puede apreciar que los valores de la constante cinética son del orden de 10⁻³ mientras que los valores reportados en la Figura 3.12 se encuentran en el orden de 10⁻⁴. Girgis y Gates [16] postulan que las moléculas poli-aromáticas son más reactivas que las mono-aromáticas explicando esta diferencia de un orden de magnitud.

En la Figura 3.11 se muestran los valores estimados para la constante cinética de HYD de naftaleno para los diferentes valores de carga metálica de Mo en los catalizadores.

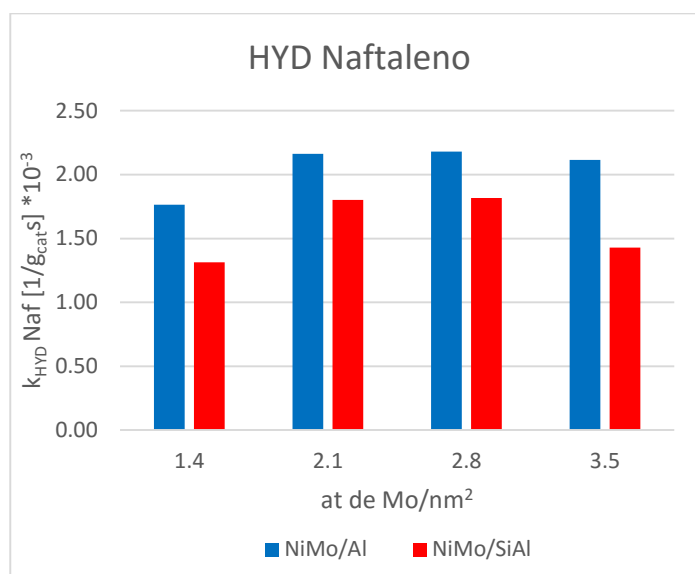


Figura 3.11 Constante cinética de HYD de Naftaleno NiMo/Al₂O₃ y NiMo/SiO₂-Al₂O₃, a 320 °C, 1200 psi.

Los resultados mostrados en la Figura 3.11 muestran una actividad que crece en las primeras dos cargas (1.4-2.1 at/nm²) para la carga de 2.8 at/nm² prácticamente se mantiene la actividad, para descender ligeramente en la carga más alta. El descenso de la actividad a la carga de 3.5 at Mo/nm² se puede explicar por la pérdida en la dispersión al sobrepasar la carga metálica de monocapa observadas en los resultados de HRTEM (Figura 3.6 b y 3.7 b)

La tendencia de estos resultados indica que no solo los sitios del borde superior son activos en la hidrogenación de naftaleno y que posiblemente exista una relación con otro tipo de sitios.

En la literatura, Cortes y Thybaut [17] reportan que la adsorción de naftaleno se presenta principalmente sobre sitios CUS, lo cual coincide con los resultados aquí presentados como más adelante se corroborará al correlacionar ambos valores.

Reacción de HYD de Tetralina a Decalinas

Como ya se mencionó, la hidrogenación del primer anillo aromático del naftaleno es mucho más fácil que la hidrogenación del anillo aromático en la tetralina, por lo tanto analizar la HYD de esta última molécula puede ayudar a conocer con mayor claridad los detalles de los sitios con alto potencial hidrogenante en los catalizadores NiMo-S, ya que la tetralina sólo podrá ser hidrogenada ante los sitios con carácter fuertemente hidrogenante.

En la prueba de actividad catalítica de hidrogenación de tetralina, los productos cis-decalina, y trans-decalina fueron cuantificadas como decalinas totales. En la Figura 3.12 se pueden observar los valores calculados para la constante cinética de hidrogenación de tetralina, y de acuerdo con este resultado, la actividad de los catalizadores aumenta con la carga metálica hasta alcanzar una meseta que coincide con la monocapa teórica, y a partir de ésta se mantiene. Esta tendencia es lógica de acuerdo con la propuesta de que la reacción ocurre sobre los sitios BRIM con carácter fuertemente metálico propuestos por Topsøe los cuales se localizan en la tapa superior del cristal de MoS₂. Sabiendo que al aumentar la carga metálica debe de aumentar esta cantidad de sitios mientras la carga metálica se encuentre por debajo de la monocapa, a partir de este punto la cantidad de sitios BRIM debe mantenerse constantes al aumentar la carga metálica, debido a que los cristales comienzan a apilarse y la cantidad de sitios BRIM, que sólo se localizan en el plano superior de los cristales de MoS₂, se mantiene constante.

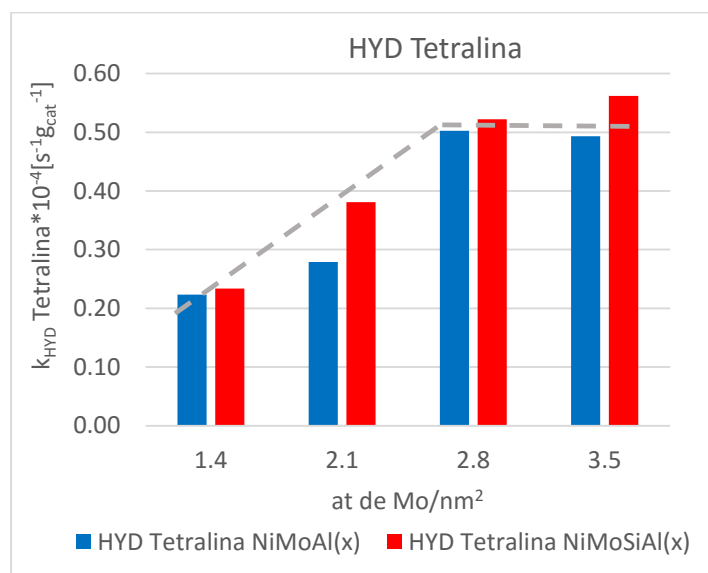


Figura 3.12 Constante cinética de HYD de tetralina NiMo/Al₂O₃ y NiMo/SiO₂-Al₂O₃, a 320 °C, 1200 psi.

Si observamos los resultados de la Figura 3.12, el comportamiento es similar para los catalizadores soportados en ambos soportes y los valores obtenidos para cada carga no difieren mucho para la misma carga en los distintos soportes, a pesar de que se esperaría que la alúmina limitara más la actividad de hidrogenación al disminuir el carácter metálico por tener una mayor

interacción con el precursor de la fase activa. Sin embargo, este resultado se puede explicar al recordar el procedimiento de activación, el cual consta de una rampa de calentamiento lenta de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$, que junto con el tiempo en la meseta alcanza cerca de 10 h, teniendo más tiempo para romper los enlaces Mo-O-Al y alcanzar una activación completa. En un trabajo reportado por A. Villareal y colaboradores [18], donde realizaron experimentos de TPS a distintas rampas de calentamiento y su comparación con la actividad catalítica alcanzada para cada rampa demuestran que rampas de calentamiento lentas realizan una mejor sulfuración y producen catalizadores más activos. Con lo anterior se puede decir que con esta rampa de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ las especies de Mo oxidado se sulfuran adecuadamente.

Si retomamos la tendencia de la cantidad de átomos de Mo en el borde superior, presentados en la Figura 3.8, se puede apreciar que la actividad de los catalizadores sigue un comportamiento similar, esto indica que la tendencia de la actividad catalítica al variar la carga metálica está directamente relacionada con el cálculo de los molibdenos localizados en el borde superior de los cristales de MoS_2 . Si observamos ambos gráficos (Figura 3.8 y 3.11) veremos que mientras la carga metálica está por debajo de la monocapa, tanto la actividad de hidrogenación como la cantidad de Mo en el borde superior se incrementan, y cuando el contenido metálico rebasa la monocapa, la actividad catalítica de hidrogenación se mantiene prácticamente invariante debido a que la cantidad de Mo en el borde superior prácticamente no aumenta ya que la mayor carga metálica sólo contribuye al apilamiento.

Rautanen y Lylykangas [19] proponen que la hidrogenación de tetralina requiere una adsorción π para ser hidrogenada, por otro lado Lauritsen y Moses [20,21] realizaron un estudio de DFT en MoS_2 y proponen que los sitios activos para la hidrogenación se encuentran en el plano basal de los cristales.

Reacción de HDS para DBT

La segunda prueba de actividad realizada a los catalizadores fue la hidrodeshulfuración de DBT, también realizada bajo las condiciones descritas en el capítulo 2. Esta reacción presenta dos rutas de reacción paralelas, la desulfuración directa (DDS) y la hidrogenación (HYD) que tienen como productos bifenilo (generalmente abreviado como BP por las siglas en inglés) para la ruta de DDS y ciclohexilbenceno (CHB) que puede posteriormente hidrogenarse hasta biciclohexilo (BCH) en la ruta de HYD. El cálculo de las constantes de rapidez de reacción para las rutas de DDS y HYD, es decir k_{DDS} y k_{HYD} , se muestran en el esquema condensado de la reacción en la Figura 1.10.

En la Figura 3.13 observamos la tendencia que toma la constante cinética para la ruta de DDS en los catalizadores NiMo soportados en alúmina y los soportados en sílice-alúmina. Las tendencias de actividad son muy similares en ambos soportes ya que en los dos observamos como la actividad crece al aumentar la carga metálica hasta alcanzar la monocapa y luego desciende. Otra cosa que se puede observar en los resultados de la Figura 3.13 al igual que en los de la Figura 3.11, es que los catalizadores soportados en alúmina presentan una mayor actividad que los soportados en $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ en especial la carga de 1.4 at Mo/ nm^2 , lo cual se puede atribuir a la dispersión más alta presente en los catalizadores soportados en alúmina y la sulfuración completa resultado de la rampa 1°C/min. La caída de la actividad a altas cargas de metal se asocia a una pérdida en la dispersión al sobrepasar la carga metálica de monocapa.

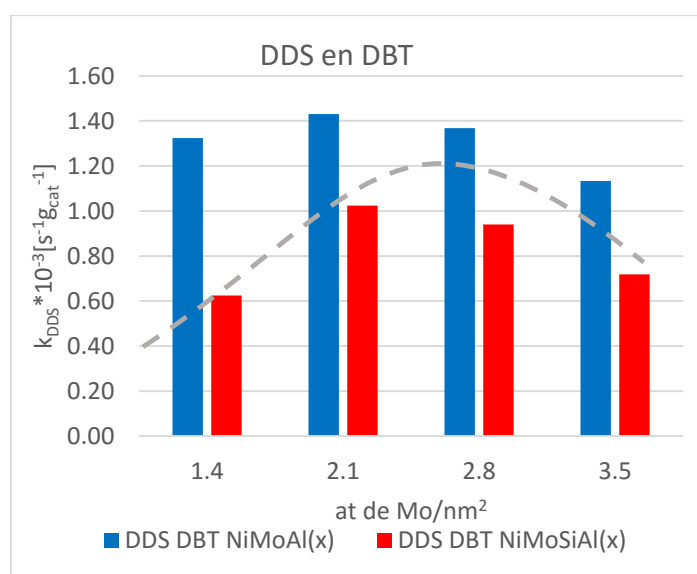


Figura 3.13 Constante cinética de DDS en DBT vs carga metálica de Mo para NiMo/ Al_2O_3 y NiMo/ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, a 320 °C, 1200 psi.

Los resultados de actividad hidrogenante, expresados como constantes de rapidez de reacción de hidrogenación, se pueden observar en la Figura 3.14 donde se grafican las constantes cinéticas con respecto al contenido metálico para cada catalizador. Se observa un aumento en la actividad de HYD con el contenido metálico hasta alcanzar la monocapa, a partir de la cual se mantiene la actividad. Este comportamiento se presenta en las dos series de catalizadores y es similar al comportamiento observado en las actividades de HYD de tetralina mostrado con

anterioridad en este mismo capítulo. Al igual que en el caso anterior, la HYD de la molécula de DBT puede relacionarse con la Figura 3.8 donde se observa la tendencia de los átomos de molibdeno presentes en el borde superior de los cristales, cantidad obtenida en base al modelo geométrico de Kasztelan [1] y con las mediciones de HRTEM. Esto indica que los sitios de hidrogenación se localizan en el plano superior de los cristales de MoS₂ y que su cantidad es proporcional a los átomos de borde de Mo en ese plano.

Para la ruta de HYD, la actividad se ve ligeramente favorecida en los catalizadores soportados en sílice-alúmina como se observa en la carga de monocapa (2.8 at/nm²) y la carga superior a ésta (3.5 at/nm²). Este resultado es congruente con lo reportado anteriormente (22-24).

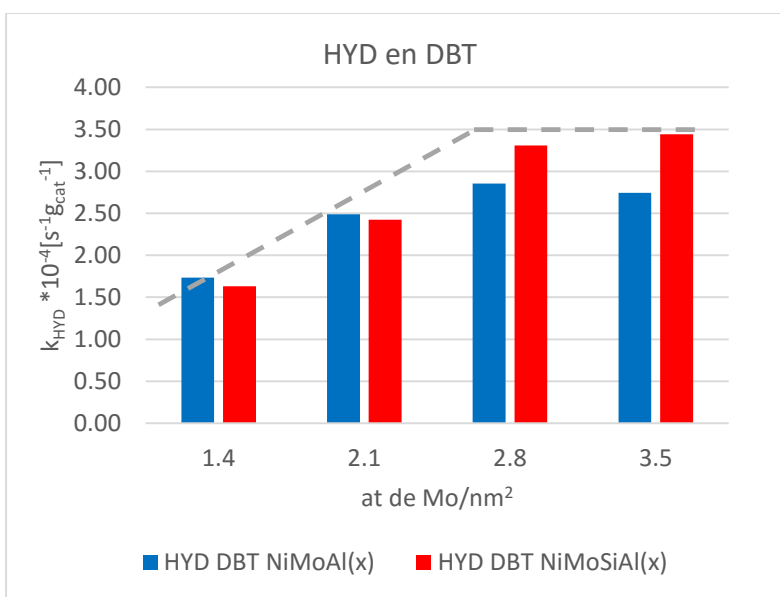


Figura 3.14 Constantes cinéticas de HYD en DBT vs carga de molibdeno para NiMo/Al₂O₃ y NiMo/SiO₂-Al₂O₃, a 320 °C, 1200 psi.

El que exista una coincidencia en las tendencias de HYD para dos moléculas distintas y que éstas a su vez mantengan una relación con los átomos de molibdenos presentes en el borde superior de los cristales de MoS₂ del catalizador, es indicio de que la hidrogenación está relacionada con la morfología de los cristales y que los sitios activos se encuentran en el plano superior de los mismos.

Al comparar k_{DDS} y k_{HYD} , como era de esperarse para la molécula de DBT, la ruta de DDS es más activa que la ruta de HYD en todos los catalizadores, es decir que la reacción de HDS del DBT ocurre primordialmente por la ruta de DDS.

Espectroscopia de Infrarrojo: Adsorción de NO

Las nuevas formulaciones de catalizadores para HDS, se están estudiando a través de técnicas como XPS, MES, ISS, STM por mencionar algunas. Sin embargo estas técnicas por si solas no pueden arrojar información acerca de dónde interaccionan las moléculas reactantes con el catalizador.

Para estudiar la interacción de moléculas con los sitios activos y para discriminar los sitios promovidos de los no promovidos se emplea la adsorción de moléculas sonda analizada por FTIR.

El óxido nítrico (NO) es una de las moléculas sonda utilizadas frecuentemente para caracterizar catalizadores de HDS [25-27]. La quimisorción de NO puede ayudar a esclarecer información como dispersión, estado de oxidación, simetría de la coordinación, o el grado de insaturaciones de azufre de la fase activa.

En el caso específico de los catalizadores NiMo-S, el NO resulta particularmente útil porque se adsorbe únicamente en los sitios coordinativamente insaturados de la fase activa, que se asocian con los sitios activos para la desulfuración directa.

El NO interacciona con los sitios coordinativamente insaturados (CUS) debido a una deficiencia electrónica presente en los CUS y gracias a la frecuencia de vibración N-O, se puede identificar el tipo de sitio al que se ha adsorbido la molécula de NO.

En la Figura 3.15 se muestran las bandas encontradas en la literatura para los catalizadores NiMo-S, y la interacción de la molécula NO con la fase activa. El esquema a) muestra la adsorción de NO en CUS de Ni, generando una banda en el espectro de IR alrededor de los 1840cm^{-1} [25,26] producto de una vibración asimétrica de las moléculas de NO. La adsorción del NO en los sitios CUS de Mo lleva a la formación de dos bandas correspondientes a la vibración simétrica N-O alrededor de 1795cm^{-1} mostrada en el esquema b), y la vibración asimétrica N-O alrededor de 1700cm^{-1} mostrada en el esquema c).

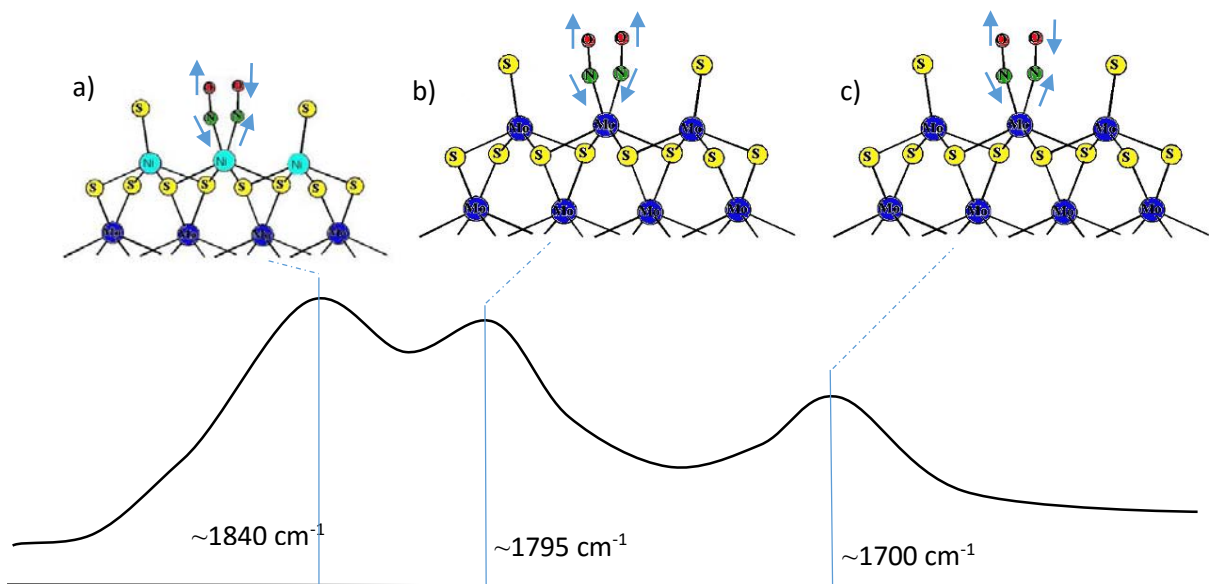


Figura 3.15 Esquematación de la interacción de la molécula de NO con los sitios coordinativamente insaturados (CUS) del catalizador.

En la Figura 3.16 se muestran los espectros correspondientes a 5 Torr al equilibrio para los catalizadores soportados en alúmina, y en la Figura 3.17 los correspondientes a los soportados en sílice-alúmina.

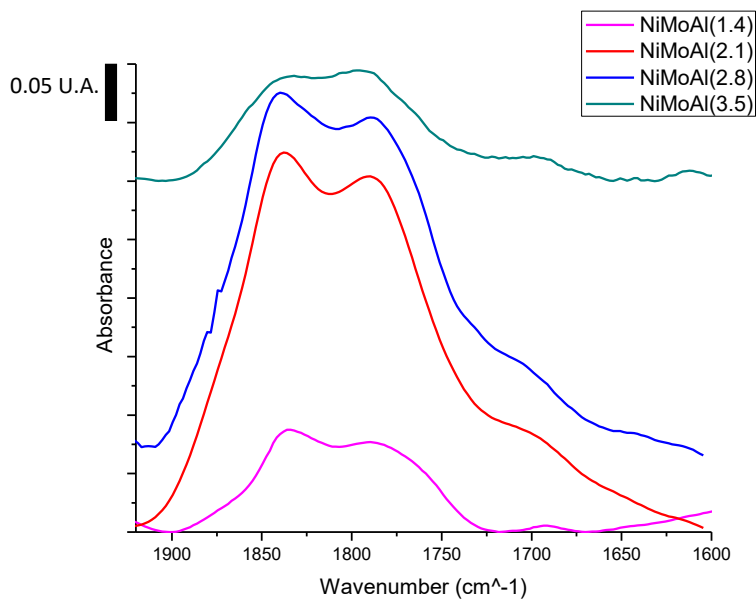


Figura 3.16 Espectros obtenidos IR de NO adsorbido a T_{amb} en catalizadores NiMo/Al₂O₃. 5 Torr al equilibrio

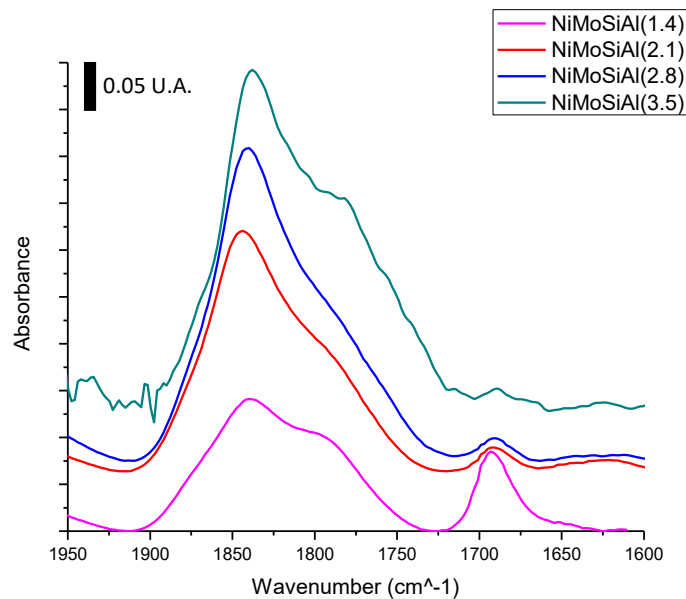


Figura 3.17 Espectros IR de NO adsorbido a T_{amb} en catalizadores NiMo/SiO₂Al₂O₃. 5 Torr al equilibrio

En los catalizadores soportados en alúmina se aprecian bien definidas las tres bandas descritas previamente en la Figura 3.15 y reportadas en la literatura [25-28] lo cual indica que existe una apreciable cantidad de sitios que no fueron promovidos por Ni, mientras que en los soportados en sílice-alúmina se observa que la banda correspondiente a NO adsorbido en CUS de Ni predomina, lo que sugiere que existe una mejor promoción de la fase MoS₂. Por otro lado el catalizador de NiMo/Al₂O₃ con una carga de 3.5 at Mo/nm² presenta una disminución de la intensidad de las bandas, lo que sugiere que la dispersión de la fase activa ha disminuido al incrementar *la carga metálica*, esto se puede corroborar en los experimentos previos de TPR donde se observa la formación de MoO₃ másico, también varios autores [29-31] sostienen que para altas cargas de molibdeno la dispersión cambia de capas ordenadas a cristalitas de MoO₃, para este mismo catalizador también se aprecia que la relación entre la banda de Ni/Mo se ve modificada, dado que la banda correspondiente a NO adsorbido en CUS de Mo crece más que la correspondiente a NO adsorbido en CUS de Ni, mostrando que el nivel de promoción se ve afectado por aglomeración de la fase activa. Esto lleva a una disminución de la actividad para el catalizador, reflejada en las pruebas de actividad. Este efecto aunque menos drástico se puede observar en el catalizador con carga metálica similar soportado en sílice-alúmina (NiMoSiAl(3.5)), apareciendo más claramente el

hombro en 1790 cm^{-1} correspondiente a la banda de Mo. Aunque la caída de actividad para el catalizador NiMoSiAl(3.5) se puede relacionar más con la pérdida de dispersión mostrada en la micrografía electrónica (TEM). Observando este comportamiento en ambos catalizadores (Al y SiAl) de carga metálica 3.5 se podría sugerir que a altas cargas de Mo, la promoción del Ni en los cristales MoS_2 se ve comprometida debido a la aglomeración y consecuente pérdida de la dispersión de MoO_3 , efecto observado también en otros trabajos [32,33].

Como ya se mencionó previamente, la adsorción de NO puede ser utilizada para titular los sitios CUS, utilizando los espectro de IR. El número de CUS se estimó a partir del área bajo la curva de las bandas de absorción en el espectro de IR y de los coeficientes de extinción calculados a partir de las primeras dosis de NO empleados en la experimentación (ver apéndice D). De esta forma podemos obtener los siguientes valores de la Tabla 3.5

Tabla 3.5 Valores de coeficiente de extinción y CUS globales.

Catalizador	área-IR/ μmol	área IR/ g_{cat}	Coef. Extinción ($\text{cm}/\mu\text{mol}$)	CUS ($\mu\text{mol}_{\text{NO}}/\text{g}_{\text{cat}}$)
NiMoAl(1.4)	0.0182	8.20	0.038	450.36
NiMoAl(2.1)	0.0608	33.19	0.128	545.43
NiMoAl(2.8)	0.0578	29.29	0.121	506.78
NiMoAl(3.5)	0.0199	9.39	0.042	471.70
NiMoSiAl(1.4)	0.0990	18.15	0.208	183.36
NiMoSiAl(2.1)	0.0860	30.68	0.181	356.69
NiMoSiAl(2.8)	0.0879	27.29	0.185	310.47
NiMoSiAl(3.5)	0.1285	26.32	0.270	204.85

Los valores obtenidos para la cantidad de sitios CUS se grafican contra la carga metálica en la Figura 3.18, donde se puede ver la tendencia de los sitios activos de los catalizadores al incrementar la carga de molibdeno.

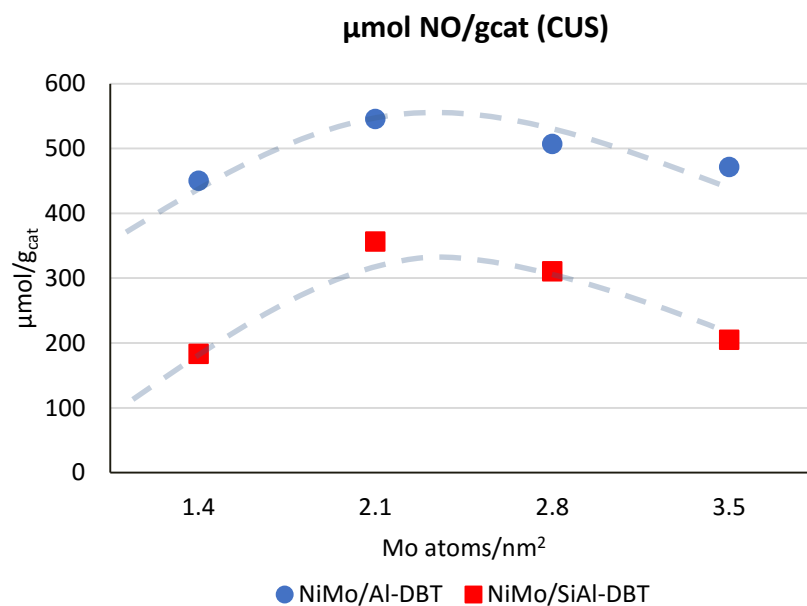


Figura 3.18 Concentración ($\mu\text{mol NO/g cat}$) de sitios coordinativamente insaturados (CUS) vs carga metálica.

El comportamiento observado es un aumento en la cantidad de vacantes hasta un máximo en la carga equivalente a la monocapa para después descender al superarla. Este comportamiento es similar en ambas series de catalizadores y la tendencia se puede atribuir muy probablemente al efecto que tiene el apilamiento de cristales de MoS_2 al aumentar la carga de Mo. Al comparar los resultados mostrados en la Figura 3.18 con los resultados de actividad para DDS de la Figura 3.13, se puede observar una tendencia similar en ambos gráficos, lo que concuerda con lo reportado en la literatura que describe los sitios CUS, como los sitios responsables de la actividad de desulfuración para los catalizadores sulfurados de Mo [25-27].

Correlaciones Estructura-Actividad

En esta sección del capítulo se correlaciona la actividad catalítica con la población de sitios coordinativamente insaturados (CUS), los cuales se han relacionado a la actividad de desulfuración directa. En las secciones pasadas ya se ha observado la relación entre sitios CUS y la actividad para la ruta de DDS, y se ha propuesto una relación entre los átomos de Mo en el borde superior del cristal de MoS_2 y la actividad para la ruta de HYD, ya que la cantidad de sitios Brim, que se ubican cerca del borde del plano superior de los cristales de MoS_2 , es proporcional al número de átomos de Mo en el borde del cristal.

En la Figura 3.19 se grafica el valor de la constante de rapidez para DDS vs la cantidad de CUS. En este gráfico se muestran todos los valores correspondiente a ambas series de catalizadores (soportados en Al, y Si-Al), y se puede observar que los puntos ajustan a una línea recta, sugiriendo la existencia de una correlación lineal entre ambos valores, mostrando que la actividad de desulfuración directa se atribuye a la presencia de vacantes aniónicas en los cristales de NiMo-S. Este resultado era esperado pues concuerda con la literatura, donde se menciona que los sitios coordinativamente insaturados son los responsables de la ruptura de enlaces S-C, ocurridos en la ruta de DDS [21, 26, 27].

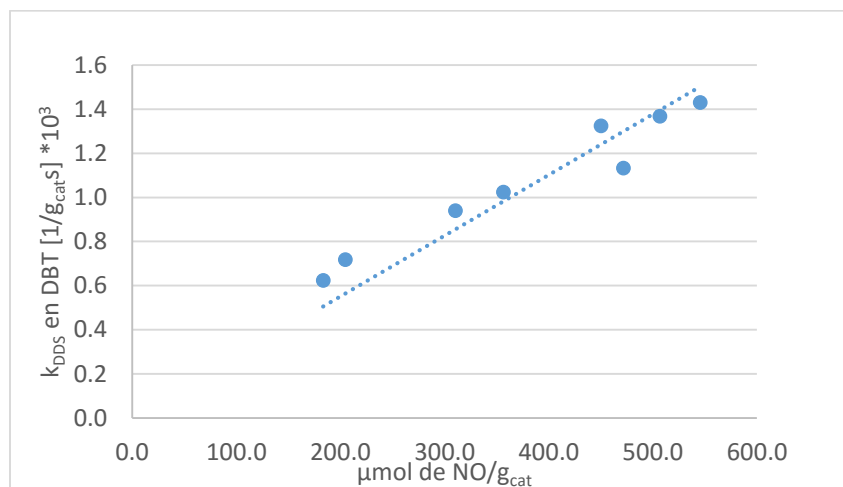


Figura 3.19 Relación entre CUS y la constante cinética de reacción para DDS del DBT.

Por otro lado, analizando la reacción de hidrogenación del primer anillo aromático del naftaleno podemos observar que existe una correlación entre los sitios CUS y la actividad del catalizador, como se muestra en la Figura 3.20, donde la primera constante cinética de HYD (naftaleno a tetralina) de esta reacción se grafica contra la cantidad de sitios CUS obtenidos en el experimento de IR-NO; los puntos experimentales en el gráfico aproximan la una línea recta que no parte del origen.

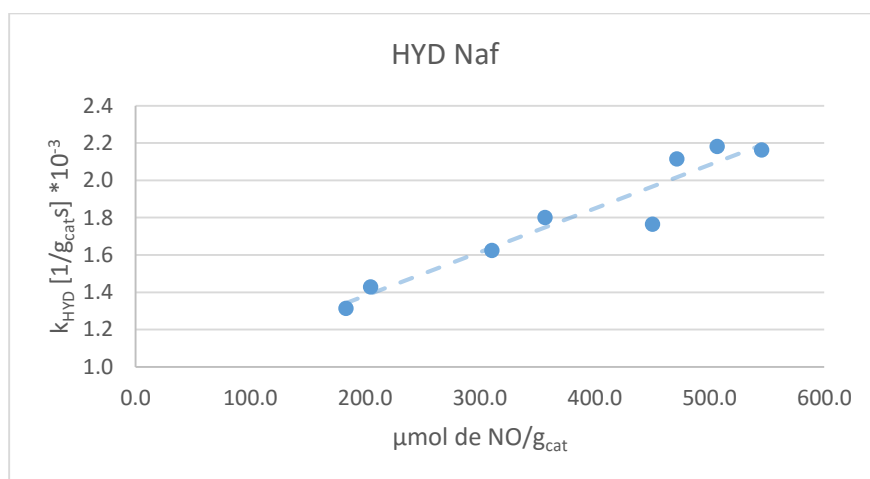


Figura 3.20 Relación entre 1ra constante cinética de HYD de naftaleno a tetralina y la cantidad de sitios coordinativamente insaturados.

La formación de una línea de tendencia de la actividad con los CUS indica que la HYD de naftaleno a tetralina puede llevarse a cabo en las vacantes presentes en los catalizadores NiMo-S, hecho también encontrado en los trabajos de Cortés [17].

Una observación importante en la Figura 3.20 es que la línea de tendencia no cruza el eje de ordenadas en el origen, por lo que se infiere la participación de otro tipo de sitio en la actividad de HYD para naftaleno.

Analizando la actividad de HYD de tetralina a decalinas (Cis + Trans), se puede concluir que esta reacción, que es más difícil que la hidrogenación del primer anillo del naftaleno, no tiene una relación lineal con la cantidad de CUS encontrada en los catalizadores, ya sean los soportados en alúmina o en el soporte mixto (ver Figura A.8 en el Apéndice E). Como se mencionó previamente en el apartado de actividad catalítica, las constantes cinéticas para la hidrogenación de tetralina mantienen una relación con la cantidad de átomos de Mo en el borde superior de los cristales. Esta relación se ajusta a una línea recta como se observa en la Figura 3.21, el hecho anterior y la comparación de las propiedades morfológicas resumidas en las Figuras 3.6, 3.7 y 3.8 junto con la actividad reportada en la Figura 3.12, indican que la cantidad de sitios activos para la HYD está directamente relacionada con el número de Mo en los bordes del plano superior en los cristallitos de MoS₂, los cuales serían proporcionales a la cantidad de sitios BRIM (Modelo de Topsoe y col. [20]) o a vacantes en el borde del plano superior. Al analizar la actividad de la ruta de HYD en la hidrodesulfuración de DBT (Figura 3.14) y estableciendo la relación que tiene con los átomos de

molibdeno del borde superior (Figura 3.22), los puntos experimentales aproximan también a una línea recta al igual que para la HYD de tetralina, lo cual apoya la hipótesis ya mencionada de que los sitios activos para esta reacción se encuentran en el plano superior de los cristales de MoS_2 y son proporcionales a la cantidad de átomos de molibdeno de borde en ese plano del cristal, además la actividad de HYD para DBT al igual que en la HYD de tetralina no tiene una relación lineal con la cantidad de CUS encontrada en los catalizadores (ver Figura A.9 en el Apéndice E).

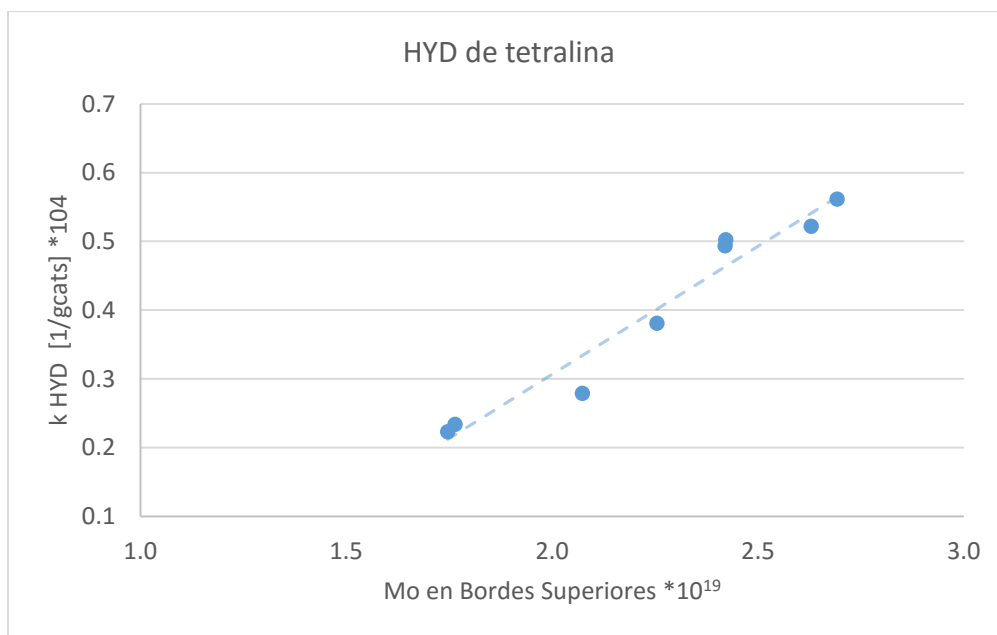


Figura 3.21 Concentración de átomos de Mo en borde superior vs la constante cinética de reacción para HYD de tetralina ($\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiMo}/\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$).

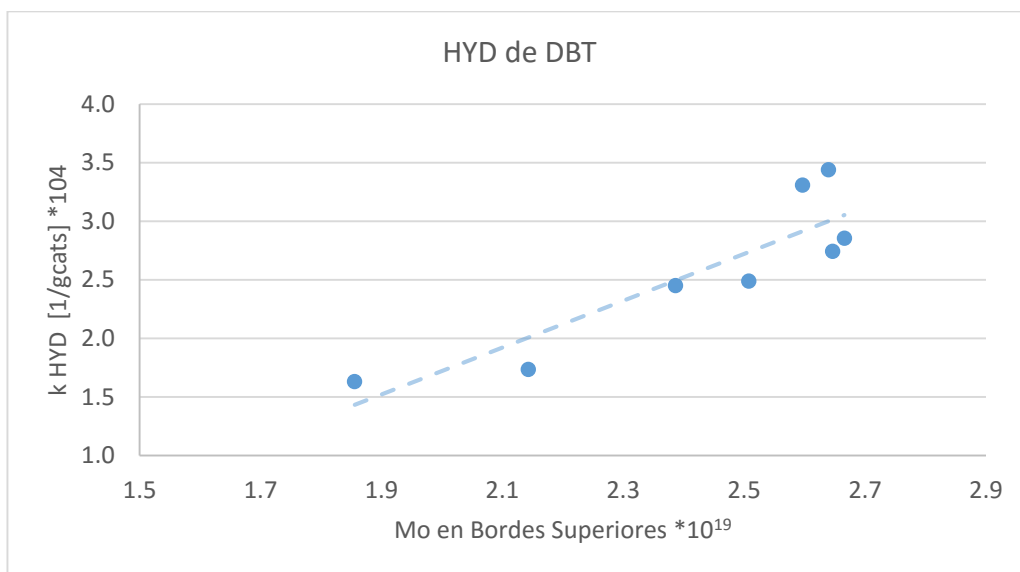


Figura 3.22 Relación existente entre la cantidad de átomos de Mo en borde superior y la constante cinética de reacción para HYD de DBT (NiMo/Al₂O₃ y NiMo/SiO₂Al₂O₃).

Ahora si bien los ajustes lineales presentados en las Figuras 3.21 y 3.22 parecen tener el problema de no partir del origen, este hecho puede analizarse desde el punto de vista de que el sitio de HYD no esté compuesto por un sólo átomo de Mo sino por un conjunto de ellos. En este caso el conjunto mínimo para formar el sitio que proponemos es de dos átomos de Mo, las Figuras 3.23 y 3.24 muestran el ajuste lineal de los puntos experimentales incorporando esta consideración de 2 átomos de Mo necesarios para llevar a cabo la HYD.

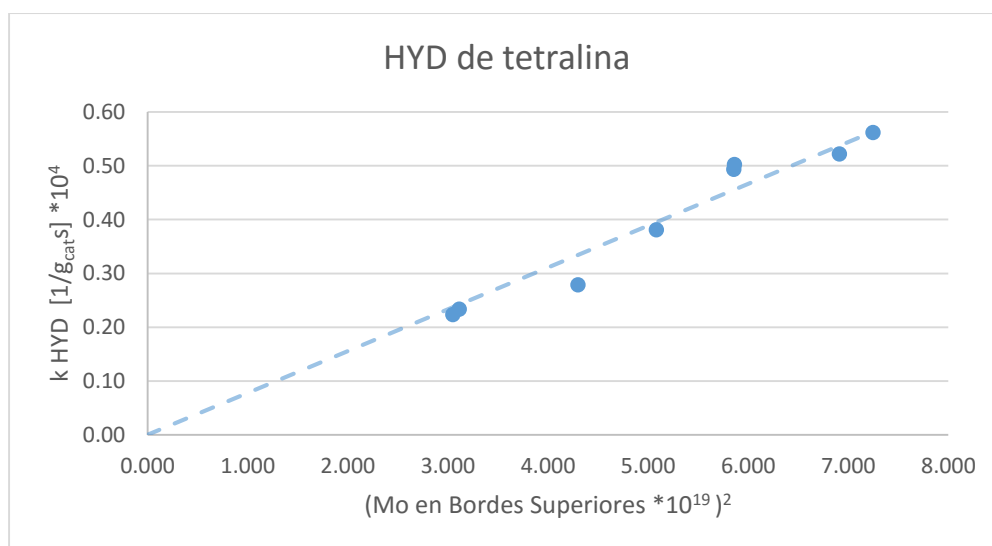


Figura 3.23 Relación de actividad de HYD de tetralina, considerando 2 at Mo en borde superior como sitio activo.

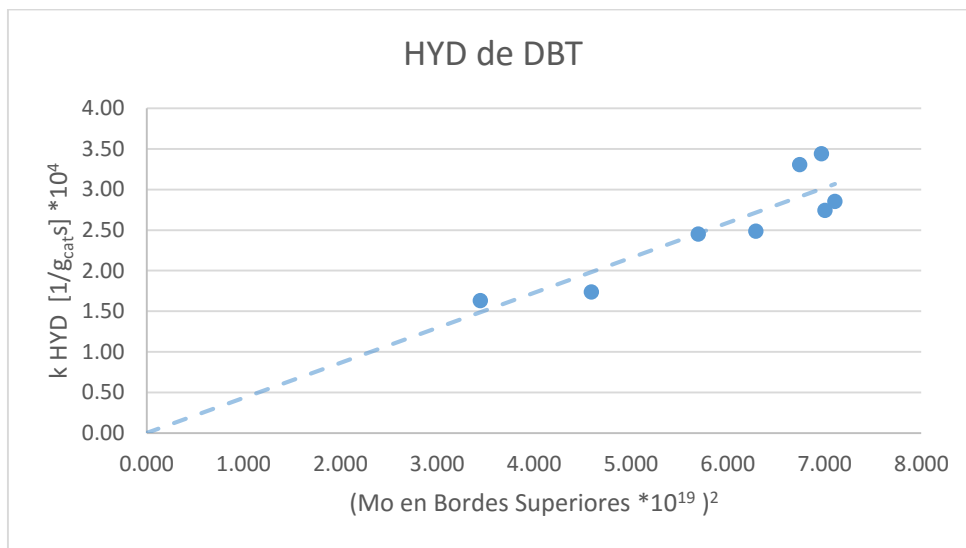


Figura 3.24 Relación de actividad para la ruta de HYD en la HDS de DBT, considerando 2 at Mo en borde superior como sitio activo.

En resumen, en los catalizadores NiMo para HDS los sitios activos para la hidrogenación están localizados en el borde superior del cristal de MoS₂, estos sitios están directamente relacionados por 2 o más átomos de molibdeno, siendo de una naturaleza distinta a los sitios CUS, los cuales como ya sabemos se les atribuye la actividad de DDS y se localizan en los bordes de los cristales como vacantes de azufre. No podemos dejar de lado la posibilidad de que los sitios CUS posean cierta actividad de hidrogenación, sin embargo, gracias a las pruebas de actividad en naftaleno y tetralina creemos que esta actividad sólo se presenta en moléculas de fácil hidrogenación, mientras que en presencia de moléculas más estables a la hidrogenación, la actividad de los CUS para hidrogenar es nula.

De esta forma es posible pensar en la optimización de los catalizadores para HDS dependiendo de los requerimientos específicos de cada corriente a tratar, tomando en cuenta si dichas corrientes requieren más actividad para DDS o más para HYD, tal sería el caso de las gasolinas donde se desea una desulfuración directa tratando de mantener buenos niveles de octanaje, o el caso de la desulfuración de diésel donde el octanaje no es una característica primordial pero se tiene que lidiar con moléculas que reaccionan principalmente por la ruta de HYD para su desulfuración.

Referencias

- [1] Kasztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot, J.P. Bonelle, *Applied Catalysis* 13 (1984) 127-159
- [2] Luis Cedeño-Caero, Marco A. Álvarez-Amparan, *Reac Kinet Mech Cat* 113 (2014) 115–131
- [3] Khalida Al-Dalama, Antony Stanislaus, *Thermochimica Acta* 520 (2011) 67–74
- [4] Rogelio Cuevas, Jorge Ramírez, Guido Busca, *Journal of Fluorine Chemistry* 122 (2003) 151–158
- [5] R. Burch, A. Collins, *Applied Catalysis*, 18 (1985) 389-400
- [6] M.A. Domínguez-Crespo, E.M. Arce-Estrada, A.M. Torres-Huerta, L. Díaz-García, M.T. Cortez de la Paz, *Materials Characterization* 58 (2007) 864–873
- [7] Tadeusz Borowiecki, Wojciech Gac, Andrzej Denis, *Applied Catalysis A: General* 270 (2004) 27–36
- [8] Lianglong Qu, Weiping Zhang, Patricia J. Kooyman, and Roel Prins, *Journal of Catalysis* 215 (2003) 7–13
- [9] Joaquin L. Brito, Jorge Laine, *Journal of Catalysis* 139 (1993) 540-550
- [10] Joaquin L. Brito, Jorge Laine, *Journal of Materials Science* 24 (1989) 425-431
- [11] Ajit V. Sapre and Bruce C. Gates, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 20 (1981) 68-73
- [12] Takashi Fujikawa, Kazuo Idei, Katsuyoshi Ohki, Hirofumi Mizuguchi, Kazushi Usui, *Applied Catalysis A: General* 205 (2001) 71–77
- [13] Sharath R. Kirumakki, Boris G. Shpeizer, Guggilla Vidya Sagar, Komandur V.R. Chary, Abraham Clearfield, *Journal of Catalysis* 242 (2006) 319–331
- [14] Ting-Chia Huang, Ben-Chang Kang, *Znd. Eng. Chem. Res.*, 34, (1995) 1140-1148
- [15] B. Pawelec, A.M. Venezia, V. La Parola, S. Thomas, J.L.G. Fierro, *Applied Catalysis A: General* 283 (2005) 165–175
- [16] Michael J. Girgis, Bruce C. Gates, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, (1991) 2021-2058
- [17] Carlos M. Cortés Romero, Joris W. Thybaut, Guy B. Marin *Catalysis Today* 130 (2008) 231–242
- [18] A Villarreal, J Ramírez, L Cedeño Caero, P Castillo Villalón, A Gutiérrez-Alejandre, *Catalysis Today*, 250, (2015) 60–65
- [19] Petri A. Rautanen, Mikko S. Lylykangas, Juhani R. Aittamaa, A. Outi I. Krause, *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 5966-5975
- [20] J.V. Lauritsen, M. Nyberg, J.K. Nørskov, B.S. Clausen, H. Topsøe, *J. Catal.* 224, (2004) 94–106
- [21] P. G. Moses, B. Hinnemann, H. Topsøe, J. K. Nørskov, *J. Catal.* 248 (2007) 188–203
- [22] F. Sánchez-Minero, J. Ramírez, A. Gutiérrez-Alejandre, C. Fernández-Vargas, P. Torres-Mancera, R. Cuevas-García, *Catalysis Today* 133–135 (2008) 267–276

- [23] Jorge Ramírez, Felipe Sánchez-Minero, *Catalysis Today* 130 (2008) 267–271
- [24] Carolina Leyva, Jorge Ancheyta,*, Arnaud Travert, Françoise Maugé, Laurence Mariey, Jorge Ramírez, Mohan S. Rana, *Applied Catalysis A: General* 425–426 (2012) 1–12
- [25] Xueqin Wang, Umit S. Ozkan, *Journal of Catalysis* 227 (2004) 492–501
- [26] Nan-Yu Topsøe, Henrik Topsøe, *Journal of Catalysis* 84 (1983) 386–401
- [27] Nan-Yu Topsøe, Anders Tuxen, Berit Hinnemann, Jeppe V. Lauritsen, Kim G. Knudsen, Flemming Besenbacher, Henrik Topsøe, *Journal of Catalysis* 279 (2011) 337–351
- [28] R. Zanella, J. Maturano, R. Cuevas, J. Ramírez, L. Cedeño, *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 1 (2002) 13–21
- [29] D. S. Zingg, Leo E. Makovsky, R. E. Tischer, Fred R. Brown, David M. Hercules, *J. Phys. Chem.*, 84 (1980) 2898–2906
- [30] Chung Ping Li, David M. Hercules, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 456–464
- [31] Yasuaki Okamoto, Hiroyuki Tomioka, Yukihiko Katoh, Toshinobu Imanaka, and Shiro Teranishi, *J. Phys. Chem.* 84 (1980) 1833–1840
- [32] Oliver Y. Gutiérrez, Fernando Pérez, Gustavo A. Fuentes, Xim Bokhimi, Tatiana Klimova, *Catalysis Today* 130 (2008) 292–301
- [33] S.J. Sardhar Basha, N.R. Sasirekha, R. Maheswari, K. Shanthi, *Applied Catalysis A: General* 308 (2006) 91–98

Conclusiones

En este trabajo hemos podido observar algunos comportamientos y efectos que indica que en los catalizadores NiMo soportados en alúmina o en sílice-alúmina existen dos tipos de sitios de distinta naturaleza, responsables de las rutas de HYD y DDS en la HDS de las moléculas tipo DBT.

El primero de estos comportamientos observados es que al variar la carga metálica de la fase activa, el valor de la actividad de HYD y de DDS en la HDS de DBT no sigue una misma tendencia. El segundo punto a considerar es que la ruta de HYD de DBT tiene un comportamiento que no se puede asociar a los sitios CUS, al contrario de la ruta de DDS, en la cual se puede encontrar una correlación directa con las vacantes de S como muchos investigadores proponen.

Por otro lado, aunque los resultados de las pruebas de actividad para la primera HYD de naftaleno a tetralina se pueden correlacionar con la cantidad de sitios CUS, se puede apreciar fácilmente que la correlación formada no parte del origen y cruza el eje de ordenadas por encima del cero, este hecho también es un indicio de la existencia de otro tipo de sitio presente en el catalizador diferentes de los CUS, y capaz de llevar acabo la hidrogenación.

Al igual que lo observado en la ruta de HYD del DBT, la hidrogenación de tetralina a decalinas no parece estar asociada a los CUS sino que es proporcional al número de átomos de Mo en el borde del cristal de MoS₂.

El hecho de que la hidrogenación de DBT y de tetralina muestren una tendencia similar, lleva a proponer que el sitio encargado de la HYD es de la misma naturaleza para ambas moléculas, y ya que los resultados de HYD de ambas moléculas poseen un comportamiento similar con los átomos de Mo en el borde superior de los cristales de MoS₂, se sugiere que la cantidad de sitios de hidrogenación es directamente proporcional a la cantidad de átomos de Mo en los bordes de los cristales de MoS₂, sean sitios BRIM o vacantes en el borde superior.

Así también parece ser que el sitio de HYD de tetralina y DBT, se encuentra relacionado con más de un átomo de Mo en el borde superior, ya que de hecho, se obtiene una mejor correlación si en lugar de un sólo átomo de Mo en el borde se toman 2 de estos átomos para la correlación, la correlación parte del origen. Este hecho se puede relacionar con los sitios BRIM propuestos por Topsøe, ya que los BRIM son áreas des-localizadas en el plano basal en las cercanías del borde superior, que tiene una relación estrecha con los átomos de molibdeno ahí localizados.

Por otro lado se observó que aunque el soporte de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ favorece ligeramente la HYD como era esperado ([22] Cap. 3), para la reacción de hidrogenación de tetralina no muestra efectos representativos en la selectividad de productos.

Se puede entonces concluir que los sitios CUS son los responsables del rompimiento del enlace C-S en la ruta de DDS y que estos sitios también tienen la capacidad de llevar a cabo reacciones de hidrogenación. Los resultados de la hidrogenación de naftaleno a tetralina y de tetralina a decalinas parecen indicar que la actividad de hidrogenación de los sitios CUS sólo es efectiva con moléculas fáciles de hidrogenar como el naftaleno que es una molécula poli-aromática, la que de acuerdo a la literatura es más fácil de hidrogenar que una molécula mono-aromática como la tetralina que posee una mayor estabilidad ([16] Cap. 3)

Los átomos de Mo localizados en el borde superior del cristal son proporcionales al número de sitios de hidrogenación (sitios Brim), en los cuales se llevan a cabo las hidrogenaciones más difíciles como el caso de la HYD de DBT y la hidrogenación de tetralina a decalinas.

Además podemos decir que manipular los bordes y las tapas del cristal de NiMo-S, nos puede llevar al diseño de mejores catalizadores de hidrosulfuración en los cuales se requiera de un balance adecuado hidrogenación/desulfuración directa.

Apéndices

Apéndice A: Preparación de Catalizadores

Los catalizadores fueron preparados con la carga correspondiente de Mo (1.4, 2.1, 2.8, y 3.5). Utilizando como sal precursora el heptamolibdato de amonio (HMA)= $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y Nitrato de níquel (NN)= NiNO_3

Para la preparación del catalizador correspondiente se establecen primero los siguientes valores:

- Área del soporte (A_{Sop}). $A_{\text{Sop}}(\text{Al}_2\text{O}_3) = 213.23 \text{ m}^2/\text{g}$
- Volumen de impregnación del soporte. $V_{\text{imp}}(\text{Al}_2\text{O}_3) = 1.66 \text{ cm}^3/\text{g}$
- El peso molecular de HMA. $\text{PM}_{\text{HMA}} = 1235.58 \text{ gmol}$
- Peso molecular de NN $\text{PM}_{\text{NN}} = 291 \text{ gmol}$
- Numero de Avogadro $N_A = 6.022 \times 10^{23}$

El cálculo para determinar la cantidad de sal de HMA es el siguiente:

$$W_{\text{HMA}} = \frac{\# \text{At de Mo}}{\text{nm}^2} \left(\frac{10^9 \text{ nm}}{1 \text{ m}} \right)^2 * A_{\text{Sop}} \frac{\text{m}^2}{\text{g}} * \frac{1 \text{ mol}}{N_A} * \left(\frac{\text{mol HMA}}{\text{mol Mo}} \right) (\text{PM}_{\text{HMA}}) \dots \dots \dots \text{Ec. 1}$$

$$\frac{\text{Ni}}{\text{Ni} + \text{Mo}} = 0.3 \qquad \frac{\text{Ni}}{\text{Mo}} = \frac{0.3}{0.7} \dots \dots \dots \text{Ec. 2}$$

A modo de ejemplo se realizará el cálculo para el catalizador NiMoAl(2.1). La cantidad preparada de catalizador es de 4 g de soporte.

Utilizamos el cálculo de la Ec. 1

$$W_{\text{HMA}} = \frac{2.1 \text{ At Mo}}{\text{nm}^2} \left(\frac{10^9 \text{ nm}}{1 \text{ m}} \right)^2 \left(213.23 \frac{\text{m}^2}{\text{g}_{\text{Sop}}} \right) \frac{1 \text{ mol}_{\text{Mo}}}{6.022 \times 10^{23} \text{ At Mo}} \left(\frac{1 \text{ mol}_{\text{HMA}}}{7 \text{ mol}_{\text{Mo}}} \right) (1235.58 \text{ g} \cdot \text{mol}_{\text{HMA}})$$

$$W_{\text{HMA}} = 0.131 \frac{\text{g}_{\text{HMA}}}{\text{g}_{\text{Sop}}}$$

Como la preparación de la solución se afora a 10 ml se debe de pesar lo siguiente de HMA

$$W_{\text{HMA}\cdot 10} = \frac{10 \text{ ml}}{1.66 \frac{\text{ml}}{\text{g}_{\text{Sop}}}} * 0.131 \frac{\text{g}_{\text{HMA}}}{\text{g}_{\text{Sop}}} = 0.789 \text{ g}_{\text{HMA}}$$

De la misma manera la masa necesaria de NiNO_3 (NN) y aprovechando la Ec. 2 en combinación con la Ec. 1 para el NN

$$W_{NN} = 7.43 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}_{Mo}}{g_{Sop}} * \frac{0.3 \text{ mol}_{Ni}}{0.7 \text{ mol}_{Mo}} \left(\frac{1 \text{ mol}_{NN}}{1 \text{ mol}_{Ni}} \right) (291 \text{ g} \cdot \text{mol}_{NN}) = 0.092 \frac{g_{NN}}{g_{Sop}}$$

$$W_{NN \cdot 10} = \frac{10 \text{ ml}}{1.66 \frac{\text{ml}}{g_{Sop}}} * 0.092 \frac{g_{HMA}}{g_{Sop}} = 0.55 g_{NN}$$

Ahora de los 10 ml de solución preparada solo se requerirá una cantidad para 4 g de soporte que se calcula así: $1.66 \frac{\text{cm}^3}{g_{Sop}} * 4 g_{Sop} = 6.64 \text{ cm}^3$

De forma similar se puede realizar el cálculo para el resto de los catalizadores.

Apéndice B: Modelo Geométrico para el estudio HR-TEM

En el estudio de HR-TEM se analizaron 5 a 10 micrografías por catalizador, y realizando ~800 mediciones totales de cristales de MoS₂ con el fin de tener un muestreo más representativo de la población. De los resultados se toma la media aritmética de la longitud de cristal

$$L = \frac{\sum(L_i)}{N_T}$$

Donde L_i es la longitud de cada cristal en la muestra y N_T es el número total de la muestra

Si tomamos los cristales de MoS₂ como hexágonos regulares y L la longitud del hexágono viéndolo de lado

$$L = 6.4 * (n - 1) \quad \therefore \quad n = \frac{L}{6.4} + 1$$

Donde “n” representa el No de átomos de Mo sobre un lado del cristal hexagonal

$$Mo_{Total/MoS_2} = 3n^2 - 3n + 1$$

$$Mo_{Borde} = 6n - 12$$

$$Mo_{esquinas} = 6$$

Utilizando la Longitud “L” obtenida de las micrografías para aplicar en el modelo geométrico se obtiene la Tabla A.1

Tabla A.1					
Catalizador	L (TEM) [Å]	n, (Mo en un lado del hexágono)	Mo por cristal	Mo bordes	Mo esquinas
NiMoAl(1.4)	23	4.5	49	15	6
NiMoAl(2.1)	30	5.7	83	22	6
NiMoAl(2.8)	34	6.3	101	26	6
NiMoAl(3.5)	37	6.7	116	28	6

En la Tabla A.2 se muestran los at Mo presentes en reacciones, obtenidos a partir de los gramos de catalizador usados en la reacción correspondiente y los datos obtenidos de SEM

Tabla A.2						
Reacción	Catalizador	g Cat	Carga de Mo %wt (SEM)	g Mo	mol Mo	at Mo
HYD Naftaleno	NiMoAl(1.4)	0.2128	4.47%	0.0095	9.916E-05	5.971E+19
	NiMoAl(2.1)	0.2150	6.30%	0.0135	1.411E-04	8.497E+19
	NiMoAl(2.8)	0.2130	7.98%	0.0170	1.771E-04	1.067E+20
	NiMoAl(3.5)	0.2195	11.80%	0.0259	2.698E-04	1.625E+20
HDS DBT	NiMoAl(1.4)	0.2611	4.47%	0.0117	1.217E-04	7.327E+19
	NiMoAl(2.1)	0.2600	6.30%	0.0164	1.706E-04	1.028E+20
	NiMoAl(2.8)	0.2345	7.98%	0.0187	1.950E-04	1.174E+20
	NiMoAl(3.5)	0.2400	11.80%	0.0283	2.950E-04	1.776E+20

Ahora es posible obtener el Número de Mo en Borde para cada reacción como se aprecia en la Tabla A.3, el Número de cristales en esta Tabla se obtiene dividiendo los átomos de Mo de la Tabla A.2 entre los átomos de Mo por cristal de la Tabla A.1. El Mo en borde se obtiene multiplicando el número de cristales presentes por átomo de Mo de borde para ese tamaño de cristal de la Tabla A.1

Tabla A.3			
Reacción	Catalizador	No de cristales MoS ₂	Mo en borde
HYD Naftaleno	NiMoAl(1.4)	1.211E+18	1.848E+19
	NiMoAl(2.1)	1.029E+18	2.308E+19
	NiMoAl(2.8)	1.059E+18	2.724E+19
	NiMoAl(3.5)	1.400E+18	3.959E+19
HDS DBT	NiMoAl(1.4)	1.486E+18	2.268E+19
	NiMoAl(2.1)	1.245E+18	2.791E+19
	NiMoAl(2.8)	1.166E+18	2.999E+19
	NiMoAl(3.5)	1.530E+18	4.328E+19

Ahora en la Tabla A.4 se muestran los resultados de la frecuencia de apilamiento en los cristales de MoS₂ obtenidos de las micrografías de TEM

Tabla A.4				
Catalizador	1 capa	2 capas	3 capas	4 capas o más
NiMoAl(1.4)	90%	7%	3%	0%
NiMoAl(2.1)	82%	11%	6%	1%
NiMoAl(2.8)	81%	11%	5%	3%
NiMoAl(3.5)	34%	36%	21%	9%

Teniendo la frecuencia del número de capas de los cristales en la Tabla A.4 y los átomos de molibdeno totales en bordes de estos cristales, podemos encontrar el número de átomos de Mo situados en un borde superior como se muestra en la Tabla A.5

Tabla A.5						
Reaccion	Catalizador	Mo _{Monocapa}	Mo _{Capa superior Bicapa}	Mo _{Capa superior Tricapa}	Mo _{Capa superior + de 4 capas}	Mo en Borde Superiores
HYD Naftaleno	NiMoAl(1.4)	1.66E+19	6.47E+17	1.85E+17	0.00E+00	1.75E+19
	NiMoAl(2.1)	1.90E+19	1.26E+18	4.84E+17	3.93E+16	2.07E+19
	NiMoAl(2.8)	2.20E+19	1.51E+18	4.81E+17	1.86E+17	2.42E+19
	NiMoAl(3.5)	1.34E+19	7.17E+18	2.80E+18	8.66E+17	2.42E+19
HDS DBT	NiMoAl(1.4)	2.04E+19	7.94E+17	2.27E+17	0.00E+00	2.14E+19
	NiMoAl(2.1)	2.29E+19	1.52E+18	5.85E+17	4.75E+16	2.51E+19
	NiMoAl(2.8)	2.43E+19	1.66E+18	5.30E+17	2.05E+17	2.67E+19
	NiMoAl(3.5)	1.46E+19	7.85E+18	3.07E+18	9.47E+17	2.65E+19

En las Tablas de A.6 a la Tabla A.10 se muestran los cálculos para los catalizadores soportados en Sílice-Alúmina.

Tabla A.6					
Catalizador	L (TEM) [Å]	n, Mo en un lado del hexagono	Mo cristal por	Mo en bordes	esquinas
NiMoSiAl(1.4)	29	5.5	74	21	6
NiMoSiAl(2.1)	33	6.2	97	25	6
NiMoSiAl(2.8)	37	6.8	118	29	6
NiMoSiAl(3.5)	40	7.3	137	32	6

Tabla A.7						
Reacción	Catalizador	g Cat	Carga de Mo %wt (SEM)	g Mo	mol Mo	at Mo
HYD Naftaleno	NiMoSiAl(1.4)	0.271	3.92%	0.0106	1.11E-04	6.66E+19
	NiMoSiAl(2.1)	0.240	6.51%	0.0156	1.63E-04	9.81E+19
	NiMoSiAl(2.8)	0.258	8.00%	0.0206	2.15E-04	1.29E+20
	NiMoSiAl(3.5)	0.255	10.90%	0.0278	2.90E-04	1.74E+20
HDS DBT	NiMoSiAl(1.4)	0.285	3.92%	0.0112	1.16E-04	7.01E+19
	NiMoSiAl(2.1)	0.254	6.51%	0.0165	1.72E-04	1.04E+20
	NiMoSiAl(2.8)	0.255	8.00%	0.0204	2.12E-04	1.28E+20
	NiMoSiAl(3.5)	0.250	10.90%	0.0273	2.84E-04	1.71E+20

Tabla A.8			
Reacción	Catalizador	No de cristales MoS ₂	Mo en borde
HYD Naftaleno	NiMoSiAl(1.4)	8.95E+17	1.87E+19
	NiMoSiAl(2.1)	1.01E+18	2.54E+19
	NiMoSiAl(2.8)	1.10E+18	3.14E+19
	NiMoSiAl(3.5)	1.27E+18	4.01E+19
HDS DBT	NiMoSiAl(1.4)	9.41E+17	1.96E+19
	NiMoSiAl(2.1)	1.07E+18	2.69E+19
	NiMoSiAl(2.8)	1.08E+18	3.10E+19
	NiMoSiAl(3.5)	1.25E+18	3.93E+19

Tabla A.9				
Catalizador	1 layer	2 layers	3 layers	4 layers or more
NiMoSiAl(1.4)	90%	9%	1%	0%
NiMoSiAl(2.1)	79%	18%	3%	0%
NiMoSiAl(2.8)	71%	20%	7%	2%
NiMoSiAl(3.5)	45%	27%	17%	11%

Tabla A.10						
Reacción	Catalizador	Mo _{Monocapa}	Mo _{Capa superior Bicapa}	Mo _{Capa superior Tricapa}	Mo _{Capa superior + de 4 capas}	Mo en Borde Superiores
HYD Naftaleno	NiMoSiAl(1.4)	1.67E+19	8.48E+17	6.65E+16	8.31E+15	1.76E+19
	NiMoSiAl(2.1)	2.00E+19	2.33E+18	2.50E+17	0.00E+00	2.25E+19
	NiMoSiAl(2.8)	2.23E+19	3.11E+18	7.61E+17	1.33E+17	2.63E+19
	NiMoSiAl(3.5)	1.82E+19	5.36E+18	2.27E+18	1.09E+18	2.69E+19
HDS DBT	NiMoSiAl(1.4)	1.76E+19	8.92E+17	6.99E+16	8.74E+15	1.86E+19
	NiMoSiAl(2.1)	2.11E+19	2.46E+18	2.65E+17	0.00E+00	2.39E+19
	NiMoSiAl(2.8)	2.20E+19	3.07E+18	7.51E+17	1.31E+17	2.60E+19
	NiMoSiAl(3.5)	1.79E+19	5.25E+18	2.22E+18	1.07E+18	2.64E+19

Apéndice C: Constantes de rapidez

Constantes Cinéticas HYD de Naftaleno

El estudio cinético de la reacción de HYD de naftaleno se realiza utilizando el siguiente esquema:

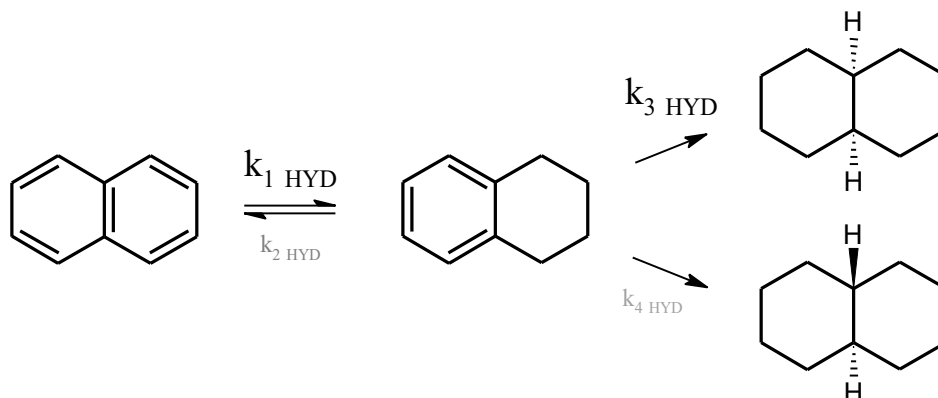
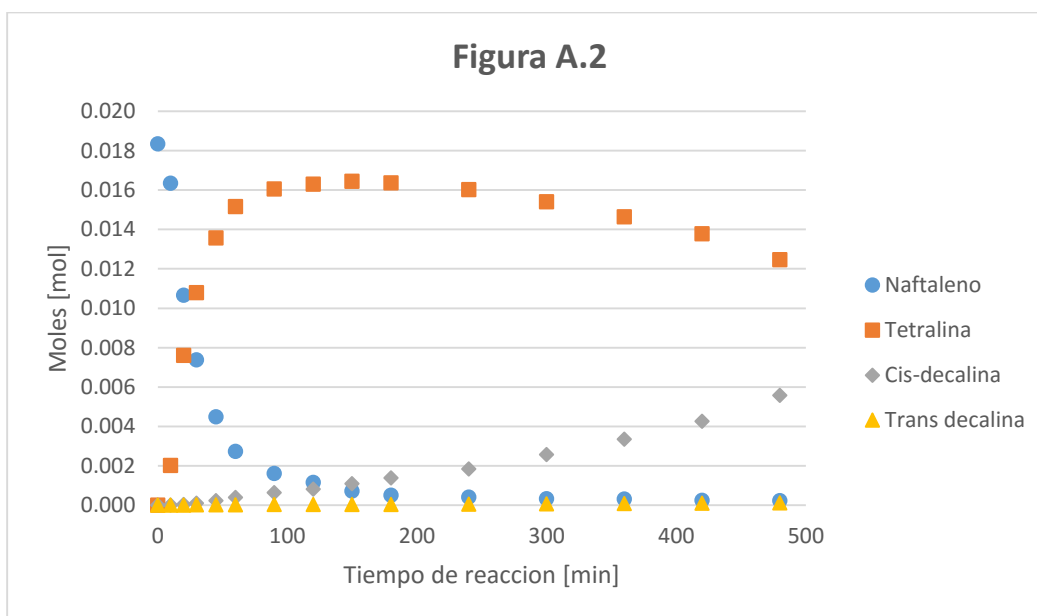


Figura A.1 Esquema de reacción HYD de naftaleno.

Como ya se ha mencionado con anterioridad se utilizaron las sumas de ambas decalinas, en la figura A.2 se muestran los puntos experimentales para la reacción del naftaleno utilizando el catalizador NiMoAl(2.8).



En el resto de los catalizadores se mantienen perfiles similares al mostrado en la Figura A.2. Simplificando el diagrama que representa la cinética, junto con la consideración que a la temperatura de $320^{\circ}C$ para catalizadores de NiMo la reacción reversible se mantiene ausente (Nota

1). El nuevo esquema de reacción se muestra a continuación, donde N, T, D representan las concentraciones de naftaleno, tetralina y (Cis y Trans)-decalina respectivamente.

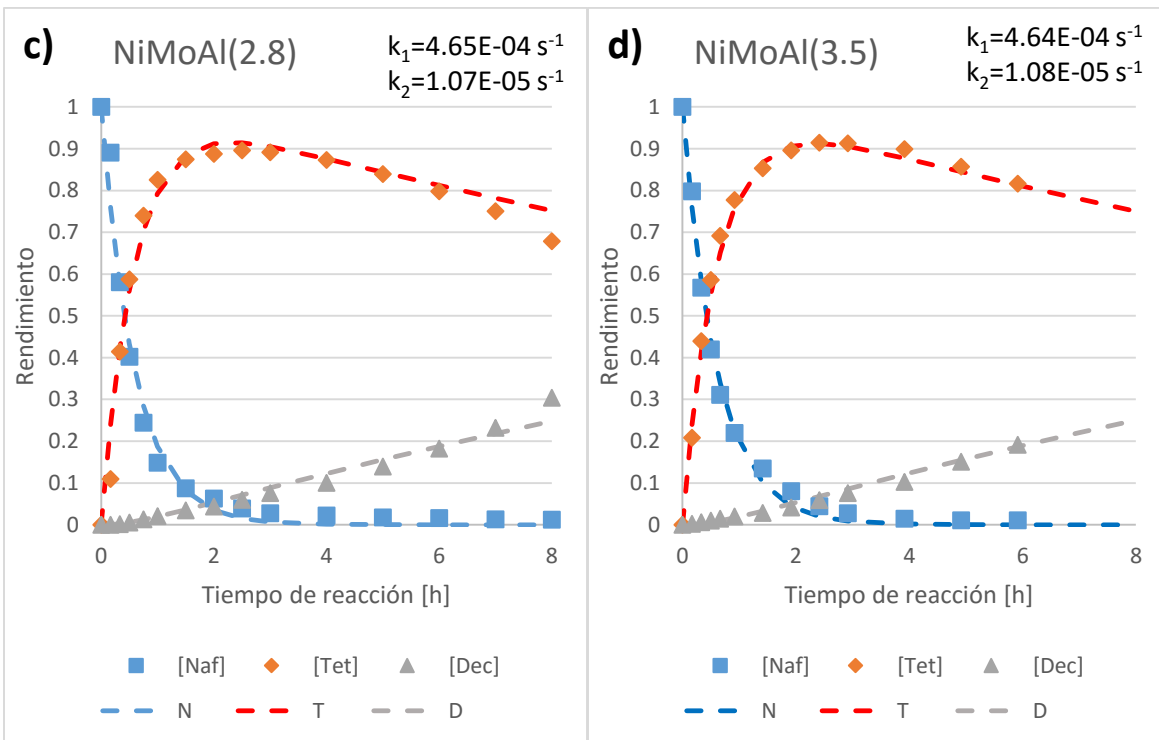
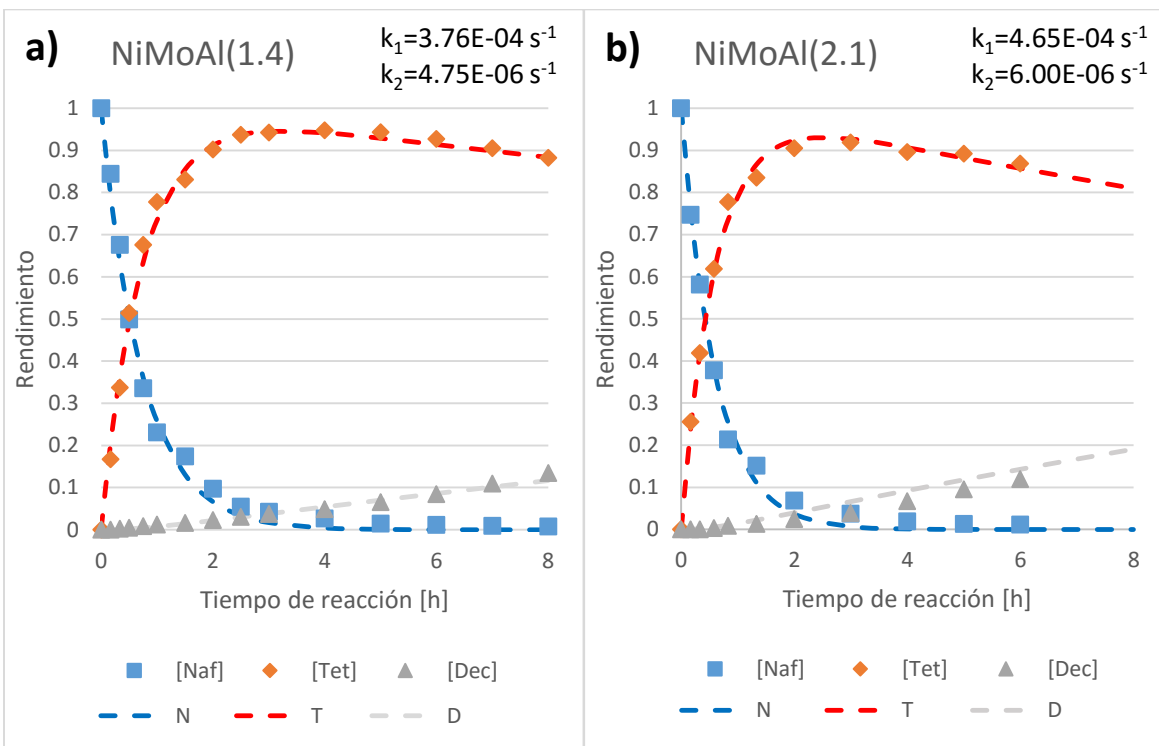


Para calcular las constantes, se considera que las reacciones son de pseudo-primer orden como se muestra en las ecuaciones que representan la cinética a continuación. Esta consideración es debido a que el H₂ se encuentra en exceso.

$$\left. \begin{aligned} \frac{dN}{dt} &= -k_1 N \\ \frac{dT}{dt} &= k_1 N - k_2 T \\ \frac{dD}{dt} &= k_2 T \end{aligned} \right| \begin{aligned} N &= N_0 e^{-k_1 t} \\ T &= \frac{N_0 k_1}{k_1 - k_2} (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t}) \\ D &= N_0 \left(1 + \frac{k_2}{k_1 - k_2} e^{-k_2 t} + \frac{k_1}{k_2 - k_1} e^{-k_1 t} \right) \end{aligned}$$

El sistema de ecuaciones es resuelto y ajustado por el software MicroMath Scientist, para esto se introducen los puntos experimentales para cada experimento como los mostrados en la Figura A.2. Los resultados obtenidos de los ajustes se muestran a continuación, en los gráficos los puntos representan los datos experimentales (donde [Naf], [Tet], [Dec] representa los puntos experimentales para Naftaleno, Tetralina y Decalina respectivamente), y las líneas punteadas representan el ajuste obtenido para la k₁ y k₂ (N, T, D representan las curvas de ajuste para Naftaleno, Tetralina y Decalina respectivamente)

Nota 1: El sistema cinético también fue resuelto para el esquema mostrado en la Figura A.1 obteniendo valores de k_{2HYD} < 10⁷ y k_{4HYD} < 10⁷ en todos los casos.



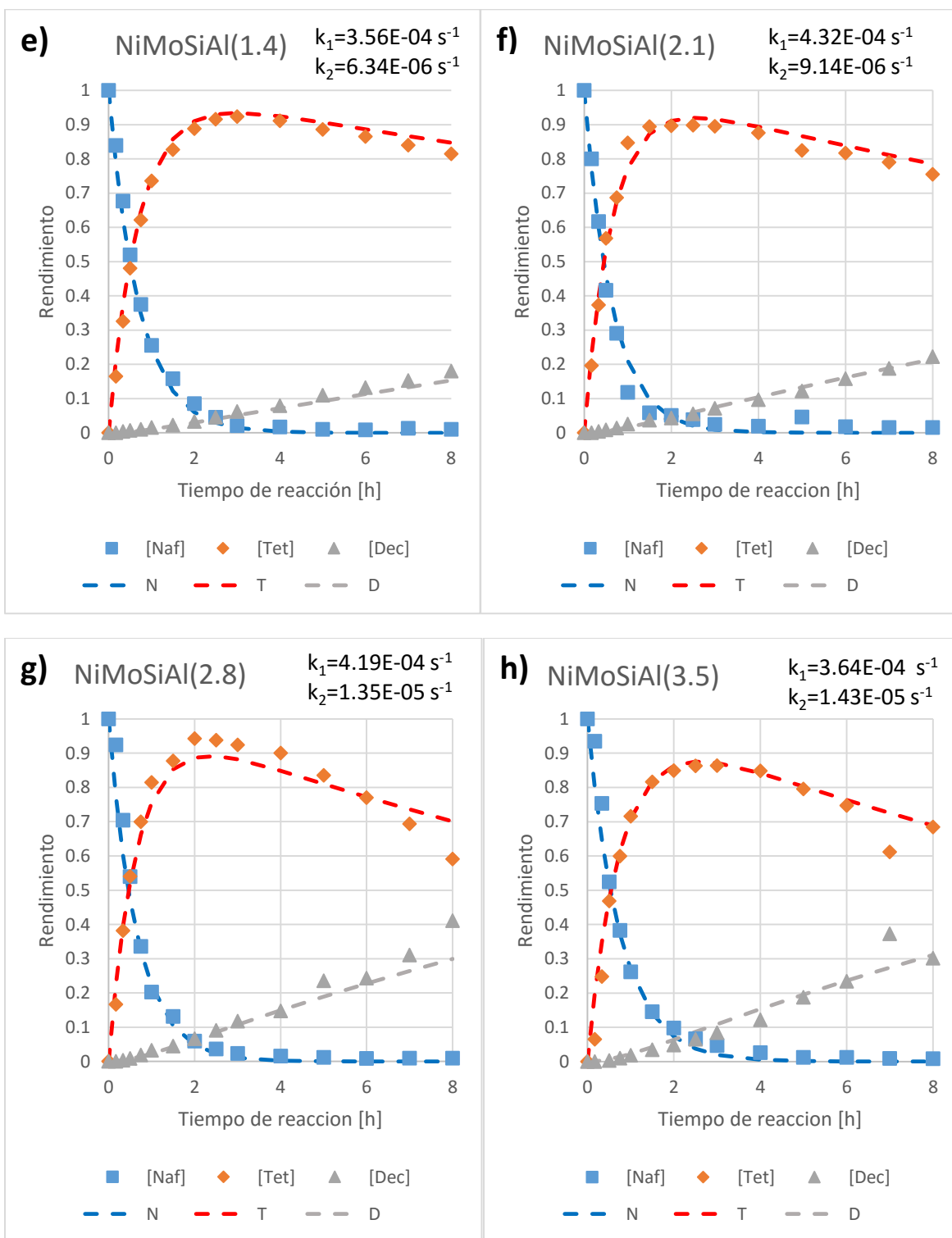


Figura A.3 a) b) c) d) e) f) g) h). Curvas de ajuste para la cinética de HYD de naftaleno, los puntos experimentales se representan como ■ para naftaleno, ◆ para tetralina y ▲ para decalina, las líneas punteadas representan el resultado del ajuste obtenido con las constantes cinéticas.

Constantes Cinéticas HDS de DBT

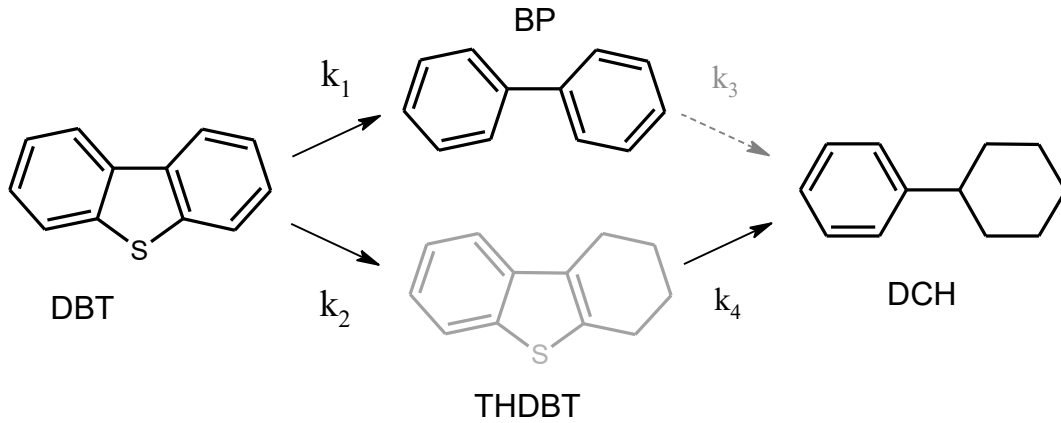


Figura A.4 Esquema de reacción HDS de DBT

Al igual que con la cinética del naftaleno, también aquí existe un exceso de H₂, lo que permite que también sea una buena aproximación utilizar ecuaciones cinéticas de pseudo-primer orden.

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

$$\frac{dC_{BP}}{dt} = k_1 C_{DBT} - k_3 C_{BP}$$

$$\frac{dC_{THDBT}}{dt} = k_2 C_{DBT} - k_4 C_{THDBT}$$

$$\frac{dC_{CHB}}{dt} = k_3 C_{BP} + k_4 C_{THDBT}$$

Solución a las ecuaciones diferenciales

$$k_0 = k_1 + k_2$$

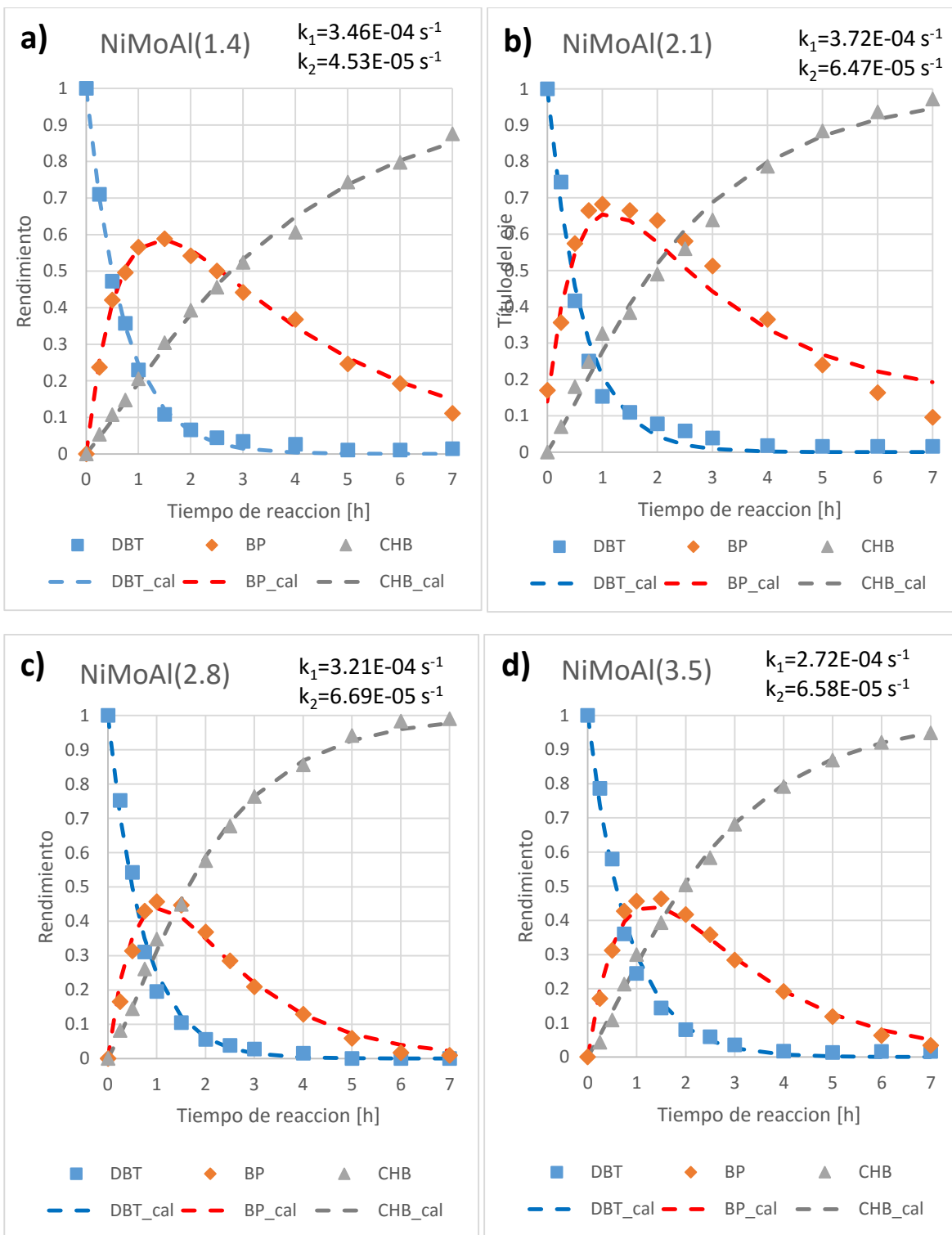
$$C_{DBT} = C_{DBT_0} e^{-k_0 t}$$

$$C_{BP} = \frac{C_{DBT_0} k_1}{k_3 - k_0} (e^{-k_0 t} - e^{-k_3 t})$$

$$C_{CHB} = \frac{C_{DBT_0} k_3 k_1}{k_3 - k_0} \left(\frac{1}{k_3} e^{-k_3 t} - \frac{1}{k_0} e^{-k_0 t} \right) + \frac{C_{DBT_0} k_4 k_2}{k_4 - k_0} \left(\frac{1}{k_4} e^{-k_4 t} - \frac{1}{k_0} e^{-k_0 t} \right) + C_{DBT_0}$$

El sistema de ecuaciones es resuelto y ajustado por el software MicroMath Scientist. Los resultados obtenidos de los ajustes se muestran a continuación, en los gráficos los puntos representan los datos experimentales (donde DBT, BP, CHB representa los puntos experimentales

para el Dibenzotiofeno, Bifenilo y Ciclohexilbenceno respectivamente), y las líneas punteadas representan el ajuste obtenido para la k_1 y k_2 (DBT_cal, BP_cal, CHB_cal representan las curvas de ajuste para el Dibenzotiofeno, Bifenilo y Ciclohexilbenceno respectivamente).



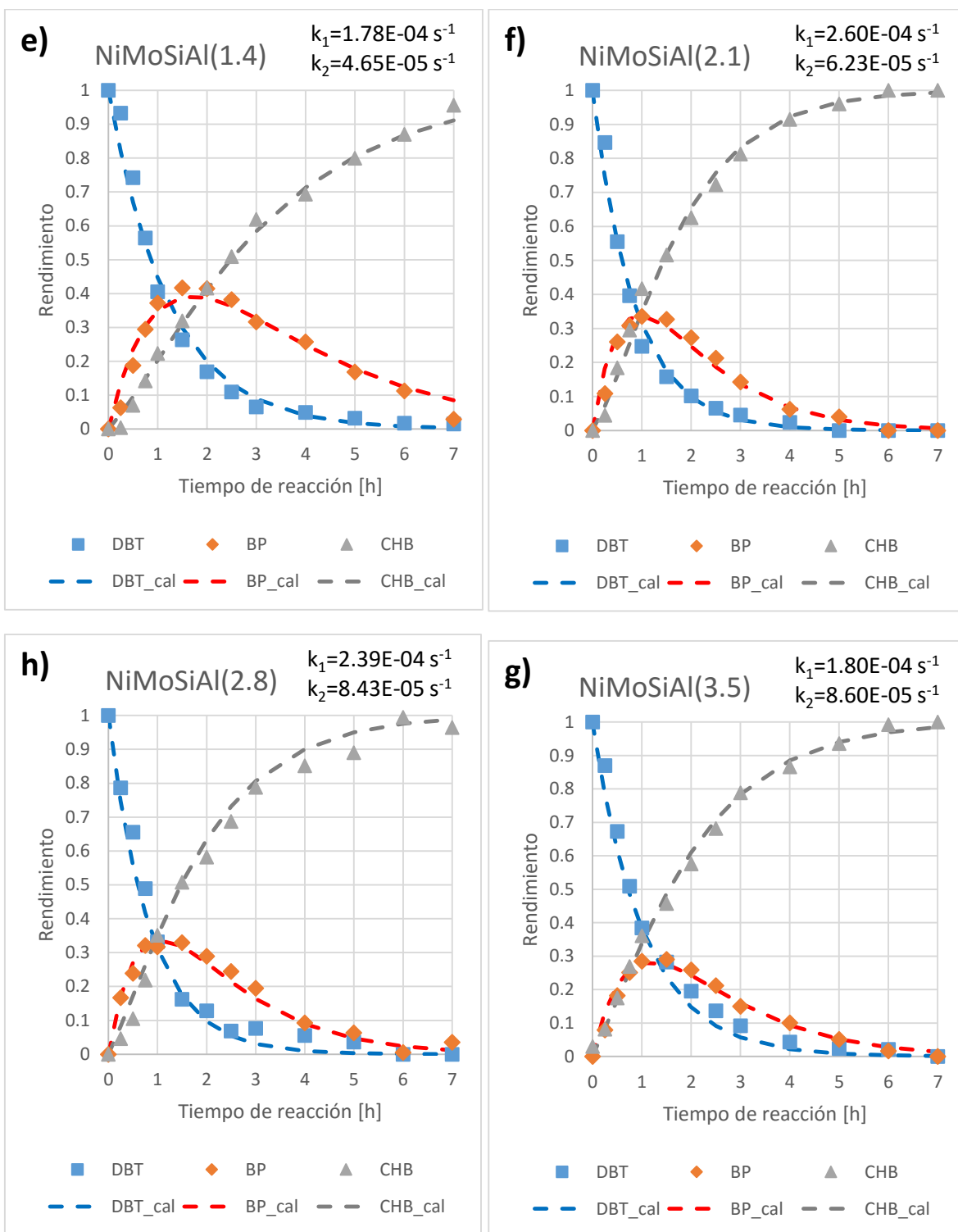


Figura A.5 a) b) c) d) e) f) g) h). Curvas de ajuste para la cinética de HDS de dibenzotiofeno, los puntos experimentales se representan como ■ para dibenzotiofeno, ◆ para bifenilo y ▲ para ciclohexilbencilo, las líneas punteadas representan el resultado del ajuste obtenido con las constantes cinéticas.

En la Tabla A.11 se muestran todos los valores de las constantes cinéticas correspondientes al diagrama de la Figura A.4 para cada catalizador:

Tabla A.11 Constantes cinéticas para la HDS de DBT.

Catalizador	$k_1 \times 10^5 [s^{-1}]$	$k_2 \times 10^5 [s^{-1}]$	$k_3 \times 10^5 [s^{-1}]$	$k_4 \times 10^1 [s^{-1}]$
NiMoAl(1.4)	3.46	4.53	8.00	1.67
NiMoAl(2.1)	37.2	6.47	12.3	1.67
NiMoAl(2.8)	32.1	6.69	16.5	1.67
NiMoAl(3.5)	27.2	6.58	12.9	1.67
NiMoSiAl(1.4)	17.8	4.65	11.4	1.67
NiMoSiAl(2.1)	26.0	6.23	24.4	1.67
NiMoSiAl(2.8)	23.9	8.43	20.1	1.67
NiMoSiAl(3.5)	18.0	8.60	20.1	1.67

Apéndice D: Determinación de CUS

La técnica considera que la adsorción de NO a bajas presiones se da únicamente en los sitios activos, la cuantificación de la cantidad de NO se mide a través de la espectroscopia de IR, tomando una presión de NO en la que todos los sitios del catalizador se consideran cubiertos y omitiendo la contribución de sitios de adsorción de distinta naturaleza, en el caso del uso de NO como molécula sonda el soporte no absorbe dicha molécula.

Como ejemplo de los cálculos realizados, se muestra el procedimiento para obtener los CUS del catalizador NiMoAl(3.5)

El peso de la pastilla del catalizador sulfurado fue de: 0.0176 g

El área de la pastilla es: 2.1 cm²

El volumen de celda donde se contiene el pulso es 214 cm³ y el de la línea 144 cm³

En la primera columna de la Tabla A.12 llamada "Pulso Línea" muestra la presión al introducir los pulsos, en la segunda llamada "P. Ant. en celda" se muestra la presión antes de introducir el pulso, la tercera columna muestra la presión alcanzada al equilibrio una vez que se introduce el nuevo pulso, la cuarta llamada "P celda Equilibrio calculada" muestra el valor obtenido con el cálculo usando la fórmula de gas ideal, esta última mencionada debería de ser la presión teórica obtenida en la celda si el catalizador no estuviera adsorbiendo parte del NO.

Así tomando la diferencia entre la columna "P. celda Equilibrio calculada" y "P. Celda Equilibrio" obtenemos la diferencia de presión correspondiente al NO adsorbido y se reporta en la quinta columna " ΔP ". Esta ΔP se transforma en μ moles de NO adsorbidas reportadas en la columna 6, y la columna 7 se obtiene dividiendo la columna 6 entre el peso de la pastilla, la columna 8 simplemente es la suma de NO acumulado en la pastilla. En la penúltima columna se reporta el área del espectro de IR obtenido después de cada pulso de NO, esta área es obtenida al restar al espectro de IR el espectro de la superficie a temperatura ambiente y limpia. A los espectros se les realiza la corrección de la línea base en la región de 1950-1500 cm⁻¹. Los espectros obtenidos así para el catalizador NiMoAl(3.5) se muestran en la Figura A.6, utilizando estos espectros se puede obtener el área bajo la curva que se reporta en la penúltima columna y finalmente esta columna se divide entre la masa de la pastilla para obtener el Área-IR/g cat

Tabla A.12 Datos de los distintos pulsos de NO para el catalizador NiMoAl(3.5)

Pulso Línea	P. Ant. en celda	P. Celda Equilibrio	P. celda Equilibrio calculada	ΔP	μMol Adsorbidas	NO adsorbido/ g_{cat}	NO adsorbido/ g_{cat} Acumulado	Area- IR	Area- IR/ g_{cat}
[Torr]	[Torr]	[Torr]	[Torr]	[Torr]	[μmol]	[$\mu\text{mol/g}$]	[$\mu\text{mol/g}$]		
							0		0
0.110	0.100	0.001	0.035	0.076	0.041	0.7982	61.40	61.40	0.022
0.210	0.210	0.035	0.073	0.154	0.081	1.5690	120.70	182.10	0.037
0.307	0.307	0.073	0.185	0.230	0.045	0.8752	67.33	249.42	0.067
0.413	0.413	0.154	0.306	0.319	0.013	0.2543	19.56	268.98	0.072
0.506	0.506	0.242	0.340	0.400	0.060	1.1582	89.09	358.07	0.102
2.000	2.000	0.340	1.160	1.464	0.304	5.8899	453.07	811.14	0.124
3.070	3.070	1.160	1.910	2.172	0.262	5.0827	390.98	1202.12	0.145
4.080	4.080	1.910	2.750	2.989	0.239	4.6371	356.70	1558.82	0.122

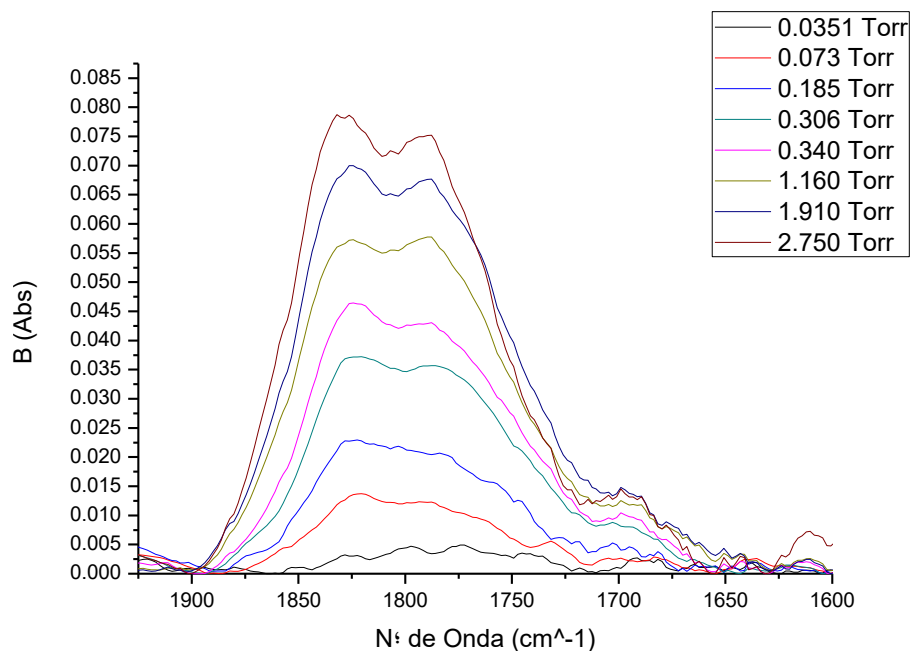


Figura A.6 Espectros de FTIR para los distintos pulsos de NO en el catalizador NiMoAl(3.5), en la parte superior derecha de la Figura se muestra la identificación de la presión de los distintos

pulsos, esta presión corresponde a la presión de la celda alcanzado el equilibrio y corresponde a la columna 3 de la Tabla A.12

El siguiente paso es graficar los datos de la última columna contra los datos de la columna 8, es decir Area-IR/g cat vs NO adsorbido/g_{cat} Acumulado, mostrado en la Figura A.7 para el NiMoAl(3.5)

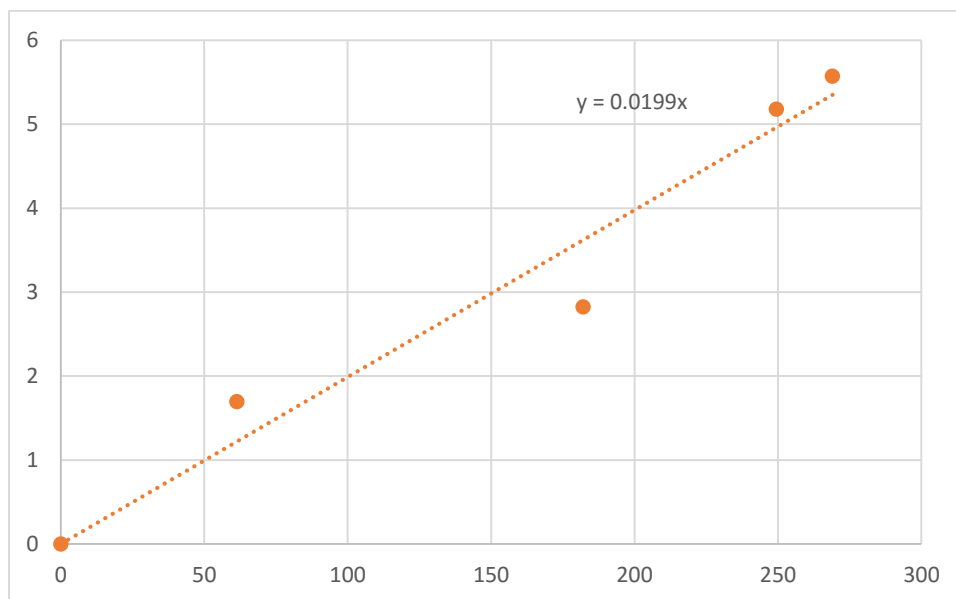


Figura A.7 Relación entre área IR y moles de NO adsorbidos por la pastilla de catalizador.

Como podemos observar en la Figura A.7 los primeros puntos pueden ajustarse a una línea recta antes de sufrir un cambio de pendiente en la tendencia. La pendiente de la línea de ajuste es la relación entre área del espectro de IR y la moles de NO adsorbidas únicamente por el catalizador. Así para el NiMoAl(3.5) esta relación es 0.0199 área-IR/ μ mol.

Los valores resultantes con el procedimiento anteriormente descrito se reportan en la segunda columna de la Tabla A.13. En la tercera columna se reporta el área medida para el pulso de 5 torr (ya que se considera que ha esta presión todos los sitios en la fase activa han sido saturados con NO), en la cuarta columna el coeficiente de extinción es calculado dividiendo los datos de la primera columna entre el área de la pastilla. Finalmente los CUS reportados en la última columna se obtienen multiplicando la columna 2 por la columna 3.

Catalizador	área-IR/ μmol	área IR/ g_{cat}	Coef. Extinción ($\text{cm}/\mu\text{mol}$)	CUS ($\mu\text{mol}_{\text{NO}}/\text{g}_{\text{cat}}$)
NiMoAl(1.4)	0.1387	11.85	0.291	85.46
NiMoAl(2.1)	0.0608	33.19	0.128	545.43
NiMoAl(2.8)	0.0578	29.29	0.121	506.78
NiMoAl(3.5)	0.0199	9.39	0.042	471.70
NiMoSiAl(1.4)	0.0990	18.15	0.208	183.36
NiMoSiAl(2.1)	0.0860	30.68	0.181	356.69
NiMoSiAl(2.8)	0.0879	27.29	0.185	310.47
NiMoSiAl(3.5)	0.1285	26.32	0.270	204.85

Apéndice E: Actividad de HYD vs CUS

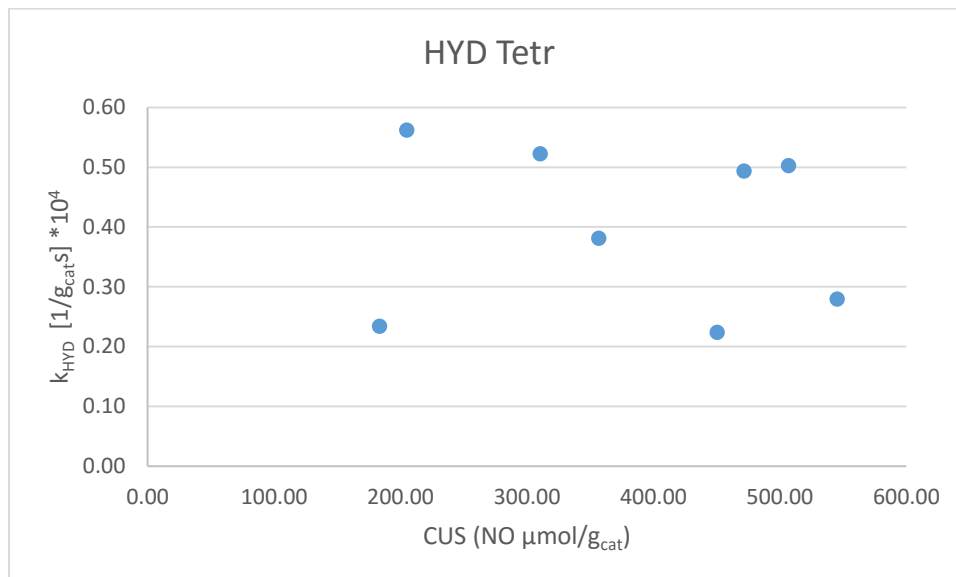


Figura A.8 Relación existente entre la cantidad de **CUS** y la constante cinética de reacción para **HYD** de DBT ($\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiMo}/\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$).

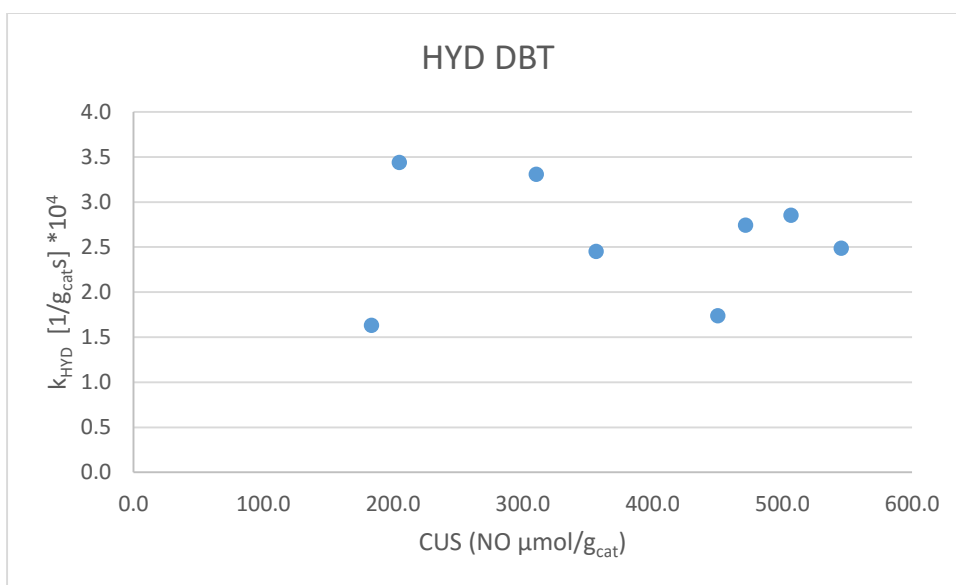


Figura A.9 Relación existente entre la cantidad de **CUS** y la constante cinética de reacción para **HYD** de tetralinas a decalinas ($\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiMo}/\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3$).