



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA
ÁREA PROCESOS: CATÁLISIS E INGENIERÍA DE REACCIONES

SÍNTESIS DE HIDROTALCITAS Ni-Mo-Al Y SU EVALUACIÓN EN REACCIONES DE HDS

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

PRESENTA:
INGENIERO QUÍMICO JOSÉ LUIS SÁNCHEZ CUPIL

TUTOR:
DR. ROGELIO CUEVAS GARCÍA, FACULTAD DE QUÍMICA

MÉXICO, CDMX MARZO 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dra. Gutiérrez Alejandre Aida
Secretario: Dra. Castillo Villalón Perla Yolanda
Vocal: Dr. Nares Ochoa Héctor Rubén
1^{er}. Suplente: Dr. Torres Mancera León Pablo
2^{d o}. Suplente: Dr. Cuevas García Rogelio

Lugar donde se realizó la tesis: LABORATORIO UNICAT, FACULTAD DE QUÍMICA

TUTOR DE TESIS:

DR. ROGELIO CUEVAS GARCÍA

FIRMA

Dedicatorias

A mis padres José y Clara por su apoyo incondicional y su constante ánimo, por sus consejos y por estar siempre pendiente de mi bienestar sin importar la distancia.

A mis hermanos Pablo, Miguel y Clarita. A mis abuelos Florencio, Gloria, América y Adelfo por ser como segundos padres y porque tengo la dicha de tenerlos conmigo. A todos mis tíos, especialmente: Ana, Antonio, Lucas, Tere y Manuel. Y finalmente a todos mis primos

A todos mis amigos por seguimos juntos a pesar del paso del tiempo.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México por permitirme realizar mis estudios en su institución.

A mi asesor, el Dr. Rogelio Cuevas García por su guía académica, sus consejos; por su apoyo incondicional durante la realización de mis experimentos y la escritura de mi tesis. Por ser una gran profesor y mejor persona.

Al H. jurado integrado por la Dra. Aida Gutiérrez Alejandre, la Dra. Perla Yolanda Castillo Villalón, el Dr. Héctor Rubén Nares Ochoa, el Dr. León Pablo Torres Mancera y el Dr. Rogelio Cuevas García brindar su tiempo en la revisión del presente trabajo.

A la M.C Cecilia Saucedo Luna y al M.C Víctor Fabián Ruiz Ruiz por realizar estudios de DRX.

A los profesores del UNICAT el Dr. Jorge Fernando Ramírez Solís, y el Dr. Luis Cedeño Caero por su apoyo y amistad durante mis estudios.

A mis compañeros y amigos estudiantes del UNICAT por los buenos momentos que pasamos juntos, su ayuda en el laboratorio y su amistad: Sergio, Wadia, Arturo, Isaac, Oscar Jorge, Rocío, Arturo, Antonio, Héctor, Marco, Luis, Aline y los demás que faltó mencionar.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por su apoyo económico para la realización de esta tesis con el número de becario: 338417.

Índice

1. Introducción	8
2. Antecedentes	12
2.1 Gasolinas	12
2.1.1 Límites en el contenido de azufre en gasolinas	15
2.2 Normas mexicanas para la emisión de contaminantes en combustibles ..	16
2.3 Número de octano	17
2.4 Proceso de desulfuración	19
2.4.1 Hidrotratamiento (HDT)	20
2.4.1.1 Hidrodesulfuración	21
2.4.2 Relación entre el hidrotratamiento y el número de octano en gasolinas (Hidrogenación de olefinas)	23
2.4.3 Hidrotratamiento compuestos tiofénicos	24
2.5 Catalizadores convencionales de HDS	25
2.5.1 Soporte	25
2.5.2 Función de la fase activa	26
2.5.3 Promotor	28
2.6 Catalizadores modificados	28
2.7 Hidrotalcitas	29
2.7.1 Características físicas y químicas de las hidrotalcitas	31
2.7.2 Productos de calcinación de hidrotalcitas	31
2.7.3 Aplicaciones	32
3. Hipótesis	35
4. Objetivos	36
5. Desarrollo experimental	37
5.1 Síntesis de las hidrotalcitas	38
5.1.1 Procedimiento:	39
5.2 Impregnación de la fase activa	41
5.3 Pretratamiento del catalizador	42
5.3.1 Oxidación	43
5.3.2 Reducción	43

5.4	Sulfuración	44
5.5	Evaluación catalítica.....	45
5.6	Calibración de cromatógrafo	46
5.7	Caracterización de propiedades físicas.....	47
5.7.1	Medición del área superficial y determinación de volumen de poro... 47	
5.8	Caracterización de propiedades químicas	48
5.8.1	Difracción de rayos X.....	49
5.8.2	Reducción a temperatura programada	50
5.8.2.1	Limpieza de las muestras.....	50
5.8.2.2	Reducción	51
6.	Resultados y discusión	53
6.1	Características texturales.....	53
6.1.1	Muestras HT Ni1Mg2Al a diferente pH	55
6.1.2	Síntesis de HT Ni1Mg2Al, Ni2Mg1Al _y Ni3Mg0Al a pH constante=10.5 57	
6.1.3	Distribución y volumen de poros.....	58
6.1.4	Productos de calcinación.....	59
6.1.5	Catalizadores Mo y NiMo sobre hidrotalcitas.....	60
6.2	Difracción de rayos X	61
6.3	Reducción a Temperatura Programada	64
6.3.1	TPR de hidrotalcitas	65
6.3.2	TPR para los catalizadores soportados en hidrotalcitas	67
6.4	Actividad catalítica.....	70
6.4.1	Ajuste de los datos experimentales	71
6.4.2	Catalizadores oxidados + sulfurados.....	73
6.4.3	Selectividad catalizadores oxidados + sulfurados	76
6.4.4	Pruebas con catalizador con sulfuración directa y catalizador reducido + sulfurado.....	79
6.4.5	Selectividad para catalizador con sulfuración directa y catalizador reducido + sulfurado	82
7.	Conclusiones	84
8.	Anexo A. Cálculo de las concentraciones de las soluciones para la síntesis de hidrotalcitas por coprecipitación	86
9.	Anexo B. Cálculo de las concentraciones de las soluciones de impregnación	89

10.	Anexo C. Molécula modelo.....	94
11.	Anexo D. Calibración del cromatógrafo	96
12.	Anexo E. Solución analítica de ecuaciones cinéticas de la reacción.....	98
13.	Anexo F. Isotermas y ciclos de histéresis.....	100
14.	Anexo G. Parámetros de red para hidrotalcitas.....	101
15.	Bibliografía.....	103

Índice de figuras.

Figura 1.1 Consumo energético total de combustibles en los Estados Unidos Mexicanos.	8
Figura 1.2 Principales productores de petróleo en el mundo en 2014.	9
Figura 1.3 Producción anual de crudo en el país.	10
Figura 2.1 Consumos de petróleo por combustible en México en 2014.	12
Figura 2.2 Balance nacional de gasolinas en México.	13
Figura 2.3 Compuestos de azufre en la gasolina FCC.	14
Figura 2.4 Números de octano de algunos hidrocarburos.	19
Figura 2.5 Relación entre la desulfuración de un catalizador de alúmina y el octanaje.	24
Figura 2.6 Esquema de desulfuración del DBT en un catalizador CoMo soportado en alúmina.	24
Figura 2.7 Modelo de capas de sulfuro de molibdeno.	27
Figura 2.8 Estructura de hidróxidos dobles laminares.	30
Figura 2.9 Aplicaciones de hidrotalcitas.	32
Figura 5.1. Etapas de la fase experimental.	37
Figura 5.2 Representación esquemática del proceso de coprecipitación.	40
Figura 5.3 Rampa de reducción.	44
Figura 5.4 Esquema de reacción de HDS para el DBT.	46
Figura 5.5 Rampa de pretratamiento para reducción.	51
Figura 5.6 Rampa de temperatura para experimento TPR.	52
Figura 6.1 Estudios y pruebas realizadas.	53
Figura 6.2 Isotermas de las muestras de repetitividad para la síntesis de las hidrotalcitas Mg-Al (Ni0Mg3Al) a pH=9.5.	54
Figura 6.3 Isotermas de adsorción/desorción de HT Ni1Mg2Al a distintos pH de síntesis.	56
Figura 6.4 Distribución de diámetro de poro de HT Ni1Mg2Al.	56
Figura 6.5 Isotermas de adsorción/desorción de distintas HT.	57
Figura 6.6 Distribución de diámetro de poro de distintas HT.	59
Figura 6.7 Hidrotalcitas Ni1Mg2Al antes y después de calcinación.	60
Figura 6.8 Curvas de equilibrio de HT Ni2Mg1Al antes y después de impregnar.	61
Figura 6.9 Espectros DRX de hidrotalcitas sintetizadas.	62
Figura 6.10 (a) Difractograma XRD de HT. (b) Difractograma de NiO.	62
Figura 6.11 TPR del soporte de hidrotalcita.	65
Figura 6.12 TPR de los soportes (hidrotalcitas) Ni0Mg3Al antes y después de impregnar.	67
Figura 6.13 TPR de los soportes (hidrotalcitas) Ni1Mg2Al antes y después de impregnar.	68
Figura 6.14 TPR de los soportes (hidrotalcitas) Ni2Mg1Al antes y después de impregnar.	69

Figura 6.15 TPR de los soportes (hidrotalcitas) Ni ₃ MgOAl antes y después de impregnar.	69
Figura 6.16 Esquema de reacción desulfuración DBT.	71
Figura 6.17 HDS de DBT en NiMo/(NiO ₃ Mg3Al)-c	72
Figura 6.18 HDS de DBT en NiMo/Al ₂ O ₃	72
Figura 6.19 Comportamiento de catalizadores NiMo/(Ni(x)Mg(y)Al)-c en la eliminación de DBT.	74
Figura 6.20 Catalizadores impregnados Mo/(Ni(x)Mg(y)Al)-c en la eliminación de DBT.	74
Figura 6.21 Conversión en catalizadores con y sin promotor. Desaparición de DBT.	76
Figura 6.22 Catalizadores probados. Producción de CHB	77
Figura 6.23 Producción de BF en los distintos catalizadores.	78
Figura 6.24 Comportamiento de catalizadores al modificar el pretratamiento. Eliminación de DBT.....	81
Figura 6.25 Hidrogenación de catalizador Ni ₃ MgOAl, producción de CHB	83
Figura 10.1 Esquema de la desulfuración del DBT.	94
Figura 12.1 Esquema de reacción DBT.	98
Figura 13.1 Isotermas	100
Figura 13.2 Lazos de histéresis.....	100

1. Introducción

El petróleo es la fuente de energía más importante en el mundo, su uso en la producción de diversos tipos de combustibles es una muestra de ello, pues prácticamente cualquier medio de transporte desde autos hasta aviones usan combustibles que se obtienen del petróleo. En la **Figura 1.1** se observa cómo en nuestro país los petrolíferos aportan más energía que todas las otras fuentes juntas, de ahí la importancia de optimizar los métodos de obtención de estos combustibles. Así, los distintos cortes obtenidos del petróleo siguen siendo en la actualidad la mayor fuente de energía en el planeta por encima de otros recursos como el carbón o los biocombustibles (International Energy Agency, 2016).

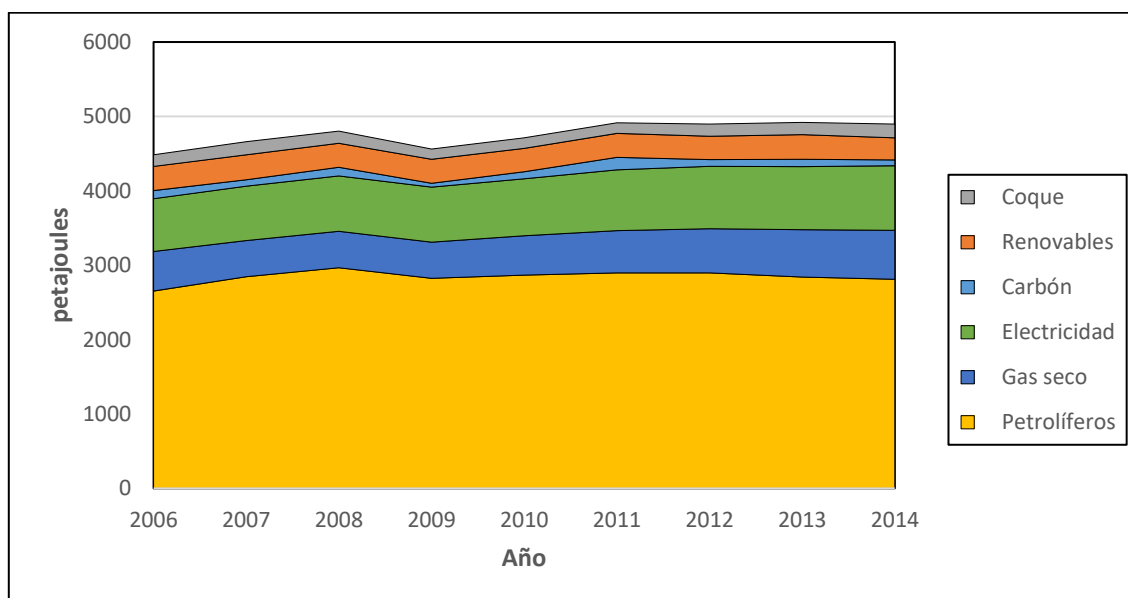


Figura 1.1 Consumo energético total de combustibles en los Estados Unidos Mexicanos.

(International Energy Agency, 2016)

En la **Figura 1.2** se presentan los principales productores de crudo en el año 2014. Ese año nuestro país fue el décimo productor mundial de petróleo (PEMEX, 2014), por lo que el crudo es especialmente importante tanto como fuente de ingresos económicos como de energía. De hecho, en el 2014 el porcentaje de la energía producida mediante petróleo fue de casi 57% y las proyecciones indican que, pese al desarrollo de fuentes alternas de energía, la demanda de combustibles fósiles seguirá siendo alta (Secretaría de Energía, 2016a).

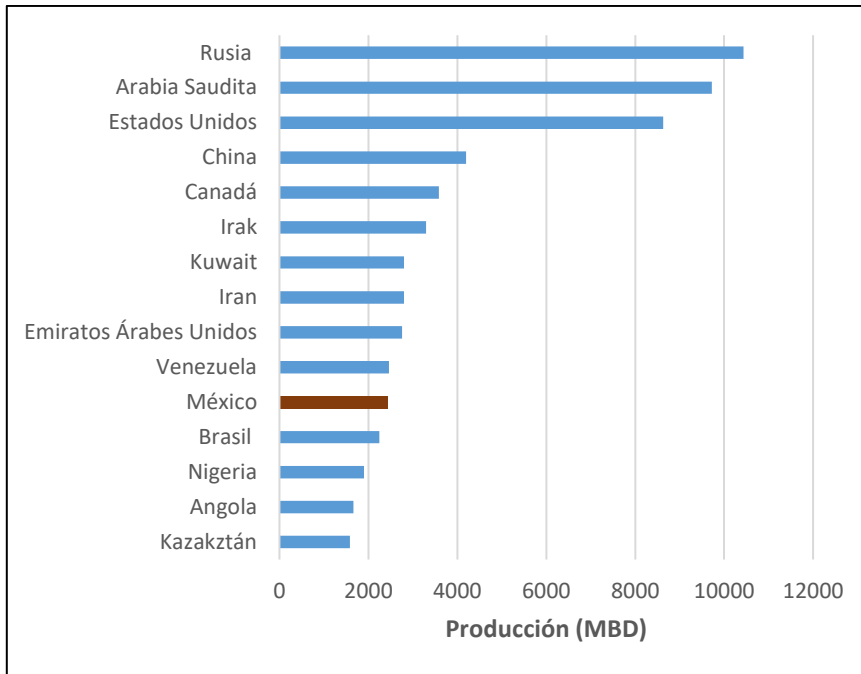


Figura 1.2 Principales productores de petróleo en el mundo en 2014.

(International Energy Agency, 2016)

Para aprovechar el petróleo se recurre a la refinación, que constituye una serie de procesos integrados, que incluyen, entre otros:

- Destilación atmosférica.
- Destilación al vacío
- Hidrotratamiento
- FCC (Desintegración catalítica en lecho fluidizado).
- Reformación catalítica
- Craqueo térmico y catalítico
- Alquilación de olefinas,

De estos procesos se obtienen productos de valor agregado que tienen una gran variedad de aplicaciones, principalmente como combustibles.

Sin embargo, desde hace algunos años la disponibilidad de crudos ligeros se ha visto reducida de manera notable. En el caso de México (donde los crudos pesados y extrapesados son ahora el mayor porcentaje de la producción, como puede verse en la **Figura 1.3** (Secretaría de Energía, 2016c)), presentan el inconveniente de que no sólo son más difíciles de extraer y de transportar por su elevada viscosidad sino que tienen propiedades como mayor acidez, aromaticidad y una gran cantidad de contaminantes que causan graves daños a los equipos y al medio ambiente, por lo

que los cortes que se puedan obtener requerirán procesos más severos para lograr cumplir las normas regulatorias (Largeteau, Ross, Laborde, & Wisdom, 2012).

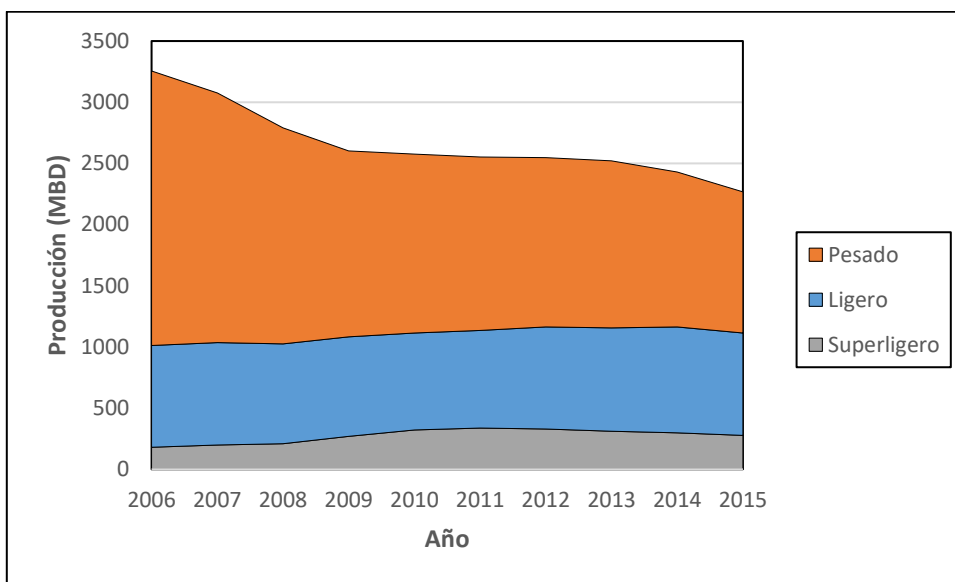
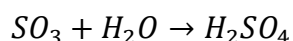
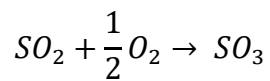


Figura 1.3 Producción anual de crudo en el país.

(Secretaría de Energía, 2016c)

Dentro de los compuestos que causan que un crudo sea difícil de procesar (FCC, HDS, etc.) se tienen algunos compuestos nitrogenados o los metales pesados (en forma de porfirinas). Otros a los que se le presta especial atención son los llamados organoazufrados o compuestos de azufre, que como su nombre lo indica son moléculas orgánicas que tienen uno o más átomos de azufre en su estructura y que son responsables de graves daños al ecosistema.

La contaminación atmosférica proveniente de compuestos de azufre se explica porque al quemarse producen óxidos de azufre (SO_x), gases que son capaces de reaccionar para producir ácido sulfúrico (H_2SO_4), dando lugar al fenómeno de la lluvia ácida, cuyo esquema de reacción simplificado se muestra a continuación (Burns, Aherne, Gay, & Lehmann, 2016):



Otro problema causado por compuestos de azufre es el envenenamiento del convertidor catalítico de los autos actuales. En el convertidor el objetivo es transformar el monóxido de carbono (CO) y los óxidos nitrosos (NO_x) hacia dióxido

de carbono (CO_2) y nitrógeno (N_2) respectivamente. El detalle es que contiene un catalizador de platino, que se envenena fuertemente con el azufre, pudiendo quedar inutilizado luego de una exposición prolongada a este tipo de compuestos (Ramsden, 2000).

Por eso es necesario eliminar la mayor cantidad posible del azufre en los combustibles en general. El proceso más usado es el hidrotratamiento (HDT), que a grandes rasgos consiste en hacer reaccionar a un hidrocarburo en presencia de hidrógeno y un catalizador para eliminar componentes indeseados como el azufre.

2. Antecedentes

La clase de compuestos de azufre que se pueden hallar en una fracción determinada de petróleo dependen principalmente del intervalo de punto de ebullición de tal corte, pues entre más alto sea éste, más pesados serán los compuestos que contenga, entre más pesados sean los compuestos más trabajo cuesta eliminarlos, ya que a menudo poseen estructuras complejas y no es fácil remover el azufre de ellos.

2.1 Gasolinas.

La gasolina representa un gran porcentaje de la producción de los derivados del petróleo pues hay una importante demanda por parte del sector del transporte (Secretaría de Energía, 2016b). Para el caso de México, en 2014 el consumo de gasolina representó el 52% del total de combustibles fósiles en el país (**Figura 2.1**) (Secretaría de Energía, 2016a), es decir poco más de la mitad de todos los petrolíferos usados corresponde solamente a gasolina. El elevado consumo de gasolina junto con el requerimiento de procesar crudos más pesados hace necesario la implementación de técnicas cada vez más eficientes para su producción.

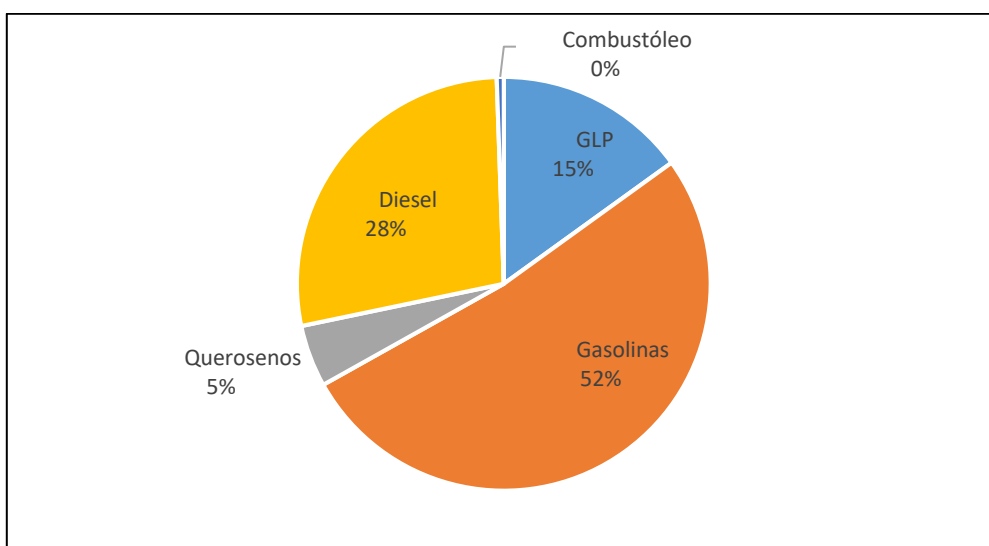


Figura 2.1 Consumos de petróleo por combustible en México en 2014.

Debido al creciente consumo de gasolina en México, la producción nacional se ha visto incapacitada para cumplir con la demanda, es por esto que la importación de gasolinas ha ido en aumento, llegando el caso de que en el año 2015 el porcentaje de importación fue mayor que lo que se produjo en el país (Secretaría de Energía, 2016a) (**Figura 2.2**).

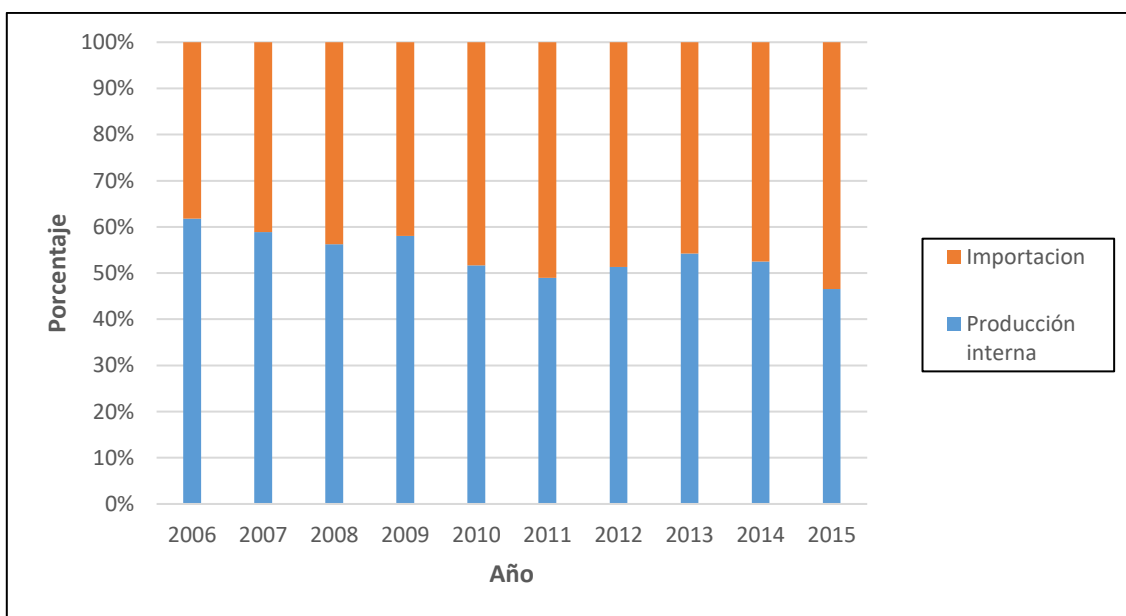


Figura 2.2 Balance nacional de gasolinas en México.

La gasolina comercial es una mezcla de diversos hidrocarburos ligeros y con puntos de ebullición relativamente bajos. Estos compuestos contienen de 7 a 11 átomos de carbono en su estructura. El punto de ebullición de los mismos va entonces desde la temperatura ambiente hasta poco más de 200°C (Babich & Moulijn, 2003).

Se obtiene mediante la mezcla gasolinas obtenidas de varios procesos de refinación. Estos son principalmente:

- Gasolina de reformación catalítica de naftas.
- Alquilación de olefinas.
- Nafta alifática (es la nafta ligera producto de la destilación directa).
- Nafta aromática (nafta de craqueo térmico y catalítico).
- Gasolina de FCC
- Isomerización de pentanos/hexanos.

Estos componentes se mezclan en una proporción tal que el producto cumpla con las normas vigentes y que aporte una cantidad de energía adecuada para su uso en motores de automóviles.

En cuanto al azufre, de las diferentes gasolinas la que aporta un mayor porcentaje (aproximadamente 40%) es la gasolina de FCC; desafortunadamente, es también la que contiene la mayor cantidad de azufre, de hecho, contribuye un 85-95% del total de compuestos azufrados. Estos compuestos son principalmente de tiofeno y sus derivados, aunque también pueden hallarse tioles, sulfuros, benzotiofenos y dibenzotiofenos, algunos de estos son presentados en la **Figura 2.3**.

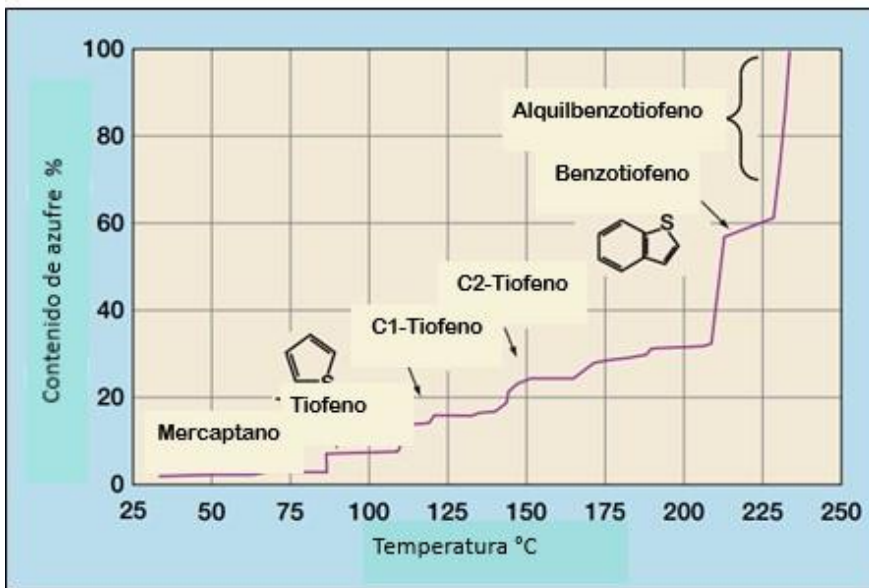


Figura 2.3 Compuestos de azufre en la gasolina FCC.

(Largeteau et al., 2012)

Además, se debe recordar que las normas exigen combustibles con contenido de azufre cada vez más bajo; por el momento la industria de la refinación nacional no es capaz de alcanzar esos niveles, por lo que frecuentemente recurre a la compra de gasolinas con ultrabajo contenido en azufre para mezclarla con la que se produce con el objetivo de cumplir con las regulaciones. En la **Figura 2.2** se muestra el panorama nacional respecto a la importación y producción de gasolinas.

Ante este panorama es necesario encontrar métodos más eficientes para la obtención y refinación de gasolinas en el país. Pues si, como todo indica, sigue aumentando el número de vehículos será necesario importar cada vez más de este combustible lo que implicará que su precio aumente.

Dado que PEMEX no considera rentable invertir en nuevos procesos para la producción de los combustibles de ultrabajo azufre, la solución factible es modificar el proceso de hidrotreatmento utilizando nuevos catalizadores que permitan una mayor eliminación de los compuestos organoazufrados, no obstante, es necesario que estos catalizadores no afecten las propiedades del corte ya que esto puede devenir en una disminución de su valor.

2.1.1 Límites en el contenido de azufre en gasolinas

En todo el mundo se han establecido regulaciones para reducir la emisión de azufre de los motores de los combustibles. Muchos países ya han adoptado medidas para la producción de gasolina de ultrabajo azufre, con un límite máximo de 10 ppm (Song, 2003), alcanzar estos valores implica un gran esfuerzo; pues por lo regular los reactores de hidrotreatmento reciben alimentaciones con un orden de 200-300 ppm de S, lo que implica una remoción del 95%-97% del azufre total de las corrientes.

Estos procesos, por lo general significan una inversión extra al interior de las plantas de tratamiento, ya que a menudo es necesario cambiar las condiciones de operación o instalar nuevos equipos, por lo que generalmente las empresas se muestran reacias a cubrir los gastos que implican y trabajan pensando que el hidrotreatmento es una carga; sin embargo, es necesario realizarlo.

A partir la década de los 60's del siglo pasado, la preocupación por el deterioro ambiental ha hecho que se implementen diversas normas para controlar la cantidad de azufre en las gasolinas y otros combustibles como el diésel, este límite tiene distintos valores dependiendo del país de que se trate. Conforme ha pasado el tiempo los límites se han ido reduciendo gradualmente, por lo que los procesos de desulfuración han debido de hacerse más eficientes.

Como se observa en la

Tabla 2.1 ya existe una norma ambiental aplicable y la tendencia es reducir el contenido de azufre en los combustibles. A continuación, hablaremos de las normas en nuestro país.

Tabla 2.1 Límites de azufre en gasolina para algunos países

	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	
Brasil	1000									50	
Canadá	300					30					
China	500				150						50
UE	50				10						
India	500				150						
Japón	50				10						
México	1000				30, 80 max						
Rusia	500				150		50				
Corea	50				10						
Tailandia	150				50						
EUA	30/90/300	30, 80 max									

(“Gasoline Sulfur Limits,” 2012)

2.2 Normas mexicanas para la emisión de contaminantes en combustibles

En nuestro país la norma ambiental que regula el contenido de azufre es la *NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005* (Diario Oficial de la Federación, 2005); misma que fue recientemente modificada por la norma *NOM-EM-005-CRE-2015*¹ (Diario Oficial de la Federación, 2015), en esta última, entre otros aspectos se fija el contenido de azufre en el diésel a 15 ppm y para la gasolina en un promedio de 30 ppm. Esta norma determina las especificaciones que deben presentar los

¹ La norma de emergencia NOM-EM-005-CRE-2015 se ha implementado en México con el objetivo de disminuir los altos niveles de contaminación que se han registrado en la capital y otras ciudades importantes. La norma en cuestión tiene una duración limitada de 6 meses, por lo que al final de dicho periodo se espera que, de acuerdo a los resultados logrados regresar a la anterior norma o bien elaborar una nueva que reemplazará definitivamente a la NOM-086 en este rubro.

combustibles fósiles tanto líquidos como gaseosos que se comercializan en el país, en materia de protección ambiental. Si bien su aplicación abarca toda la república, toma consideraciones dependiendo la región.

En la **Tabla 2.2** se muestran algunas de las propiedades especificadas por esta norma para las dos gasolinas que se manejan en México, la magna y la Premium, siendo la última la de mayor calidad y precio en el mercado, de ahí que presente límites más estrictos.

Tabla 2.2 Características de la gasolina en la CDMX y área metropolitana según la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005

Nombre del producto		PEMEX Premium	PEMEX Magna
Propiedad	Unidad		
Peso específico a 20°C	-	Informar	Informar
Azufre Mercaptánico	ppm en peso	20 max	20 max
Azufre	ppm en peso	Octubre 2006	Enero 2009
		30 prom	30 prom
		80 max	80 max
Research octane number (RON)	-	95 min	Informar
Motor octane number (MON)	-	Informar	82 min
Número de octano (RON+MON)/2	-	92 min	87 min

En las urbes importantes del país, como el caso de la ciudad de México, debido a la gran cantidad de vehículos que circulan diariamente, el límite máximo de azufre para gasolinas es de 30 ppm, dado que con tantos automóviles la emisión de gases es bastante mayor a otras zonas de la república. Eso muestra lo importante que es optimizar los procesos de remoción de contaminantes en el combustible usado, tanto gasolinas como diésel.

2.3 Número de octano

Un factor importante para determinar de la calidad de la gasolina es el llamado número de octano (NO), el cual depende de los compuestos presentes en la misma.

El número de octano es una medida de las propiedades de ignición del combustible por medio de su capacidad antidetonante (resistencia al cascabeleo) que se mide cuando se prende en una mezcla con aire en el cilindro de un motor de combustión interna.

Un problema común en los motores es el cascabeleo, que ocurre porque un combustible con un bajo número de octano tiene una relación de compresión baja, lo que causa una combustión prematura o detonación, eso a su vez provoca el martilleo entre el pistón y las paredes del monoblock, con el tiempo esto puede causar daños severos al motor (Totten, 2003). La razón es que en la gasolina dentro del motor se lleva a cabo una compresión tras la cual se provoca la explosión con una chispa, se desea que la gasolina no explote hasta que se le aplique la chispa y entre mayor sea la relación de compresión que resista, mayor será la energía proporcionada cuando ocurra la ignición. El valor de NO se determina mediante una comparación, en condiciones estándar, de la resistencia al cascabeleo del combustible a probar con el de una mezcla de dos hidrocarburos de referencia, el iso-octano que resiste el golpeteo y el n-heptano, que prende fácilmente. Entonces el NO está dado por el porcentaje en volumen de iso-octano en una mezcla con una resistencia al golpeteo equivalente al combustible estudiado. Este concepto da la posibilidad de tener combustibles con números de octano superiores a 100 (Totten, 2003).

El número de octano se puede determinar de dos formas distintas: uno es el llamado Research Octane Number (RON) y el otro es Motor Octane Number (MON), mismos que se basan en conceptos ligeramente diferentes.

El Research Octane Number (RON) se determina realizando la prueba al cascabeleo en un motor a 600 revoluciones por minuto y una temperatura de entrada de aire de 125 °F (51.7 °C). Mientras que para el MON el motor usado trabaja a 900 revoluciones por minuto y la temperatura de entrada usada para el aire es de 300 °F (149 °C).

Para términos prácticos y comerciales se prefiere reportar solamente un valor para el número de octano, de esta manera se maneja un número de octano comercial que no es más que el promedio del valor de los dos octanajes dados anteriormente, es decir:

$$NO = \frac{RON + MON}{2}$$

Entre mayor es el número de octano, más valioso es el combustible. (The Editors of Encyclopædia Britannica, 2015). El valor del número de octano de una gasolina depende de las sustancias que la constituyen, los diferentes tipos de compuestos tienen distintas contribuciones a dicho número. En la **Figura 2.4** se observa que las moléculas insaturadas o con ramificaciones tienen valores más altos que los

hidrocarburos saturados y lineales (parafinas). De esto se concluye que una gasolina de alta calidad debe tener un alto contenido de este tipo de compuestos.

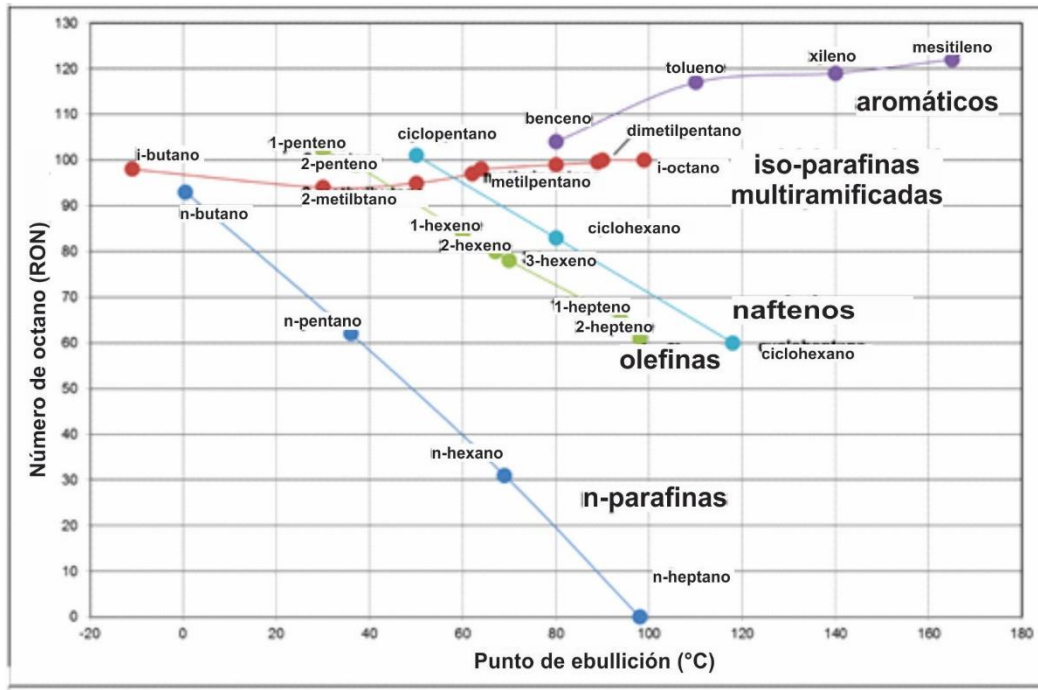


Figura 2.4 Números de octano de algunos hidrocarburos.

(Fehér, Kriván, Eller, Hancsók, & Skoda-Földes, 2014)

Centrándonos en el caso de las olefinas (hidrocarburos con uno o más dobles enlaces), las cuales, como se muestra en la **Figura 2.4** tienen un mucho mayor valor de número de octano que las parafinas con el mismo número de carbonos, conviene tener un gran contenido en las gasolinas, pues proporcionan una gran cantidad de energía al quemarse y son resistentes al cascabeleo en el motor.

2.4 Proceso de desulfuración

El proceso de remoción de azufre en los combustibles se conoce como desulfuración, actualmente hay una gran variedad de procesos para conseguir esa eliminación. Dichos procesos varían dependiendo del tipo de hidrocarburo a tratar, pudiendo ser ésta desde destilados atmosféricos hasta aceites crudos, entre ellos

se pueden mencionar la óxidodesulfuración, destilación catalítica, remoción por adsorción y el más desarrollado, el hidrotratamiento (Babich & Moulijn, 2003).

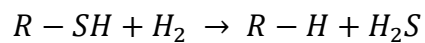
2.4.1 Hidrotratamiento (HDT)

Es uno de los métodos más usados para eliminar contaminantes en hidrocarburos, el cual consiste en el uso de hidrógeno que se hace reaccionar con petróleo o uno de sus cortes.

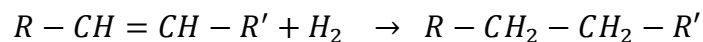
El hidrotratamiento comprende una variedad de reacciones que pueden ocurrir entre los compuestos presentes en un corte de petróleo y una corriente de hidrógeno.

Estas reacciones son:

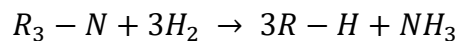
- **Hidrodessulfuración:** Es la reacción principal que se lleva a cabo y consiste en la remoción de los compuestos organosulfurados con el hidrógeno para formar H₂S y los compuestos orgánicos correspondientes.



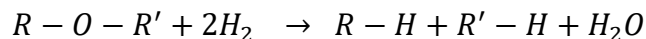
- **Hidrogenación de insaturados:** Estas reacciones consisten en procesos de adición de moléculas de hidrógeno a los dobles enlaces en los hidrocarburos, el producto de reacción viene siendo un enlace o un compuesto saturado.



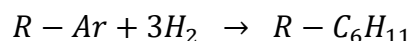
- **Hidrodessnitrogenación:** Es la reacción de hidrógeno con los compuestos nitrogenados presentes en los cortes de petróleo, como producto se obtiene amoníaco y la corriente desnitrogenada.



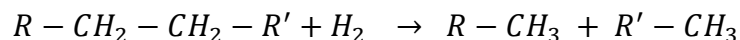
- **Hidrodessoxigenación:** En este caso el hidrógeno reacciona con los átomos de oxígeno que se hallan en las moléculas orgánicas y el producto es agua.



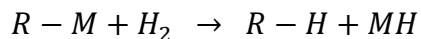
- **Hidrodessaromatización:** Como su nombre lo indica, en esta reacción el hidrógeno procede a saturar los dobles enlaces aromáticos convirtiendo, por ejemplo, al benceno en ciclohexano. En cierta forma es también como el proceso de hidrogenación de dobles enlaces.



- **Hidrodeseintegración:** La reacción consiste en la ruptura de los enlaces carbono-carbono de un hidrocarburo para obtener compuestos de cadenas más cortas.



- **Hidrodese metalización:** Se trata de eliminar metales pesados en forma de porfirinas que se encuentran en los combustibles diésel, gasóleos de carga a FCC y residuo de vacío.



En general, todas estas reacciones pueden ocurrir cuando se somete una corriente de hidrocarburo al HDT, algunas de estas son deseables que ocurran dependiendo las características del producto que se busca obtener. No obstante, hay otras que para algunos combustibles son benéficas, mientras que en otros son un inconveniente y se tratan de evitar o por lo menos que tengan el menor impacto posible en el proceso de hidrot ratamiento. En nuestro caso la reacción que nos interesa estudiar de las que conforman el hidrot ratamiento, es la de hidrodese sulfuración (HDS) puesto que el azufre es de los principales contaminantes en los hidrocarburos. También dentro de los alcances de esta tesis está hacer un estudio sobre la hidrogenación, por lo que ambos conceptos serán vistos con mayor detenimiento más adelante.

2.4.1.1 Hidrodese sulfuración

Como se dijo, el proceso de desulfuración consiste en la reacción de las moléculas organoazufradas con el hidrógeno, siendo los productos finales ácido sulfhídrico (H₂S) y un compuesto desulfurado.

Los catalizadores típicos de HDS son los sulfuros de CoMo y NiMo soportados. Su rendimiento en términos de nivel de desulfuración, actividad y selectividad depende principalmente de las características del elemento de transición usado como compuesto activo o promotor, además del material del soporte. También se debe de tomar en cuenta las condiciones de reacción (Temperatura y presión), el tipo y la concentración de los compuestos de azufre en el corte a tratar y el reactor del proceso (Hsu & Robinson, 1998).

La reacción de HDS usualmente es irreversible a las condiciones de operación industrial, con temperaturas hasta de 600 K y alrededor de 3000 psia de presión.

Estas reacciones son altamente exotérmicas proporcionando de 5 a $9 \cdot 10^4$ J/mol de H_2 consumido.

Los cortes con los puntos de ebullición más bajos contienen principalmente compuestos de tipo alifáticos, como sulfuros y mercaptanos. Son compuestos bastante fáciles de transformar con el proceso de hidrodesulfuración convencional. Por otra parte, fracciones con puntos de ebullición más alto contienen una mayor cantidad de compuestos de azufre, estos compuestos tienen mayor peso molecular, se trata además de compuestos aromáticos como benzotiofeno o dibenzotiofeno y sus derivados de alquilo que tienen impedimentos estéricos que los hace especialmente difíciles de tratar (Hsu & Robinson, 1998). En específico los más difíciles de eliminar son los DBT con grupos alquilo ubicados en las posiciones 4 y 6 (Song, 2003).

En el caso de la fracción correspondiente a la nafta, los compuestos que es más probable encontrar van desde mercaptanos hasta benzotiofeno (BT) y derivados, en cortes de nafta pesada, inclusive se pueden encontrar compuestos más refractarios como el dibenzotiofeno (DBT). Por lo que para eliminar estos compuestos son necesarios catalizadores más activos.

Otra opción para producir gasolinas o diésel de ultra bajo contenido de azufre es aumentando la severidad proceso del hidrotratamiento, en cuanto a la temperatura y la presión o bien la reducción del lHSV ; pero esto genera reacciones no deseadas que terminan en la reducción del número de octano para la gasolina (Largeteau et al., 2012).

Otro problema adicional, del que ya se habló, es que cada vez se están extrayendo aceites crudos más pesados que se traduce en alto contenido en azufre y con una mayor cantidad de compuestos aromáticos. Por ejemplo, el crudo Maya que se obtiene con 22°API y el 3.6% de azufre en peso. Y por si esto no fuera poco también se están procesando cantidades cada vez mayores de crudo Ku-Maloob-Zaap, que es aún más pesado con 12°API y el 5% de azufre en peso (Fabian Mijangos, 2011).

En conclusión, el proceso de hidrodesulfuración convencional, en general, apenas permite llegar a niveles tan bajos de azufre en los combustibles para cumplir con las nuevas regulaciones ambientales. Esto ha llevado a la búsqueda de nuevas formulaciones de catalizador, diferentes diseños de reactores y otras alternativas para eliminar los contaminantes en hidrocarburos (Fabian Mijangos, 2011).

2.4.2 Relación entre el hidrotratamiento y el número de octano en gasolinas (Hidrogenación de olefinas).

Como se mencionó anteriormente para la eliminación del azufre en los cortes de petróleo el proceso más usado es el hidrotratamiento. Para la HDS de naftas los catalizadores más comunes en la industria consisten en un soporte de alúmina impregnado con molibdeno promovido con níquel o cobalto. Estos catalizadores han demostrado buena actividad y estabilidad para la desulfuración de hidrocarburos (H. Topsoe, Clausen, & Massoth, 1996).

Sin embargo, estos catalizadores presentan el inconveniente de ser activos no sólo para reacciones de HDS, sino también para otras reacciones de hidrotratamiento, como en el caso de la hidrogenación de enlaces dobles y triples de hidrocarburos.

Esto trae como consecuencia que no son muy adecuadas para el hidrotratamiento de gasolina debido a la hidrogenación de olefinas que se convierten en parafinas y por consiguiente hay una pérdida significativa de octano en la gasolina, sin mencionar el consumo extra de hidrógeno, que es un insumo caro en la refinería. En la **Figura 2.5** se observa la relación entre la desulfuración y la disminución del número de octano para una gasolina de FCC tratada con unos catalizadores comerciales de Mo soportado en alúmina. Se puede notar como cuando el contenido de azufre baja hasta aproximadamente 150 ppm, las olefinas bajan de 45% a casi 20%, traduciéndose en una pérdida del octanaje de 6 puntos (Song, 2003).

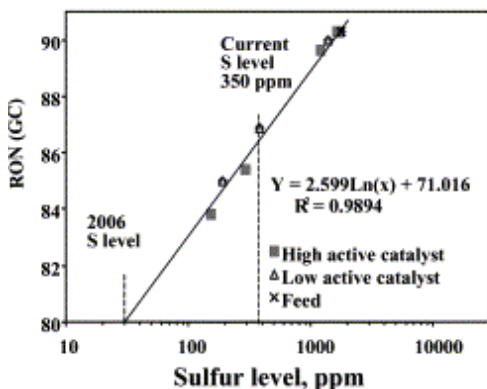
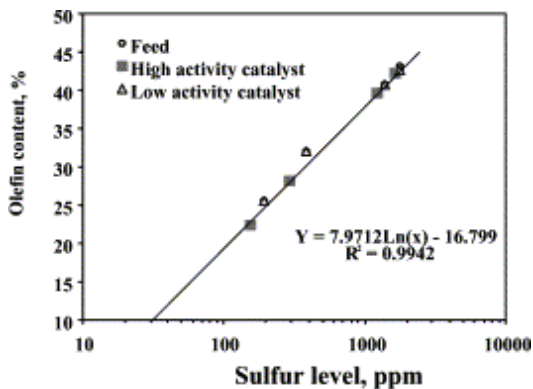


Figura 2.5 Relación entre la desulfuración de un catalizador de alúmina y el octanaje.

(Song, 2003)

Como se puede apreciar en las figuras anteriores con los catalizadores tradicionales se consigue una gasolina más limpia capaz de cumplir con las normas vigentes, también se tiene con una calidad inferior provocando que su valor en el mercado sea menor. Lo ideal sería que en la reacción de HDS sólo se eliminara el azufre sin afectar a las olefinas (Pérez-Martínez, Gaigneaux, & Giraldo, 2012), por lo que se han barajado varias posibilidades para conseguir esto, por ejemplo, desulfurar mediante procesos físicos como absorción o cambiar los catalizadores por unos más selectivos para evitar afectar los hidrocarburos útiles en los combustibles (Babich & Moulijn, 2003).

2.4.3 Hidrotratamiento compuestos tiofénicos.

A continuación, se muestra el esquema de reacción del DBT con las reacciones presentes desulfuración para el dibenzotiofeno (**Figura 2.6**).

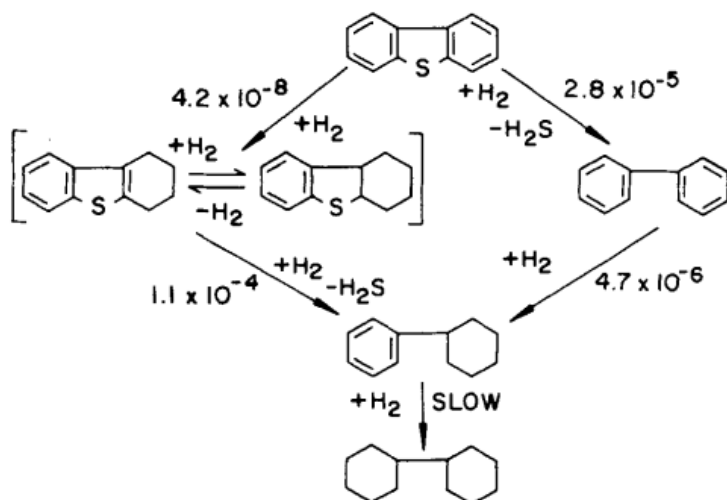


Figura 2.6 Esquema de desulfuración del DBT en un catalizador CoMo soportado en alúmina.

(Houalla, Nag, Sapre, Broderick, & Gates, 1978)

El esquema muestra que, si bien se realiza una desulfuración, los catalizadores de HDT tienen la función hidrogenante. El hidrotratamiento del DBT procede a través de dos rutas de reacción distintas. La primera se conoce como desulfuración directa (DDS), que como su nombre lo indica, consiste en la eliminación directa del átomo de azufre por la ruptura del enlace C-S. En la segunda reacción, el anillo aromático se hidrogena y el azufre se elimina posteriormente mediante la ruptura del enlace C-S, a esta reacción se le asignan las siglas HYD. La desulfuración de compuestos refractarios como el 4,6-dimetildibenzotiofeno se lleva a cabo preferentemente por esta ruta.

En nuestro caso el análisis de este comportamiento es importante porque: si bien la desulfuración por vía de hidrogenación permite eliminar el azufre de moléculas más refractarias, tiene el inconveniente de que implica un mayor consumo de hidrógeno, sin mencionar que el catalizador de HDS es capaz de hidrogenar no sólo a los compuestos de azufre, sino también a otros hidrocarburos presentes, como las olefinas, las cuales tienen una contribución importante en el número de octano.

2.5 Catalizadores convencionales de HDS.

Los catalizadores convencionales usados para el proceso de hidrodesulfuración consisten en Mo, que es el metal activo, promovido por algún metal del grupo 9 (cobalto) o del 10 (níquel), sobre un soporte con alta área como alúmina (Al_2O_3) que usualmente son sulfurados in situ (Gregor & Wei, 2004) (Furimsky & Massoth, 1999). Comúnmente los metales que constituyen la fase activa representan el 10% al 20% del peso total del catalizador, aunque contenidos aún menores también son comunes. Por lo regular, los catalizadores son usados en forma de pellets o extruidos con dimensiones típicas de 1.6 a 3 mm, el tamaño del pellet y diámetro de poro tienen una influencia importante a causa del efecto del transporte de masa interno en el catalizador (Gregor & Wei, 2004).

2.5.1 Soporte

El objetivo de usar un soporte es conseguir una buena dispersión de la fase activa del catalizador pues de esa manera se garantiza que más partículas del metal activo y promotores usados en el catalizador podrán estar en contacto con los reactivos. Las propiedades físico-químicas del material usado como soporte dependen principalmente de las condiciones del proceso en que se usará. Por lo regular se desea que éste tenga alta área superficial, pues implica que será posible depositar en el más metal, resistencia mecánica para evitar el rompimiento de los pellets en caso de cargarse en un reactor de lecho fijo y resistencia térmica pues a menudo las reacciones ocurren a temperaturas altas.

Como se mencionó, en el hidrotratamiento el soporte más comúnmente usado es la alúmina. Esto es por varias razones, entre ellas: bajo costo, que es fácil de regenerar y estabilidad térmica. Estos materiales por lo regular tienen áreas superficiales de alrededor de 200 m², con un tamaño de poro promedio entre 75 y 300 Å (Furimsky & Massoth, 1999).

Se ha demostrado que usando soportes con propiedades ácidas como la alúmina se tiende a promover la desulfuración por la vía de la hidrogenación (Yang & Satterfield, 1983), entonces se ha propuesto que con catalizadores soportados en materiales menos ácidos o con propiedades básicas como la titania (TiO₂), sílice (SiO₂) o magnesia (MgO) se puede ayudar a promover la desulfuración directa sin que se hidrogenen hidrocarburos al mismo tiempo. (Vissers, Scheffer, V. H. J., Moulijn, & Prins, 1987), (Largeteau et al., 2012), (Klimova, Solís Casados, & Ramírez, 1998) (Zhao, Yin, Zhao, & Liu, 2003), (Yu & Myers, 1979), (P. S. E. Dai, Sherwood, & Petty, 1994), (Brunet, Mey, Pérot, Bouchy, & Diehl, 2005), (Daage & Chianelli, 1994), (Daage, Chianelli, & Ruppert, 1993), (Rendell, Bacskay, & Hush, 1987), (Barthomeuf, 1996).

2.5.2 Función de la fase activa.

Tras la activación de la fase activa, se forman una serie de cristales (MoS₂) que son los lugares donde se lleva a cabo la reacción. En estos cristales se encuentran los sitios coordinativamente insaturados (CUS) que son vacantes de azufre que tienen propiedades de ácido de Lewis. Estas vacantes pueden reaccionar con moléculas con un par de electrones no apareados, como los compuestos de azufre (Furimsky & Massoth, 1999).

Según el modelo de rim-edge los sitios rim, los cuales están ubicados en la base y la tapa de los apilamientos de cristales de sulfuro de molibdeno (**Figura 2.7**) son capaces de catalizar reacciones de desulfuración por la vía de hidrogenación,

mientras que en los sitios de borde (que se encuentran en los cristales intermedios) se lleva a cabo solamente la desulfuración directa. (Daage & Chianelli, 1994).



Figura 2.7 Modelo de capas de sulfuro de molibdeno.

(Daage & Chianelli, 1994)

Por su parte, el modelo propuesto por Topsøe afirma que además de los sitios de borde donde se lleva a cabo la desulfuración directa; en la parte superior de los apilamientos de cristales de MoS₂, adyacentes al borde, se encuentran unos sitios activos llamados sitios brim, en los cuales se ocurre la hidrogenación de anillos bencénicos de los compuestos organoazufrados y posteriormente la extracción del azufre ocurre en los sitios de borde (Henrik Topsøe, 2007)

De acuerdo a Topsøe se pueden identificar dos fases en los catalizadores de hidrotratamiento: La llamada fase tipo I, se ha observado que presenta una fuerte interacción con el soporte y una baja actividad para la hidrodésulfuración. Se cree que esto se debe a que en esta fase se tiene un enlace Al-O-Mo, que inhibe al catalizador. La otra fase, la tipo II por el contrario presenta una débil interacción con el soporte, no obstante es muy activa para la hidrodésulfuración por lo que en un buen catalizador se desea una mayor proporción de esta fase (Topsøe & Clausen, 1986).

2.5.3 Promotor

El promotor es la parte de un catalizador que permite incrementar la actividad de la fase activa o modificar la selectividad mediante un efecto sinérgico entre los metales. Los catalizadores de hidrotratamiento usualmente están promovidos por Cobalto o Níquel, se ha observado que el Co tiende a aumentar el hidrotratamiento por desulfuración directa, y por otro lado el Ni es selectivo hacia la hidrogenación.

Estudios muestran que la presencia del promotor no afecta la estructura básica del MoS_2 , pues se incorpora a los bordes de los cristales, por lo que no parece incrementar el número de sitios CUS, pero esos sitios asociados con el Ni o Co son mucho más activas que aquellas asociadas con el Mo (Furimsky & Massoth, 1999).

2.6 Catalizadores modificados

En este trabajo nos interesa la preparación de catalizadores para el hidrotratamiento de la gasolina. Recordemos que en este una parte importante es mantener el número de octano y por ello se trabaja con la selectividad de la reacción de hidrodesulfuración respecto a la de hidrogenación DDS/HYD.

Okamoto et al. estudiaron el efecto de distintos soportes en la actividad de reacciones de hidrotratamiento, la desulfuración del tiofeno y la hidrogenación del butadieno. Los autores reportan que para los catalizadores de Mo soportados en SiO_2 tuvieron una mucha mayor selectividad hacia la desulfuración directa que los soportados en Al_2O_3 . Sugirieron que la mayor selectividad es provocada por el mayor apilamiento de cristales de sulfuro de molibdeno observado en la sílice (Okamoto & Kubota, 2003).

Otros estudios señalan que se puede conseguir una buena selectividad hacia la desulfuración directa (DDS) usando como soportes óxidos de Mg-Al pues tienen propiedades básicas que disminuyen la interacción metal-soporte (Yu & Myers, 1979), (Bertolacini & Sue-A-Quan, 1980), (Bertolacini; Ralph J., 1980), (P. S. E. Dai et al., 1994), (E. P. S. Dai, Sherwood, Martin, & Petty, 1995), (Sudhakar, Cesar, & Heinrich, 1996). Un detalle con este tipo de soportes es que, aunque se mejora la selectividad DDS/HYD, la actividad de desulfuración también parece verse disminuida. Esto se observa en catalizadores promovidos, donde se cree que el promotor (Ni o Co) se pierde parcialmente en la red del óxido alcalino. Klimova et al

mostraron que para catalizadores NiMo soportados en óxidos mixtos Al₂O₃-MgO la actividad en HDS e HYD disminuyó substancialmente, esto se justificó con la pérdida de Ni como promotor considerando que se forman soluciones solidas NiO-MgO y también por la formación de pequeñas cantidades de molibdatos de Magnesio (Klimova et al., 1998) (Arena, F. Giordano, 1991).

En tiempos recientes se han probado diversas alternativas para la mejora de los catalizadores existentes. Estudios muestran que catalizadores de NiMo o CoMo soportados en materiales con características básicas muestran mayor selectividad hacia la desulfuración y una menor hacia la hidrogenación (Largeteau et al., 2012), (Zhao et al., 2003), (Yu & Myers, 1979), (P. S. E. Dai et al., 1994), esto abre la posibilidad de tener catalizadores activos para la desulfuración de hidrocarburos ligeros como la gasolina sin afectar la calidad.

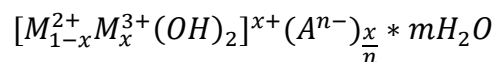
La razón de este comportamiento se cree que se debe a que, en soportes con características básicas, hay una menor interacción con la fase activa, dando lugar a un mayor apilamiento en los cristales de sulfuro de molibdeno, con ello se reduce el número de sitios activos hacia la desulfuración por hidrogenación y como consecuencia mayor relación DDS/HYD.

Un tipo de material con gran área y propiedades básicas son las hidrotalcitas. En años recientes se han hecho investigaciones para usarse como soportes y como catalizadores debido a sus propiedades para inhibir la hidrogenación.

Con base a las referencias arriba reportadas se decidió utilizar como soporte a las hidrotalcitas por sus características

2.7 Hidrotalcitas

Los materiales tipo hidrotalcitas o hidróxidos dobles laminares (LDH por sus siglas en inglés) son materiales con estructura laminar y propiedades de intercambio aniónico. Su fórmula general es:

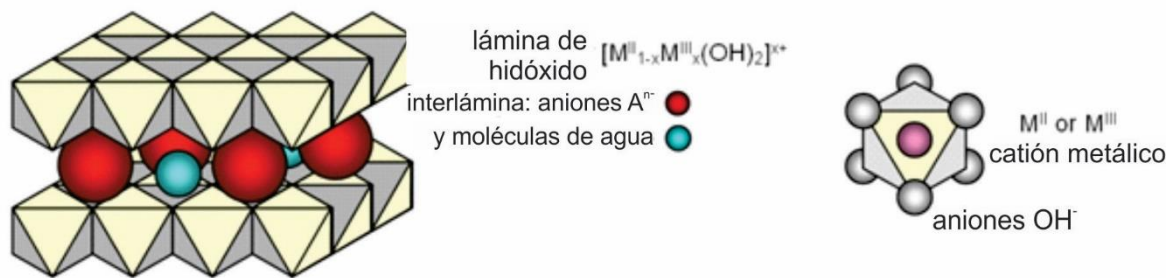


Donde M²⁺ es un catión divalente (Mg²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺ etc.), M³⁺ es un catión trivalente (Al³⁺, Fe³⁺) y A es un anión de compensación de carga n-, (por ejemplo, CO₃²⁻, SO₄²⁻ o NO₃⁻).

Estos materiales presentan la estructura parecida a la brucita, cuya fórmula molecular es Mg(OH)₂, la brucita es un material formado por iones de magnesio

(Mg²⁺) que están enlazados a 6 iones OH⁻ formando de esa manera arreglos octaédricos. Cada octaedro se une luego a otro por dos vértices, juntándose unas a otras para formar láminas de tamaño prácticamente infinito, las cuales se superponen unas sobre otras a través de enlaces de puente de hidrógeno (Vargas Tah, 2006), (Cavani, Trifirò, & Vaccari, 1991).

En el caso de las hidrotalcitas algunos de los iones magnesio son reemplazados por aluminio (Al³⁺), esto trae como consecuencia que en la estructura se origine una deficiencia de carga positiva, puesto que el aluminio tiene una carga 3+ mientras que la del magnesio es 2+. Esta deficiencia es compensada por aniones que se ubican en los espacios que hay entre las capas de hidróxidos, este anión por lo general es el carbonato (CO₃²⁻), aunque como se dijo puede ser reemplazado por otros con la misma carga. En los espacios intersticiales que hay en la hidrotalcita se acomodan también moléculas de agua. (**Figura 2.8**)



Estructura de hidróxido doble laminar

Figura 2.8 Estructura de hidróxidos dobles laminares.

Las capas con los cationes se acomodan como en la brucita, donde estos iones se encuentran distribuidos uniformemente dentro de la estructura. Los aniones y el agua se encuentran ubicados aleatoriamente entre las capas, teniendo la capacidad de moverse al romper sus enlaces y formar nuevos.

De acuerdo con su fórmula general: $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+} (A^{n-})_{\frac{x}{n}} * mH_2O$ es posible obtener prácticamente cualquier combinación de cationes en una hidrotalcita, aunque se ha observado que las formas más estables es cuando x tiene un valor en el intervalo de $0.2 < x < 0.33$ (Vargas Tah, 2006). Por su parte, como se mencionó, el anión más usual es el carbonato. No obstante, es posible sintetizar hidrotalcitas con más de dos cationes y más de un anión diferente

Una ventaja de los LDH es la posibilidad de reemplazar los iones que la conforman por otros similares para obtener nuevos materiales con las características

deseadas, esto permite obtener una gran variedad de hidrotalcitas que pueden tener un gran número de aplicaciones.

Las hidrotalcitas son relativamente fáciles y baratas de sintetizar en el laboratorio y a escala industrial, además de la gran posibilidad de elegir su composición permite que sean consideradas como precursores para catalizadores. (P. S. E. Dai et al., 1994), (Cavani et al., 1991), (Gabrovska et al., 2011), (Dębek et al., 2015).

2.7.1 Características físicas y químicas de las hidrotalcitas

Algunas características que hacen a estos materiales interesantes son (Cavani et al., 1991):

- Una alta área superficial, esta tiene un amplio rango, pues se han reportado valores que van desde apenas unos 20 m²/g hasta varios cientos de metros cuadrados por gramo.
- Propiedades básicas. Puesto que, al tratarse de hidróxidos metálicos, las hidrotalcitas son materiales que presentan condiciones básicas en su superficie.
- Efecto memoria. Esta es una de sus propiedades más interesantes, consiste en que luego de que una hidrotalcita es calcinada para formar óxidos metálicos mixtos, si es puesta en una solución acuosa con los aniones que originalmente la componían, ésta recupera su estructura original.

2.7.2 Productos de calcinación de hidrotalcitas

Los hidróxidos dobles laminares a menudo son usados en su forma calcinada. Es decir, después de un tratamiento térmico en presencia de aire. Al ser calcinadas las hidrotalcitas, su estructura se destruye y se descomponen en óxidos mixtos de los cationes que la constituyen los cuales presentan características distintas a las hidrotalcitas propiamente dichas (Rives et al., 1998).

- Aumento del área superficial.
- Formación de cristales pequeños y por lo regular bien definidos y homogéneos.

- Mayor resistencia térmica.
- Elementos sinérgicos entre los elementos, que favorece propiedades multifuncionales. (Albertazzi, Basile, & Vaccari, 2004).

Los productos de calcinación de las hidrotalcitas también tienen una gran variedad de aplicaciones en la industria, incluso más que las propias hidrotalcitas, pues al tener una mayor área superficial son mejores candidatos a ser usados por ejemplo como soportes para catalizadores.

2.7.3 Aplicaciones.

Los materiales tipo hidrotalcita tienen una gran variedad de aplicaciones como adsorbentes, en medicina y para el desarrollo de catalizadores, tanto como precursores de catalizadores másicos, como de soportes (**Figura 2.10**).

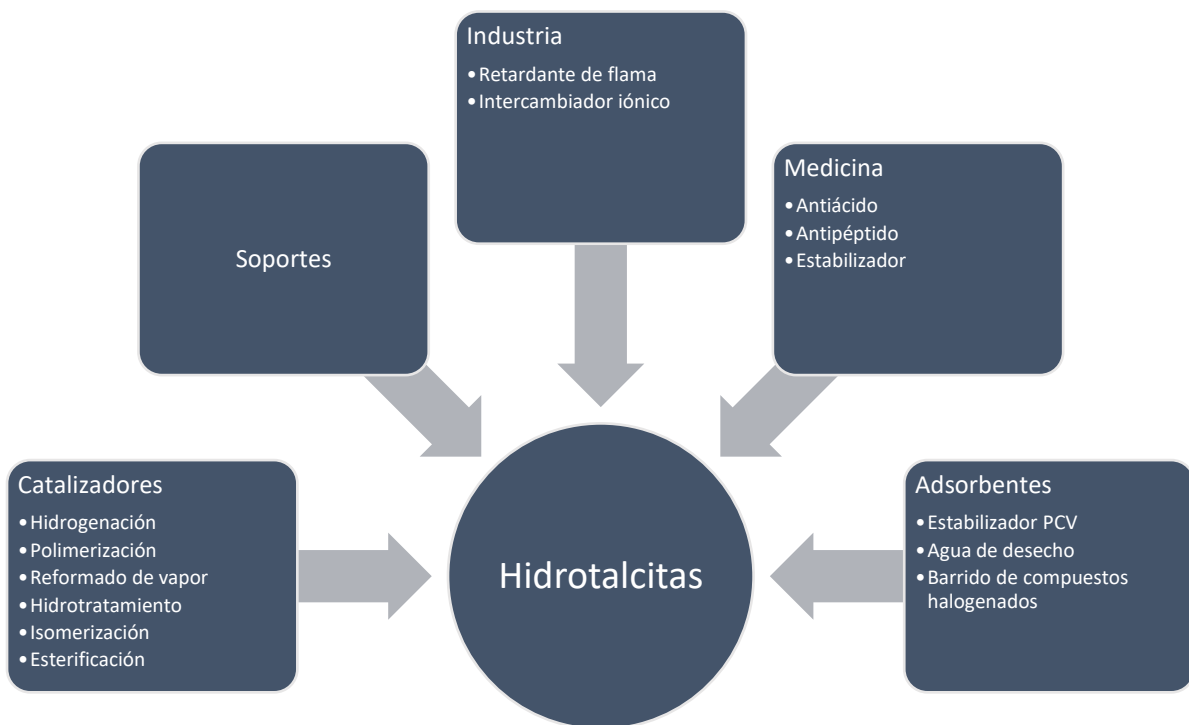


Figura 2.9 Aplicaciones de hidrotalcitas.

(Cavani et al., 1991)

Las propiedades de las hidrotalcitas han permitido su estudio como catalizadores para diversas reacciones, entre las que se encuentran polimerización de óxidos de alquenos, condensación aldólica de aldehídos y cetonas, reformado de metano u otros hidrocarburos, metanación, síntesis de metanol, síntesis de hidrocarburos (Albertazzi et al., 2004). Sin mencionar, por supuesto su uso en reacciones de hidrotratamiento (HDT).

Se ha observado que en las reacciones de HDT pueden usarse tanto para catalizadores soportados como máxicos, pues en su estructura es posible introducir cationes y aniones (Por ejemplo: Co, Ni, Mo, La y Zn) que son utilizados para llevar a cabo este tipo de reacciones, además del hecho que su área permite depositar en su superficie la fase activa deseada.

En reacciones de hidrodesulfuración de gasolina de FCC los resultados muestran que las hidrotalcitas son capaces de mejorar la hidrodesulfuración y reducir la saturación de olefinas (Zhao et al., 2003), (Linares et al., 2015), [(P. S. E. Dai et al., 1994), (Fishel & Davis, 1994)]. Por sus características básicas parecen producir una mayor selectividad para la desulfuración directa, aunque no se sabe con certeza cómo, se ha propuesto que en estos casos se reduce la interacción metal-soporte ayudando a la formación de cristales de sulfuro de molibdeno más apilados lo que promueve la desulfuración directa.

Nakatsuka et al. reportan que para HT de Mg-Al, el máximo de actividad e igualmente de selectividad hacia desulfuración de tiofeno se encuentra cuando la relación de iones (M^{3+})/($M^{3+} + M^{2+}$) es igual a 0.25, afirmando que se debe a un valor óptimo en la relación de sitios básicos/ácidos en la superficie del soporte (Nakatsuka, Kawasaki, Yamashita, & Kohjiya, 1979).

Esto implica una gran ventaja pues como se ha dicho, en la desulfuración de gasolinas se desea eliminar la mayor cantidad posible de azufre sin alterar su contenido de olefinas ya que estas son una parte muy importante en la calidad de este combustible.

Desafortunadamente, a pesar el notable aumento en la selectividad para la desulfuración en gasolinas, también se ha observado que la actividad en estos catalizadores en general es menor que los convencionales de CoMo o NiMo soportados en alúmina.

La razón de por qué ocurre esto aún no es del todo clara, sin embargo, se sospecha que puede deberse a una propiedad intrínseca de este tipo de materiales, dado que el promotor (Ni o Co) son átomos bastante más pequeños que el molibdeno, es posible que éstos al momento de la calcinación se pierdan en el interior de la red de la hidrotalcita, alejándose de la superficie y evitando de esa manera que se lleve a cabo una adecuada promoción en el catalizador.

En los catalizadores de HDT se utilizan como promotores el Co y el Ni. Se sabe que el Co favorece las reacciones de DDS; en cambio el Ni tiene mayor actividad en la HYD; entonces surge la pregunta si este descenso en la actividad de HYD se presenta aún en catalizadores NiMo soportados en HT.

Dentro de las hidrotalcitas, la que más se ha estudiado es la hidrotalcita Mg-Al, pero es posible obtener otras formulaciones con metales cuyas propiedades pueden resultar útiles en el proceso de hidrodesulfuración como el cobalto o el níquel que pueden usarse como promotores o incluso como fase activa (Mo). De ahí que las HT sean materiales prometedores para la fabricación de nuevos catalizadores.

3. Hipótesis

De acuerdo a la sección 2.6 se busca mejorar la hidrodeshulfuración de hidrocarburos sin afectar su número de octano. Los soportes básicos presentan baja actividad hidrogenante, al usar catalizadores cuyos soportes son productos de calcinación de hidrotalcitas se debe conseguir una mejora en la selectividad hacia desulfuración directa de compuestos como el dibenzotiofeno.

Se espera que parte del promotor se pierda en la red del soporte. En este trabajo se utilizarán HT ternarias Ni-Mg-Al con diversos contenidos de Ni. En principio si se tiene un soporte con alto contenido de níquel y/o formado por solo Ni-Al, no se perdería el Ni en la red de la hidrotalcita. Si se determina que el catalizador de hidrotratamiento NiMo/HT-c o Mo/HT-c es hidrogenante significaría que esta es una propiedad que depende del contenido de magnesio.

Sin embargo, se ha reportado una disminución en la actividad de HDS e HYD en catalizadores promovidos Níquel – Molibdeno, así que es posible que se presente una disminución de actividad con respecto a catalizadores como los soportados en alúmina.

4. Objetivos

Sintetizar catalizadores soportados en hidrotalcitas para el hidrotratamiento de DBT que tengan una alta selectividad DDS/HYD.

Probar que los catalizadores NiMo soportados en hidrotalcitas sufren una disminución de la actividad de hidrodesulfuración por la pérdida de promotor en la red de la hidrotalcita.

Para cumplir los objetivos de realizaran las siguientes actividades:

- Preparar y caracterizar compuestos tipo hidrotalcita ternarias con los cationes Ni, Mg y Al, con la relación de cationes $M^{2+}/M^{3+}=3$. Variando el contenido de níquel en cada HT, según la relación de Ni/Mg=0, 0.33, 0.66 y 1; manteniendo el aluminio constante.
- Preparar precursores de catalizadores impregnando la HT con sales de Mo y Ni.
- Evaluar la actividad de los catalizadores obtenidos en reacciones de HDS usando una mezcla modelo de dibenzotiofeno en decano a una concentración de 1000 ppm de S.
- Estudiar el efecto del contenido del níquel de la HT en la actividad y selectividad de los distintos catalizadores.

5. Desarrollo experimental

En el desarrollo de esta tesis se tienen dos etapas que se llevan a cabo de manera sucesiva. Estos son:

a) Síntesis de los soportes.

Existe amplia información sobre la síntesis de HT binarias Mg-Al. De hecho se sabe que la hidrotalcita con relación molar $Mg(2+)/Al(3+) = 3$ es relativamente fácil de sintetizar. Existe menos información sobre la hidrotalcita binaria Ni/Al y la ternaria Ni-Mg-Al. En este trabajo se intentará sintetizar la misma relación molar $(Ni+Mg)/Al=3$.

b) Preparación de los catalizadores.

Concluida la síntesis exitosa de los soportes se prepararán, evaluarán y caracterizarán los catalizadores Mo/HT y NiMo/HT

En la **Figura 5.1** se muestra un diagrama general de las etapas experimentales llevadas a cabo en el estudio de los catalizadores soportados en hidrotalcitas, los cuales se explicarán en este apartado.

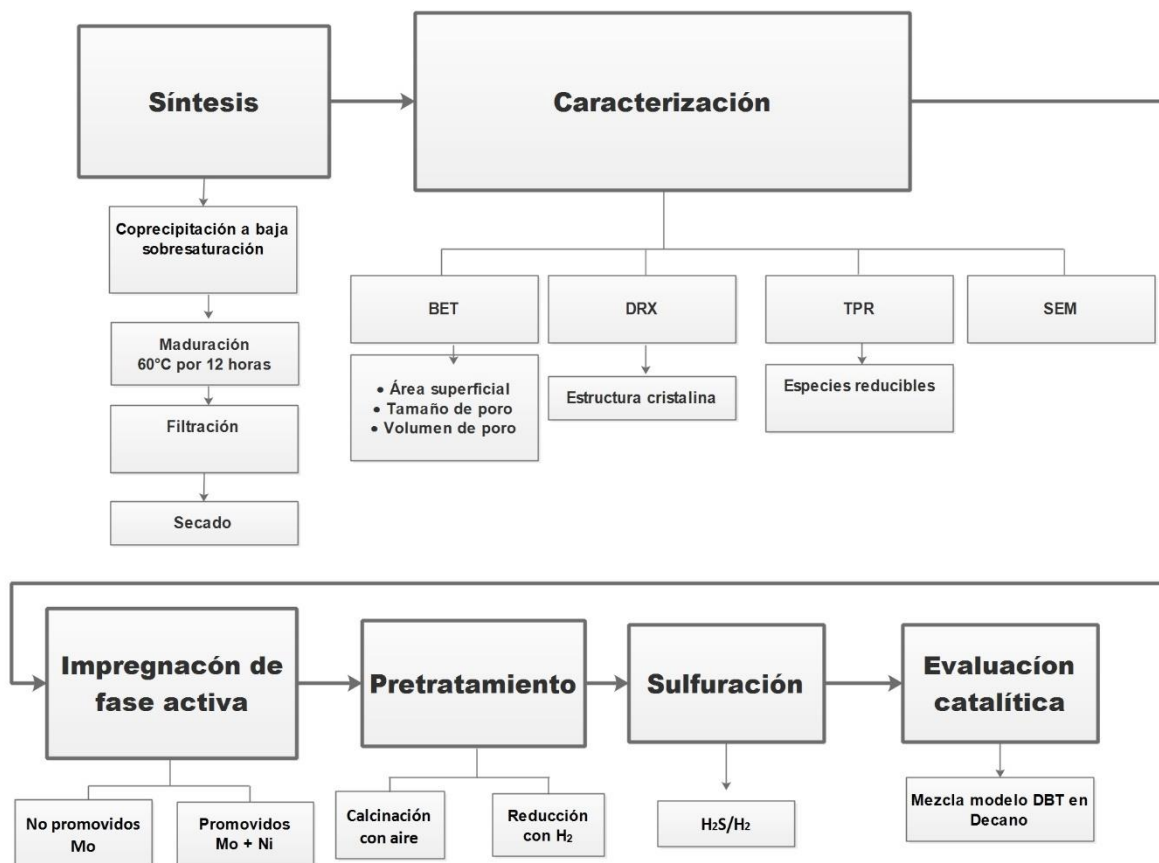


Figura 5.1. Etapas de la fase experimental

A continuación, se describirán los métodos empleados para la síntesis de los compuestos tipo hidrotalcita (LDH), así como el método de impregnación de la fase activa para la obtención de los catalizadores propiamente dichos.

5.1 Síntesis de las hidrotalcitas.

Con base a estudios previos (Vargas Tah, 2006) se eligió a la hidrotalcita con una relación de cationes ($M^{2+}/M^{3+}=3$) por ser la más estable y fácil de preparar. Por esa razón se decidió que las que se sintetizarían tendrían esta relación, variando la proporción de M^{2+} (Mg, Ni) y manteniendo constante los M^{3+} (Al).

En la formulación normal de una hidrotalcita se utilizan Mg y Al, sin embargo, es posible reemplazar átomos de magnesio por un metal con la misma carga (2+).

Se propuso preparar una serie de hidrotalcitas, variando el contenido del mismo en cada una de ellas, desde una que no contenga níquel hasta una donde todos los cationes de carga 2+ sean de este metal.

En total se prepararon cuatro diferentes compuestos tipos hidrotalcita con la relación de iones 2+ ($Ni/Ni+Mg$)= 0, 0.33, 0.66, 1. Recordando que en cualquier preparación ($M^{2+}/M^{3+}=3$).

En la bibliografía del tema (Cavani et al., 1991), (Albertazzi et al., 2004), el método más empleado para la síntesis es el llamado de coprecipitación, el cual puede ser a baja o alta sobresaturación. Para conseguir que precipiten los cationes éste se lleva a cabo en condiciones de pH básico constante.

Se decidió que la síntesis de las hidrotalcitas se haría por medio de coprecipitación a baja sobresaturación y con pH constante.

Las hidrotalcitas a sintetizar tendrán la fórmula general $[M_6^{2+}M_2^{3+}(OH)_{16}](CO_3) * 4H_2O$, manteniendo la misma relación entre cationes, y variando el contenido de níquel, en la **Tabla 5.1** se muestran las distintas hidrotalcitas que se esperan obtener y su composición.

5.1.1 Procedimiento:

En la **Figura 5.2** se muestra un esquema de la síntesis de HT por coprecipitación usada, la cual consistió en el uso de dos soluciones:

- a. Con las sales de los cationes a precipitar (Ni^{2+} , Mg^{2+} y Al^{3+}). Esta solución se preparó con las sales de grado reactivo $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99%), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich 100%) y $\text{Al}_2(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (J. T. Baker, 99.7%) en agua destilada, con la cantidad necesaria de cada una para tener una concentración global de 0.64 M (Vargas Tah, 2006), (**Tabla 5.1**).
- b. Con los contraiones necesarios para hacer precipitar las sales y para completar la estructura de la HT: NaOH y $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. En solución acuosa con una concentración de NaOH (Reactivos y Productos Químicos Finos, 97%) de 1.25M y de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (Mallickrodt, 99.9%) variando la concentración de 0.15-0.6 M dependiendo la hidrotalcita a sintetizar.

Ambas soluciones se agregaron gota a gota en un vaso de precipitados con 100 mL de agua desionizada, con agitación vigorosa (>800 rpm) y a una temperatura constante de 65°C. La velocidad de goteo de la solución salina se mantuvo constante a aproximadamente 90 mL/h mientras que la solución de contraiones se utilizó para de mantener el pH constante. Al poco tiempo del inicio se observó cómo se formaba un precipitado lechoso en el fondo.

Una vez terminado el goteo de las sales y el hidróxido, las lechadas se dejaron madurar entre 1.5-18 horas, dependiendo el tipo de hidrotalcita. Tras la maduración, la lechada se filtró al vacío y se lavó con abundante agua desionizada para eliminar los iones remanentes que no precipitaron. Finalmente se dejó secar toda la noche a 120°C para eliminar el resto del agua.

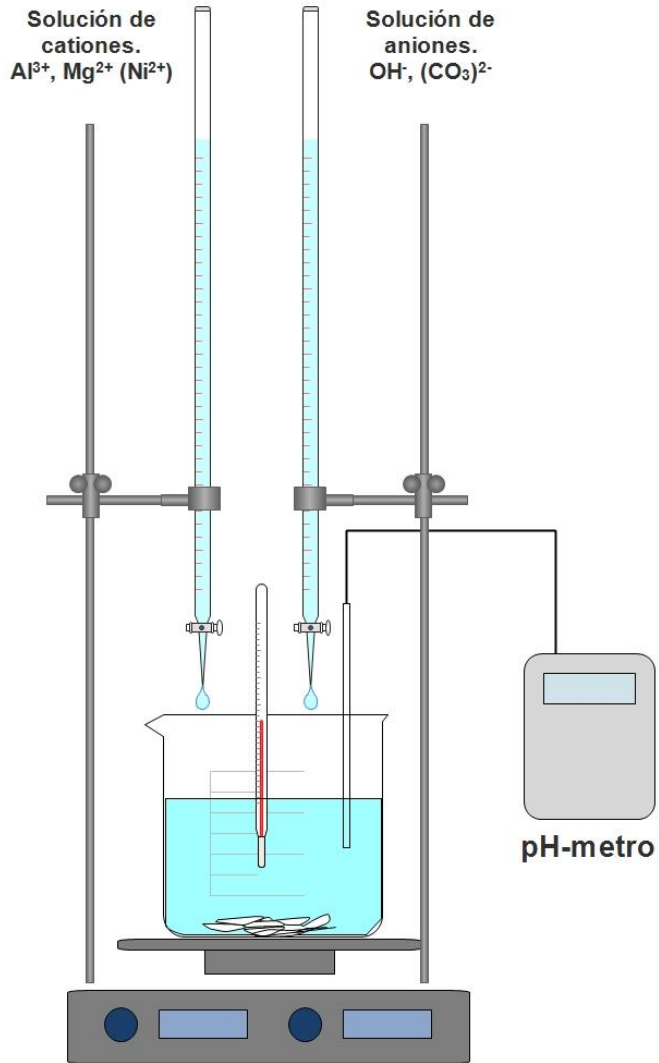


Figura 5.2 Representación esquemática del proceso de coprecipitación

Tabla 5.1 Serie de hidrotalcitas a sintetizar

Hidrotalcita	Nomenclatura	Relación de iones (mol)			Relación ($\text{M}^{2+}/\text{M}^{3+}$)	Relación ($\text{Ni}/\text{Ni}+\text{Mg}$)
		Mg	Ni	Al		
1	$\text{Ni}_0\text{Mg}_3\text{Al}$	3	0	1	3	0
2	$\text{Ni}_1\text{Mg}_2\text{Al}$	2	1	1	3	0.33
3	$\text{Ni}_2\text{Mg}_1\text{Al}$	1	2	1	3	0.66
4	$\text{Ni}_3\text{Mg}_0\text{Al}$	0	3	1	3	1

5.2 Impregnación de la fase activa.

Una vez preparados los materiales y que las caracterizaciones (propiedades texturales y DRX) indicaban que el material era hidrotalcita, se procede a la etapa de impregnación del soporte con la fase activa. Se prepararon una serie de catalizadores de Molibdeno y de Níquel-Molibdeno.

Uno de los métodos para impregnar la fase activa de un catalizador poroso es el método de impregnación por mojado incipiente, éste consiste en poner el soporte en contacto con una solución, la cual contenga sales de la fase activa, para que ésta se adsorba sobre la superficie a causa del efecto de la capilaridad en los poros del soporte. La cantidad de solución agregada debe de ser igual a la necesaria para inundar todos los poros con líquido. Cuando se desean impregnar más de un compuesto, se puede llevar a cabo de dos maneras: por impregnación simultánea y por secuencial, en este caso se usó la impregnación secuencial; en esta técnica cada compuesto se tiene en una solución diferente, se aplica uno y se seca para eliminar el agua, luego se moja con una segunda solución y nuevamente se seca, repitiendo el proceso cuantas veces se necesite (Cavani et al., 1991).

El volumen de impregnación de las HT se determinó de manera experimental, tomando una muestra de HT, y se le agrega poco a poco agua destilada, la cual se va adsorbiendo al interior de los poros, hasta que finalmente ocurre el fenómeno de inundación, es decir, que todos los poros están llenos de agua y el material no puede adsorber más.

Todos los catalizadores tienen en común la etapa de impregnación con una solución de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99%), tras la cual se puso a secar la muestra llevando la temperatura desde la ambiental y aumentándola gradualmente hasta alcanzar 100°C , una vez alcanzada se dejó toda la noche. Tras eso, el producto obtenido se dividió en dos, una parte se guardó para usarse como catalizador Mo/HT y con la otra se repitió el proceso de impregnación, pero esta vez con $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (100%) luego del cual se pasó también a la etapa del secado, con lo que se obtuvo el catalizador promovido NiMo/HT.

La cantidad de molibdeno agregado a las hidrotalcitas fue tal que se obtuviera un contenido teórico de 2.8 atm de Mo/nm^2 de soporte, debido a que cada hidrotalcita tiene un área distinta a las otras, se prepararon soluciones de impregnación diferentes para cada una de ellas. Las concentraciones de las soluciones usadas se pueden observar en la **Tabla 5.2**.

Tabla 5.2 Concentración de soluciones de impregnación (Mo).

Hidrotalcita	Área BET (m ² /g)	Volumen de impregnación (cm ³ /g soporte)	Concentración de solución de impregnación (molHMA/l)
Ni0Mg3Al	123	3.3	0.02
Ni1Mg2Al	194	0.7	0.12
Ni2Mg1Al	140	0.68	0.14
Ni3Mg0Al	151	0.7	0.14

Para las soluciones de níquel, el cálculo fue tal que se tuviera una relación de átomos de Ni y Mo de Ni/(Ni+Mo) =0.3, pues en estudios previos se observó que esta relación es óptima para la promoción de Mo (**Tabla 5.3**).

Tabla 5.3 Concentración de soluciones de impregnación del promotor.

Hidrotalcita	Área BET (m ² /g)	Volumen de impregnación (cm ³ /g soporte)	Concentración de solución de impregnación (molNi(NO ₃)/l)
Ni0Mg3Al	122.8	3.3	0.09
Ni1Mg2Al	194	0.7	0.64
Ni2Mg1Al	140	0.68	0.48
Ni3Mg0Al	151	0.7	0.5

5.3 Pretratamiento del catalizador

La etapa de pretratamiento se llevó a cabo de tres formas distintas según los catalizadores a probar, como se ve en la **Tabla 5.4**. Todos los catalizadores de HT se sometieron a un proceso de oxidación y luego sulfuración. Mientras que una muestra del catalizador NiMo/(Ni3Mg0Al) fue sometido a un proceso de reducción previa a la sulfuración y otra muestra del mismo material se sulfuró directamente sin pasar por ningún tratamiento previo (NiMo/(Ni3Mg0Al)-s). Por su parte el catalizador de NiMo/Al₂O₃ también se sulfuró directamente.

Tabla 5.4 Tratamientos de activación realizados a los catalizadores

Catalizador pretratamiento	Tratamiento	Nombre postratamiento
NiMo/(Ni0Mg3Al)	Oxidación + sulfuración	NiMo/(Ni0Mg3Al)-c
Mo/(Ni1Mg2Al)	Oxidación + sulfuración	Mo/(Ni1Mg2Al)-c
NiMo/(Ni1Mg2Al)	Oxidación + sulfuración	NiMo/(Ni1Mg2Al)-c
Mo/(Ni2Mg1Al)	Oxidación + sulfuración	Mo/(Ni2Mg1Al)-c
NiMo/(Ni2Mg1Al)	Oxidación + sulfuración	NiMo/(Ni2Mg1Al)-c
Mo/(Ni3Mg0Al)	Oxidación + sulfuración	Mo/(Ni3Mg0Al)-c
NiMo/(Ni3Mg0Al)	Oxidación + sulfuración	NiMo/(Ni3Mg0Al)-c
NiMo/(Ni3Mg0Al)	Sulfuración	NiMo/(Ni3Mg0Al)-s
NiMo/(Ni3Mg0Al)	Reducción + sulfuración	NiMo/(Ni3Mg0Al)-r
NiMo/Al₂O₃	Sulfuración	NiMo/Al₂O₃

5.3.1 Oxidación

Toda la serie de catalizadores soportados en hidrotalcitas fueron sometidos a una etapa de oxidación.

Esta consiste en pasar una corriente de aire (21% v/v O₂) sobre la muestra del catalizador a altas temperaturas (arriba de 350 °C) para que los hidróxidos en la HT se oxiden, colapsando la estructura y formando óxidos mixtos de los metales constituyentes de la misma.

La rampa utilizada para la calcinación inicia a 20°C y consiste primero en alcanzar los 100°C y mantenerse una hora a esa temperatura para eliminar la humedad remanente en la hidrotalcita. Posteriormente se eleva la temperatura a una razón de 5 °C/min hasta alcanzar 450°C, a esa temperatura se mantiene 4 horas, tras lo cual se deja enfriar la muestra completamente.

5.3.2 Reducción

Para evaluar la posibilidad de activar el óxido de níquel disponible en la superficie de la hidrotalcita y usarlos como promotores para la fase activa, se seleccionó el catalizador que contenía más de este metal en su fórmula molecular (NiMo/(Ni₃MgOAl)), para realizar una prueba, reduciendo la muestra en vez de oxidarla antes de su activación, ésta muestra se identifica como NiMo/(Ni₃MgOAl)-r.

Esta reducción se llevó a cabo haciendo pasar una corriente de hidrógeno sobre la muestra a altas temperaturas para hacer reaccionar los óxidos de níquel en la superficie de ésta. Se aplica una rampa de calentamiento que llega a 450 °C y se mantiene así por 4 horas de acuerdo a la **Figura 5.3**.

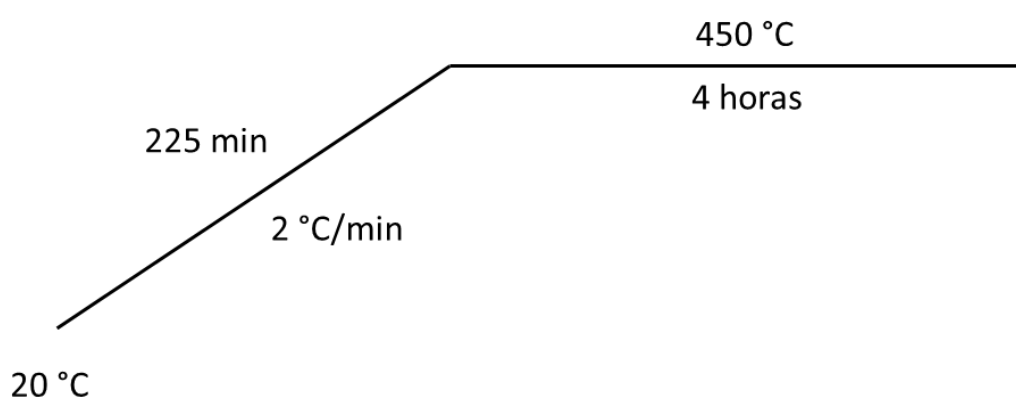


Figura 5.3 Rampa de reducción.

5.4 Sulfuración

La activación catalítica se efectuó de la misma forma con cada uno de los catalizadores probados ya sea que estos previamente fueron oxidados o reducidos, además a modo de comparación se evaluó un catalizador sin ninguna clase de pretratamiento pasándolo directamente a la sulfuración; este último se identifica como NiMo/(Ni₃MgOAl)-s.

En este paso, se pone a reaccionar una muestra de hidrotalcita impregnada dentro de un reactor tubular, con una corriente de gas H₂S/H₂ (10%v/v de H₂S), a un flujo de 20 ml/min aproximadamente, para lograr reducir los iones de Mo y formar los cristales de MoS₂.

Se empieza a temperatura ambiente y se calienta a 5°C/min hasta alcanzar los 400°C, la muestra se mantiene así por otras cuatro horas para conseguir la activación completa y al terminar la rampa, se deja enfriar completamente antes de proceder a cargarla en el reactor de HDS.

5.5 Evaluación catalítica

La evaluación catalítica se llevó a cabo en un reactor por lotes PARR modelo 4561M de acero inoxidable de 300 mL, usando para tal efecto una solución de una molécula modelo. La molécula elegida fue el dibenzotiofeno ($C_{10}H_8S$), la cual se disolvió en decano (C_{10}) para obtener una concentración de 1000 ppm de S.

La carga del reactor consiste en poner 60 ml de la solución de DBT en decano y agregar el catalizador previamente sulfurado, posteriormente se sella el reactor y se presuriza 750 psig con hidrógeno, que es el reactivo usado en el proceso de hidrotratamiento.

La reacción se realiza a una temperatura constante de 320°C durante 6 horas y con una agitación constante de aproximadamente 1000 rpm. Debido al efecto del calentamiento, la presión subió hasta llegar a 1000-1200 psig al iniciar la reacción.

El seguimiento de la reacción se realizó tomando muestras en intervalos regulares, las cuales se analizaron en un cromatógrafo de gases Agilent Technologies modelo 7890A que cuenta con un detector de ionización de llama (FID por sus siglas en inglés) y una columna de 100 m de longitud y 0.25 μ m de diámetro interno.

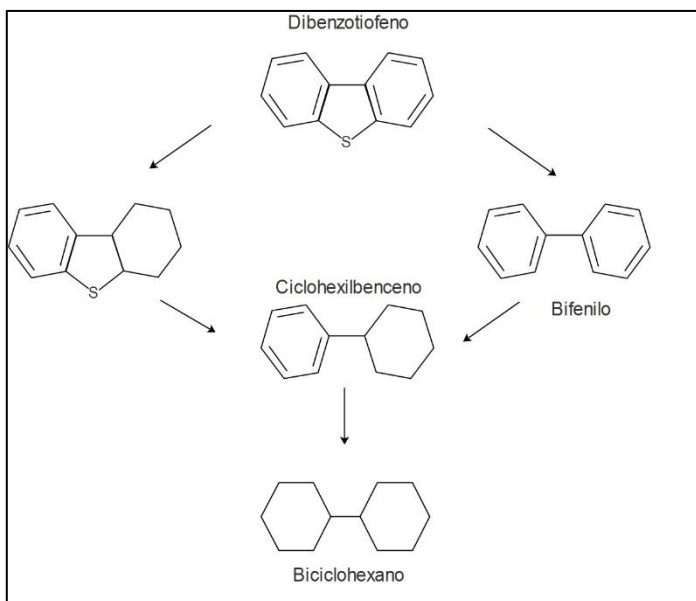


Figura 5.4 Esquema de reacción de HDS para el DBT.

5.6 Calibración de cromatógrafo

Para poder usar el cromatógrafo en el estudio de la actividad del catalizador, fue necesario primero identificar cuál es el tiempo de retención para cada uno de los compuestos de interés. Para ello se preparan una serie de soluciones con los compuestos que se espera observar antes, durante y después de la reacción de la mezcla modelo.

Para una corrida dada, la mezcla inicial contiene únicamente un reactivo, el DBT, en el solvente n-decano. Pero de acuerdo al esquema de reacción de esta molécula, se espera la formación de tres productos diferentes: bifenilo (BF), ciclohexilbenceno (CHB) y biciclohexano (BCH). Por lo que se prepararon soluciones conteniendo a cada uno de esos compuestos usando decano como solvente (**Tabla 5.5**). Cada una de las soluciones se analizó en el cromatógrafo y en cada una se determinó cuál pico pertenecía al compuesto agregado a la solución, encontrándose los tiempos de retención para la columna usada.

Tabla 5.5 Tiempos de retención de reactivos y productos de la reacción estudiada.

Compuesto	Fórmula	Solvente	Concentración (ppm)	Tiempo de retención (min)
Dibenzotiofeno	C ₁₀ H ₈ S	Decano	1000	36.59
Bifenilo	C ₁₀ H ₁₀	Decano	500	26.92
Ciclohexilbenceno	C ₁₀ H ₁₆	Decano	500	25.87
Biciclohexano	C ₁₀ H ₂₂	Decano	500	25.80

Como se observa en la **Tabla 5.5** para el caso del CHB y el BCH se obtuvieron tiempos de retención muy parecidos, debido a su cercano peso molecular y que tienen una estructura similar, esto hace que en el cromatograma obtenido con el cromatógrafo usado no sea posible diferenciar entre ambos ya que de formarse los dos, los picos quedan prácticamente superpuestos. Como en nuestro estudio no se espera que la reacción de HDS llegue a la formación de biciclohexano se decidió tratar al pico en ese tiempo de retención como un único compuesto, el ciclohexilbenceno.

5.7 Caracterización de propiedades físicas

5.7.1 Medición del área superficial y determinación de volumen de poro

Para determinar si los materiales obtenidos en la síntesis tenían posibilidades de ser usados como soportes para catalizadores de HDS una prueba es la determinación del área superficial. Por otra parte, también se desea conocer el tamaño (medida estadística de los diámetros de poro presentes) y el volumen de poros (fracción del volumen total vacío por gramo de catalizador) porque un diámetro de poros lo bastante grande permitirá una adecuada difusión de la fase activa al interior del material, sin mencionar que un buen volumen de poro permite que se adsorba una mayor cantidad de solución impregnante.

El método más utilizado para la determinación del área superficial y la distribución de tamaño de poro es el de adsorción de un gas inerte, como el nitrógeno, sobre la superficie del material hasta llenar todos los poros al interior del mismo. La razón de usar un gas inerte es que éste no tiene preferencia por ningún tipo de sitio en

particular del material a estudiar, depositándose entonces indiscriminadamente a lo largo de toda la superficie. El nitrógeno forma un monocapa sobre el soporte; así, sabiendo el área teórica que ocupa una molécula de nitrógeno y la cantidad total de nitrógeno adsorbido es posible determinar el área total disponible en la superficie estudiada, mediante el uso de la ecuación Brunauer–Emmett–Teller (BET).

Para determinar la distribución de volumen de poros se usa el mismo experimento, pero después de formada la monocapa se sigue agregando nitrógeno para que las moléculas se sigan acumulando una sobre otra sobre la superficie del material y al interior de los poros, formando multicapas, hasta llenar todos los espacios disponibles. Mediante el método de Barrett, Joyner y Halenda (BJH) es posible conocer la distribución, pues la calcula a través de una relación entre una determinada presión del gas y el tamaño de los poros que pueden tener gas condensado en su interior.

Por último, el volumen de poros se puede calcular si se conoce la densidad del gas usado y el volumen ocupado para llenar completamente todos los espacios vacíos del sólido, que ocurre cuando la muestra ya no es capaz de seguir adsorbiendo.

La determinación de todas estas propiedades de las hidrotalcitas sintetizadas se llevó a cabo en un equipo Micromeritics TriStar APA (Automated Porosimeter analyser).

En primer lugar, se tomaron muestras de hidrotalcita de 0.20 g para analizar, a continuación, se realizó un pretratamiento de las misma en un equipo Micromeritics VacPrep 061 SDS, en el cual se le aplica vacío y se calienta gradualmente hasta alcanzar los 250°C, condiciones a las que se deja toda la noche para conseguir una desgasificación de la mezcla.

Después del pretratamiento la muestra es colocada en el equipo Micromeritics TriStar APA donde se lleva a cabo la medición de su área a través de la adsorción de nitrógeno a una temperatura de 77K, proceso que lleva de 4 a 8 horas dependiendo el material

Finalmente se recogen los datos de las curvas de adsorción y desorción sobre la superficie que proporciona el estudio.

5.8 Caracterización de propiedades químicas

5.8.1 Difracción de rayos X.

Una de las técnicas más confiables para determinar si un material es efectivamente una hidrotalcita es la difracción de rayos X (XRD). Esta es una técnica espectroscópica que brinda información sobre la estructura de una muestra de sólido cristalino (Rivera De La Rosa, Solís Maldonado, & Lucio Ortiz, 2014).

La XRD consiste en hacer pasar un haz de rayos X a través de un sólido con estructura cristalina. Cuando el haz es dispersado a causa de la simetría en los arreglos moleculares y por difracción se genera un patrón de intensidades conocida como espectro difractográfico o difractograma que puede usarse para conocer las fases cristalinas del material mediante la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}(\theta)$$

Donde:

n: número entero, generalmente 1.

λ : longitud de onda del rayo incidente.

d_{hkl} : espacio entre los planos del cristal.

θ : ángulo de incidencia de los rayos X.

Con esta técnica también se puede estimar el tamaño de cristalitos de las fases presentes en los sólidos con el análisis del ensanchamiento de las bandas de difracción y aplicando la ecuación de Scherrer.

$$t = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Para identificar a qué tipo de estructura corresponde un determinado difractograma obtenido, lo que se hace es compararlo con las tarjetas disponibles en la American Society for Testing Materials (ASTM) en cuya base de datos se buscan los tipos de fases cristalográficas que corresponden a los diversos espectros.

En estas fichas por lo regular se reportan: dimensiones de celda unitaria, distancias interplanares, índices de Miller y la intensidad relativa; donde el pico más alto se le asigna un valor de 100 o bien de 1000.

En el caso de los compuestos tipo hidrotalcita, su estructura cristalina da un patrón de difracción característico cuando es expuesta a difracción de rayos X.

El funcionamiento de un difractómetro de rayos X, se basa en el principio de focalización de Bragg-Brentano (Rivera De La Rosa et al., 2014).

La medición se lleva a cabo en un equipo donde una muestra de los compuestos sintetizados fue irradiada por rayos X provenientes de un filamento de $\text{CuK}\alpha$ con

una longitud de onda característica de 1.54056 Å. Las muestras analizadas se corrieron en el ángulo 2θ de 5° a 80°.

Los datos que se obtuvieron fueron procesados para obtener los difractogramas de los diversos materiales analizados y calcular las distancias interplanares.

5.8.2 Reducción a temperatura programada

La técnica de reducción a temperatura programada es usada para determinar las especies reducibles presentes en una superficie, así como la temperatura a la que ocurren estas reducciones. Esto se logra exponiendo un sólido a una corriente constante de gas reductor (hidrógeno), mientras el gas sigue fluyendo la temperatura es incrementada linealmente, por lo que los óxidos o alguna otra especie reducible que haya en la superficie del material reaccionará con el gas. Mediante un detector se monitorea la composición del gas a la salida del reactor. Con esto se puede calcular la cantidad de hidrógeno consumido y en consecuencia determinar el grado de reducción. (Reiche, Maciejewski, & Baiker, 2000) (Cedeño Caero, 2014).

Los experimentos de reducción a temperatura programada se efectuaron en un equipo ISRI RIG 100 (TPR). En primer lugar, fue necesario elaborar pastillas con las hidrotalcitas y los soportes a analizar. Las pastillas se hacen tomando pequeñas cantidades de los polvos y poniéndolas en una prensa hidráulica para someterlas a una presión de aproximadamente 2.5 toneladas. Una vez listas las pastillas, se rompen y se mullan para obtener partículas de 40-60 μm de tamaño. Se pesan 0.15 g de la muestra y se mezclan con otros 0.15 g de cuarzo molido y mullado igualmente a 40-60 μm .

5.8.2.1 Limpieza de las muestras

Las muestras fueron entonces colocadas en un reactor de cuarzo tubular en el equipo ISRI RIG 100 (Catalyst Characterization and microreactor unit) donde se sometieron a un proceso de pretratamiento que consistió en calcinarlas con aire en un flujo de 30 cm^3/min mientras se calentaban de acuerdo a la rampa mostrada a continuación (**Figura 5.5**)

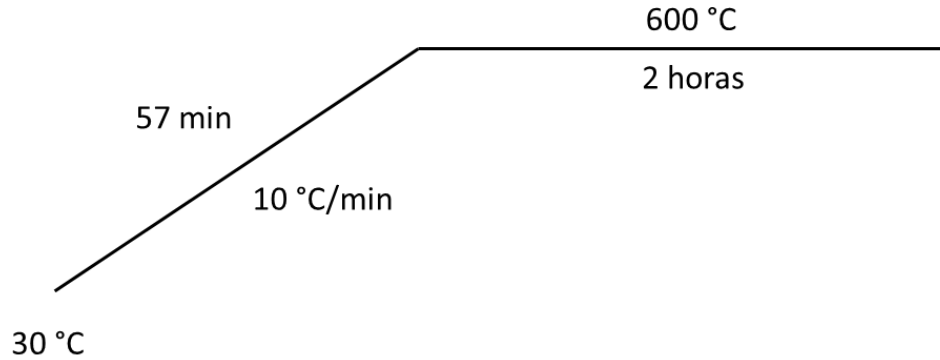


Figura 5.5 Rampa de pretratamiento para reducción.

Tras finalizar el pretratamiento las muestras se enfriaron hasta temperatura ambiente mientras se hacía fluir en el reactor un gas inerte (argón).

5.8.2.2 Reducción

Una vez alcanzada la temperatura ambiente se empezó a pasar por la muestra una mezcla, Ar/H₂ al 0.3 mol/mol. La temperatura se incrementó gradualmente desde 30 °C hasta alcanzar los 1000 °C (**Figura 5.6**) con una rampa de calentamiento de 10 °C/min, tiempo durante el cual el equipo registró los cambios en la composición del gas a la salida del reactor.

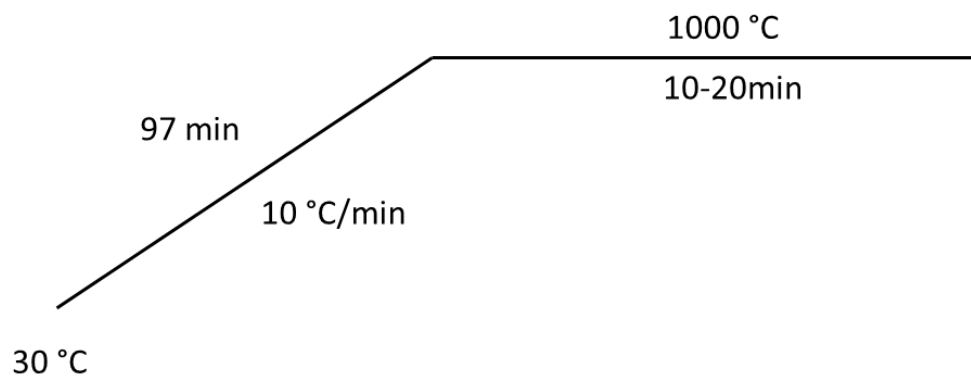


Figura 5.6 Rampa de temperatura para experimento TPR.

Tras finalizar la prueba, se puso a enfriar nuevamente hasta quedar a la temperatura ambiente.

6. Resultados y discusión

En la **Figura 6.1** se muestra un resumen de los estudios realizados a los soportes y a los catalizadores cuyos resultados se analizarán en el presente capítulo

w

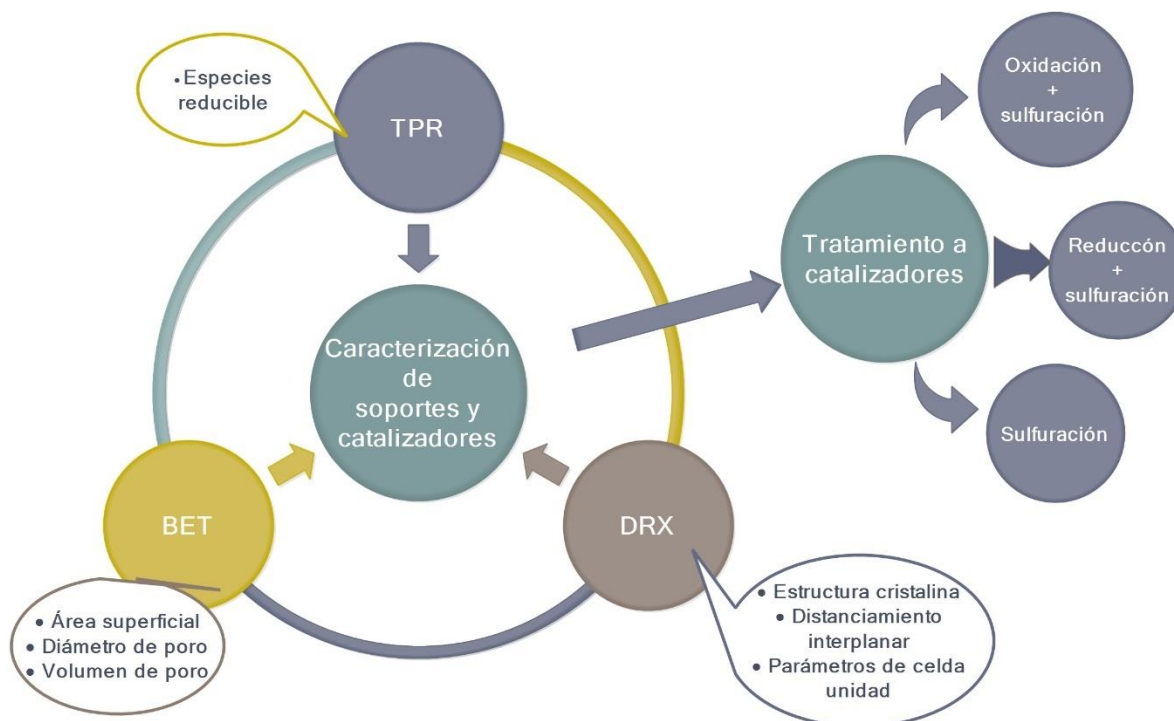


Figura 6.1 Estudios y pruebas realizadas

6.1 Características texturales

Existen pocos trabajos sobre la preparación de hidrotalcitas ternarias Ni-Mg-Al ellas(De Souza, Avila, Marcilio, & Perez-Lopez, 2012), (Zhang, Zhao, Wei, & Sun, 2010), (Zhu, Zhang, Chen, Zhang, & Shi, 2016), (Li, Wang, Li, Wang, & Ma, 2010), (Schulze, Makowski, Chyzy, Dziembaj, & Geismar, 2001) y (Manikandan, Venugopal, Prabu, Jha, & Thirumalaiswamy, 2016); y considerando además que se van a preparar varios contenidos, el primer objetivo de la tesis fue el asegurarse que los métodos de preparación utilizados den el material adecuado y sean reproducibles. Se eligió el método de coprecipitación a baja sobresaturación por ser el que da mejores resultados. La repetitividad y el desarrollo de la metodología se realizó con la síntesis de la hidrotalcita sin níquel (en nuestra nomenclatura Ni0Mg3Al), en principio, ésta es la hidrotalcita cuya síntesis es la más fácil. Se prepararon tres lotes distintos de hidrotalcita con tres moles de Mg por cada mol de

aluminio a un pH de 9.5 con una modificación del método propuesto para las síntesis de hidrotalcitas Zn-Mg-Al, el procedimiento descrito por Alejandra Vargas (Vargas Tah, 2006). El éxito de síntesis fue monitoreado primeramente con el área superficial.

En la **Figura 6.2** y la **Tabla 6.1** se presentan los resultados de las propiedades texturales de los materiales obtenidos. Los resultados de adsorción muestran un comportamiento típico de la hidrotalcita Mg-Al. Además, los distintos materiales producidos tienen ciclos de histéresis muy parecidas, demostrando que el método de preparación permite la repetitividad en la síntesis de hidrotalcitas con bastante uniformidad entre unas y otras.

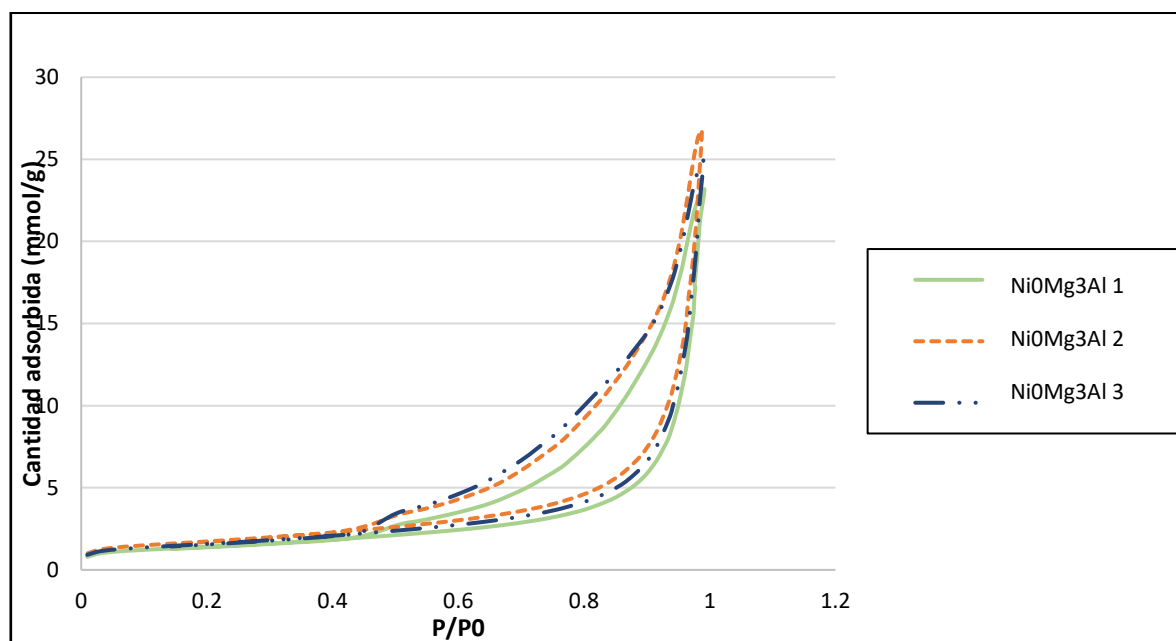


Figura 6.2 Isotermas de las muestras de repetitividad para la síntesis de las hidrotalcitas Mg-Al (NiO/Mg3Al) a pH=9.5

La **Tabla 6.1**, muestra las áreas y tamaño de poros obtenidas. En cuanto al área superficial se observan valores parecidos, con un promedio de 122.8 m² y una desviación estándar de 12.6, el comportamiento es similar para el tamaño de poros.

Tabla 6.1 Área de las hidrotalcitas Mg-Al (NiO/Mg3Al) utilizando el método BET

Hidrotalcita	pH preparación	Área BET (m ² /g)	Tamaño de poro (Å)
NiO/Mg3Al "1"	9.5	109.98	228.45
NiO/Mg3Al "2"	9.5	135.19	221.06
NiO/Mg3Al "3"	9.5	123.24	219.78

6.1.1 Muestras HT Ni1Mg2Al a diferente pH

Ya demostrado que el método era confiable y reproducible para el caso de las HT típicas constituidas solamente de Mg y Al, se procedió entonces a estudiar si la metodología nos permitía la síntesis de HT con iones de Ni. Cuando se sustituye el magnesio por el níquel y, como es un material novedoso, para este caso no se reportan los métodos completos y las condiciones óptimas de obtención. La primera que se intentó preparar fue la Ni1Mg2Al porque es la más parecida a la síntesis exitosa Ni0Mg3Al., donde se mantiene la relación molar catión 2+ (i.e. Ni+Mg) a aluminio de tres; es decir: $[M^{2+}/M^{3+}] = 3$.

En la preparación de las muestras Ni1Mg2Al, el primer problema que se presentó fue la baja precipitación a pH=9.5. Adicionalmente las preparaciones en estas condiciones daban productos con un área específica muy baja.

Entonces, se realizó un estudio en función del pH, que se varió en 0.5 unidades, desde 9.5 hasta 10.5. En la **Figura 6.3** se muestran las curvas de adsorción/desorción de N₂ de hidrotalcitas Ni1Mg2Al a distintos pH de preparación, se puede notar que conforme aumenta el pH en que fueron sintetizadas las curvas presentan una mayor cantidad de nitrógeno adsorbido que sugiere un aumento del área específica. Es interesante notar que a mayor pH los ciclos de histéresis parecen evolucionar de tipo H3 a tipo H2 indicando poros más pequeños.

En estas hidrotalcitas que contienen níquel, en cuanto a su distribución de volumen de poros (**Figura 6.4**), se pueden apreciar dos aspectos importantes: se ve que, al aumentar el pH, la curva de distribución de diámetro de poro se va haciendo más definida y al parecer también se tienen poros más pequeños, como ya se observó en las isothermas de adsorción. Respecto a las medidas del área y radio promedio de poros se presenta la **Tabla 6.2**.

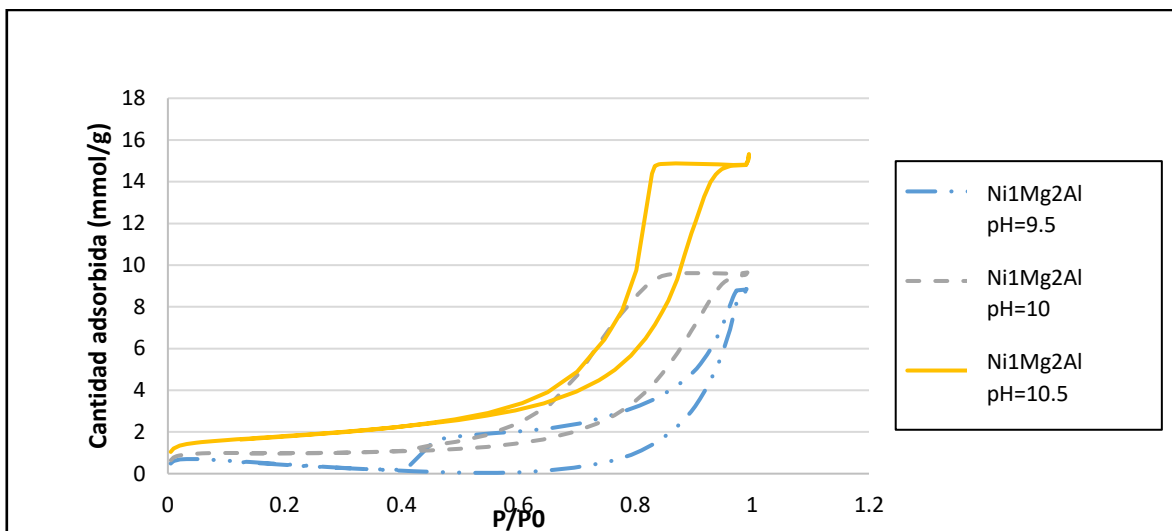


Figura 6.3 Isothermas de adsorción/desorción de HT Ni1Mg2Al a distintos pH de síntesis.

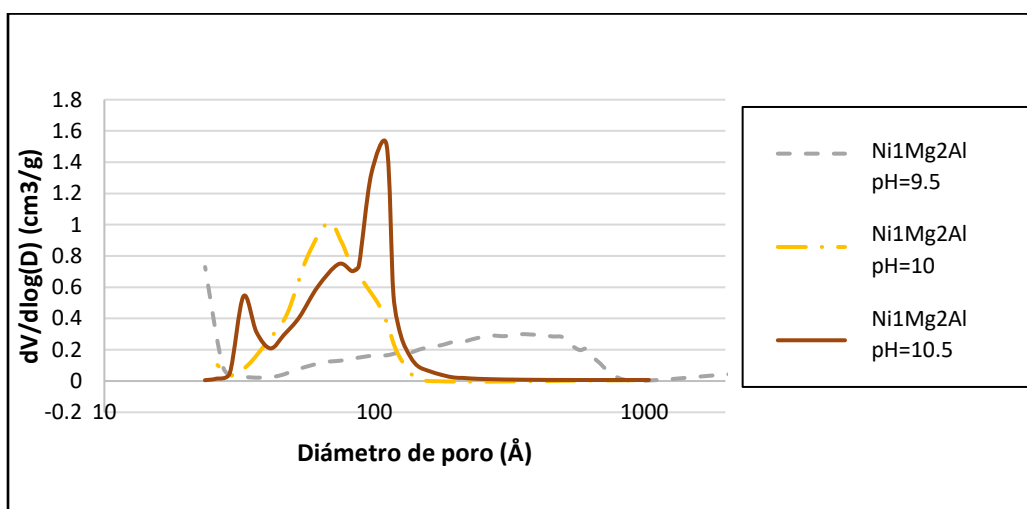


Figura 6.4 Distribución de diámetro de poro de HT Ni1Mg2Al.

Tabla 6.2 Resultados de la síntesis de la HT Ni1Mg2AL a diferentes pH.

Hidrotalcita	pH preparación	Área BET (m ² /g)	Tamaño de poro (Å)
Ni1Mg2Al	9.5	33.47	64.58
Ni1Mg2Al	10	77.20	180.10
Ni1Mg2Al	10.5	194.09	85.09

Con las pruebas sobre el método de preparación ya presentado se eligió trabajar a las condiciones de $\text{pH}=10.5$ para todas las muestras con níquel.

6.1.2 Síntesis de HT Ni1Mg2Al, Ni2Mg1Al y Ni3Mg0Al a pH constante=10.5

Las curvas de adsorción y desorción para las distintas hidrotalcitas sintetizadas pueden observarse en la **Figura 6.5**.

Se puede apreciar que todos los compuestos sintetizados exhiben isothermas, en la rama de adsorción, del tipo IV (Gregg & Sing, 1982). Siendo evidente sobre todo en las hidrotalcitas binarias, que sólo contienen magnesio o níquel en su estructura, donde se nota más el equilibrio de multicapa. Esto indica que en el llenado de los poros ocurre un fenómeno de condensación capilar, es decir que tras la monocapa se acumulan las moléculas y gradualmente empieza a condensar al interior de los poros hasta inundarlos completamente. Posteriormente, la desorción del nitrógeno, como se ve en la **Figura 6.5**, ocurre a una presión menor. Este tipo de comportamiento es característico de materiales mesoporosos, como es el caso de las hidrotalcitas por lo que esta primera prueba parece indicar que se lograron obtener los materiales deseados.

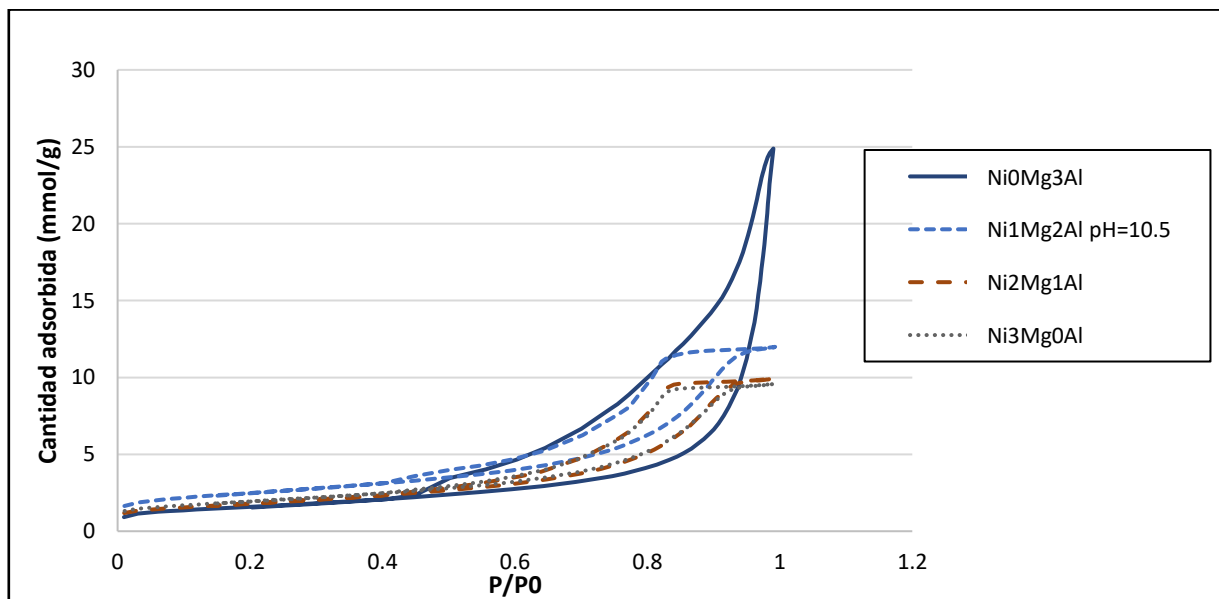


Figura 6.5 Isothermas de adsorción/desorción de distintas HT.

Es interesante notar que las hidrotalcitas de Ni0Mg3Al son las que adsorben una mayor cantidad de nitrógeno de toda la serie sintetizada. Además, está el hecho de que conforme se aumenta el porcentaje de níquel en cada una de las HT, el volumen de nitrógeno adsorbido es menor. En lo que respecta al ciclo de histéresis la HT de Ni0Mg3Al mostró un comportamiento tipo H3, característico de materiales formados por láminas superpuestas, que da lugar a poros de tamaños no uniformes (Leofanti, Padovan, Tozzola, & Venturelli, 1998), por su parte todas las HT con algo de níquel en su estructura no sólo evidencian menos volumen de adsorción, sino un ciclo más parecido al tipo H2, que suele asociarse a materiales hechos de partículas aglomeradas con tamaños de poros irregulares; pero en un rango de poros más estrecho, indicando quizá un mayor desorden en el acomodo de las láminas por la diferencia de radio atómico entre los metales que la constituyen (Dębek et al., 2015).

Con respecto al contenido de níquel en las diferentes muestras, no se observó una relación entre el contenido de este metal y el área superficial, pues la que tiene menos Ni fue la que dio mayor área; mientras que de las tres, la hidrotalcita intermedia (la Ni2Mg1Al), fue la que presentó la menor área (**Tabla 6.3**).

Tabla 6.3 Propiedades texturales de hidrotalcitas de Ni-Mg-Al.

Hidrotalcita	Área BET (m2/g)	Tamaño de poro (Å)
Ni1Mg2Al	194	85.09
Ni2Mg1Al	140	97.27
Ni3Mg0Al	151	85.34

6.1.3 Distribución y volumen de poros.

En cuanto a la distribución de tamaño de poros, conviene recordar que la hidrotalcita es un material formado de láminas superpuestas, por lo que más que hablar de poros, lo que se tienen son una especie de huecos y entresijos entre las láminas apiladas.

En los análisis con el equipo BET se encontró que las hidrotalcitas de Ni0Mg3Al presentaban los tamaños de poros más grandes, de unos 220-230 Å en promedio, pero se puede observar en la **Figura 6.6** este tamaño no es muy uniforme, sino que se encuentra en un rango relativamente grande, desde 150 Å hasta casi 700 Å causadas por el desorden en el acomodo de las placas.

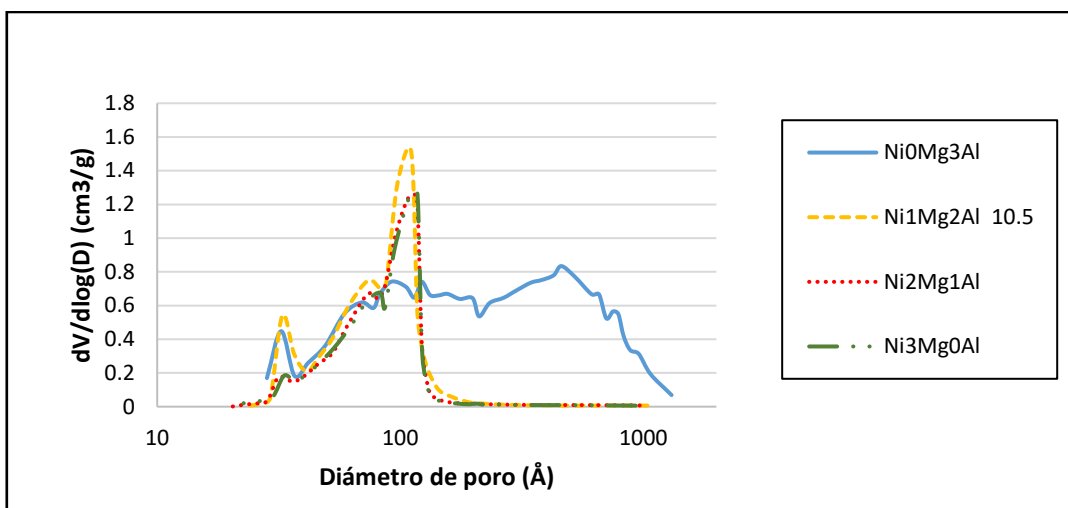


Figura 6.6 Distribución de diámetro de poro de distintas HT.

Entre las HT con níquel, sintetizadas todas a pH de 10.5, no se apreciaron grandes diferencias entre unas y otras, todas presentaron diámetros de poros bastante parecidos, de entre 85-100 Å, por lo que parece que al aumentar la cantidad de níquel y disminuir la de magnesio, el tamaño de poro no disminuye significativamente.

Al final, para la obtención de hidrotalcitas de Ni fue necesario un mayor pH y un periodo de agitación más prolongado que el usado en las HT de Ni0Mg3Al para conseguir productos con características adecuadas para usarse como soportes de catalizadores para HDS, dado que si no se realiza la síntesis en las condiciones correctas se termina con un producto con muy baja área.

6.1.4 Productos de calcinación

Como varias de los catalizadores soportados en hidrotalcitas son sometidos a un proceso de calcinación previa a la sulfuración, en esos casos el soporte pasa a ser el producto de calcinación de la hidrotalcita, es por eso que se hizo un estudio de las características texturales de las mismas tras una calcinación para conocer algunas de sus propiedades.

Se sabe que los productos de calcinación de las HT corresponden a soluciones sólidas de óxidos mixtos; entonces presentan propiedades diferentes a su

hidrotalcita precursora, como una mayor área superficial. De acuerdo con las isothermas obtenidas y tal como se esperaba de estos materiales, tras la calcinación aumenta la cantidad de gas adsorbido en el experimento como resultado de un reacomodo en la estructura del material. (**Figura 6.7**). También se presenta un aumento del área superficial lo cual es una ventaja porque al haber más área disponible en el catalizador, se aumente la velocidad de la reacción.

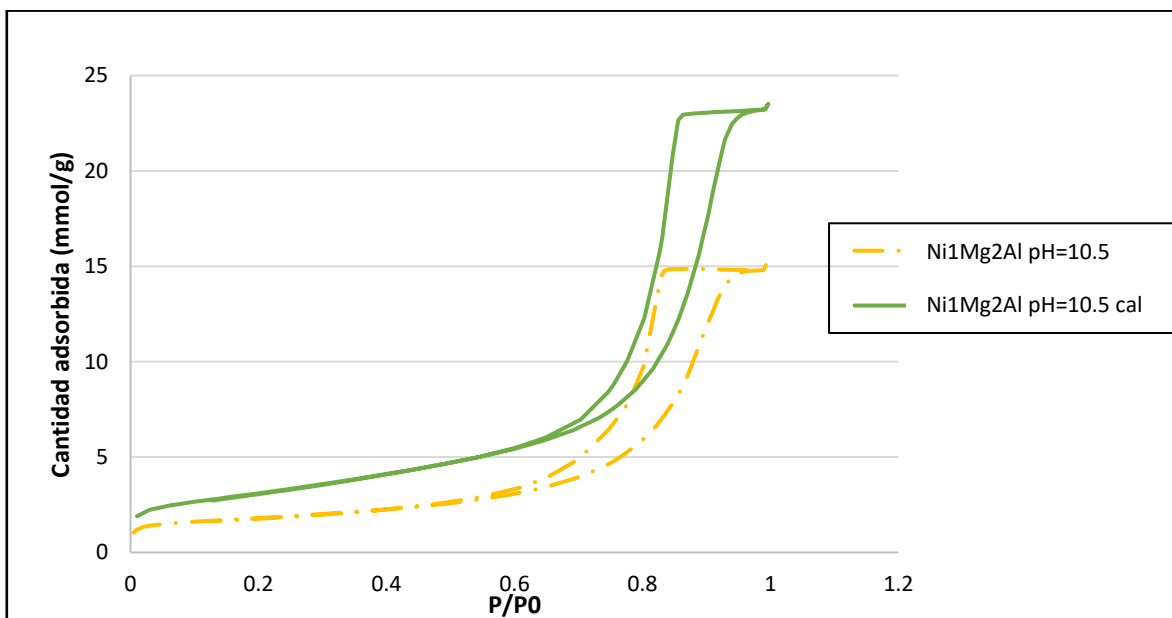


Figura 6.7 Hidrotalcitas Ni1Mg2Al antes y después de calcinación.

6.1.5 Catalizadores Mo y NiMo sobre hidrotalcitas

La fase activa se depositó por impregnación incipiente. Primero se determinaron los volúmenes de impregnación. Se obtuvo que los volúmenes de impregnación con agua fueron más altos precisamente en la HT Ni0Mg3Al que en las otras. Esto en concordancia con el volumen de poros determinado usando la fisisorción de N₂. Es posible que los materiales con volumen de impregnación mayor alcancen una dispersión de las fases activas también mayor porque se parte de soluciones más diluidas.

Para las HT ya impregnadas se observó una disminución en la cantidad de poros, porque algunas de las sales impregnadas causaron el bloqueo de los poros. Estos resultados parecen explicar por qué la impregnación es más fácil sobre las hidrotalcitas de magnesio que sobre aquellas hechas con níquel (**Figura 6.8**).

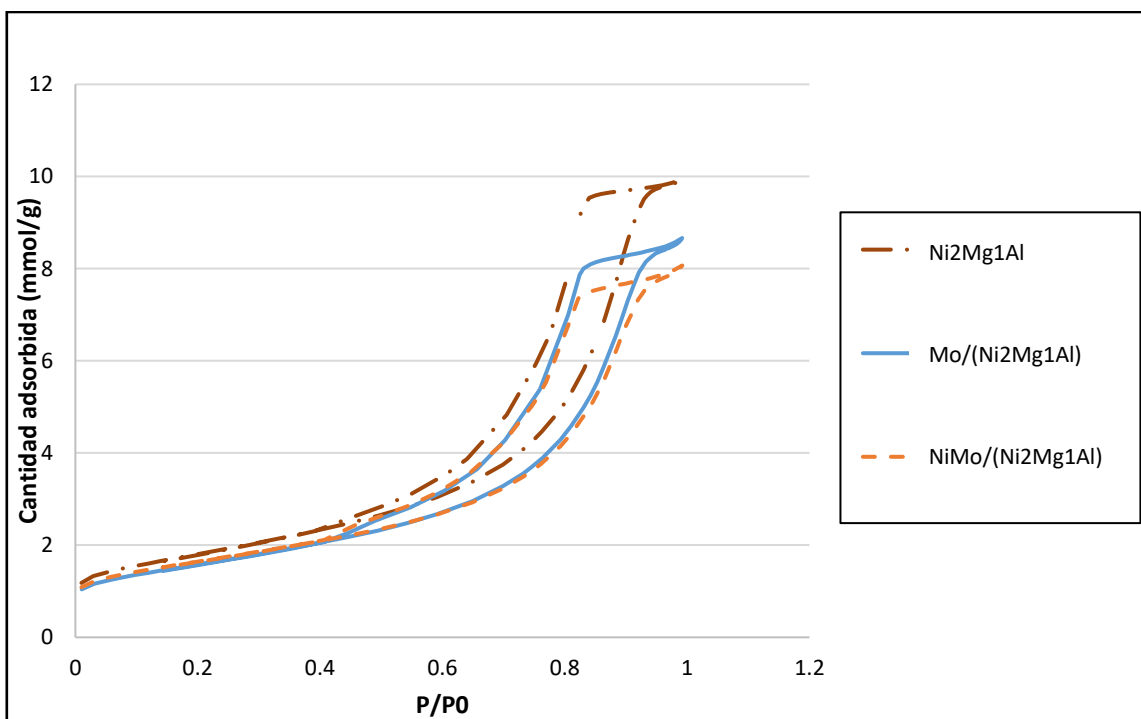


Figura 6.8 Curvas de equilibrio de HT Ni2Mg1Al antes y después de impregnar.

6.2 Difracción de rayos X

La técnica más confiable para saber si un material es o no una hidrotalcita es la difracción por rayos X, pues nos brinda información de las fases cristalográficas presentes en el mismo.

Los espectros de rayos X para las hidrotalcitas Ni1Mg2Al, Ni2Mg1Al y Ni3Mg0Al se muestran en la **Figura 6.9**. En esa figura se observan los tres picos más altos, los cuales se encuentran en los ángulos 12°, 23° y 35° aproximadamente, que se sabe corresponden a la cristalografía de las hidrotalcitas e identifican a los planos asociados a los índices de Miller 003, 006 y 009 respectivamente.

En las hidrotalcitas los picos corresponden al arreglo cristalográfico del material y son en cierta medida independientes de la composición química. Al comparar los resultados obtenidos con un ejemplo reportado en la literatura correspondiente a hidrotalcitas binarias Mg-Al y Ni-Al (**Figura 6.10 (a)**) (Dębek et al., 2015) se puede

observar que la localización de los picos es prácticamente la misma. Se puede constatar que las hidrotalcitas ternarias Ni-Mg-Al presentan esos picos.

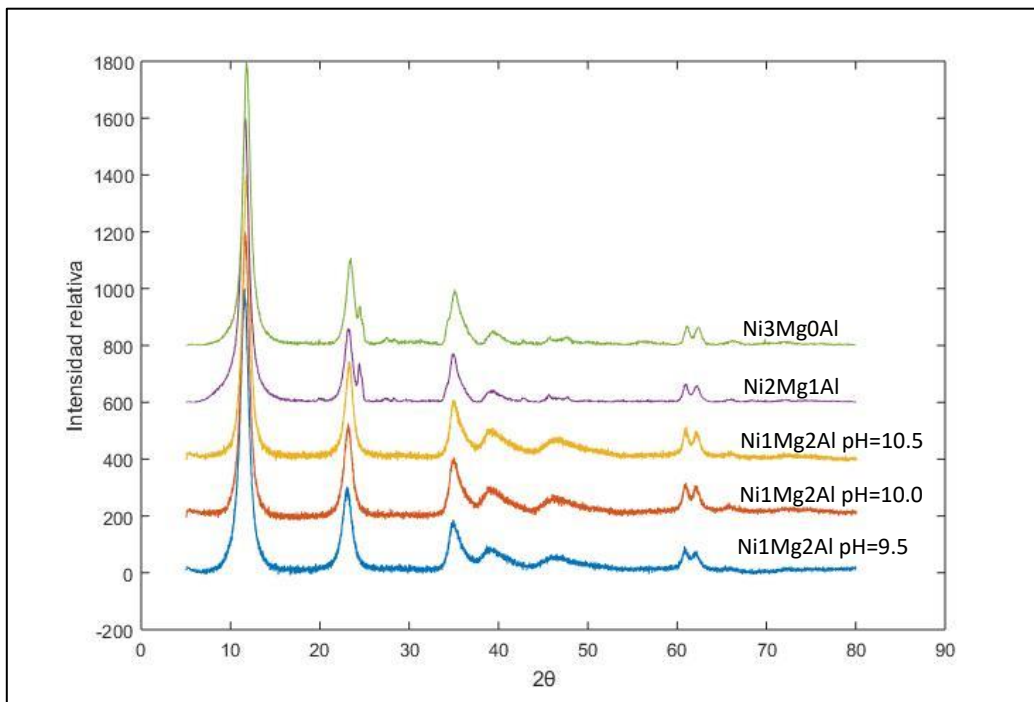


Figura 6.9 Espectros DRX de hidrotalcitas sintetizadas.

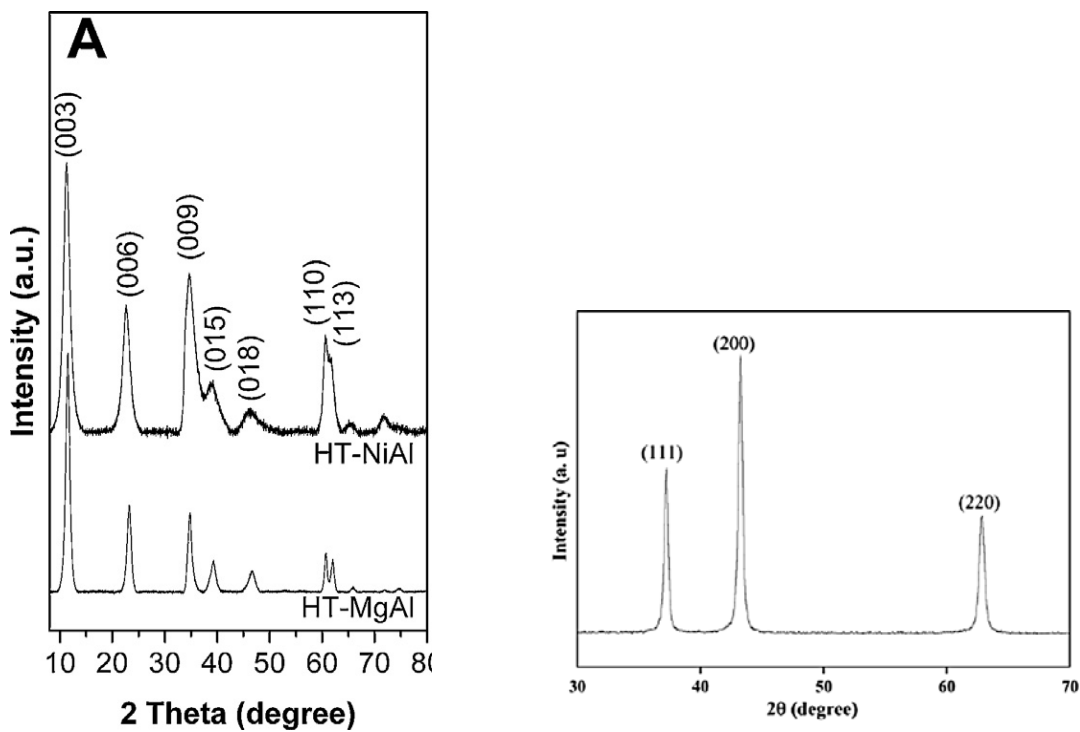


Figura 6.10 (a) Difractograma XRD de HT. (b) Difractograma de NiO.

(Dębek et al., 2015)

Lo que se puede observar es que para los materiales con la fórmula teórica Ni₁Mg₂Al sintetizados a diferentes valores de pH, se obtuvieron en los tres casos difractogramas muy similares (**Figura 6.9**), correspondiendo todos con estructuras tipo hidrotalcita, esto significa que pese a la poca área obtenida para aquellos a pH 9.5 y 10, la síntesis resultó exitosa y se obtuvieron HT, aunque como se comentó en la **sección 6.1.1** dado su baja área no son adecuados para usarse como soportes de catalizador.

Dado la longitud y lo bien definido de los picos (003, 006 y 009) y al hecho de que no se observan los picos que corresponderían al NiO, los cuales aparecen a 37.2°, 43.3° y 63° (de los planos 111, 200 y 220 respectivamente), como se muestra en la **Figura 6.10 (b)**; se puede concluir que el níquel se incorporó exitosamente dentro de la red de la brucita y la segregación de óxido de níquel no fue importante (Dębek et al., 2015).

En la **Tabla 6.4** y la **Tabla 6.5** se presenta un análisis del tamaño de celda y parámetro de red para el caso de la muestra sintetizada HT Ni₁Mg₂Al donde, usando la ley de Bragg se determina la distancia interplanar para el pico a 11.76° correspondiente al plano [003], la cual resulta ser de 7.52 Å, mientras que los parámetros de celda unidad “a” y “c” dieron 3.03 Å y 22.55 Å respectivamente, aproximadamente el mismo valor fue obtenido para las demás HT estudiadas (**Anexo F**), este resultado concuerda con reportados previamente (Manikandan et al., 2016), (Li et al., 2010), (Ogawa & Kaiho, 2002), (Dębek et al., 2016) el parámetro “a” corresponde a la distancia entre cationes en una misma lámina y el “c” al espaciamiento interlaminar, el que sus valores muestren poca variación indica nuevamente una adecuada incorporación de los iones Ni al interior de la red.

Tabla 6.4 Datos de XRD de Hidrotalcita Ni₁Mg₂Al

Picos identificados 2θ	Distanciamiento interplanar (Å)	Índices de Miller		
		h	k	l
11.76	7.52	0	0	3
23.326	3.81	0	0	6
35.007	2.56	0	0	9
39.381	2.28	0	1	5
46.81	1.94	0	1	8
61.048	1.52	1	1	0
62.089	1.49	1	1	3

Tabla 6.5 Parámetros de celda de hidrotalcitas sintetizadas

Hidrotalcita	pH síntesis	Parámetros de celda (Å)	
		a	c
Ni1Mg2Al	9.5	3.07	22.90
Ni1Mg2Al	10	3.04	22.80
Ni1Mg2Al	10.5	3.03	22.55
Ni2Mg1Al	10.5	3.04	22.78
Ni3Mg0Al	10.5	3.03	22.51

La conclusión de este estudio es que los materiales sintetizados efectivamente son hidrotalcitas.

En general, en los espectros de rayos X de las hidrotalcitas no es posible asignar alguno de los picos a la presencia de diferentes metales en los materiales. Esto es porque en estos casos, los rayos X reflejan el ordenamiento del material y tampoco se observan desplazamientos asociados a los diferentes metales. Por lo que no se puede usar esta técnica como una herramienta para evaluar el contenido de Ni o de Mg en cada una de las HT. La uniformidad en los datos es señal de una síntesis exitosa y correcta incorporación de los cationes (Manikandan et al., 2016).

6.3 Reducción a Temperatura Programada

La reducción a temperatura programada (TPR) es una técnica que permite obtener información cuantitativa de la reductibilidad de la superficie de un material sólido usando un agente reductor como hidrógeno que fluye sobre la mezcla.

Tanto los soportes como los catalizadores ya impregnados se sometieron a estudios de reducción a temperatura programada, los cuales se realizaron desde temperatura ambiente hasta 1000°C para poder observar la mayor cantidad posible de especies.

El uso de esta técnica en el estudio de las hidrotalcitas presentó algunas dificultades debido a las características típicas de las mismas. En primer lugar, como su estructura les permite contener grandes cantidades de agua y CO₂ en su interior, (en algunos casos más del 25% de la masa de la HT) fue necesario realizar el tratamiento previo al TPR durante más tiempo y a una mayor temperatura de lo que se suele hacer con otras muestras, y a pesar de estas consideraciones en algunos casos parecieron detectarse aún rastros de agua durante el estudio.

Por otra parte, el experimento se realizó hasta alcanzar los 1000 °C porque las HT demostraron una gran estabilidad a altas temperaturas, entonces para poder ver los picos de reducción fue necesario operar a la mayor temperatura posible.

6.3.1 TPR de hidrotalcitas

En la **Figura 6.11** se puede ver los resultados obtenidos para algunas hidrotalcitas. Como era de esperarse la HT Ni0Mg3Al no presenta ningún pico de reducción, pues está compuesta por hidróxidos de Mg y Al que difícilmente reaccionan con hidrógeno.

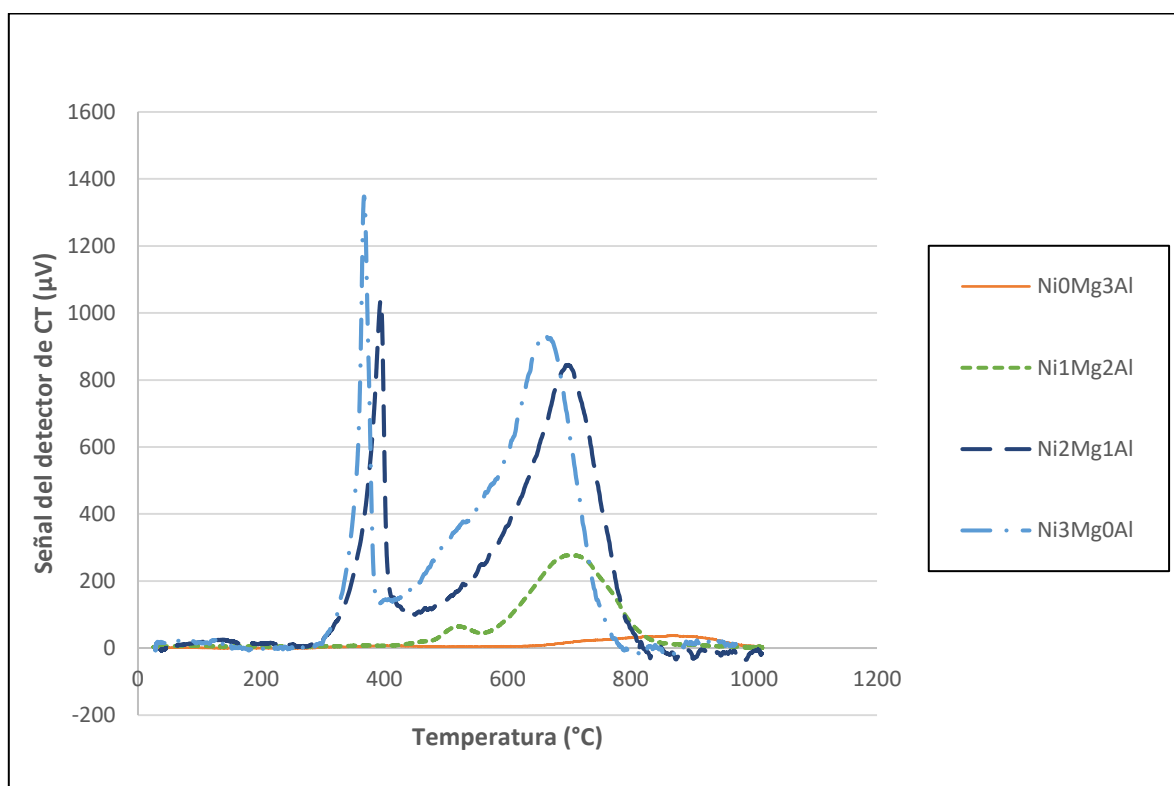


Figura 6.11 TPR del soporte de hidrotalcita.

Una vez que se agrega algo de níquel en la red de los materiales es posible observar una serie de picos; Para la HT Ni1Mg2Al se tiene, en primer lugar, un pico pequeño pero bien definido con un máximo aproximadamente a 510°C, el cual puede

atribuirse a especies de Ni^{2+} fácilmente reducibles sobre la superficie y un segundo pico más ancho y alto cuyo máximo se ubica alrededor de 700°C , correspondiente a óxido de níquel difícil de reducir; no obstante, siendo evidentemente más abundante esta última (Dębek et al., 2015).

Gabrovska et al. señalan que en las hidrotalcitas con contenido de níquel se pueden encontrar dos especies distintas de Ni^{2+} , una que se reduce fácilmente (temperaturas inferiores a 500°C) de Ni-O y otra más difícil de reducir (por encima de 500°C) (Gabrovska et al., 2011) proveniente de especies Ni-Al en una fase tipo espinela. Esto coincide con lo observado en los análisis de reducción a temperatura programada de los distintos materiales, donde para las HT de níquel se observó un notorio pico correspondiente a níquel reducible a temperaturas de entre 500 - 800°C . La reducción a una temperatura de 700°C es bastante mayor comparada con la temperatura de reducción en otros soportes. Clause et al. proponen que la fase de Al tiene una fuerte interacción con el Ni presente, afirmando que dicha interacción es la causante de que la reductibilidad del níquel se torne más difícil en este tipo de materiales (Clause, Rebours, Merlen, Trifiró, & Vaccari, 1992).

Puede observarse también que al aumentar el contenido de níquel en la HT los picos aumentan de tamaño notablemente, lo que implica un incremento en el Ni^{2+} en la superficie.

También se observa un pico de reducción bajas temperaturas, para las muestras $\text{Ni}_2\text{Mg}_1\text{Al}$ y $\text{Ni}_3\text{Mg}_0\text{Al}$ con un máximo a 350°C . Este pico puede tener dos causas:

- a) Durante su descomposición las hidrotalcitas desprenden una gran cantidad de agua y CO_2 (Cavani et al., 1991). Aunque la trampa de agua se limpia para cada corrida; es posible que en esta en particular la cantidad de agua y/o CO_2 supere la capacidad de la zeolita y sea esto lo que se observa.
- b) Una especie de níquel fácilmente reducible; pero tendría que estar muy expuesto en la superficie para dar una señal tan alta.

Por el momento nos inclinamos a pensar en la causa (a) porque en la literatura no se encontraron reportes de un comportamiento similar en HT, aunque como ya se ha dicho, los estudios al respecto no son muy abundantes. Esto nos lleva a que los picos reales de la reducción son los mayores a 400°C . Respecto a los picos de alta temperatura se nota un desplazamiento de estos picos hacia menores temperaturas, de acuerdo con la idea expuesta anteriormente esto es causado por una menor fuerza de interacción entre el Ni y el Al por el aumento de la proporción de níquel. (Manikandan et al., 2016), (Schulze et al., 2001).

6.3.2 TPR para los catalizadores soportados en hidrotalcitas

Una vez sintetizados los soportes, los catalizadores fueron preparados con la adición de Mo y Ni por impregnación. Tras la impregnación los catalizadores fueron caracterizados por medio de reducción a temperatura programada.

En la **Figura 6.12** se presentan los termogramas para la HT NiO/Mg₃Al y los catalizadores Mo/(NiO/Mg₃Al) y con NiMo/(NiO/Mg₃Al).

En principio el soporte NiO/Mg₃Al (HT binaria Mg-Al), presenta una señal muy baja; por la dificultad de reducir tanto al Mg como al aluminio. El catalizador Mo/HT presenta un comportamiento muy similar. No se distingue ninguna especie de las características del Mo en soportes como alúmina. Esto parece indicar que si existe una fuerte interacción Mo soporte.

Para el catalizador NiMo/NiO/Mg₃Al el termograma se parece a uno de los catalizadores NiMo/Al₂O₃ (Brito & Lane, 1993). Se observan dos picos, ninguno resuelto completamente. El primer pico con máximo en 500 °C corresponde a la reducción de molibdeno octaédrico fácilmente reducible, el segundo que empieza a aproximadamente 600 °C y alcanza un máximo a 750 °C está asignado a la subsecuente reducción del Mo octaédrico y al tetraédrico más difícil de reducir, éste último se desplaza a temperaturas menores con la presencia de NiMo, lo que da a entender que tienen una interacción soporte-fase activa más débil. (Brito & Lane, 1993)

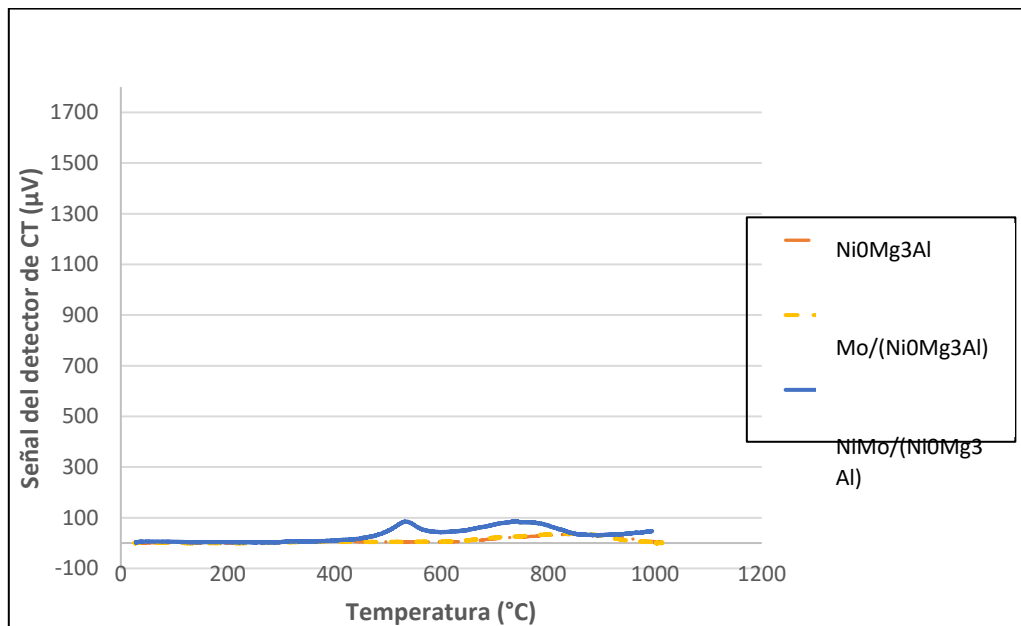


Figura 6.12 TPR de los soportes (hidrotalcitas) NiO/Mg₃Al antes y después de impregnar.

En las **Figura 6.15**, **Figura 6.14** y **Figura 6.15** se presentan los catalizadores soportados en HT Ni1Mg2Al, Ni2Mg1Al y Ni3Mg0Al respectivamente. En los tres casos, con la adición de Mo y NiMo al soporte se observa como el primer pico, de baja temperatura <400 °C, disminuye drásticamente, lo que confirma que el comportamiento anómalo pudo ser causado por la salida de grandes cantidades de agua y CO₂.

En los catalizadores Mo/(Ni(x)Mg(y)Al) y NiMo/(Ni(x)Mg(y)Al), los picos que corresponderían a las especies de óxido de molibdeno, tanto octaédrico como tetraédrico, no pudieron ser identificados en los análisis de catalizadores porque en los soportes que cuentan con níquel en su composición las curvas de los óxidos de este metal se superponen a las del Mo. Solamente se presenta un desplazamiento de los picos de reducción a temperaturas más bajas.

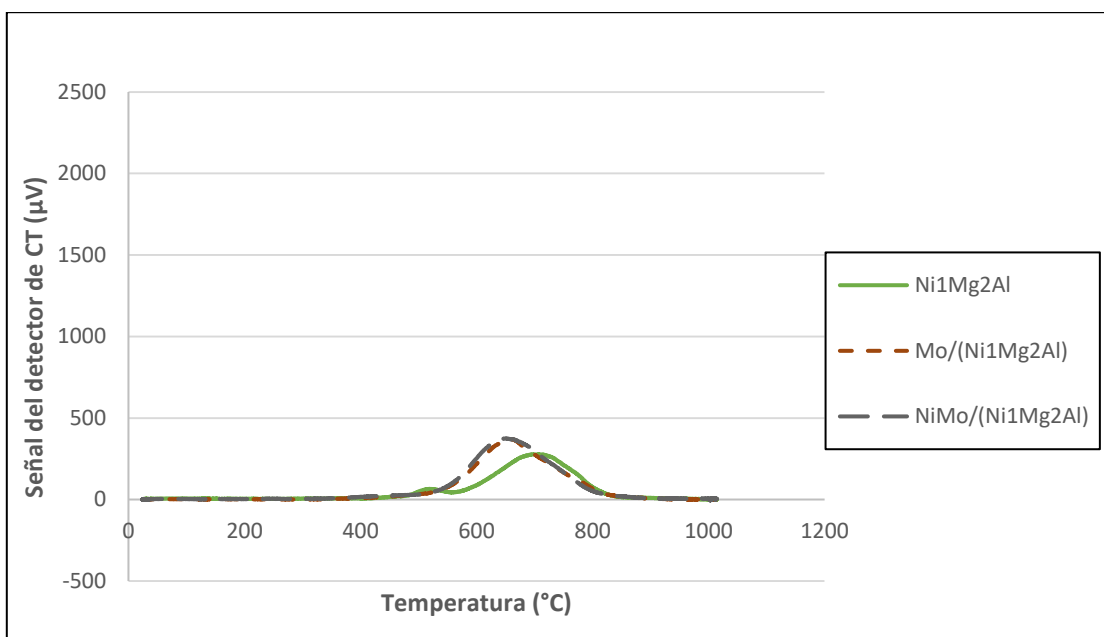


Figura 6.13 TPR de los soportes (hidrotalcitas) Ni1Mg2Al antes y después de impregnar.

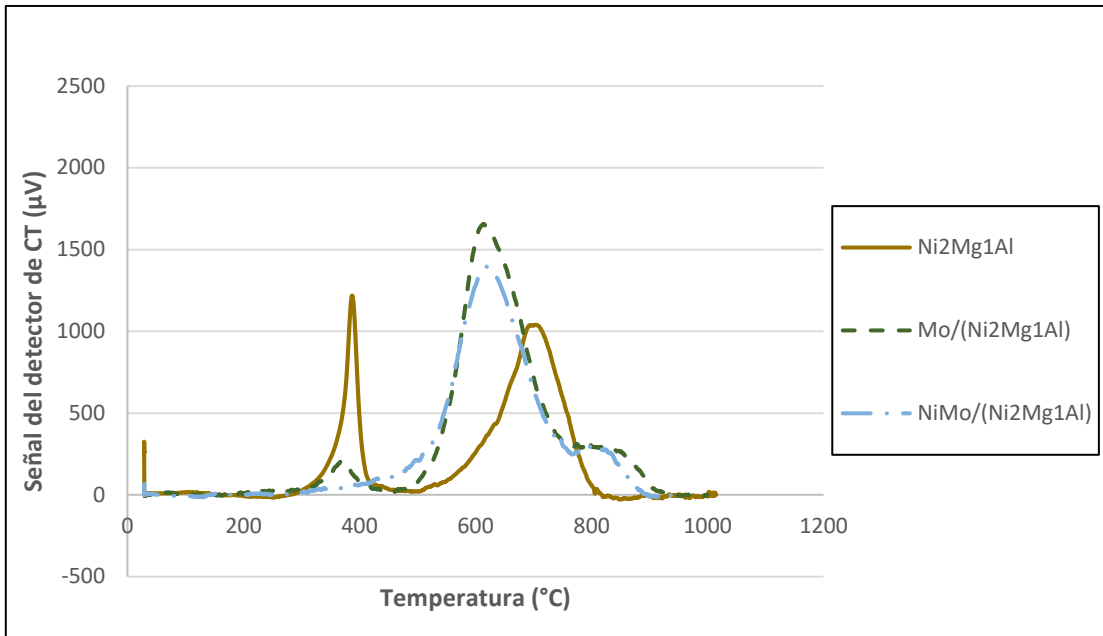


Figura 6.14 TPR de los soportes (hidrotalcitas) Ni₂Mg₁Al antes y después de impregnar.

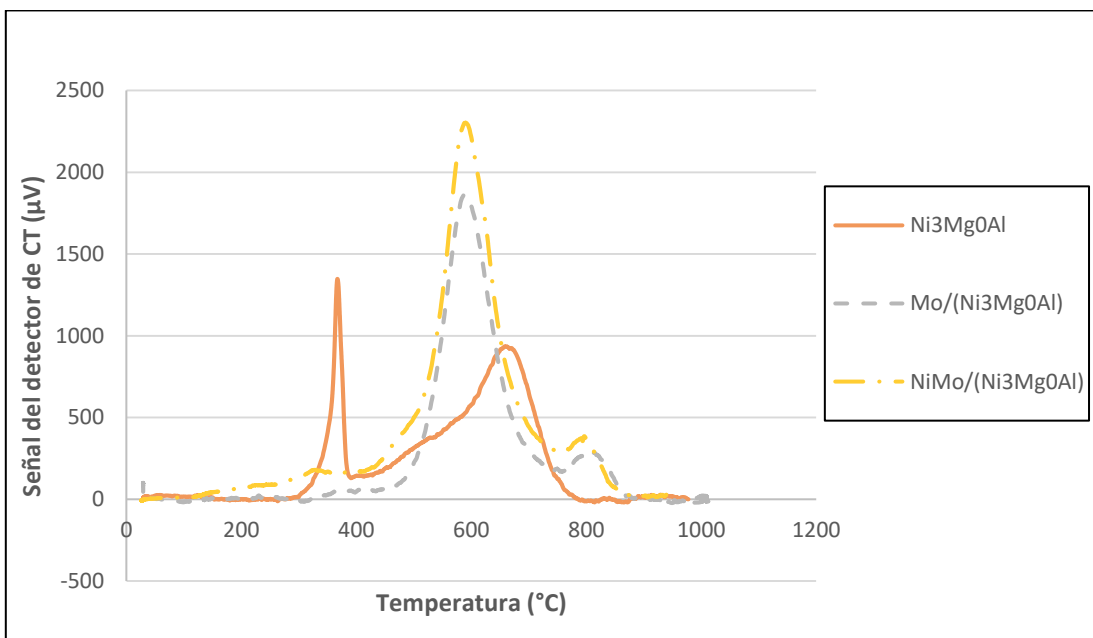


Figura 6.15 TPR de los soportes (hidrotalcitas) Ni₃Mg₀Al antes y después de impregnar.

Tras la caracterización de cada una de las hidrotalcitas mediante las diferentes técnicas se encontró que el método de coprecipitación a baja sobresaturación permite obtener materiales tipo hidrotalcita con cierta facilidad, pues los análisis de

XRD y TPR mostraron que todas las muestras presentan propiedades típicas de HT, mientras que los estudios de propiedades texturales indican que las condiciones de preparación tienen una importante influencia en el área superficial y tamaño de poro.

Para poder entender completamente el comportamiento del níquel y su relación con el Mg y Al en la red de HT es necesario hacer más estudios; pues como ya se indicó, actualmente, existe poca información para las hidrotalcitas ternarias Ni-Mg-Al y no hay un consenso entre los autores. Sin embargo, existe información sobre las hidrotalcitas binarias Ni-Al y Mg-Al que nos da una idea de qué puede esperarse de estos materiales.

6.4 Actividad catalítica

Los catalizadores preparados se probaron en la reacción de HDS de dibenzotiofeno en decano, en una solución con una concentración de 1000 ppm a 320 °C. En la **Tabla 6.6** se muestran todos los catalizadores que se usaron.

Tabla 6.6 Catalizadores evaluados en HDS de DBT

Catalizador pretratamiento	Tratamiento	Nombre postratamiento
NiMo/(Ni0Mg3Al)	Oxidación + sulfuración	NiMo/(Ni0Mg3Al)-c
Mo/(Ni1Mg2Al)	Oxidación + sulfuración	Mo/(Ni1Mg2Al)-c
NiMo/(Ni1Mg2Al)	Oxidación + sulfuración	NiMo/(Ni1Mg2Al)-c
Mo/(Ni2Mg1Al)	Oxidación + sulfuración	Mo/(Ni2Mg1Al)-c
NiMo/(Ni2Mg1Al)	Oxidación + sulfuración	NiMo/(Ni2Mg1Al)-c
Mo/(Ni3Mg0Al)	Oxidación + sulfuración	Mo/(Ni3Mg0Al)-c
NiMo/(Ni3Mg0Al)	Oxidación + sulfuración	NiMo/(Ni3Mg0Al)-c
NiMo/(Ni3Mg0Al)	Sulfuración	NiMo/(Ni3Mg0Al)-s
NiMo/(Ni3Mg0Al)	Reducción + sulfuración	NiMo/(Ni3Mg0Al)-r
NiMo/Al₂O₃	Sulfuración	NiMo/Al₂O₃

6.4.1 Ajuste de los datos experimentales

La prueba catalítica realizada fue HDS del DBT. Como ya se ha explicado, el esquema de reacción propuesto para esta molécula es el observado en la **Figura 6.16** donde, debido al exceso de hidrógeno se supone una cinética de pseudo-primer orden para el DBT y el BF.

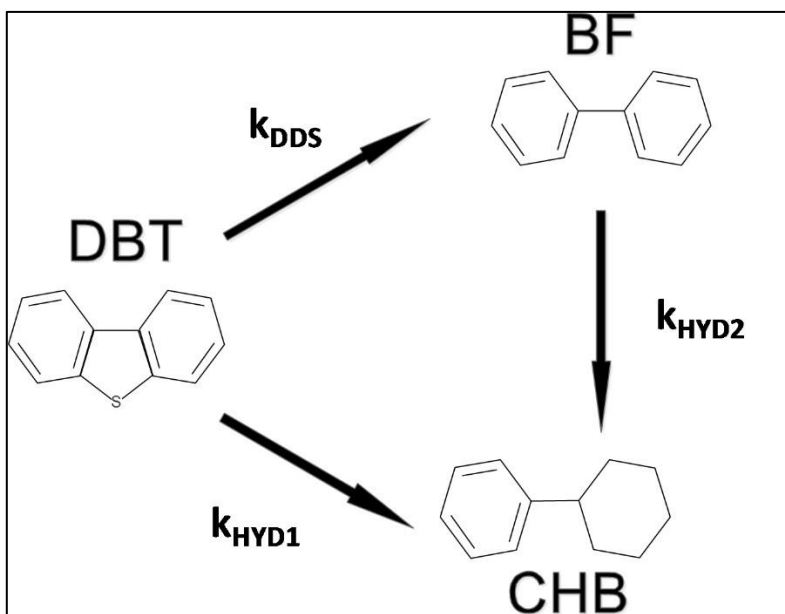


Figura 6.16 Esquema de reacción desulfuración DBT.

Se tienen entonces tres constantes de velocidad cuyos valores se obtuvieron mediante un ajuste con una regresión no lineal de los datos experimentales al esquema de reacción: k_{DDS} corresponde con la desulfuración primaria, k_{HYD1} con la hidrogenación primaria y finalmente k_{HYD2} con la hidrogenación secundaria. En la **Figura 6.17** se muestra como ejemplo el resultado del ajuste para la hidrotalcita NiMo/(NiO₃Mg₃Al)-c, mientras que en la **Figura 6.18** corresponde a la NiMo/Al₂O₃. Para todos los casos presentados se utilizó la concentración normalizada. Es claro que, para el catalizador soportado en HT, al igual que para el de Al₂O₃ se consiguieron buenas correlaciones entre los datos y las ecuaciones propuestas, así que vemos que este esquema de reacción, aunque sencillo, permite describir adecuadamente la desulfuración del DBT.

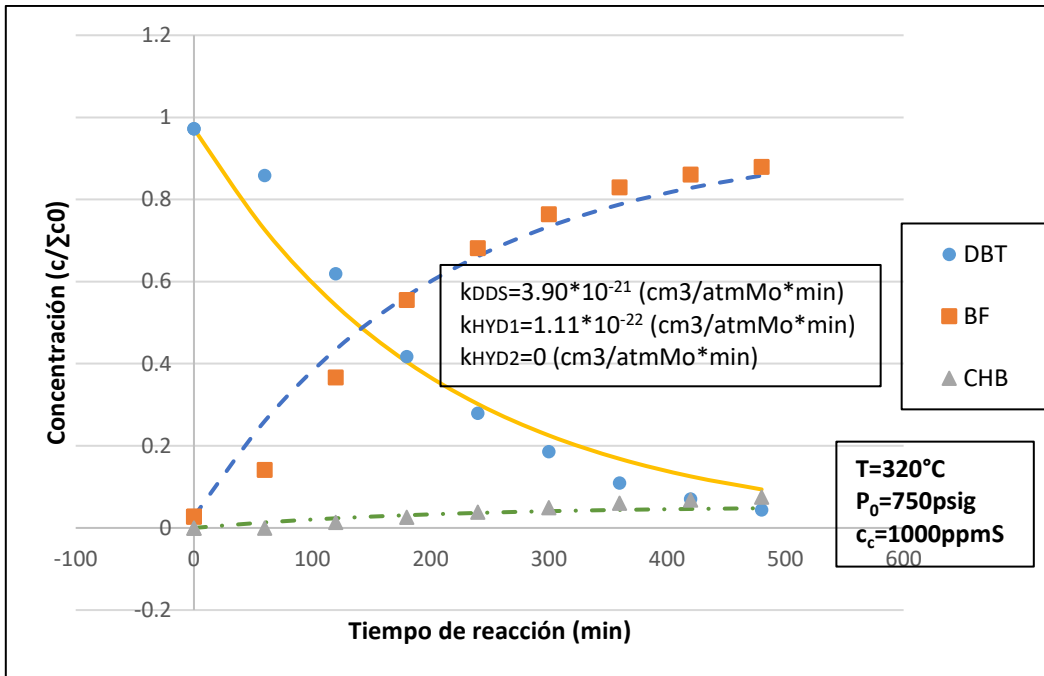


Figura 6.17 HDS de DBT en NiMo/(Ni0Mg3Al)-c

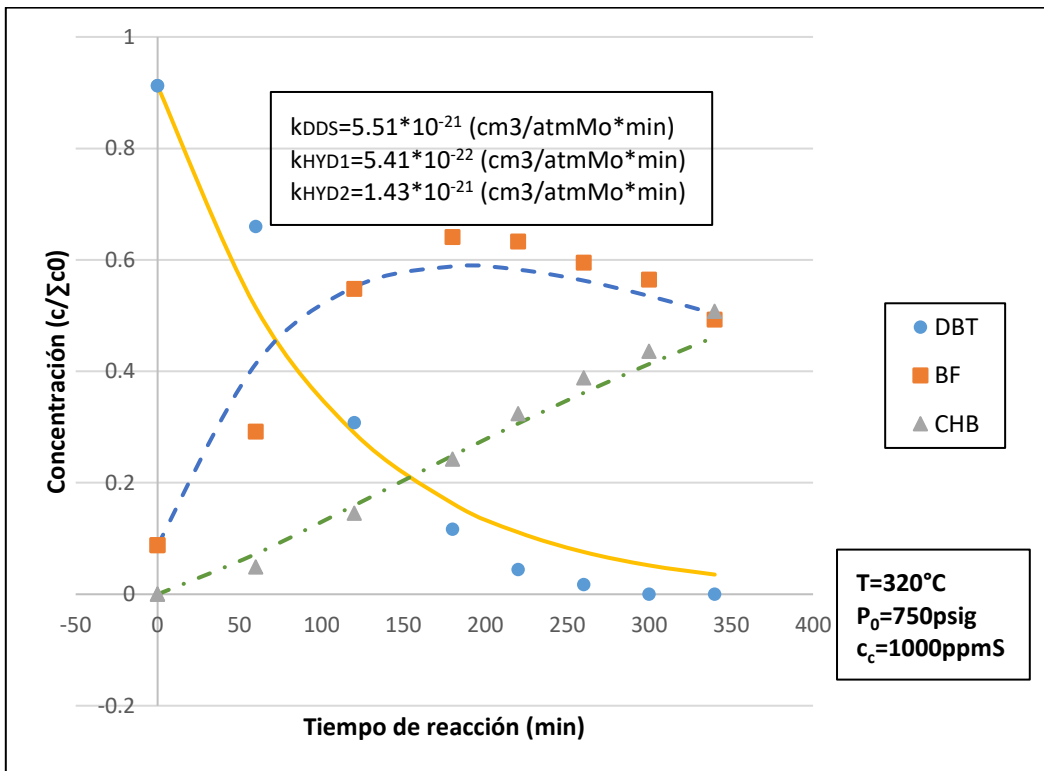


Figura 6.18 HDS de DBT en NiMo/Al₂O₃

6.4.2 Catalizadores oxidados + sulfurados

Los catalizadores sintetizados y evaluados en la desulfuración de DBT se muestran en la **Tabla 6.6**. Primero reportaremos la conversión total del DBT. Si observamos la **Figura 6.19** y la **Figura 6.20** donde se compara la concentración del DBT a través del tiempo de reacción para los catalizadores sintetizados NiMo/Ni(x)Mg(y)Al-c y Mo/Ni(x)Mg(y)Al-c respectivamente, contra el catalizador convencional de NiMo/Al₂O₃. Lo primero que se puede notar es que las distintas hidrotalcitas no fueron capaces de eliminar el azufre con la misma eficiencia que el catalizador de referencia.

Así, en cuanto a la conversión, parece ser que las características básicas de este tipo de soportes siguen acarreando desventajas para la remoción de azufre total.

Entre los catalizadores soportados en HT, el que mostró la mejor actividad para la hidrodesulfuración fue el NiMo/(Ni0Mg3Al)-c, que de la serie total de soportes sintetizados tenía la menor área superficial; por lo que, al momento de impregnar con las sales de Ni y Mo se esperaba una menor cantidad de níquel en la fase activa. Pese a eso, los resultados demuestran una mayor actividad para la HDS que los catalizadores que tenían níquel en la red del soporte, lo que es un indicativo de que durante la calcinación no fue posible promover adecuadamente al Mo presente en estos catalizadores. Esto implica que cuando se aumenta sucesivamente el Ni en la red del soporte (HT Ni1Mg2Al, HT Ni2Mg1Al y HT Ni3 Mg0Al) el níquel o bien se mantiene en la red del óxido mixto resultado de la calcinación o tiene una interacción muy fuerte con el aluminio.

Es posible que el catalizador NiMo/(Ni0Mg3Al)-c diera los mejores resultados en la reacción debido a que este soporte (HT Ni0Mg3Al) fue el que mostró el mayor volumen de impregnación de toda la serie (casi 5 veces más grande que la HT Ni3Mg0Al). Esta diferencia en los volúmenes puede contribuir a una mejor dispersión del molibdeno.

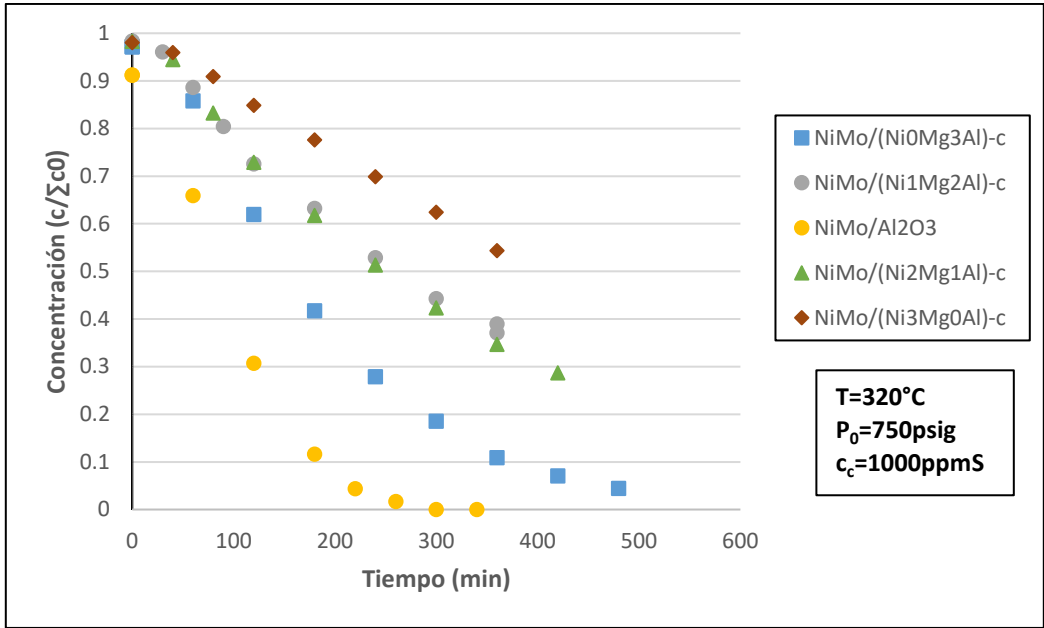


Figura 6.19 Comportamiento de catalizadores NiMo/(Ni(x)Mg(y)Al)-c en la eliminación de DBT.

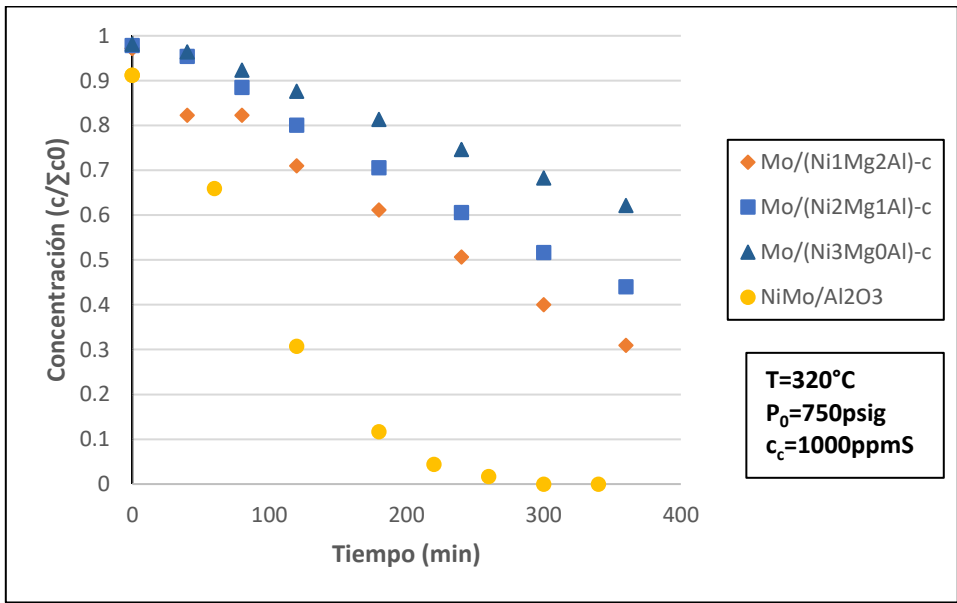


Figura 6.20 Catalizadores impregnados Mo/(Ni(x)Mg(y)Al)-c en la eliminación de DBT.

Por otra parte, para toda la serie de HT que se prepararon con Ni en el interior de la estructura y que fueron calcinadas antes de la sulfuración, se observó que conforme aumentaba la cantidad de Ni en su composición, la actividad de los catalizadores

correspondientes iba disminuyendo gradualmente en lugar de aumentar; a pesar de que, en principio, la cantidad de Ni presente (pero no disponible) era mayor. Se ha utilizado como explicación (Klimova et al., 1998) que el Ni se pierde en la red cristalina del soporte. Dicha explicación fue utilizada en hidrotalcitas Mg-Al; se señalaba que el Ni puede ocupar sitios del Mg. Sin embargo, este mismo fenómeno se presenta aun cuando se aumenta sucesivamente el contenido de níquel del soporte y no fue posible conseguir una mejora en la promoción de los catalizadores, al contrario, aumentar el níquel total disminuyó la actividad.

Es probable que el níquel en la red no haya participado como promotor porque, a causa de la fuerte interacción con el Al y/o Mg en la HT, se encontraba en forma de especies difícilmente reducibles, de esa manera, con las temperaturas usadas tanto para la oxidación como para la reducción no fue posible activar ese gran contenido de níquel. Entonces se llegó a la conclusión de que el níquel presente en el soporte no participa en la promoción del catalizador.

Belloto et al. afirman que durante el proceso de calcinación ocurre un reacomodo de la hidrotalcita formándose una estructura cúbica con átomos de oxígeno en los vértices mientras que los cationes (2+ y 3+) se desplazan hacia los intersticios. De manera que los cationes no estarían disponibles para promover a la fase activa impregnada en la superficie (Belloto et al., 1996).

Por otro lado, en la **Figura 6.21**, se comparan los catalizadores sin promover Mo/(Ni(x)Mg(y)Al)-c con los catalizadores promovidos NiMo/(Ni(x)Mg(y)Al)-c. Respecto a los catalizadores con Mo, como se ve en dicha figura en aquellos que fueron impregnados con Ni mejora la conversión; sin embargo, el aumento de actividad es pequeño e indica que no está bien promovido, de ahí la menor actividad de los catalizadores NiMo soportados en HT con respecto al NiMo/Al₂O₃. Esto indica que aún en estos catalizadores se sigue perdiendo el níquel. Por otra parte O. Clause et al. sostienen que en los materiales tipo hidrotalcita, a bajos contenidos de níquel, la interacción con el Al es más fuerte, dando como resultado catalizadores menos activos para la hidrogenación (de metano en su caso), sus resultados además muestran que al aumentar la cantidad de Ni en la composición de la HT esta interacción disminuye permitiendo entonces una activación más fácil. Esta última idea contrasta con los resultados de este estudio. (Clause et al., 1992).

Klimova et al. afirman que para catalizadores de Mo no promovidos la interacción Mo-Mg forma especies de Mo menos reducibles y por tanto menos sulfurable disminuyendo la cantidad de cristales de sulfuro de molibdeno (Klimova et al., 1998); aunque esto igualmente contrasta con la idea general de que en catalizadores con soportes básicos la interacción con la fase activa es más débil

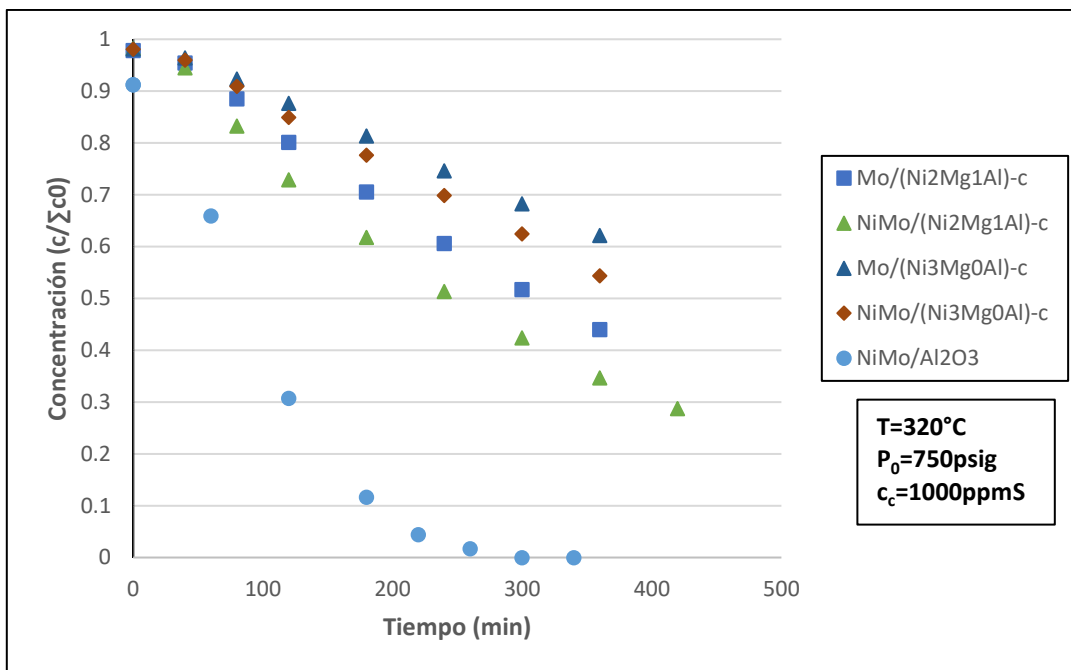


Figura 6.21 Conversión en catalizadores con y sin promotor. Desaparición de DBT.

6.4.3 Selectividad catalizadores oxidados + sulfurados

Sin embargo, la selectividad es una variable que para algunos catalizadores es más importante que la conversión. Se analizarán a continuación los resultados de selectividad.

Se mostrarán a continuación la formación del Ciclohexilbenceno (CHB), que es el producto de la hidrogenación primaria, en la **Figura 6.22**. Lo primero que se observa es que el catalizador NiMo/Al₂O₃ forma una cantidad bastante mayor de CHB que cualquier catalizador sobre hidrotalcita, mostrando lo poco selectivas que son estas últimas hacia la formación de CHB. De hecho, en los catalizadores Mo/(Ni(x)Mg(y)Al)-c o NiMo/(Ni(x)Mg(y)Al)-c, la formación de CHB es prácticamente despreciable. Todos los catalizadores soportados en HT demostraron una mayor selectividad hacia la vía de la desulfuración directa que hacia la de hidrogenación (Relación BF/CHB arriba de 10 contra apenas 2.8 de la Al₂O₃).

En lo que respecta al bifenilo, en la **Figura 6.23** se ve claramente como la alúmina desde el inicio de la reacción empieza a hidrogenar también a esta molécula, cosa

que no ocurre con las hidrotalcitas, donde la concentración de BF no disminuye a lo largo del tiempo de reacción.

Esto supera ampliamente las selectividades en otros catalizadores sobre soportes básicos, como se ve en la **Tabla 6.7** donde se muestran las constantes asociadas a las distintas vías de reacción propuesta y las selectividades respectivas. se observa por ejemplo que la selectividad del catalizador NiMo/NiO₃Mg3Al-c es de 35.18 y la del NiMo/Ni3Mg0Al-s es 21.59, contra los 2.8 del NiMo/Al₂O₃

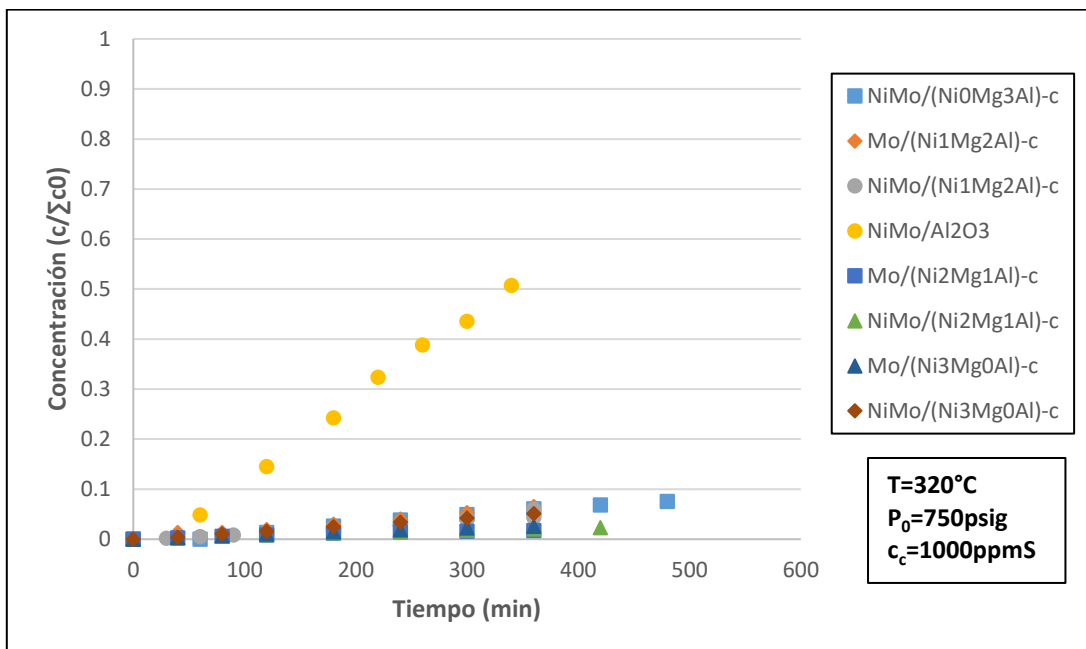


Figura 6.22 Catalizadores probados. Producción de CHB

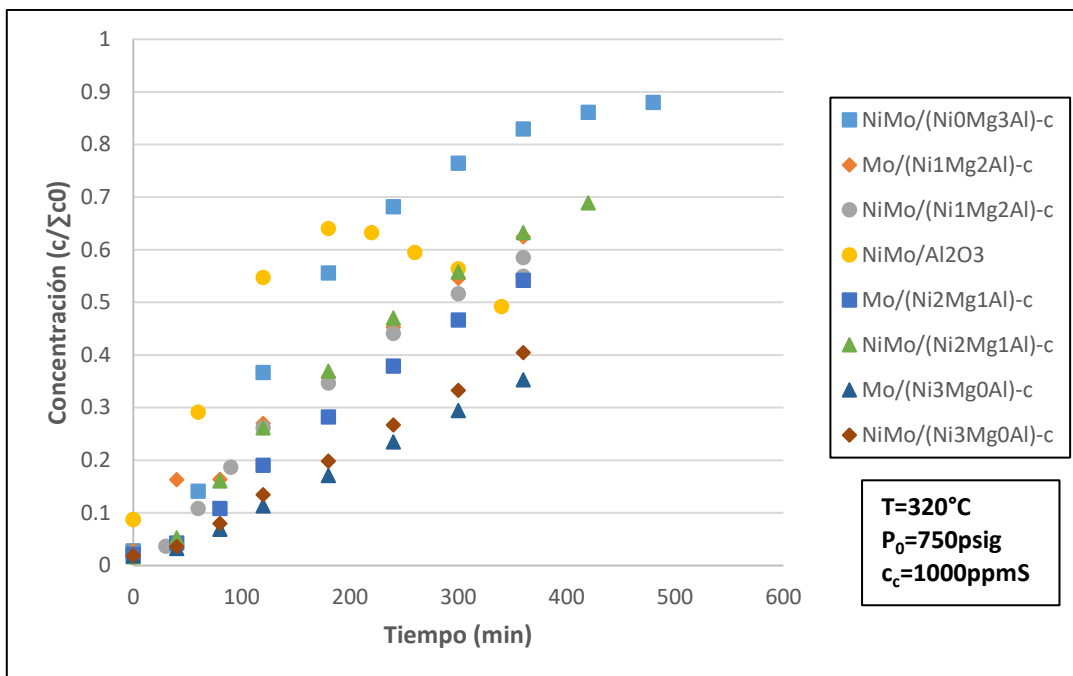


Figura 6.23 Producción de BF en los distintos catalizadores.

El presentar este comportamiento muestra que efectivamente estos materiales son una opción muy interesante para el tratamiento de cortes de petróleo del rango de las gasolinas, ya que garantizan una adecuada eliminación de azufre sin apenas hidrogenar otros compuestos pues solo están mostrando actividad para la sulfuración directa.

Tabla 6.7 Constantes cinéticas calculadas para los catalizadores.

Catalizador	Tratamiento	k_{DDS} (*10 ²¹) (cm ³ / atmMo* min)	k_{HYD1} (*10 ²²) (cm ³ / atmMo* min)	k_{HYD2} (cm ³ / atmMo* min)	Selectividad de $K_{DDS} /$ ($K_{HYD1}+K_{HYD2}$)
NiMo/Ni0Mg3Al-c	Oxidación / sulfuración	3.90	1.10	0	35.18
Mo/Ni1Mg2Al-c	Oxidación / sulfuración	1.84	1.74	0	10.58
NiMo/Ni1Mg2Al-c	Oxidación / sulfuración	1.17	0.70	0	16.61
Mo/Ni2Mg1Al-c	Oxidación / sulfuración	1.21	0.40	0	30.31
NiMo/Ni2Mg1Al-c	Oxidación / sulfuración	1.70	0.50	0	33.90

Catalizador	Tratamiento	k_{DDS} (*10 ²¹) (cm ³ / atmMo* min)	k_{HYD1} (*10 ²²) (cm ³ / atmMo* min)	k_{HYD2} (cm ³ / atmMo* min)	Selectividad de $K_{DDS} /$ ($K_{HYD1}+K_{HYD2}$)
Mo/Ni3Mg0Al-c	Oxidación / sulfuración	0.64	0.52	0	12.44
NiMo/Ni3Mg0Al-c	Oxidación / sulfuración	0.76	1.00	0	7.61
NiMo/Ni3Mg0Al-s	Sulfuración	2.11	0.97	0	21.59
NiMo/Ni3Mg0Al-r	Reducción / sulfuración	2.95	1.55	0	19.01
NiMo/Al₂O₃	Sulfuración	5.51	5.41	1.43E-21	2.80

Sin embargo, como ya se dijo, se decidió usar níquel como promotor. Los catalizadores sulfurados de NiMo se consideran altamente hidrogenantes. Y con un alto contenido del mencionado metal, que se sabe promueve la hidrogenación, los catalizadores NiMo/HT deberían haber sido capaces de hacer que incluso un soporte no hidrogenante como las hidrotalcitas reaccionara con el dibenzotiofeno también hidrogenando uno de sus anillos.

D. Mey et al. sostienen que cuando se disminuye la acidez del soporte, el número de sitios activos también, explicando así la menor actividad, sin embargo, mencionan que la cantidad de sitios responsables de la hidrogenación disminuyen en mayor medida que aquellos activos a la sulfuración directa, como consecuencia se mejora la selectividad (Mey et al., 2004)

Otros autores sugieren que la disminución en la hidrogenación es causada por un incremento en el tamaño de los cristales de sulfuro de molibdeno, disminuyendo la proporción de sitios de rim, a los cuales se asocia la hidrogenación (Klimova et al., 1998), (Halachev, Atanasova, Lopez Agudo, Arias, & Ramirez, 1996).

Puede que sea este el caso, que haya un incremento en el apilamiento de los cristales de sulfuro de molibdeno, lo que conlleva a un incremento en la relación HDS/HYD, aunque la menor actividad puede ser causada por una disminución en la cantidad de estos cristales.(Arias, Licea, Palacio, & Faro, 2013)

6.4.4 Pruebas con catalizador con sulfuración directa y catalizador reducido + sulfurado

Los resultados de TPR mostraron que el níquel que pudiera participar como promotor se encuentra fuertemente unido al soporte; pero cantidades crecientes de níquel alcanzaban cierta reducción (**Figura 6.15**); si bien a altas temperaturas, pero es indicio de que se puede tener níquel disponible. Por otro lado, una explicación recurrente de la pérdida de actividad en soportes básicos es que durante la calcinación el níquel se pierde en la red del óxido mixto resultante. Ante estas dos hechos surgió la pregunta ¿y si el material no se trabaja en una atmósfera oxidante? Así, como alternativa para evaluar la actividad y selectividad de los catalizadores soportados en hidrotalcita, se hizo una corrida una vez más con la HT Ni₃MgOAl impregnada con NiMo, con la diferencia de que en esta ocasión se omitió el paso de oxidación de la muestra, por lo que sólo se realizó la sulfuración con H₂S antes de la reacción.

Se recordará que este catalizador (NiMo/(Ni₃MgOAl)-c) (**Figura 6.19**), mostró la menor actividad entre todos los catalizadores que se sometieron a oxidación + sulfuración. Sin embargo, el que se sometió únicamente a la sulfuración directa (NiMo/(Ni₃MgOAl)-s) demostró una mejoría notable, pues logró convertir más reactivo en el mismo intervalo de tiempo, pasando de 40% hasta casi 70% de eliminación de la molécula modelo luego de seis horas de reacción; mientras que la constante de reacción asociada a la desulfuración directa (k_{dds}) aumentó de $0.76 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3/\text{atmMo} \cdot \text{min}$ a $10.32 \cdot 10^{-21} \text{ cm}^3/\text{atmMo} \cdot \text{min}$. En la **Figura 6.24** se compara el comportamiento de los catalizadores soportados en HT Ni₃MgOAl en distintas pruebas, mientras que en la **Tabla 6.8** aparecen reportadas las constantes correspondientes.

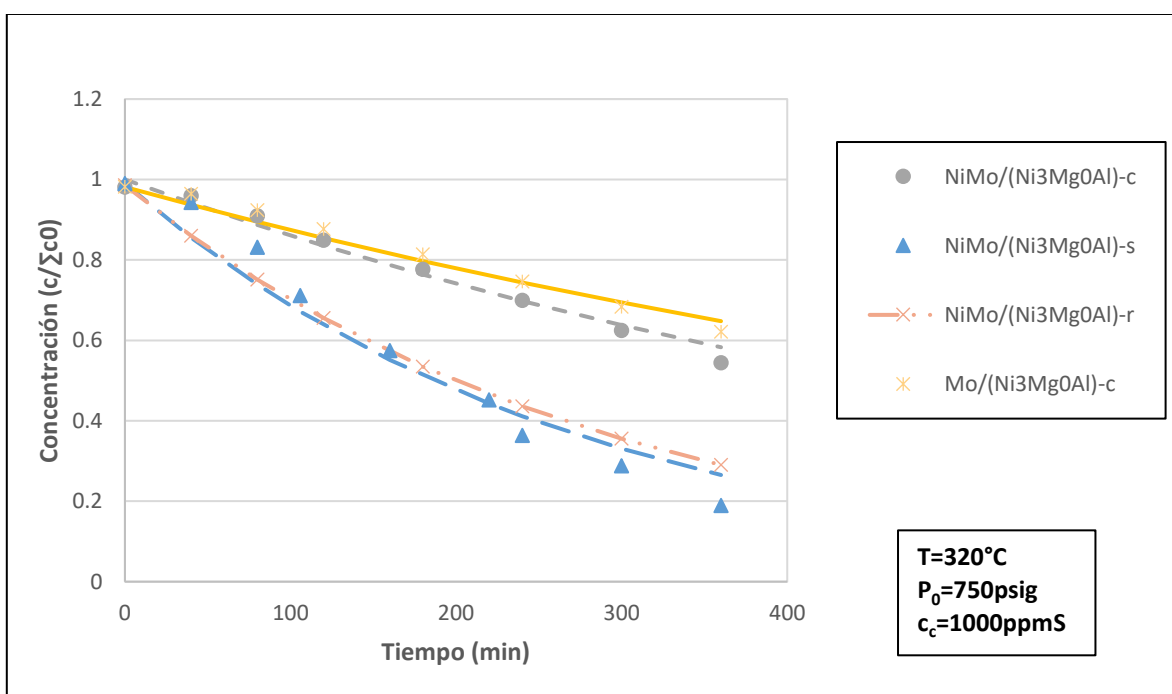


Figura 6.24 Comportamiento de catalizadores al modificar el pretratamiento. Eliminación de DBT.

Como se explicaba anteriormente (**Sección 6.4.3**) el níquel de la HT no tiene influencia en la actividad de los catalizadores probados, sin importar el tratamiento al que se sometieron.

Para el catalizador NiMo/(Ni₃MgOAl)-c el níquel impregnado sobre el Mo significó una mejora en la actividad con respecto al Mo/(Ni₃MgOAl)-c, aunque pequeña, lo que significa que no lo promovió adecuadamente. Entonces ese resultado nos indicaba que se seguía perdiendo el Ni en la red del soporte.

Belloto et al. afirman que en la estructura de la HT la dispersión de los cationes (M²⁺ y M³⁺) ocurre a nivel atómico, fenómeno al que se refieren como intersperción (dispersión a escala atómica) (Belloto et al., 1996) (Cavani et al., 1991); y para el caso de las HT Ni-Al no existe ningún tipo de segregación (Clause et al., 1992). Esto significa que parte del níquel impregnado se sigue perdiendo en la red del soporte

Así, la hidrotalcita sería capaz de asimilar gran contenido de níquel, independientemente de cuánto se haya impregnado.

Una vez que el níquel está en la red de la HT y procedemos a la oxidación, de acuerdo a Belloto se obtiene un material con baja cristalinidad y gran estabilidad a altas temperaturas. Existen varias teorías sobre las causas de esta estabilidad, por ejemplo Alzamora decía que se debe a la naturaleza paracristalina del material (Alzamora & Ross, 1981); en cambio Rebours señala la existencia de capas multifásicas y con núcleos separados (Rebours, Delacaille, & Clause, 1994). En ese caso el oxidar a los catalizadores soportados en hidrotalcitas antes de la sulfuración no es recomendable.

Para evitar lo anterior, se propuso sulfurar de manera directa (sin oxidar) el catalizador.

Solamente sulfurando el catalizador se consiguió recuperar algo del níquel que se había impregnado sobre el molibdeno y así se mejoró la actividad de HDS (**Figura 6.24**).

El aumento en la actividad indica que al evitar pasar por la etapa de oxidación se pierde menos níquel impregnado.

La actividad del catalizador NiMo/(Ni₃MgOAl)-s, aunque mejor respecto al oxidado+sulfurado, no alcanza la del NiMo/(NiOMg₃Al)-c, así que sería sólo el níquel impregnado el responsable de la mejora en la actividad.

Al ver estos resultados, otra posibilidad para evitar la pérdida del níquel sería someter al catalizador a una reducción seguida de la sulfuración. Para ello se probó nuevamente la muestra NiMo/(Ni₃MgOAl) reduciendo a 450 °C por 4 horas antes de pasar a la sulfuración, éste catalizador se identifica como NiMo/(Ni₃MgOAl)-r. Los resultados muestran que el catalizador NiMo/(Ni₃MgOAl)-r tiene un comportamiento muy similar al del NiMo/(Ni₃MgOAl)-s, tal y como se ve en la **Figura 6.24** y la **Tabla 6.8**; eliminando prácticamente la misma cantidad de DBT. Entonces aplicar una reducción impide la formación del óxido mixto, así se pudo aprovechar el níquel de la impregnación.

De esto se concluye que cuando el catalizador se calcina y luego se sulfura o cuando se sulfura directamente sólo se está afectando la formación de los óxidos en el soporte.

Tabla 6.8 Constantes de reacción para HT Ni₃MgOAl

Catalizador	Tratamiento	k_{DDS} (*10 ²¹) (cm ³ / atmMo* min)	k_{HYD1} (*10 ²²) (cm ³ / atmMo* min)	k_{HYD2} (cm ³ / atmMo* min)	Selectividad de $K_{DDS} /$ ($K_{HYD1}+K_{HYD2}$)
Mo/Ni ₃ MgOAl-c	Oxidación / sulfuración	0.64	0.52	0	12.44
NiMo/Ni ₃ MgOAl-c	Oxidación / sulfuración	0.76	1.00	0	7.61
NiMo/Ni ₃ MgOAl-s	Sulfuración	2.11	0.97	0	21.59
NiMo/Ni ₃ MgOAl-r	Reducción / sulfuración	2.95	1.55	0	19.01
NiMo/Al ₂ O ₃	Sulfuración	5.51	5.41	1.43E-21	2.80

6.4.5 Selectividad para catalizador con sulfuración directa y catalizador reducido + sulfurado

Para las pruebas donde se realizó un tratamiento distinto a los catalizadores, si bien la actividad mejoró, en la selectividad DDS/HYD no hubo cambios importantes (**Figura 6.25**). Nuevamente los catalizadores mostraron una muy alta selectividad para la sulfuración directa y una insignificante conversión para hidrogenación. Esto pese a que las pruebas se hicieron con el soporte Ni₃MgOAl, que contenía la mayor cantidad posible de Ni en su estructura para promover la actividad hidrogenante.

Esto indica una gran estabilidad de la estructura de los productos de oxidación de la hidrotalcita y una fuerte interacción con el níquel impregnado.

Estos resultados muestran que, al usarla como soporte, la estructura de una hidrotalcita es capaz de inhibir la hidrogenación de DBT aún después de tratamientos a temperaturas altas, inclusive ante grandes cantidades de níquel.

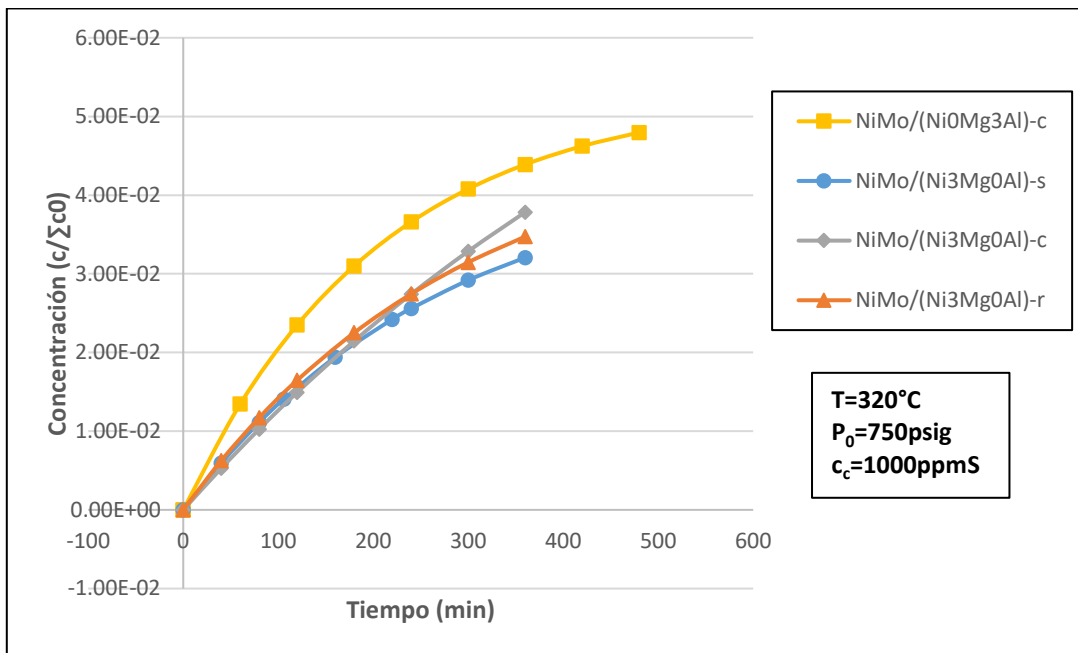


Figura 6.25 Hidrogenación de catalizador Ni3Mg0Al, producción de CHB

7. Conclusiones

Antes de hablar de las conclusiones se presentan algunos resultados relevantes y objetivos cumplidos:

Se sintetizaron hidrotalcitas binarias Mg-Al, de fácil preparación, así como las ternarias Ni-Mg-Al, cuya obtención presenta más dificultades, incorporando con éxito diferentes cantidades de níquel en la red.

El método de coprecipitación a baja sobresaturación permite obtener exitosamente hidróxidos dobles laminares, aunque propiedades necesarias para conseguir un buen soporte de catalizador como el área superficial o diámetro de poro promedio dependen fuertemente de las condiciones de preparación.

Se impregnaron las HT obtenidas con níquel y molibdeno para obtener catalizadores que se probaron en reacciones de hidrot ratamiento de dibenzotiofeno.

Con los métodos de preparación estudiados se obtienen las siguientes características:

Para HTs con níquel en su composición, el área superficial incrementa notablemente con el pH de síntesis en el rango estudiado de 9.5-10.5, pasando de 30 m² a cerca de 200 m² en ese intervalo.

Al aumentar la cantidad de níquel en la HT, disminuye ligeramente el diámetro de poro promedio, no se observa una tendencia clara con respecto al área superficial, pues la mayor área corresponde a la HT Ni₁Mg₂Al con 194 m², mientras que la Ni₀Mg₃Al mostró la menor con 122 m².

De los catalizadores analizados se concluye lo siguiente:

Los catalizadores soportados en hidrotalcita muestran menor actividad que la alúmina en la eliminación de dibenzotiofeno; no obstante, tienen una mucho mayor selectividad por la desulfuración directa, siendo la conversión por hidrogenación prácticamente despreciable. Lo que conlleva a un menor gasto de hidrógeno.

Catalizadores soportados en hidrotalcita son capaces de inhibir la hidrogenación de DBT incluso en presencia de grandes cantidades de níquel, que promueve este tipo de reacciones; debido a que, por la estabilidad de la estructura y la fuerte interacción entre sus componentes, los óxidos de Ni presentes en la superficie son difíciles de activar tanto por reducción como por oxidación.

El efecto promotor del Ni impregnado en las hidrotalcitas es menor porque una parte del mismo es asimilado en la estructura de la HT independientemente de la cantidad depositada.

Por su capacidad de desulfurar directamente moléculas como el DBT sin apenas hidrogenar, las hidrotalcitas de Ni-Mg-Al son prometedores como soportes para su uso en las reacciones de hidrotratamiento de gasolinas y otros cortes ligeros donde se desea evitar la conversión de olefinas, permitiendo conservar más o menos intacto el número de octano de estas mezclas.

De entre los catalizadores oxidados antes de la sulfuración, el que presentó la mejor actividad para la conversión del DBT fue el NiMo/NiO₃MgAl-c, mientras que los catalizadores Mo/Ni₃MgOAl-c y NiMo/Ni₃MgOAl-c dieron la conversión global menor de toda la serie.

Para el catalizador NiMo/Ni₃MgOAl-c, la etapa de oxidación previa a la sulfuración disminuye su actividad para HDS porque durante la calcinación ocurre un reacomodo de los átomos en la superficie y algo del molibdeno y níquel impregnado se incorporan a la nueva estructura formada, por lo que ya no se pueden activar en la sulfuración.

No se apreció una diferencia significativa de actividad catalítica entre el catalizador que fue reducido y luego sulfurado (NiMo/(Ni₃MgOAl)-r) con aquél que se sulfuró directamente (NiMo/(Ni₃MgOAl)-s). Indicando que el níquel presente en los cúmulos reducidos sobre la superficie del soporte no actúa como promotor.

8. Anexo A. Cálculo de las concentraciones de las soluciones para la síntesis de hidrotalcitas por coprecipitación

El objetivo era preparar soluciones concentraciones de cationes total a 0.64, la relación $M^{2+}/M^{3+}=3$, por lo tanto:

$$M^{2+} = 0.48 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \quad M^{3+} = 0.16 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Es decir, que la concentración, para aluminio será 0.16 mol/L, calculando la masa necesaria de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ para 250 ml de solución serán:

$$\begin{aligned} & \text{masa de } \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \\ &= (0.25 \text{ L}) * \left(0.16 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) * \left(375.16 \frac{\text{g}}{\text{mol de } \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}\right) \end{aligned}$$

$$\text{masa de } \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = 15 \text{ g de } \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$$

Se usó esta misma cantidad para cada una de las mezclas utilizadas. En cambio, para las sales de magnesio y níquel la concentración varía dependiendo cual HT se desea sintetizar.

Hidrotalcita $\text{NiO}0\text{Mg}3\text{Al}$

$$\frac{\text{Ni}}{\text{Ni} + \text{Mg}} = 0 \text{ Entoces } \quad \text{Ni} = 0 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \quad \text{Mg} = 0.48 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$$

Como fuente de magnesio se usa $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y la cantidad es:

$$\begin{aligned} & \text{masa de } \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \\ &= (0.25 \text{ l}) * \left(0.48 \frac{\text{mol}}{\text{l}}\right) * \left(256.41 \frac{\text{g}}{\text{mol de } \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}\right) \end{aligned}$$

$$\text{masa de } \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 30.76 \text{ g de } \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

El níquel se obtiene de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, en este caso se tiene:

$$\text{masa de } \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0 \text{ g de } \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

Para las siguientes:

Hidrotalcita Ni1Mg2Al

$$\frac{Ni}{Ni + Mg} = 0.33 \text{ Entoces } Ni = 0.16 \frac{mol}{l} \quad Mg = 0.32 \frac{mol}{l}$$

$$\begin{aligned} \text{masa de } Mg(NO_3)_2 * 6H_2O \\ = (0.25 \text{ l}) * \left(0.32 \frac{mol}{l}\right) * \left(256.41 \frac{g}{mol \text{ de } Mg(NO_3)_2 * 6H_2O}\right) \end{aligned}$$

$$\text{masa de } Mg(NO_3)_2 * 6H_2O = 20.51 \text{ g de } Mg(NO_3)_2 * 6H_2O$$

$$\begin{aligned} \text{masa de } Ni(NO_3)_3 * 6H_2O \\ = (0.25 \text{ L}) * \left(0.16 \frac{mol}{l}\right) * \left(352.80 \frac{g}{mol \text{ de } Ni(NO_3)_3 * 6H_2O}\right) \end{aligned}$$

$$\text{masa de } Ni(NO_3)_3 * 6H_2O = 14.11 \text{ g de } Ni(NO_3)_3 * 6H_2O$$

Hidrotalcita Ni2Mg1Al:

$$\frac{Ni}{Ni + Mg} = 0.66 \text{ Entoces } Ni = 0.32 \frac{mol}{l} \quad Mg = 0.16 \frac{mol}{l}$$

$$\begin{aligned} \text{masa de } Mg(NO_3)_2 * 6H_2O \\ = (0.25 \text{ l}) * \left(0.16 \frac{mol}{l}\right) * \left(256.41 \frac{g}{mol \text{ de } Mg(NO_3)_2 * 6H_2O}\right) \end{aligned}$$

$$\text{masa de } Mg(NO_3)_2 * 6H_2O = 10.25 \text{ g de } Mg(NO_3)_2 * 6H_2O$$

$$\text{masa de Ni(NO}_3)_3 * 6\text{H}_2\text{O} = (0.25 \text{ l}) * \left(0.32 \frac{\text{mol}}{\text{l}}\right) * \left(352.80 \frac{\text{g}}{\text{mol de Ni(NO}_3)_3 * 6\text{H}_2\text{O}}\right)$$

$$\text{masa de Ni(NO}_3)_3 * 6\text{H}_2\text{O} = 28.22 \text{ g de Ni(NO}_3)_3 * 6\text{H}_2\text{O}$$

Hidrotalcita Ni3Mg0Al

$$\frac{\text{Ni}}{\text{Ni} + \text{Mg}} = 1 \text{ Entoces } \text{Ni} = 0.48 \frac{\text{mol}}{\text{l}} \quad \text{Mg} = 0 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

$$\text{masa de Mg(NO}_3)_2 * 6\text{H}_2\text{O} = 0 \text{ g de Mg(NO}_3)_2 * 6\text{H}_2\text{O}$$

$$\text{masa de Ni(NO}_3)_3 * 6\text{H}_2\text{O} = (0.25 \text{ l}) * \left(0.48 \frac{\text{mol}}{\text{l}}\right) * \left(352.80 \frac{\text{g}}{\text{mol de Ni(NO}_3)_3 * 6\text{H}_2\text{O}}\right)$$

$$\text{masa de Ni(NO}_3)_3 * 6\text{H}_2\text{O} = 42.34 \text{ g de Ni(NO}_3)_3 * 6\text{H}_2\text{O}$$

Cálculo de concentración para la solución con los aniones.

Para los proporcionar los aniones (OH⁻, CO₃²⁻) se usaron hidróxido de sodio (NaOH) y carbonato de amonio ((NH₄)₂CO₃) respectivamente, las concentraciones usadas para 500 ml de solución son:

Para NaOH 1.25 M la masa es:

$$\text{masa NaOH} = \left(40 \frac{\text{gNaOH}}{\text{molNaOH}}\right) * \left(1.25 \frac{\text{molNaOH}}{\text{l sol}}\right) * (0.5 \text{ l sol}) = 25 \text{ gNaOH}$$

Para (NH₄)₂CO₃ 0.15 M:

$$\text{masa (NH}_4)_2\text{CO}_3 = \left(96.09 \frac{\text{g(NH}_4)_2\text{CO}_3}{\text{mol(NH}_4)_2\text{CO}_3}\right) * \left(0.15 \frac{\text{mol(NH}_4)_2\text{CO}_3}{\text{l sol}}\right) * (0.5 \text{ l sol}) = 7.2 \text{ g}$$

9. Anexo B. Cálculo de las concentraciones de las soluciones de impregnación

Molibdeno

Se buscó impregnar las HT con molibdeno a razón de obtener 2.8 atom de Mo/nm² de HT. La cantidad de heptamolibdato de amonio (NH₄)₆Mo₇O₂₄*4H₂O necesaria para conseguir esta cantidad difiere para cada soporte, pues todos presentan distintas áreas. Por lo tanto, se prepararon soluciones de impregnación para cada HT:

moles de HMA

$$= \left(2.8 \frac{\text{atom Mo}}{\text{nm}^2 \text{ cat}} \right) * \left(\frac{1 \text{ nm}^2 \text{ cat}}{(1 * 10^{-9} \text{ m})^2 \text{ cat}} \right) * \left(\frac{1 \text{ mol Mo}}{6.023 * 10^{23} \text{ atom Mo}} \right) * \left(\frac{1 \text{ mol HMA}}{7 \text{ mol Mo}} \right) = 6.641 * 10^{-7} \frac{\text{mol HMA}}{\text{m}^2 \text{ cat}}$$

Masa de HMA para HT Ni0Mg3Al y una solución de 10 ml:

$$\begin{aligned} \text{Masa HMA} &= \left(6.641 * 10^{-7} \frac{\text{mol HMA}}{\text{m}^2 \text{ cat}} \right) * \left(\frac{1235.86 \text{ gHMA}}{1 \text{ mol HMA}} \right) * \left(\frac{122.8 \text{ m}^2}{1 \text{ g cat}} \right) \\ &= 0.10 \frac{\text{gHMA}}{\text{g cat}} \end{aligned}$$

$$\text{Masa HMA en solución} = \frac{\left(0.10 \frac{\text{gHMA}}{\text{g cat}} \right) * (10 \text{ ml sol})}{\left(3.3 \frac{\text{ml impreg}}{\text{gcat}} \right)} * \left(\frac{1 \text{ ml impreg}}{1 \text{ ml sol}} \right)$$

$$\text{Masa HMA en solución} = 0.3 \text{ gHMA}$$

Masa de HMA para HT Ni1Mg2Al y una solución de 10 ml:

$$\text{Masa HMA} = \left(6.641 * 10^{-7} \frac{\text{mol HMA}}{\text{m}^2 \text{ cat}} \right) * \left(\frac{1235.86 \text{ gHMA}}{1 \text{ mol HMA}} \right) * \left(\frac{194 \text{ m}^2}{1 \text{ g cat}} \right) = 0.16 \frac{\text{gHMA}}{\text{g cat}}$$

$$\text{Masa HMA en solución} = \frac{\left(0.16 \frac{\text{gHMA}}{\text{g cat}}\right) * (10 \text{ ml sol})}{\left(0.7 \frac{\text{ml impreg}}{\text{gcat}}\right)} * \left(\frac{1 \text{ ml impreg}}{1 \text{ ml sol}}\right)$$

$$\text{Masa HMA en solución} = 2.28 \text{ gHMA}$$

Masa de HMA para HT Ni₂Mg₁Al y una solución de 10 ml:

$$\text{Masa HMA} = \left(6.641 * 10^{-7} \frac{\text{mol HMA}}{\text{m}^2 \text{cat}}\right) * \left(\frac{1235.86 \text{ gHMA}}{1 \text{ mol HMA}}\right) * \left(\frac{140 \text{ m}^2}{1 \text{ g cat}}\right) = 0.11 \frac{\text{gHMA}}{\text{g cat}}$$

$$\text{Masa HMA en solución} = \frac{\left(0.11 \frac{\text{gHMA}}{\text{g cat}}\right) * (10 \text{ ml sol})}{\left(0.68 \frac{\text{ml impreg}}{\text{gcat}}\right)} * \left(\frac{1 \text{ ml impreg}}{1 \text{ ml sol}}\right)$$

$$\text{Masa HMA en solución} = 1.69 \text{ gHMA}$$

Masa de HMA para HT Ni₃Mg₀Al y una solución de 10 ml:

$$\text{Masa HMA} = \left(6.641 * 10^{-7} \frac{\text{mol HMA}}{\text{m}^2 \text{cat}}\right) * \left(\frac{1235.86 \text{ gHMA}}{1 \text{ mol HMA}}\right) * \left(\frac{151 \text{ m}^2}{1 \text{ g cat}}\right) = 0.12 \frac{\text{gHMA}}{\text{g cat}}$$

$$\text{Masa HMA en solución} = \frac{\left(0.12 \frac{\text{gHMA}}{\text{g cat}}\right) * (10 \text{ ml sol})}{\left(0.70 \frac{\text{ml impreg}}{\text{gcat}}\right)} * \left(\frac{1 \text{ ml impreg}}{1 \text{ ml sol}}\right)$$

$$\text{Masa HMA en solución} = 1.77 \text{ gHMA}$$

Níquel

Para níquel se usa Ni(NO₃)₂*6H₂O, los cálculos a continuación:

$$\frac{Ni}{Ni + Mo} = 0.33 \quad Ni = 1.4 \frac{atm Ni}{nm^2}$$

$$\begin{aligned} & \text{moles de } Ni(NO_3)_3 * 6H_2O \\ &= \left(1.4 \frac{atm Ni}{nm^2 cat} \right) * \left(\frac{1 nm^2 cat}{(1 * 10^{-9} m)^2 cat} \right) * \left(\frac{1 mol Ni}{6.023 * 10^{23} atm Ni} \right) \\ & * \left(\frac{1 mol Ni(NO_3)_3 * 6H_2O}{1 mol Ni} \right) \end{aligned}$$

$$\text{moles de } Ni(NO_3)_3 * 6H_2O = 2.32 * 10^{-6} \frac{mol Ni(NO_3)_3 * 6H_2O}{m^2 cat}$$

Masa de $Ni(NO_3)_2 * 6H_2O$ para HT Ni0Mg3Al y una solución de 10 ml:

$$\begin{aligned} & \text{Masa } Ni(NO_3)_3 * 6H_2O \\ &= \left(2.32 * 10^{-6} \frac{mol Ni(NO_3)_3 * 6H_2O}{m^2 cat} \right) * \left(\frac{290.81 g Ni(NO_3)_3 * 6H_2O}{1 mol Ni(NO_3)_3 * 6H_2O} \right) \\ & * \left(\frac{122 m^2}{1 g cat} \right) = 7.91 * 10^{-2} \frac{g Ni(NO_3)_3 * 6H_2O}{g cat} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{Masa } Ni(NO_3)_3 * 6H_2O \text{ en solución} \\ &= \frac{\left(7.91 * 10^{-2} \frac{g Ni(NO_3)_3 * 6H_2O}{g cat} \right) * (10 ml sol)}{\left(3.3 \frac{ml impreg}{g cat} \right)} * \left(\frac{1 ml impreg}{1 ml sol} \right) \end{aligned}$$

$$\text{Masa } Ni(NO_3)_3 * 6H_2O \text{ en solución} = 0.25 g Ni(NO_3)_3 * 6H_2O$$

Masa de $Ni(NO_3)_2 * 6H_2O$ para HT Ni1Mg2Al y una solución de 10 ml:

$$\begin{aligned} & \text{Masa } Ni(NO_3)_3 * 6H_2O \\ &= \left(2.32 * 10^{-6} \frac{mol Ni(NO_3)_3 * 6H_2O}{m^2 cat} \right) * \left(\frac{290.81 g Ni(NO_3)_3 * 6H_2O}{1 mol Ni(NO_3)_3 * 6H_2O} \right) \\ & * \left(\frac{194 m^2}{1 g cat} \right) = 0.13 \frac{g Ni(NO_3)_3 * 6H_2O}{g cat} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{Masa Ni(NO}_3)_3 * 6\text{H}_2\text{O en solución} \\ &= \frac{\left(0.13 \frac{\text{gNi(NO}_3)_3 * 6\text{H}_2\text{O}}{\text{g cat}}\right) * (10 \text{ ml sol})}{\left(0.7 \frac{\text{ml impreg}}{\text{gcat}}\right)} * \left(\frac{1 \text{ ml impreg}}{1 \text{ ml sol}}\right) \end{aligned}$$

$$\text{Masa Ni(NO}_3)_3 * 6\text{H}_2\text{O en solución} = 1.87 \text{ gNi(NO}_3)_3 * 6\text{H}_2\text{O}$$

Masa de Ni(NO₃)₂*6H₂O para HT Ni2Mg1Al y una solución de 10 ml:

$$\begin{aligned} & \text{Masa Ni(NO}_3)_3 * 6\text{H}_2\text{O} \\ &= \left(2.32 * 10^{-6} \frac{\text{mol Ni(NO}_3)_3 * 6\text{H}_2\text{O}}{\text{m}^2 \text{cat}}\right) * \left(\frac{290.81 \text{ gNi(NO}_3)_3 * 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_3 * 6\text{H}_2\text{O}}\right) \\ & * \left(\frac{140 \text{ m}^2}{1 \text{ g cat}}\right) = 0.09 \frac{\text{gNi(NO}_3)_3 * 6\text{H}_2\text{O}}{\text{g cat}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \text{Masa Ni(NO}_3)_3 * 6\text{H}_2\text{O en solución} \\ &= \frac{\left(0.09 \frac{\text{gNi(NO}_3)_3 * 6\text{H}_2\text{O}}{\text{g cat}}\right) * (10 \text{ ml sol})}{\left(0.68 \frac{\text{ml impreg}}{\text{gcat}}\right)} * \left(\frac{1 \text{ ml impreg}}{1 \text{ ml sol}}\right) \end{aligned}$$

$$\text{Masa Ni(NO}_3)_3 * 6\text{H}_2\text{O en solución} = 1.39 \text{ gNi(NO}_3)_3 * 6\text{H}_2\text{O}$$

Masa de Ni(NO₃)₂*6H₂O para HT Ni3Mg0Al y una solución de 10 ml:

$$\begin{aligned} & \text{Masa Ni(NO}_3)_3 * 6\text{H}_2\text{O} \\ &= \left(2.32 * 10^{-6} \frac{\text{mol Ni(NO}_3)_3 * 6\text{H}_2\text{O}}{\text{m}^2 \text{cat}}\right) * \left(\frac{290.81 \text{ gNi(NO}_3)_3 * 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_3 * 6\text{H}_2\text{O}}\right) \\ & * \left(\frac{151 \text{ m}^2}{1 \text{ g cat}}\right) = 0.10 \frac{\text{gNi(NO}_3)_3 * 6\text{H}_2\text{O}}{\text{g cat}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \text{Masa Ni(NO}_3)_3 * 6\text{H}_2\text{O en solución} \\
 &= \frac{\left(0.09 \frac{\text{gNi(NO}_3)_3 * 6\text{H}_2\text{O}}{\text{g cat}}\right) * (10 \text{ ml sol})}{\left(0.7 \frac{\text{ml impreg}}{\text{gcat}}\right)} * \left(\frac{1 \text{ ml impreg}}{1 \text{ ml sol}}\right)
 \end{aligned}$$

$$\text{Masa Ni(NO}_3)_3 * 6\text{H}_2\text{O en solución} = 1.46 \text{ gNi(NO}_3)_3 * 6\text{H}_2\text{O}$$

10. Anexo C. Molécula modelo

Se decidió que para estudiar el efecto de los catalizadores soportados de hidrotalcita en reacciones de hidrodesulfuración se trabajaría con una mezcla modelo, pues su uso tiene la ventaja de que al conocerse con precisión sus componentes es posible estudiar y medir a ciencia cierta la conversión de los reactivos y la selectividad. La molécula modelo elegida para el estudio fue el dibenzotiofeno ($C_{12}H_8S$) (**Figura 10.1**). Se escogió esta molécula debido a que está compuesta por dos anillos bencénicos enlazados al azufre. Dichos anillos no sólo presentan cierto impedimento estérico para la hidrodesulfuración, sino que además son susceptibles de hidrogenarse en las condiciones adecuadas. La reacción de desulfuración del dibenzotiofeno puede llevarse a cabo por dos vías diferentes, tanto la desulfuración directa, dando lugar al bifenilo ($C_{12}H_{10}$) como por hidrogenación que da como productos en primer lugar el ciclohexil-benceno y, de continuar la reacción, puede llegar a biciclohexilo. Cuando un catalizador es muy hidrogenante puede ser capaz de convertir el bifenilo en ciclohexil-benceno y este igualmente llega a convertirse en biciclohexilo (**Figura 10.1**). Por lo tanto, con esta molécula modelo se puede determinar la selectividad DDS/HYD con una sola reacción.

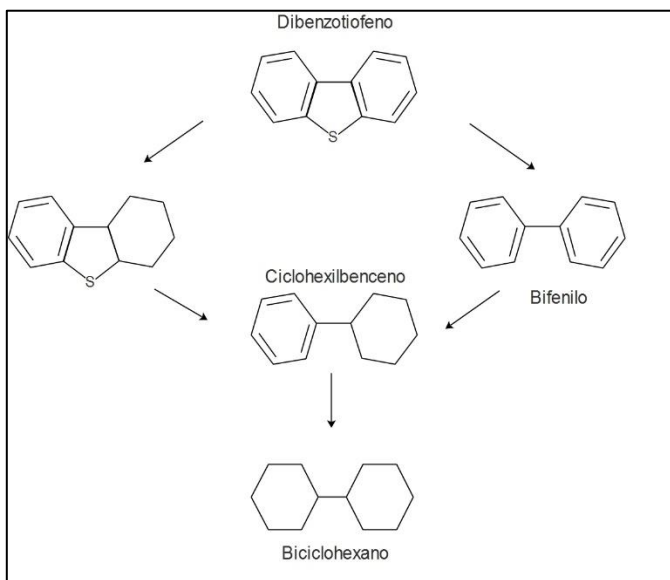


Figura 10.1 Esquema de la desulfuración del DBT.

Si bien la molécula de DBT no suele encontrarse en la gasolina, sino en cortes más pesados como el diésel, debido a la posibilidad de reaccionar tanto por desulfuración

directa como por hidrogenación hacen que sea usada frecuentemente para el estudio de la actividad y selectividad de catalizadores de hidrotratamiento, es así que se decidió usar como molécula modelo en las reacciones de esta investigación.

11. Anexo D. Calibración del cromatógrafo

Concentración de las soluciones para calibrar el cromatógrafo e identificar los picos correspondientes a cada sustancia estudiada.

La solución debe tener 1000 ppm de azufre, por lo tanto:

$$(1000 \text{ ppm S}) * \left(\frac{\left(\frac{1 \text{ mg S}}{1 \text{ kg C}_{10}} \right)}{1 \text{ ppm S}} \right) * \left(\frac{1 \text{ g S}}{1000 \text{ mg S}} \right) * \left(\frac{1 \text{ mol S}}{32 \text{ g S}} \right) = 0.031 \frac{\text{mol S}}{\text{kg C}_{10}}$$

Para una solución de 500 ml de decano que se usará tanto para la reacción como para la calibración del cromatógrafo, la masa de DBT requerida es:

$$\text{masa DBT} = \left(0.031 \frac{\text{mol S}}{\text{kg C}_{10}} \right) * \left(\frac{1 \text{ mol DBT}}{1 \text{ mol S}} \right) * \left(\frac{184.26 \text{ g DBT}}{1 \text{ mol DBT}} \right) * \left(\frac{0.73 \text{ kg C}_{10}}{1 \text{ l C}_{10}} \right) * (0.5 \text{ l C}_{10})$$

$$\text{masa DBT} = 2.10 \text{ g DBT}$$

Para una solución de 1 ml de BF a 500 ppm:

$$\left(0.031 \frac{\text{mol S}}{\text{kg C}_{10}} \right) * \left(\frac{500 \text{ ppm}}{1000 \text{ ppm}} \right) * \left(\frac{1 \text{ mol BF}}{1 \text{ mol S}} \right) * \left(\frac{154.21 \text{ g BF}}{1 \text{ mol BF}} \right) * \left(\frac{0.73 \text{ kg C}_{10}}{1 \text{ l C}_{10}} \right) * (0.001 \text{ l C}_{10})$$

$$\text{masa BF} = 1.89 * 10^{-3} \text{ g DBT}$$

Para una solución de 1 ml de BCH a 500 ppm:

$$\left(0.031 \frac{\text{mol S}}{\text{kg C}_{10}} \right) * \left(\frac{500 \text{ ppm}}{1000 \text{ ppm}} \right) * \left(\frac{1 \text{ mol BCH}}{1 \text{ mol S}} \right) * \left(\frac{166.31 \text{ g BCH}}{1 \text{ mol BCH}} \right) * \left(\frac{1 \text{ ml BCH}}{0.86 \text{ g BCH}} \right) * \left(\frac{0.73 \text{ kg C}_{10}}{1 \text{ l C}_{10}} \right) * (0.001 \text{ l C}_{10})$$

$$volumen BF = 2.36 * 10^{-3} mlBCH$$

Para una solución de 1 ml de CHB a 500 ppm:

$$\left(0.031 \frac{molS}{kgC_{10}}\right) * \left(\frac{500 ppm}{1000 ppm}\right) * \left(\frac{1 molCHB}{1 mol S}\right) * \left(\frac{160.26 gCHB}{1 mol CHB}\right) * \left(\frac{1 mlCHB}{0.94 gCHB}\right) * \left(\frac{0.73 kgC_{10}}{1 lC_{10}}\right) * (0.001 lC_{10})$$

$$volumen BF = 2.16 * 10^{-3} mlCHB$$

Relación entre el número de conteos y concentración.

Para calcular las concentraciones de las sustancias a estudiar dentro de la solución con ayuda de los datos proporcionados por el cromatógrafo de gases. Se sabe que en estos equipos la relación entre los conteos de una molécula con su concentración es prácticamente lineal, por lo que es posible hacer la siguiente aproximación:

$$X_i = \frac{N_{i0} - N_i}{N_{i0}} \approx \frac{C_{i0} - C_i}{C_{i0}}$$

$$C_i = C_{i0}(1 - X_i)$$

Donde:

N_{i0} = Conteos iniciales de i

N_i = Conteos de i al tiempo t

C_{i0} = Concentración inicial de i

C_i = Cooncentración de i al tiempo t

X_i = Conversión de i al tiempo t

De esa manera es posible calcular las concentraciones de los distintos compuestos en que se desean analizar.

12. Anexo E. Solución analítica de ecuaciones cinéticas de la reacción

Esquema de reacción propuesto.

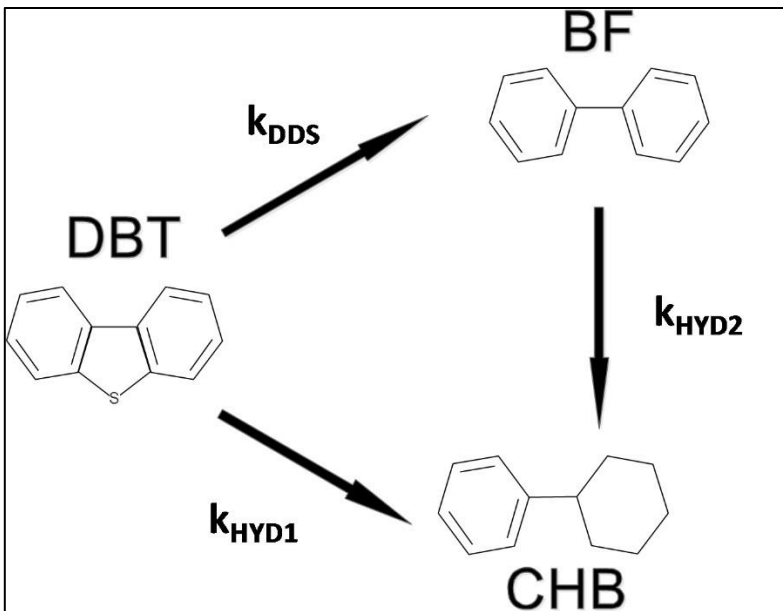


Figura 12.1 Esquema de reacción DBT.

Las ecuaciones correspondientes son las siguientes

Para el dibenzotiofeno:

$$\frac{dC_{DBT}}{dt} = -(k_{DDS} + k_{HYD1})C_{DBT}$$

$$\int_0^t \frac{dC_{DBT}}{C_{DBT}} = \int_{C_{DBT0}}^{C_{DBT}} -(k_{DDS} + k_{HYD1})dt$$

$$\ln\left(\frac{C_{DBT}}{C_{DBT0}}\right) = -(k_{DDS} + k_{HYD1})t$$

$$C_{DBT} = C_{DBT0}e^{-(k_{DDS}+k_{HYD1})t}$$

Para el bifenilo:

$$\frac{dC_{BF}}{dt} = k_{DDS}C_{DBT} - k_{HYD2}C_{BF}$$

$$\frac{dC_{BF}}{dt} = k_{DDS}C_{DBT0}e^{-(k_{DDS}+k_{HYD1})t} - k_{HYD2}C_{BF}$$

$$\frac{dC_{BF}}{dt} + k_{HYD2}C_{BF} - k_{DDS}C_{DBT0}e^{-(k_{DDS}+k_{HYD1})t} = 0$$

Resolviendo la EDO queda lo siguiente:

$$C_{BF} = C_1 e^{-k_{HYD2}t} - \frac{k_{DDS}C_{DBT0}e^{-(k_{DDS}+k_{HYD1})t}}{k_{DDS} + k_{HYD1} - k_{HYD2}}$$

Aplicando las condiciones iniciales:

$$A t = 0 \quad C_{BF} = C_{BF0}$$

$$C_1 = C_{BF0} + \frac{k_{DDS}C_{DBT0}}{k_{DDS} + k_{HYD1} - k_{HYD2}}$$

$$C_{BF} = \left(C_{BF0} + \frac{k_{DDS}C_{DBT0}}{k_{DDS} + k_{HYD1} - k_{HYD2}} \right) e^{-k_{HYD2}t} - \frac{k_{DDS}C_{DBT0}e^{-(k_{DDS}+k_{HYD1})t}}{k_{DDS} + k_{HYD1} - k_{HYD2}}$$

Para CHB:

Sabiendo que

$$C_{CHB} - C_{CHB0} = (C_{DBT0} - C_{DBT}) + (C_{BF0} - C_{BF})$$

Entonces:

$$C_{CHB} = C_{CHB0} + C_{DBT0} - C_{DBT0}e^{-(k_{DDS}+k_{HYD1})t} + C_{BF0} - \left(C_{BF0} + \frac{k_{DDS}C_{DBT0}}{k_{DDS} + k_{HYD1} - k_{HYD2}} \right) e^{-k_{HYD2}t} - \frac{k_{DDS}C_{DBT0}e^{-(k_{DDS}+k_{HYD1})t}}{k_{DDS} + k_{HYD1} - k_{HYD2}}$$

13. Anexo F. Isotermas y ciclos de histéresis

Los seis tipos de isotermas de adsorción según la clasificación de la IUPAC.

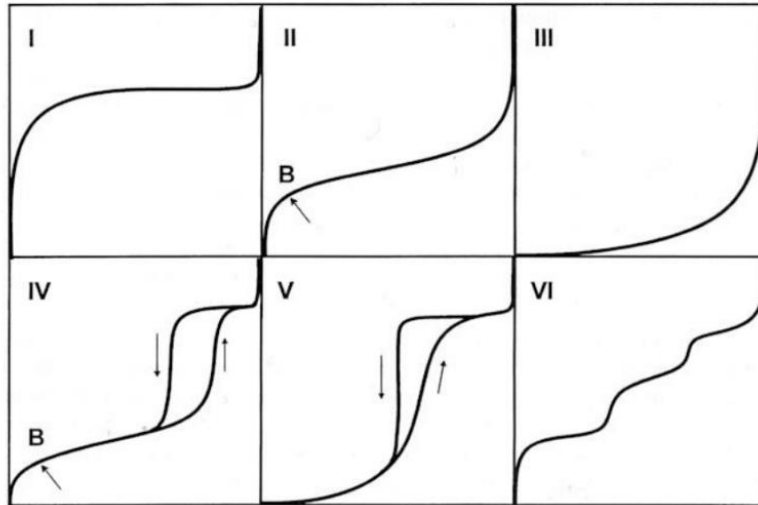


Figura 13.1 Isotermas

Clasificación de los distintos lazos de histéresis según la IUPAC.

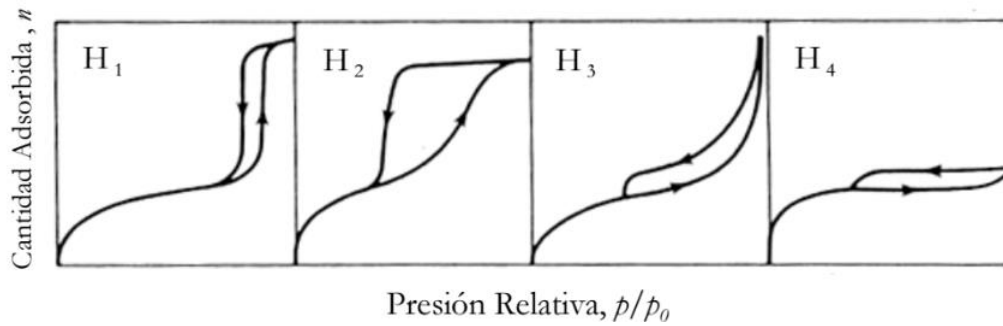


Figura 13.2 Lazos de histéresis.

14. Anexo G. Parámetros de red para hidrotalcitas

Picos identificados en los difractogramas de rayos X de las hidrotalcitas sintetizadas y los valores para la distancia “d” correspondiente a cada uno

Tabla 14.1 HT Ni₁Mg₂Al sintetizada a pH=9.5

Picos identificados	Distanciamiento interplanar (A)	Índices de Miller		
		h	k	l
2θ				
11.58	7.63	0	0	3
22.99	3.87	0	0	6
34.93	2.57	0	0	9
38.69	2.33	0	1	5
45.88	1.98	0	1	8
60.21	1.54	1	1	0
62.21	1.49	1	1	3

Tabla 14.2 HT Ni₁Mg₂Al sintetizada a pH=10

Picos identificados	Distanciamiento interplanar (A)	Índices de Miller		
		h	k	l
2θ				
11.64	7.60	0	0	3
23.19	3.83	0	0	6
35.01	2.56	0	0	9
39.20	2.30	0	1	5
46.00	1.97	0	1	8
60.99	1.52	1	1	0
61.98	1.50	1	1	3

Tabla 14.3 HT Ni₁Mg₂Al sintetizada a pH=10.5

Picos identificados	Distanciamiento interplanar (A)	Índices de Miller		
		h	k	l
2θ				
11.76	7.52059779	0	0	3
23.326	3.8111864	0	0	6

35.007	2.56164252	0	0	9
39.381	2.28661465	0	1	5
46.81	1.9395663	0	1	8
61.048	1.51693475	1	1	0
62.089	1.49397816	1	1	3

Tabla 14.4 HT Ni₂Mg₁Al sintetizada a pH=10.5

Picos identificados		Índices de Miller		
		h	k	l
2θ	Distanciamiento interplanar (A)			
11.65	7.59	0	0	3
23.21	3.83	0	0	6
34.97	2.56	0	0	9
39.23	2.30	0	1	5
45.66	1.99	0	1	8
60.95	1.52	1	1	0
62.19	1.49	1	1	3

Tabla 14.5 HT Ni₃Mg₀Al sintetizada a pH=10.5

Picos identificados		Índices de Miller		
		h	k	l
2θ	Distanciamiento interplanar (A)			
11.79	7.50	0	0	3
23.46	3.79	0	0	6
35.11	2.55	0	0	9
39.37	2.29	0	1	5
45.75	1.98	0	1	8
61.10	1.52	1	1	0
62.45	1.49	1	1	3

15. Bibliografía

- Albertazzi, S., Basile, F., & Vaccari, A. (2004). Catalytic properties of hydrotalcite-type anionic clays. *Interface Science and Technology*, 1(C), 496–546.
- Alzamora, L. E., & Ross, J. R. H. (1981). Coprecipitated Nickel-Alumina Catalysts for Methanation at High Temperature. *J. Chrm. Soc.*, 77, 665–681.
- Arena, F. Giordano, N. (1991). MgO-supported nickel catalysts I. Factors affecting the structure and morphological properties. *Journal of Catalysis*, 132(1), 58–67.
- Arias, S., Licea, Y. E., Palacio, L. A., & Faro, A. C. (2013). Unsupported NiMoAl hydrotreating catalysts prepared from NiAl-terephthalate hydrotalcites exchanged with heptamolybdate. *Catalysis Today*, 213, 198–205.
- Babich, I. V., & Moulijn, J. A. (2003). Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: A review. *Fuel*, 82(6), 607–631.
- Barthomeuf, D. (1996). Basic Zeolites: Characterization and Uses in Adsorption and Catalysis. *Catalysis Reviews*, 38(4), 521–612.
- Belloto, M., Rebours, B., Clause, O., Lynch, J., Bazin, D., & Elkam, E. (1996). Hydrotalcite Decomposition Mechanism: A Clue to the Structure and Reactivity of Spinel-like Mixed Oxides. *The Journal of Physical Chemistry*, 100, 8535–8542.
- Bertolacini, Ralph J. (1980). Catalyst, method of preparation and use thereof in hydrodesulfurizing cracked naphtha. USA.
- Bertolacini, R. J., & Sue-A-Quan, T. A. (1980). Process for the selective desulfurization of cracked naphthas with magnesia-containing catalst. USA.
- Brito, J. L., & Lane, J. (1993). Reducibility of Ni-Mo/Al₂O₃ Catalysts: A TPR Study. *Journal of Catalysis*.
- Brunet, S., Mey, D., Pérot, G., Bouchy, C., & Diehl, F. (2005). On the hydrodesulfurization of FCC gasoline: a review. *Applied Catalysis A: General*, 278(2), 143–172.
- Burns, D. A., Aherne, J., Gay, D. A., & Lehmann, C. M. B. (2016). Acid rain and its environmental effects: Recent scientific advances. *Atmospheric Environment*, 146, 1–4.
- Cavani, F., Trifirò, F., & Vaccari, A. (1991). Hydrotalcite-type anionic clays: Preparations, properties and applications. *Catalysis Today*, 11, 173–301.
- Cedeño Caero, L. (2014). Caracterización de Catalizadores por Técnicas a Temperatura Programada. In *Caracterización de catalizadores* (pp. 191–224).
- Clause, O., Rebours, B., Merlen, E., Trifiró, F., & Vaccari, A. (1992). Preparation

- and characterization of nickel-aluminum mixed oxides obtained by thermal decomposition of hydrotalcite-type precursors. *Journal of Catalysis*, 133(1), 231–246.
- Daage, M., & Chianelli, R. R. (1994). Structure-Function Relations in Molybdenum Sulfide Catalysts: The “Rim-Edge” Model. *Journal of Catalysis*, 149(2), 414–427.
- Daage, M., Chianelli, R. R., & Ruppert, A. F. (1993). Structure-Function Relations in Layered Transition Metal Sulfide Catalysts. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 75, 571–584.
- Dai, E. P. S., Sherwood, D. E., Martin, B. R., & Petty, R. H. (1995, August 15). Hydrodesulfurization process. USA: Google Patents. Retrieved from <https://www.google.ch/patents/US5441630>
- Dai, P. S. E., Sherwood, D. E., & Petty, R. H. (1994). Hydrodesulfurization of cracked naphtha with hydrotalcite-containing catalyst. USA: Google Patents. Retrieved from <http://www.google.ch/patents/US5340466>
- De Souza, G., Avila, V. C., Marcilio, N. R., & Perez-Lopez, O. W. (2012). Synthesis gas production by steam reforming of ethanol over M-Ni-Al hydrotalcite-type catalysts; M = Mg, Zn, Mo, Co. *CHISA 2012 - 20th International Congress of Chemical and Process Engineering and PRES 2012 - 15th Conference PRES*, 42(August), 1805–1815.
- Dębek, R., Galvez, M. E., Launay, F., Motak, M., Grzybek, T., & Da Costa, P. (2016). Low temperature dry methane reforming over Ce, Zr and CeZr promoted Ni–Mg–Al hydrotalcite-derived catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(27), 11616–11623.
- Dębek, R., Zubek, K., Motak, M., Galvez, M. E., Da Costa, P., & Grzybek, T. (2015). Ni-Al hydrotalcite-like material as the catalyst precursors for the dry reforming of methane at low temperature. *Comptes Rendus Chimie*, 18(11), 1205–1210.
- Diario Oficial de la Federación. NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 (2005). México.
- Diario Oficial de la Federación. NORMA Oficial Mexicana de Emergencia NOM-EM-005-CRE-2015, Especificaciones de calidad de los petrolíferos (2015). Retrieved from http://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=5413788&fecha=30/10/2015
- Fabian Mijangos, L. (2011). *Síntesis y actividad de catalizadores de V2O5/ZrO2 para ODS*. Universidad Nacional Autónoma de México.
- Fehér, C., Kriván, E., Eller, Z., Hancsók, J., & Skoda-Földes, R. (2014). The Use of Ionic Liquids in the Oligomerization of Alkenes. *Oligomerization of Chemical and Biological Compounds*, 31–67.
- Fishel, C. T., & Davis, R. J. (1994). Characterization of magnesium-aluminum

- mixed oxides by temperature-programmed reaction of 2-propanol. *Langmuir*, *10*(1), 159–165.
- Furimsky, E., & Massoth, F. E. (1999). Deactivation of hydroprocessing catalysts. *Catalysis Today*, *52*, 381–495.
- Gabrovska, M., Edreva-Kardjieva, R., Crişan, D., Tzvetkov, P., Shopska, M., & Shtereva, I. (2011). Ni–Al layered double hydroxides as catalyst precursors for CO₂ removal by methanation. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, *105*(1), 79–99.
- Gasoline Sulfur Limits. (2012). Retrieved March 12, 2016, from [http://transportpolicy.net/index.php?title=File:Gasoline_Sulfur_Limits_\(parts_per_million\).png](http://transportpolicy.net/index.php?title=File:Gasoline_Sulfur_Limits_(parts_per_million).png)
- Gregg, S. J., & Sing, K. S. W. (1982). *Adsorption, Surface Area and Porosity* (2nd ed.).
- Gregor, J., & Wei, D. (2004). UOP OLEFLEX Process for light olefin production. In *Handbook of Petroleum Refining Processes* (3rd ed.). Des Plaines: McGraw-Hill Professional.
- Halachev, T., Atanasova, P., Lopez Agudo, A., Arias, M. G., & Ramirez, J. (1996). Activity of P-Ni-W/Al₂O₃ catalysts with varying phosphorus content in the hydrogenation of naphthalene. *Applied Catalysis A: General*, *136*(2), 161–175.
- Houalla, M., Nag, N. K., Sapre, A. V., Broderick, D. H., & Gates, B. C. (1978). Hydrodesulfurization of dibenzothiophene catalyzed by sulfided CoO-MoO₃α-Al₂O₃: The reaction network. *AIChE Journal*, *24*(6), 1015–1021.
- Hsu, C. S., & Robinson, P. R. (1998). *Practical Advances in Petroleum Processing. Industrial & Engineering Chemistry* (Vol. 1).
- International Energy Agency. (2016). *Key world energy statistics. International Energy Agency*. Retrieved from <http://www.iea.org/statistics/statisticssearch/>
- Klimova, T., Solís Casados, D., & Ramírez, J. (1998). New selective Mo and NiMo HDS catalysts supported on Al₂O₃ ± MgO (x) mixed oxides. *Catalysis Today*, *43*, 135–146.
- Largeteau, D., Ross, J., Laborde, M., & Wisdom, L. (2012). Challenges and opportunities of 10 ppm sulphur gasoline: part 1. *Petroleum Technology Quarterly*, *17*(3), 1–10.
- Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., & Venturelli, B. (1998). Surface area and pore texture of catalysts. *Catalysis Today*, *41*(1–3), 207–219.
- Li, M., Wang, X., Li, S., Wang, S., & Ma, X. (2010). Hydrogen production from ethanol steam reforming over nickel based catalyst derived from Ni/Mg/Al hydrotalcite-like compounds. *International Journal of Hydrogen Energy*, *35*(13), 6699–6708.
- Linares, C. F., Vásquez, M., Castillo, R., Bretto, P., Solano, R., & Rincón, A.

- (2015). Applications of CoMo/calcined quaternary hydrotalcites for hydrotreatment reactions. *Fuel Processing Technology*, 132, 105–110.
- Manikandan, M., Venugopal, A. K., Prabu, K., Jha, R. K., & Thirumalaiswamy, R. (2016). Role of surface synergistic effect on the performance of Ni-based hydrotalcite catalyst for highly efficient hydrogenation of furfural. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* (Vol. 417). Elsevier B.V.
- Mey, D., Brunet, S., Canaff, C., Maugé, F., Bouchy, C., & Diehl, F. (2004). HDS of a model FCC gasoline over a sulfided CoMo/Al₂O₃ catalyst: Effect of the addition of potassium. *Journal of Catalysis*, 227(2), 436–447.
- Nakatsuka, T., Kawasaki, H., Yamashita, S., & Kohjiya, S. (1979). The Polymerization of Beta-Propiolactone by Calcined Synthetic Hydrotalcite. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 52, 2449–2450.
- Ogawa, M., & Kaiho, H. (2002). Homogeneous precipitation of uniform hydrotalcite particles. *Langmuir*, 18(11), 4240–4242.
- Okamoto, Y., & Kubota, T. (2003). A model catalyst approach to the effects of the support on Co–Mo hydrodesulfurization catalysts. *Catalysis Today*, 86(1–4), 31–43.
- PEMEX. (2014). *Anuario estadístico PEMEX 2014*.
- Pérez-Martínez, D. J., Gaigneaux, E. M., & Giraldo, S. A. (2012). Improving the selectivity to HDS in the HDT of synthetic FCC naphtha using sodium doped amorphous aluminosilicates as support of CoMo catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 421–422, 48–57.
- Ramsden, E. N. (2000). *A-Level Chemistry*. (Nelson Thornes, Ed.) (4th ed.).
- Rebours, B., Delacaille, J. B. D., & Clause, O. (1994). Decoration of Nickel and Magnesium-Oxide Crystallites with Spinel-Type Phases. *Journal of the American Chemical Society*, 116(5), 1707–1717.
- Reiche, M. A., Maciejewski, M., & Baiker, A. (2000). Characterization by temperature programmed reduction. *Caracterización de Medios Porosos Y Procesos Percolativos Y Transporte*, 56, 347–355.
- Rendell, A. P. L., Bacskay, G. B., & Hush, N. S. (1987). An abinitio quantum chemical study of the hydrogen- and “anti”-hydrogen-bonded HF/ClF and HF/Cl₂ dimers. *The Journal of Chemical Physics*, 87(1), 535–544.
- Rivera De La Rosa, J. La, Solís Maldonado, C., & Lucio Ortiz, C. J. (2014). Difracción de rayos X de Polvos. In *Caracterización de catalizadores* (pp. 105–132).
- Rives, V., Labajos, F. M., Trujillano, R., Romeo, E., Royo, C., & Monzón, A. (1998). Acetylene hydrogenation on Ni–Al–Cr oxide catalysts: the role of added Zn. *Applied Clay Science*, 13(5–6), 363–379.

- Schulze, K., Makowski, W., Chyzy, R., Dziembaj, R., & Geismar, G. (2001). Nickel doped hydrotalcites as catalyst precursor for the partial oxidation of light paraffins. *Applied Clay Science*, 18(1–2), 59–69.
- Secretaría de Energía. (2016a). *Balance Nacional de Energía: Consumo final energético total por combustibles*. Retrieved from <http://sie.energia.gob.mx/bdiController.do?action=temas>
- Secretaría de Energía. (2016b). *Dirección General de Planeación e Información Energéticas, Balance Nacional de Energía: Consumo final de energía por sector*. Retrieved from <http://sie.energia.gob.mx/bdiController.do?action=cuadro&cvecua=IE7C02>
- Secretaría de Energía. (2016c). *Producción de crudo por región y tipo (Vigente a partir de 2002)*. Retrieved from <http://sie.energia.gob.mx/bdiController.do?action=temas>
- Song, C. (2003). An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel. *Catalysis Today*, 86(1–4), 211–263.
- Sudhakar, C., Cesar, M. R., & Heinrich, R. A. (1996, June 11). Selective hydrodesulfurization of naphtha using selectively poisoned hydroprocessing catalyst. USA: Google Patents. Retrieved from <https://www.google.ch/patents/US5525211>
- The Editors of Encyclopædia Britannica. (2015). Road octane number (gasoline rating). In *Encyclopædia Britannica*.
- Topsoe, H. (2007). The role of Co-Mo-S type structures in hydrotreating catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 322(SUPPL.), 3–8.
- Topsøe, H., & Clausen, B. S. (1986). Active sites and support effects in hydrodesulfurization catalysts. *Applied Catalysis*, 25, 273–293.
- Topsoe, H., Clausen, B. S., & Massoth, F. E. (1996). A review of: “Hydrotreating Catalysis Science and Technology.” *Petroleum Science and Technology*, 14(10), 1465–1465.
- Totten, G. E. (Ed.). (2003). *Fuels and Lubricants Handbook: Technology, Properties, Performance, and Testing*.
- Vargas Tah, A. A. (UNAM). (2006). *Eliminación de azufre del tiofeno en el proceso de FCC, mediante el uso de aditivos obtenidos a partir de espinelas de hidrotalcitas Zn-Mg-Al*. UNAM.
- Vissers, J. P. R., Scheffer, B., V. H. J., D. B., Moulijn, J. A., & Prins, R. (1987). Effect of the support on the structure of molybdenum-based hydrodesulfurization catalysts: activated carbon versus alumina. *Journal of Catalysis*, 105(2), 277–284.
- Yang, S. H., & Satterfield, C. N. (1983). Some effects of sulfiding of a NiMoAl₂O₃ catalyst on its activity for hydrodenitrogenation of quinoline. *Journal of*

Catalysis, 81(1), 168–178.

- Yu, A. P., & Myers, E. C. (1979). Selective hydrodesulfurization of cracked naphtha. USA: Google Patents. Retrieved from <http://www.google.ch/patents/US4132632>
- Zhang, J., Zhao, N., Wei, W., & Sun, Y. (2010). Partial oxidation of methane over Ni/Mg/Al/La mixed oxides prepared from layered double hydroxalates. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(21), 11776–11786.
- Zhao, R., Yin, C., Zhao, H., & Liu, C. (2003). Synthesis, characterization, and application of hydroxalates in hydrodesulfurization of FCC gasoline. *Fuel Processing Technology*, 81(3), 201–209.
- Zhu, Y., Zhang, S., Chen, B., Zhang, Z., & Shi, C. (2016). Effect of Mg/Al ratio of NiMgAl mixed oxide catalyst derived from hydroxalate for carbon dioxide reforming of methane. *Catalysis Today*, 264, 163–170.