



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA – INGENIERÍA DE PROCESOS

Efecto de la longitud y apilamiento del cristal de MoS₂ en
la actividad hidrogenante de compuestos aromáticos nitrogenados sobre catalizadores
NiMo/SiO₂ (4%)-Al₂O₃

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

PRESENTA:
I.Q. Carlos Manuel Durán Hernández

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

CIUDAD DE MÉXICO, Febrero 2024



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: Dr. Zanella Specia Rodolfo
Secretario: Dr. Cuevas García Rogelio
Vocal: Dr. Sánchez Minero José Felipe
1er. Suplente: Dra. Castillo Villalón Perla Yolanda
2do. Suplente: Dr. Ramírez Solís Jorge Fernando

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

TUTOR DE TESIS:

Dr. Jorge Fernando Ramírez Solís

FIRMA



Agradecimientos:

A mi alma mater, la Universidad Nacional Autónoma de México, que me brindo la posibilidad (a mí y a todo un pueblo), de realizar las tareas del espíritu en más de una manera. Y a la Universidad de Málaga, por permitir que la ciencia no conozca fronteras.

Al Dr. Jorge F. Ramírez Solís, por la confianza, apoyo y sobre todo la guía para poner un grano más en la gran pirámide de la catálisis.

A la Dra. Perla Castillo y el Dr. Rogelio Cuevas por todos sus consejos y seguimiento.

Al Dr. Enrique Rodríguez Castellón y a la Dra. Antonia Infantes, por toda sus enseñanzas, espacio y dedicación.

A todos mis compañeros del UNICAT

Se agradece el apoyo financiero de la DGAPA – UNAM para la realización de este trabajo, a través del proyecto PAPIIT IN 112021. Asimismo, se agradece el apoyo financiero de la Facultad de Química de la UNAM con el programa PAIP 5000-9072.



Contenido

1. Introducción	6
2. Antecedentes	7
2.1. Hidrotratamiento	7
2.2. Hidrodenitrogenación.....	8
2.3. Catalizadores de hidrotratamiento.....	9
2.4. Fase activa de los catalizadores de hidrotratamiento MoS ₂ sin promover.....	9
2.5. Fase activa de los catalizadores de MoS ₂ promovidos con Ni(Co).....	11
2.6. Sitios de adsorción y reacción.....	14
2.7. Efecto del soporte.....	16
2.8. Rutas de reacción de compuestos heterocíclicos nitrogenados básicos en fase líquida	17
3. Objetivos	20
4. Desarrollo Experimental	21
4.1. Preparación del soporte mixto SiO ₂ (4%) - Al ₂ O ₃	21
4.2. Preparación de catalizadores	22
4.3. Activación del catalizador.....	25
4.4. Evaluación de actividad catalítica.....	26
5. Caracterización de catalizadores.....	27
5.1. Espectroscopia de UV-visible (DRS).....	27
5.2. Medición de área superficial y volumen de poros (BET) ⁴⁸	27
5.3. Microscopia electrónica de transmisión (TEM).....	28
5.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	29
5.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	29
6. Resultados y Discusión	30
6.1. Propiedades Texturales del Soporte y Catalizadores.....	31
6.2. Microscopia electrónica de Barrido (SEM)	34
6.3. UV-Vis-DRS.....	35
6.4. Microscopia electrónica de transmisión TEM.....	36
6.5. Equilibrio Líquido-Vapor en las pruebas de actividad catalítica.....	43
6.6. Cinética de la hidrodenitrogenación de piridina.....	49
6.6.1. Resumen de ecuaciones de rapidez para el sistema de hidrodenitrogenación de piridina.....	51
6.7. Cinética de la hidrodenitrogenación de piridina Estimación de parámetros del sistema.....	57



6.8.	XPS.....	64
6.8.1.	Deconvolución del espectro del níquel.....	66
6.8.2.	Deconvolución del Mo 3d y S 2p.....	71
6.9.	Correlaciones estructura-actividad catalítica	77
6.10.	Conclusiones.....	81
7.	Apéndice	82
7.1.	Soluciones de impregnación de catalizadores.....	82
7.2.	Análisis de resultados de cromatografía.....	82
7.2.1.	Curva de calibración	87
7.2.2.	Evolución de reactivos durante el calentamiento	87
7.3.	Equipo UV-VIS-NIR.....	88
7.4.	SEM % peso SiO ₂	88
7.5.	Análisis de micrografías obtenidas por TEM.....	89
7.6.	Análisis de equilibrio de fases	91
7.7.	Desarrollo de ecuaciones LHHW	122
7.8.	Resolución del sistema de ecuaciones algebraico-diferenciales y ajuste de parámetros en R.....	140
7.9.	XPS concentración atómica.....	148
8.	Bibliografía.....	149



1. Introducción

Durante los últimos años, el gobierno mexicano se encuentra promoviendo el uso de energías alternativas como la solar, la eólica y la hidroeléctrica, para mitigar la dependencia del uso de hidrocarburos en las crecientes demandas energéticas.¹ El problema, es que el tiempo de transición entre las energías alternativas y las provenientes de los hidrocarburos será largo, por lo que el petróleo seguirá utilizándose por bastantes años, antes de poder cambiar a energías que provengan de biomasa, sol, viento o agua. En el tiempo que nos queda de uso de petróleo (varias decenas de años) se deben mejorar los procesos para hacerlos menos contaminantes. Una de las maneras, es hacer más eficiente el desempeño de los catalizadores que eliminan contaminantes como compuestos de azufre y nitrógeno, en las diferentes fracciones de petróleo. La coyuntura particular de nuestro país lo ha llevado a establecer en el plan nacional para la producción de hidrocarburos que proyecta incrementar la producción de crudo de 1.7M a 2.7M de barriles diarios para el año 2024.² Dentro de las principales demandas energéticas, se encuentra la de proveer combustibles al parque vehicular, que a diciembre del 2018 contaba con 40M de unidades en la república mexicana. Para satisfacer esta demanda de combustibles, la secretaria de energía (SENER) a través del plan nacional de refinación³, busca rehabilitar las 6 refinerías existentes y la construcción de una séptima (Dos Bocas Tabasco). Además, Pemex ha adquirido la refinería Deer park en Texas, con lo cual suma una capacidad de refinación de 1.8M de barriles diarios en el año 2022, lo que la ubica como una de las empresas más grandes del mundo en el ramo energético, como se indica en el plan de negocios 2021-2025⁴, de Pemex. Además, de acuerdo con la administración de información energética de los Estados Unidos (EIA)⁵, el diésel, la gasolina y la turbosina seguirán siendo las principales fuentes energéticas del sector transporte en las próximas décadas.⁵ La alta dependencia de la sociedad actual al combustible fósil (diésel y gasolina) para la movilidad y vida diaria en general, tiene graves consecuencias en la contaminación ambiental. Las emisiones de gases generadas por el parque vehicular tales como: dióxido de azufre (SO₂), óxidos de nitrógeno (NO_x) y partículas en suspensión (PM), además de afectar directamente en la salud humana, generan



la acidificación de lluvias y mantos acuíferos⁶. En México, la norma que regula la calidad de los petrolíferos es la norma oficial mexicana: *NOM-016-CRE-2016* que especifica una cantidad máxima permisible de azufre de 15 ppm en diésel y de 20 ppm en gasolina.⁷ El reto es cumplir las regulaciones de combustibles establecidas con fuentes de crudo cada vez más pesadas, como el crudo mexicano “maya” que tiene un alto contenido de moléculas azufradas (3.5% en peso) y nitrogenadas (0.3% en peso)⁸, lo cual significa que las refinerías deben remover un alto contenido de azufre y nitrógeno, para que sus productos cumplan con las normas de calidad establecidas en materia de petrolíferos.^{9,10}

2. Antecedentes

En esta sección se describe el proceso que dentro de las refinerías tiene como función la eliminación de azufre, nitrógeno, oxígeno y metales pesados; enfocándonos principalmente en la eliminación de nitrógeno (HDN). Además, se describirá el material (catalizador) donde se lleva a cabo la HDN y las rutas de reacción que siguen los compuestos nitrogenados durante su transformación catalítica.

2.1. Hidrotratamiento

El hidrotratamiento es el proceso de conversión catalítica que cumple con los siguientes objetivos:¹¹

- Eliminar impurezas, como azufre nitrógeno, oxígeno y metales pesados, para cumplir las especificaciones del producto final o para la preparación de las corrientes en procesos subsecuentes (alimentación de reformador de nafta y alimentación de FCC).
- Saturación de olefinas y sus compuestos inestables.

Se ha encontrado que el proceso de remoción de azufre (HDS) en las unidades de hidrotratamiento, es fuertemente inhibido por la presencia de compuestos nitrogenados heterocíclicos básicos en las corrientes tratadas, incluso si estos están presentes en bajas concentraciones,¹² La eliminación de nitrógeno en las unidades de hidrotratamiento se conoce como hidrogenitrogenación (HDN). Los catalizadores



más ampliamente usados en HDS y HDN, consisten en partículas de MoS₂ o WS₂ promovidas con Níquel o Cobalto, soportados en un material de alta área superficial como la γ -Al₂O₃, en condiciones de operación de 320-440° C y 200-1400 psi de H₂.¹³

2.2. Hidrodenitrogenación

La hidrodenitrogenación (HDN) ha sido tradicionalmente vista como un proceso necesario para obtener una HDS profunda, más que como un proceso de remoción de nitrógeno en sí mismo; sin embargo, la HDN va aumentando de importancia con la transición hacia crudos donde la fracción de moléculas nitrogenadas es cada vez mayor y también debido al incremento en el uso de biocombustibles que necesitan una alta eliminación de moléculas nitrogenadas en su producción.¹⁴ Los compuestos nitrogenados presentes en el petróleo, se encuentran generalmente en dos distintos tipos de compuestos, mayoritariamente heterocíclicos y trazas de no heterocíclicos.¹⁵ Dentro de los compuestos nitrogenados heterocíclicos (figura 1), están los que contienen un anillo piridínico (básicos) o un anillo pirrólico (no básicos).¹⁶ Las corrientes precursoras de diésel (gasóleo atmosférico y aceite cíclico ligero) que se procesan en las refinerías mexicanas, presentan típicamente una concentración máxima de 2390 wppm de nitrógeno total, del cual 300 wppm son nitrógeno básico.¹⁵

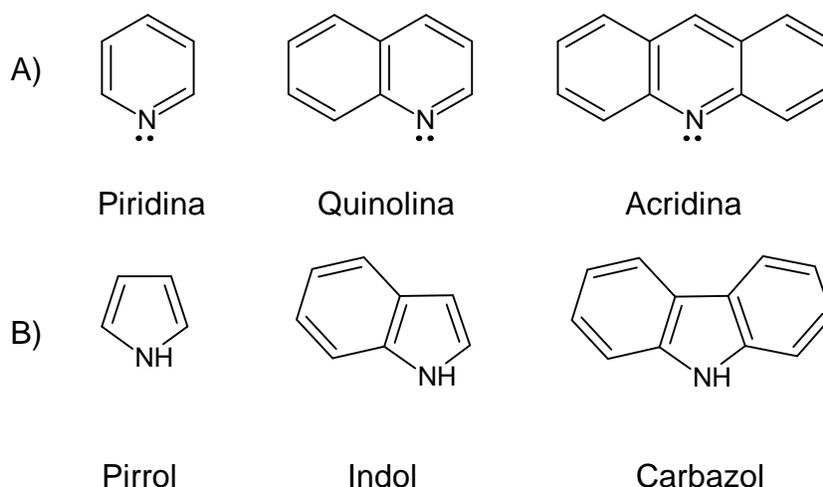


figura 1 Compuestos nitrogenados cíclicos presentes en el petróleo. A) básicos (contienen un anillo piridinico), B) no básicos (contienen un anillo pirrólico)



La naturaleza química de cada conjunto de moléculas cíclicas nitrogenadas (básicas y no básicas), provoca una diferente interacción con los materiales catalíticos encargados del hidrotratamiento y con los demás componentes presentes en las corrientes a tratar; siendo los compuestos aromáticos nitrogenados básicos, los que presentan un efecto inhibitorio mayor en la búsqueda de una HDS profunda.^{12,13,17}

2.3. Catalizadores de hidrotratamiento

Los materiales más usados industrialmente en los procesos de hidrotratamiento consisten en partículas de MoS_2 o WS_2 promovidas con níquel o cobalto, soportados en un material de alta área superficial. Los catalizadores promovidos con Co han demostrado ser excelentes para HDS, pero menos activos para HDN e hidrogenación de aromáticos, mientras que los catalizadores basados en Ni son más activos en HDN e hidrogenación.¹³

2.4. Fase activa de los catalizadores de hidrotratamiento MoS_2 sin promover

La fase activa del catalizador se genera por la sulfuración del precursor oxidado y consiste en capas de disulfuro de molibdeno.^{18,19} Típicamente los catalizadores de MoS_2 (estructura cristalina hexagonal) están formados por cristales con una hasta cinco capas, donde cada capa, consiste de un plano de átomos de Mo entre dos capas de átomos de azufre. Cada Mo^{4+} está rodeado de seis S^{2-} en una coordinación de prisma trigonal (figura 2).¹⁸ Como se observa en la figura 2, dos tipos de planos pueden ser distinguidos: el plano basal y los bordes (incluyendo las esquinas) donde se encuentran los sitios activos. Los cristales de MoS_2 soportados en alúmina, cuentan con una longitud promedio de aproximadamente 3.5 nm.

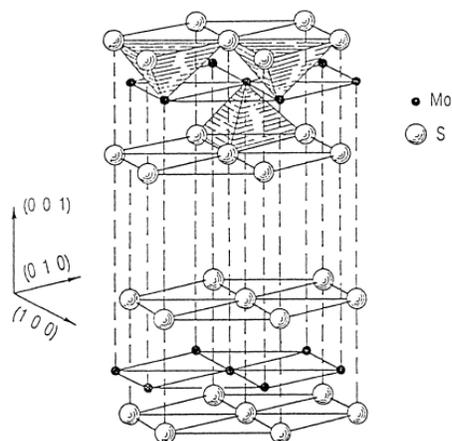


figura 2 Estructura hexagonal de MoS_2 consistente en un plano de átomos de Mo entre dos capas de átomos de azufre, donde cada Mo^{4+} está rodeado de seis S^{2-} en una coordinación de prisma trigonal¹⁸

Mediante el estudio de las rutas de reacción de las moléculas sulfuradas refractarias (moléculas representativas de la composición de las corrientes precursoras de diésel y gasolina) en los catalizadores de MoS_2 , se tiene información indirecta de los sitios activos que se encuentran presentes en el catalizador. Se identifican principalmente 2 tipos de sitios activos, uno donde se lleva a cabo la desulfuración directa (DDS) y otro donde se presenta la hidrogenación (HYD)²⁰. En la figura 3, se ejemplifican ambas rutas de reacción para la molécula refractaria de dibenzotiofeono (DBT)²¹.

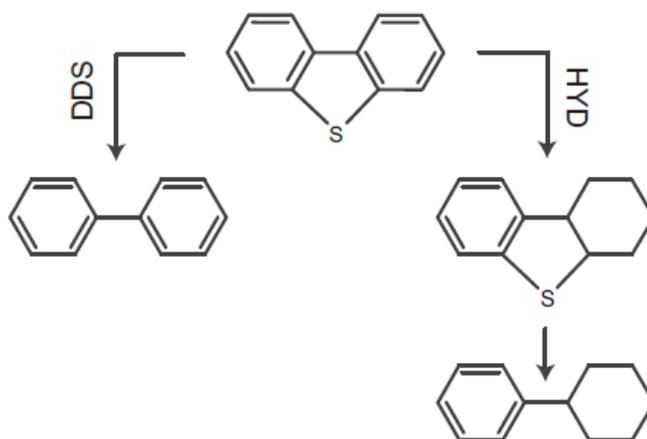


figura 3 Ilustración de las dos rutas predominantes de hidrodesulfuración ejemplificadas con dibenzotiofeono (DBT)²¹

Es generalmente aceptado que la ruta de reacción de desulfuración directa (DDS) se lleva a cabo en sitios coordinativamente insaturados (vacantes de azufre en el



borde del catalizador), mientras que los sitios activos del catalizador donde se efectúa la hidrogenación (HYD), están más estrechamente relacionados con la cantidad de átomos presentes en los bordes del catalizador.²² En general los estudios para correlacionar estructura y actividad en los procesos de HDS, han mostrado que los sitios activos se encuentran en los bordes del cristal^{13,23} La partícula puede presentar dos tipos de bordes, bordes de Mo (Mo-edge) y bordes de S (S-edge)²⁴, como se presenta en la figura 4

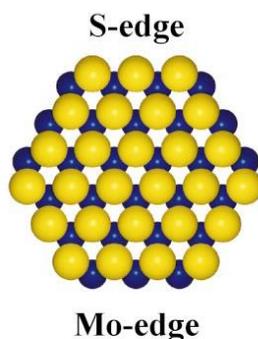


figura 4 Modelo de esferas de la partícula de MoS₂ que muestra los bordes metálicos (Mo-edge) y bordes sulfurados (S-edge)²⁴

La estabilidad de estos diferentes tipos de bordes y, por lo tanto, la morfología de las partículas depende de las condiciones experimentales. De hecho, ha sido demostrado,²⁵ que las condiciones de sulfuración pueden dar diferentes morfologías a las partículas. En condiciones de alta sulfuración, las partículas tienen una morfología triangular y todos los bordes exhibidos son de Mo, mientras que, bajo condiciones de una mayor reducción, las partículas tienen una morfología triangular truncada exhibiendo los dos tipos de bordes²⁶

2.5. Fase activa de los catalizadores de MoS₂ promovidos con Ni(Co)

Ha sido reportado que el uso de promotores como el Ni(Co) incrementan la actividad en el hidrotreatmento en más de un orden de magnitud;¹³ además, la selectividad de las reacciones donde intervienen catalizadores de MoS₂ en HDS, HDN e HYD cambia dependiendo del promotor usado.²⁷ Debido a que solo una pequeña fracción de Ni(Co) en relación con el Mo se encuentra presente en el catalizador, estos son considerados promotores en lugar de catalizadores en sentido estricto. El promotor



se encuentra presente en tres diferentes fases en el catalizador soportado como se muestra en la figura 5²⁸.

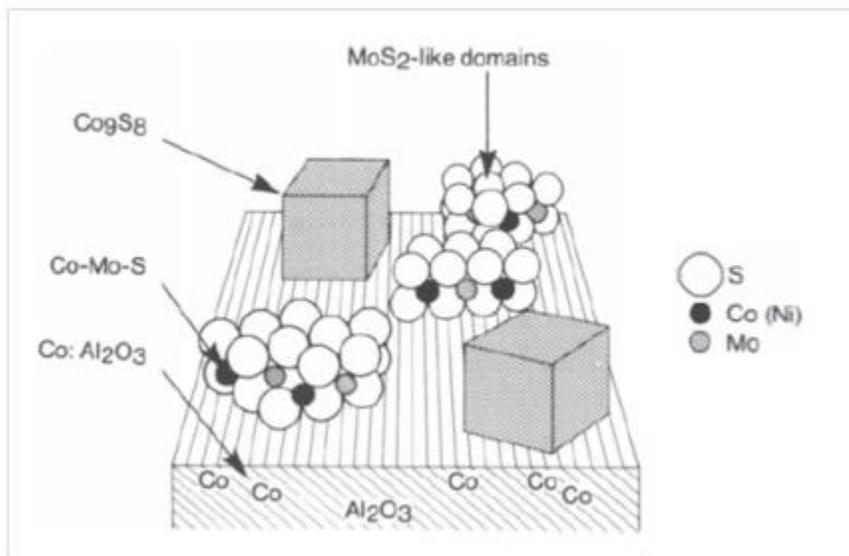


figura 5 vista esquemática de las distintas fases en las que se encuentra presente el promotor en el catalizador MoS₂²⁸

La fase del promotor que nos interesa, es aquella donde el Ni(Co) se encuentra localizado en el borde de las nanoestructuras de MoS₂, generalmente llamada fase Ni(Co)MoS.²⁷ El efecto del promotor Ni(Co), en la morfología de la partícula de MoS₂ ha sido observado por microscopia de efecto túnel, STM por sus siglas en inglés (Figura 6); donde se observa que la partícula de MoS₂ sin promover es principalmente triangular (Figura 6^a), mientras que las partículas promovidas presentan una morfología truncada (Figura 6b y Figura 6c).

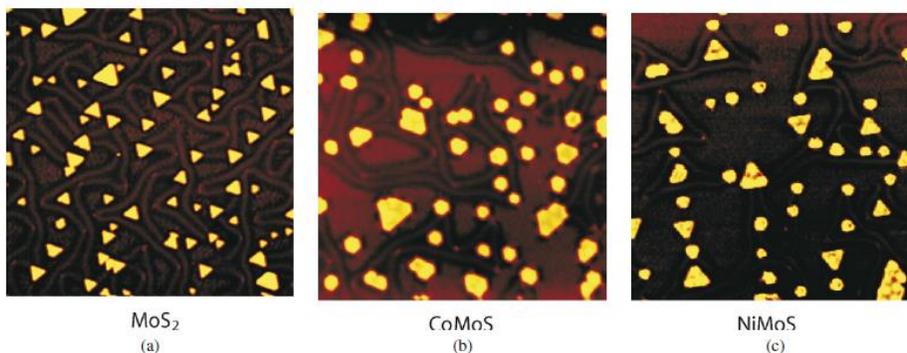


Figura 6 efecto de los promotores Co y Ni en la morfología de la partícula de MoS₂ depositadas en oro, observado por microscopia de efecto túnel. (a) Partícula de MoS₂ sin promover, (b) partícula MoS₂ promovida con Co, (c) partícula MoS₂ promovida con Ni²⁷



La partícula NiMoS como se observa en la Figura 6c, exhibe dos tipos de morfología en términos de forma y tamaño en contraste con la partícula CoMoS (Figura 6b), que presenta solo una. La partícula NiMoS tipo A (figura 7a), se caracteriza por una morfología triangular truncada muy similar a la de la partícula CoMoS. La segunda morfología que presenta la partícula NiMoS tipo B (figura 7b), muestra una morfología más compleja que ajusta a una morfología dodecagonal (figura 8)

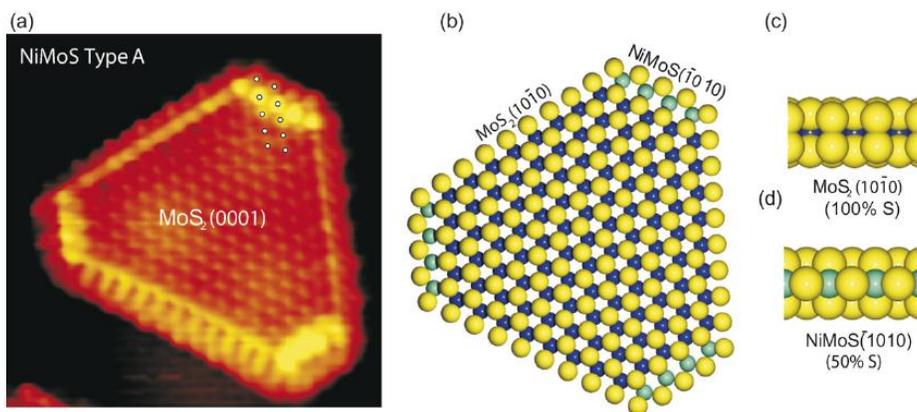


figura 7 (a) imagen de la partícula Ni-Mo-S tipo A observada por medio de STM, (b) modelo de esferas de la partícula Ni-Mo-S tipo A, (c) vista lateral del borde Mo (MoS_2 $10\bar{1}0$ 100% S), (d) vista lateral del borde S (NiMoS $\bar{1}010$ 50% S). S: amarillo, Mo: azul, Ni: cian²⁷

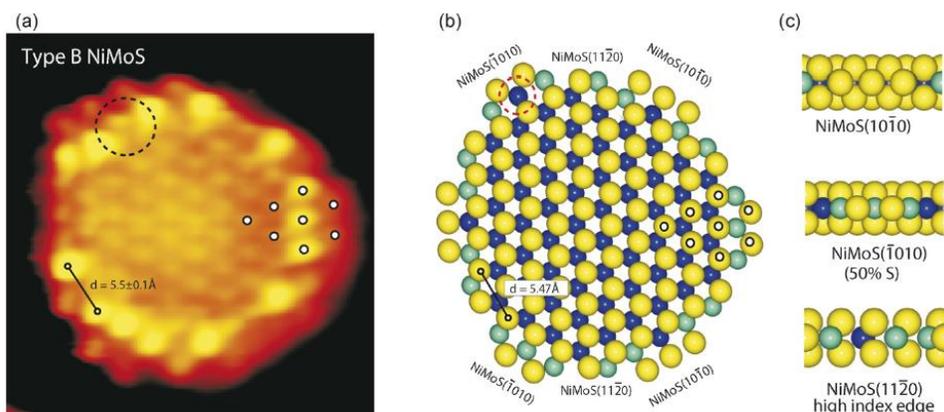


figura 8 (a) imagen de la partícula Ni-Mo-S tipo B observada por medio de STM, (b) modelo de esferas de la partícula Ni-Mo-S tipo B, (c) vista lateral del borde NiMoS ($10\bar{1}0$), NiMoS($\bar{1}010$ 50% S), borde NiMoS ($10\bar{2}0$). S: amarillo, Mo: azul, Ni: cian²⁷



La distribución de tamaño de partículas NiMoS Tipo A y Tipo B, depende de la temperatura de sulfuración como se muestra en la figura 9, el pico que aparece aproximadamente a 800 \AA^2 se asocia exclusivamente con el NiMoS tipo B, mientras cristalitas de mayor tamaño adoptan la forma triangular truncada típica.²⁷

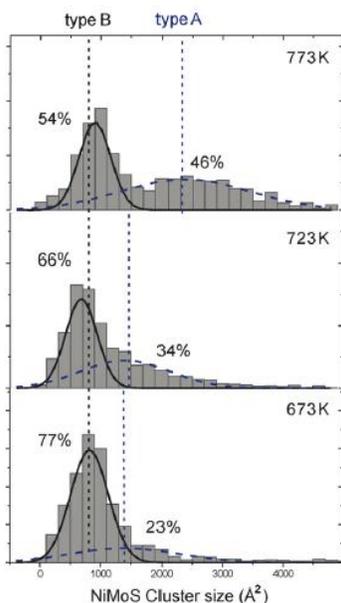


figura 9 distribución del tamaño de partícula NiMoS preparadas a tres distintas temperaturas²⁷

En resumen, el catalizador promovido puede ser considerado como la partícula de MoS_2 perturbada por la presencia de algún promotor.^{29,29}

2.6. Sitios de adsorción y reacción

Los compuestos heterocíclicos nitrogenados básicos como la piridina y la quinolina interactúan con el catalizador de alguna de las siguientes maneras: aceptando protones de la superficie (acidez de Brønsted), o donando electrones a los sitios electrónicamente deficientes de la superficie del catalizador (sitios ácidos de Lewis).¹⁷ Experimentalmente se ha encontrado que la presencia de los compuestos heterocíclicos nitrogenados básicos incluso a bajas concentraciones, limita la selectividad y actividad catalítica inhibiendo fuertemente las reacciones de HDS de las moléculas refractarias sulfuradas.^{30,31} El efecto inhibitorio de las moléculas heterocíclicas nitrogenadas básicas (MHNB), es más pronunciado en la ruta de



hidrogenación, y sus efectos son particularmente importantes en la HDS de moléculas refractarias como los dibenzotiofenos,^{30,31} haciendo necesario el uso de altas temperaturas y presiones para obtener los valores de conversión deseados. El efecto inhibitorio de las MHNB se atribuye a que estas moléculas se protonan preferentemente en los sitios donde las reacciones de hidrogenación se llevan a cabo. Por ejemplo, la hidrogenación de moléculas como el benceno y naftaleno, tiene lugar en sitios activos similares a los sitios donde la piridina y quinolina se protonan, disminuyendo de esta manera el número de átomos de H disponibles para la hidrogenación de otras especies.^{13,29} De acuerdo con Topsoe³², existe una interacción entre los electrones disponibles del átomo de N de la molécula de piridina con los grupos S-H existentes en el borde de catalizador de MoS₂, para formar el ion piridinio que ha sido detectado por espectroscopia infrarroja (IR) en una banda característica a 1546 cm⁻¹. Por otra parte, los estudios de STM han detectado un brillo en la fila adyacente al borde del catalizador que se asocia a un estado electrónico con carácter metálico de alta conductancia capaz de adsorber moléculas,³³ el cual ha sido denominado sitio brim.^{34,35} Los estudios de STM^{29,34} también han mostrado que las partículas de MoS₂ sin promover o promovidas con Co, no presentan adsorción de piridina en el plano basal ni en el borde-Mo, incluso con la presencia de sitios coordinativamente insaturados en forma de vacantes de azufre. Salazar reporta,²⁹ que la adsorción de la piridina se da preferentemente en los bordes S y asume que los cambios observados en el borde que pueden atribuirse a la transferencia de hidrogeno del S-H a la piridina, disminuyendo de esta manera la intensidad del sitio brim (marcado con una flecha negra) en la figura 10.

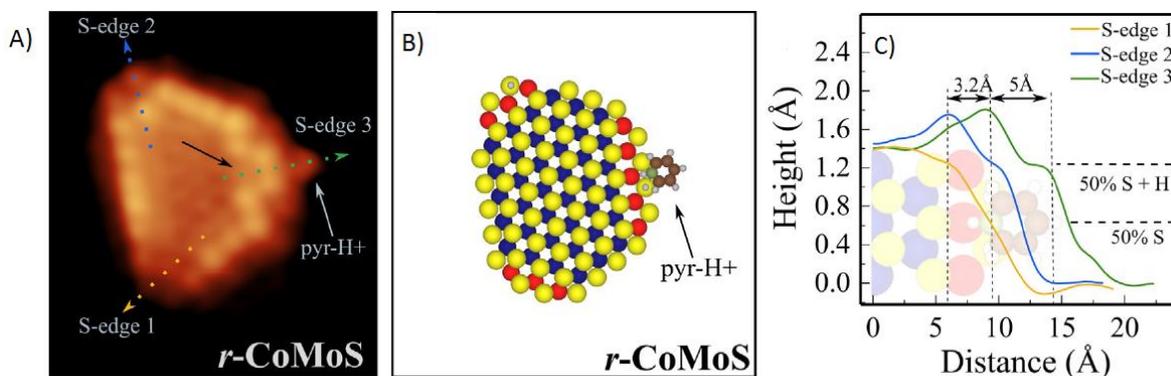


figura 10 (a) imagen STM de una partícula CoMoS después de dosificar piridina a 300 K, (b) representación de la adsorción del ion piridinio en el borde S indicado como pyr-H⁺, (c) resultados de distancia y altura de los bordes S-edge-1, S-edge-2, S-edge-3 del inciso a)

La modificación aparente del borde-S, muestra una protuberancia fuera del borde de aproximadamente el tamaño y simetría esperado para la molécula de piridina, tal como se muestra en la figura 10c. Esta configuración de adsorción fue confirmada por Rangarajan con estudios teóricos de DFT³⁵, donde se encontró que la adsorción de piridina se produce en el borde de azufre, formando el ion piridinio con el enlace N-H apuntando hacia el átomo de azufre con un ángulo de aproximadamente 45° entre el plano del anillo aromático y la superficie del catalizador, es decir que los iones piridinio se adsorben fuertemente en el borde en una configuración vertical perpendicular en relación con el borde-S, tal como se muestra experimentalmente en la figura 10b. Salazar,²⁹ también propone que la ruta de desulfuración directa (DDS) es menos afectada por los compuestos heterocíclicos básicos nitrogenados, debido a que los sitios CUS del borde-Mo (o los sitios de esquina), parecieran incapaces de coordinar fuertemente con las especies nitrogenadas adsorbidas, y estas tuvieran preferencia por los borde-S, donde a través de los sitios S-H las especies como la piridina y la quinolina se protonan.

2.7. Efecto del soporte

Los catalizadores de MoS₂ promovidos y soportados en óxidos, pueden presentar una fuerte interacción entre la fase NiMoS y el soporte. Particularmente la interacción entre la γ -alúmina y la fase NiMoS, se presenta entre el Mo del cristalito



y los grupos hidroxilo de la superficie del soporte. Los centros metálicos en la alúmina se encuentran en diferentes coordinaciones con el oxígeno, lo cual produce la reactividad característica del OH al que se encuentre unido.^{36,37}

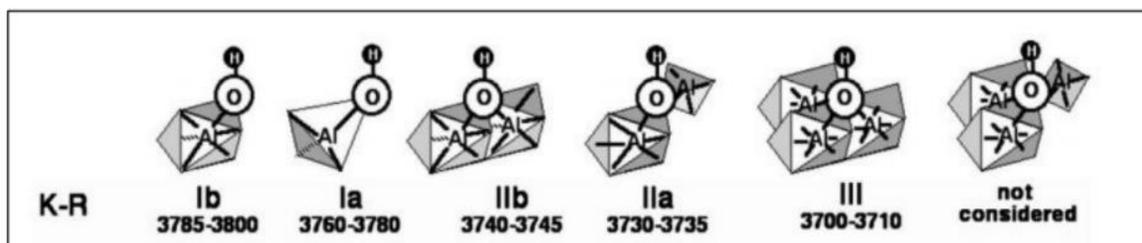


figura 11 Configuraciones relevantes para los Hidroxilos en la superficie de γ -alúmina³⁷

En los casos donde existe una fuerte interacción entre el molibdeno y los grupos hidroxilo del soporte se les ha llamado estructuras NiMoS tipo I. Ha sido identificado que la mayor interacción se da cuando el OH se encuentra enlazado a un aluminio en coordinación tetraédrica, generando enlaces Mo-O-Al, que en condiciones estándar de activación tienden a una sulfuración incompleta. Por otra parte, se ha observado que, si se reduce la interacción entre la fase NiMoS y el soporte, se generan estructuras con una actividad intrínseca mayor, las cuales fueron llamadas estructuras NiMoS tipo II³⁸. Un método para generar estructuras NiMoS tipo II, es por medio del anclaje de SiO₂ sobre la superficie de la alúmina. Esta adición disminuye la dispersión del molibdeno³⁹ debido a la eliminación de la mayor parte de los OH tetraédricos, facilitando la sulfuración de las especies oxidadas de Mo presentes en el catalizador.⁴⁰

2.8. Rutas de reacción de compuestos heterocíclicos nitrogenados básicos en fase líquida

Los resultados experimentales de distintos compuestos heterocíclicos nitrogenados básicos han mostrado que la ruta de reacción para la hidrogenación involucra los siguientes pasos:^{13,41,42}

- a) Hidrogenación reversible del anillo aromático nitrogenado
- b) Escisión de uno de los enlaces C-N, formando una amina como intermediario



c) Hidrogenólisis de la amina intermediaria en amoniaco e hidrocarburos

Se encuentra bien establecido que el enlace aromático C-N es más fuerte que el enlace naftenico⁴¹; por lo cual en el caso de la piridina (P) la denitrogenación solo es posible después de hidrogenarse en piperidina (PP). Además, la baja energía de activación que existe en la hidrogenación de la piridina, convierte ésta en una ruta más viable que una posible denitrogenación directa.⁴³ Para el caso de la denitrogenación de piridina en fase gas, se reporta piperidina y pentilamina (PAm) como intermediarios, mientras que para la reacción en fase líquida también se reporta 1-pentilpiperidina (PenPi), lo cual se atribuye a la alta formación de PP, favoreciendo una mayor cantidad de reacciones bimoleculares con la PAm. Tanto la reacción de denitrogenación de piridina en fase gas y líquido son catalíticas. El esquema de reacción para la reacción de denitrogenación en fase líquida se muestra en la figura 12.⁴⁴

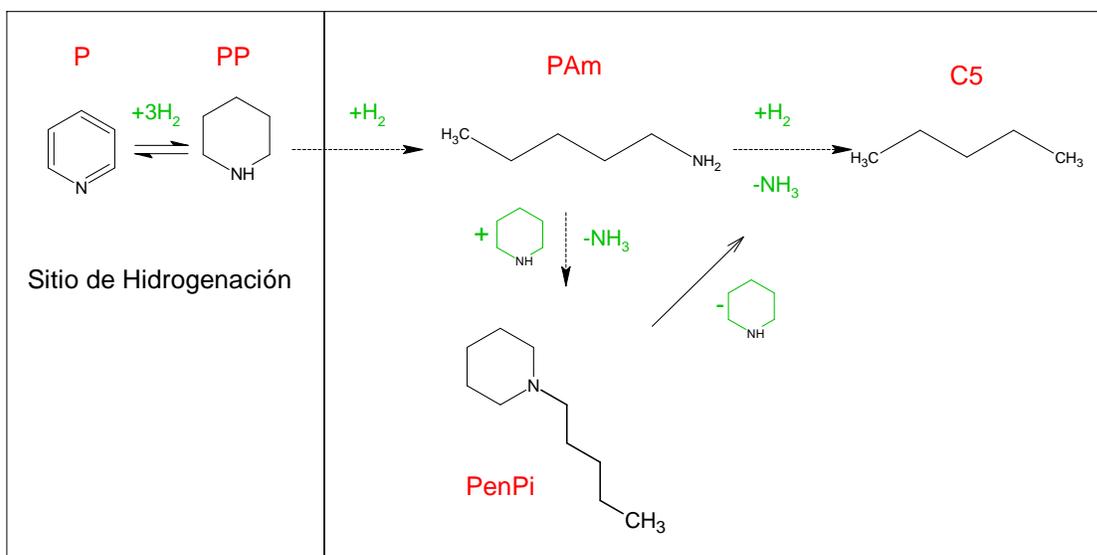


figura 12 Esquema de reacción de la HDN de piridina en fase líquida⁴⁴

Industrialmente el hidrotratamiento es un proceso que involucra tres fases, donde el hidrogeno y los hidrocarburos ligeros se encuentran presentes en la fase gas, los heterocompuestos y los hidrocarburos más pesados en la fase líquida y el catalizador en fase sólida. De manera particular, a nivel laboratorio la cinética de la reacción de HDN de piridina ha sido estudiada mayoritariamente en fase gas; esto debido a que en fase líquida la cinética puede quedar disfrazada por fenómenos tales como: las no idealidades hidrodinámicas (viscosidad y compresibilidad), las



limitaciones de difusión, la adsorción física y las no idealidades termodinámicas (donde no se pueden despreciar la interacción entre las moléculas de los distintos componentes), en comparación con la cinética de la fase gaseosa.⁴⁴

En este documento se busca estudiar la influencia de la longitud y apilamiento de los bordes del catalizador NiMoS en la hidrogenación de piridina, en condiciones industriales de operación, es decir, en donde los reactivos y productos se encuentran en fase líquida y gaseosa, y el catalizador en estado sólido, dentro de un reactor a 1200 psi de presión y 320 °C de temperatura. La información obtenida será útil para el desarrollo de mejores catalizadores de hidrogenación, lo que también beneficiará al proceso de desulfuración.



3. Objetivos

Objetivo

- Determinar a través del análisis de las correlaciones entre los coeficientes cinéticos de las diferentes reacciones y el número de sitios (vacantes de azufre y sitios de hidrogenación), el sitio activo donde se lleva a cabo la hidrogenación de piridina, en catalizadores NiMo(x)/ Al₂O₃ y NiMo(x)/ SiO₂ (4%) - Al₂O₃ con diferente carga de Mo (1.4, 2.1, 2.8, 3.5 átomos de Mo/nm²)

Objetivos particulares

- Preparar los catalizadores NiMo (x)/ Al₂O₃ y NiMo(x)/ SiO₂ (4%) - Al₂O₃ con distintas cargas metálicas (x=1.4, 2.1, 2.8, 3.5 átomos de Mo/nm²).
- Caracterizar los catalizadores por las técnicas de BET, UV-Vis-DRS, SEM, TEM y XPS
- Evaluar los cambios en longitud y apilamiento de la fase activa de los cristales NiMoS.
- Determinar el número de átomos de Mo de borde superior y borde total usando las mediciones de TEM y el modelo geométrico de Kasztelan.⁴⁵
- Desarrollar una metodología para calcular las concentraciones de los compuestos en la fase líquida y vapor dentro del reactor y poder determinar la conversión de los compuestos que se encuentra en ambas fases.
- Proponer y desarrollar un modelo cinético LHHW y calibrarlo con datos experimentales.
- Analizar la correlación entre el número de átomos de Mo en el borde superior de los cristales de MoS₂, y la actividad catalítica de hidrogenación de piridina.
- Analizar la correlación entre el % de fase NiMoS de los cristales de MoS₂ y la actividad catalítica de hidrogenación de la piridina.



4. Desarrollo Experimental

En este apartado se presenta el método experimental usado para la preparación y caracterización de los catalizadores NiMoS(x)/Al₂O₃ y NiMoS(x)/SiO₂ (4%) - Al₂O₃ con diferente carga de Mo (1.4, 2.1, 2.8, 3.5 átomos de Mo/nm²), además de las pruebas de actividad catalítica de los distintos catalizadores con la molécula nitrogenada básica, piridina.

4.1. Preparación del soporte mixto SiO₂ (4%) - Al₂O₃

Cuatro catalizadores NiMo(x) con diferente carga de Mo (1.4, 2.1, 2.8, 3.5 átomos de Mo/nm²), fueron soportados sobre el soporte mixto de sílice (4%) – alúmina, el cual fue preparado con Al₂O₃ comercial SASOL y tetraetilortosilicato (TEOS) como precursor de silicio, para obtener una relación de 96% Al₂O₃ y 4% SiO₂. El método de preparación se muestra en el diagrama de flujo de la figura 13, el cual se realizó en el sistema de reacción mostrado en la figura 14. Se comprobó la carga de SiO₂ en el soporte mediante análisis elemental SEM.

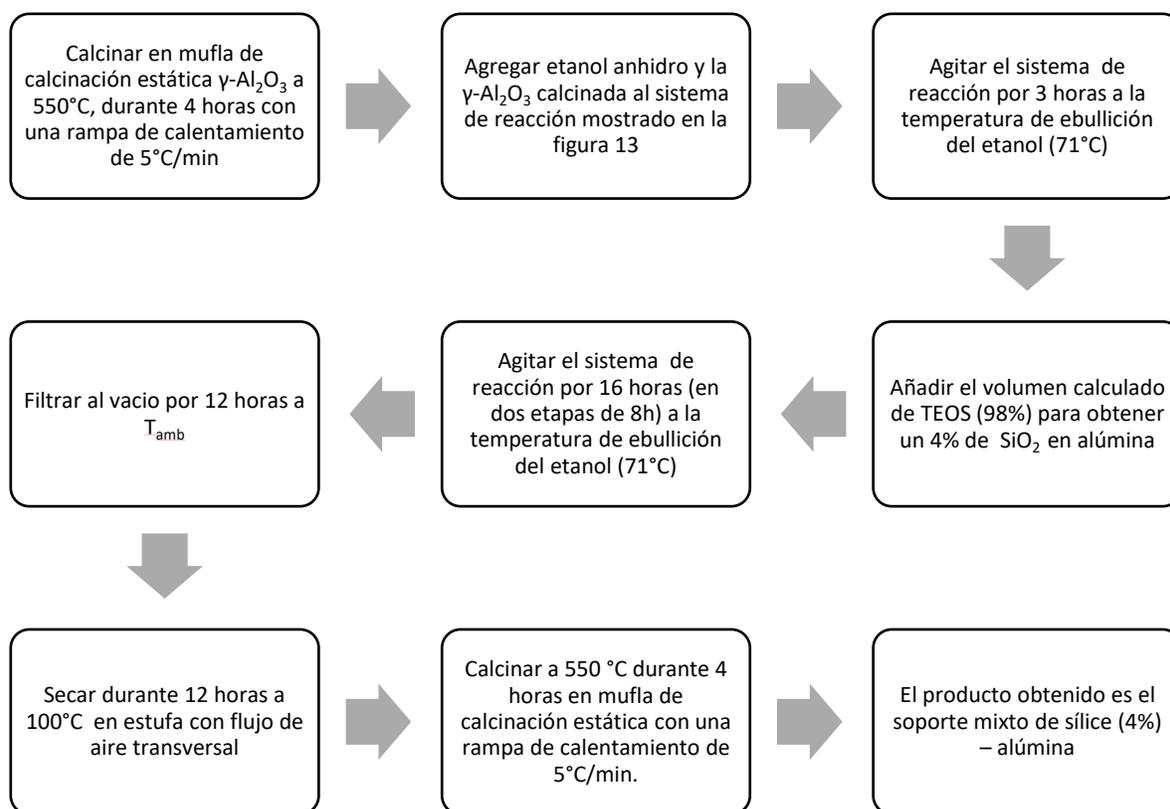


figura 13 diagrama de flujo para la preparación del soporte mixto SiO₂ (4%) - Al₂O₃



Mediante este método de preparación, el precursor de silicio reacciona con los grupos hidroxilos tetraédricos, que son los más reactivos de la alúmina, disminuyendo así la interacción del soporte con los precursores de la fase activa, lo que permite su sulfuración y facilita la formación de sitios tipo II.⁴⁶

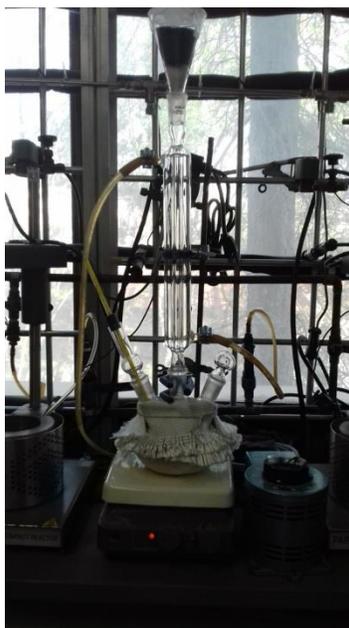


figura 14 Sistema de reacción para preparación de soporte mixto

4.2. Preparación de catalizadores

Mediante impregnación incipiente y simultánea de las sales precursoras, se prepararon cuatro catalizadores NiMo/Al₂O₃ y cuatro catalizadores NiMo/SiO₂-Al₂O₃ con cargas metálicas de 1.4, 2.1, 2.8 y 3.5 at Mo/nm² en la superficie de cada soporte, manteniendo una relación con el promotor de Ni/(Mo + Ni) =0.3. Se utilizaron las sales de heptamolibdato de amonio (HMA) [(NH₄)Mo₇O₂₄·4H₂O] (Aldrich, 99.98%) y nitrato de níquel [Ni(NO₃)₂·6H₂O] (Aldrich, 99.8%) como precursoras de Mo y Ni para realizar las soluciones de impregnación. Los cálculos para la preparación de las soluciones de impregnación se muestran en el apéndice 7.1. El procedimiento para la síntesis de los catalizadores en fase oxidada con cargas de 1.4 y 2.1 at Mo/nm², se muestra en el diagrama de flujo de la figura 15.

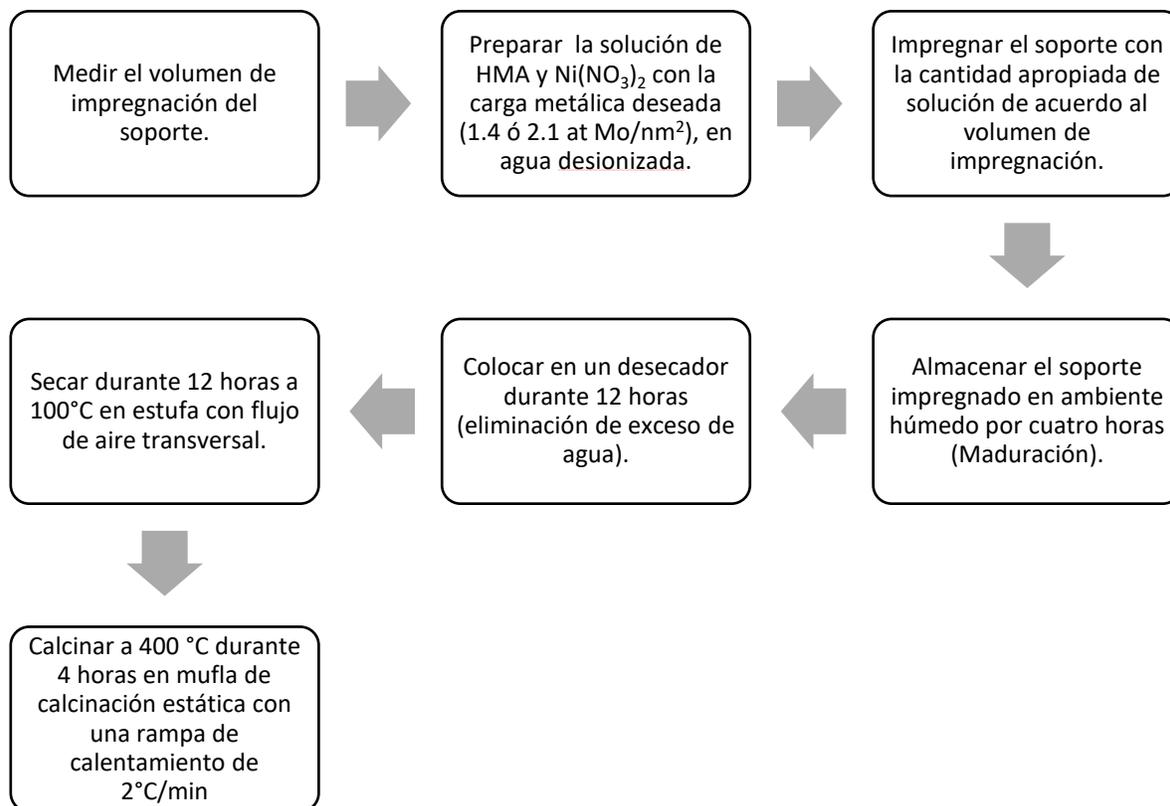


figura 15 diagrama de flujo para la preparación de los catalizadores con carga metálica de 1.4 o 2.1 at Mo/nm² en fase oxidada

Los catalizadores con cargas 2.8 y 3.5 at Mo/nm² se prepararon en dos etapas de impregnación, donde en cada etapa se preparó una disolución de HMA y nitrato de níquel con las concentraciones adecuadas para alcanzar la mitad de las cargas de Mo y Ni. En el diagrama de flujo de la Figura 16, se muestra el método de síntesis de los catalizadores en fase oxidada NiMo/Al₂O₃ y NiMo/SiO₂-Al₂O₃ con cargas de 2.8 y 3.5 at Mo/nm².

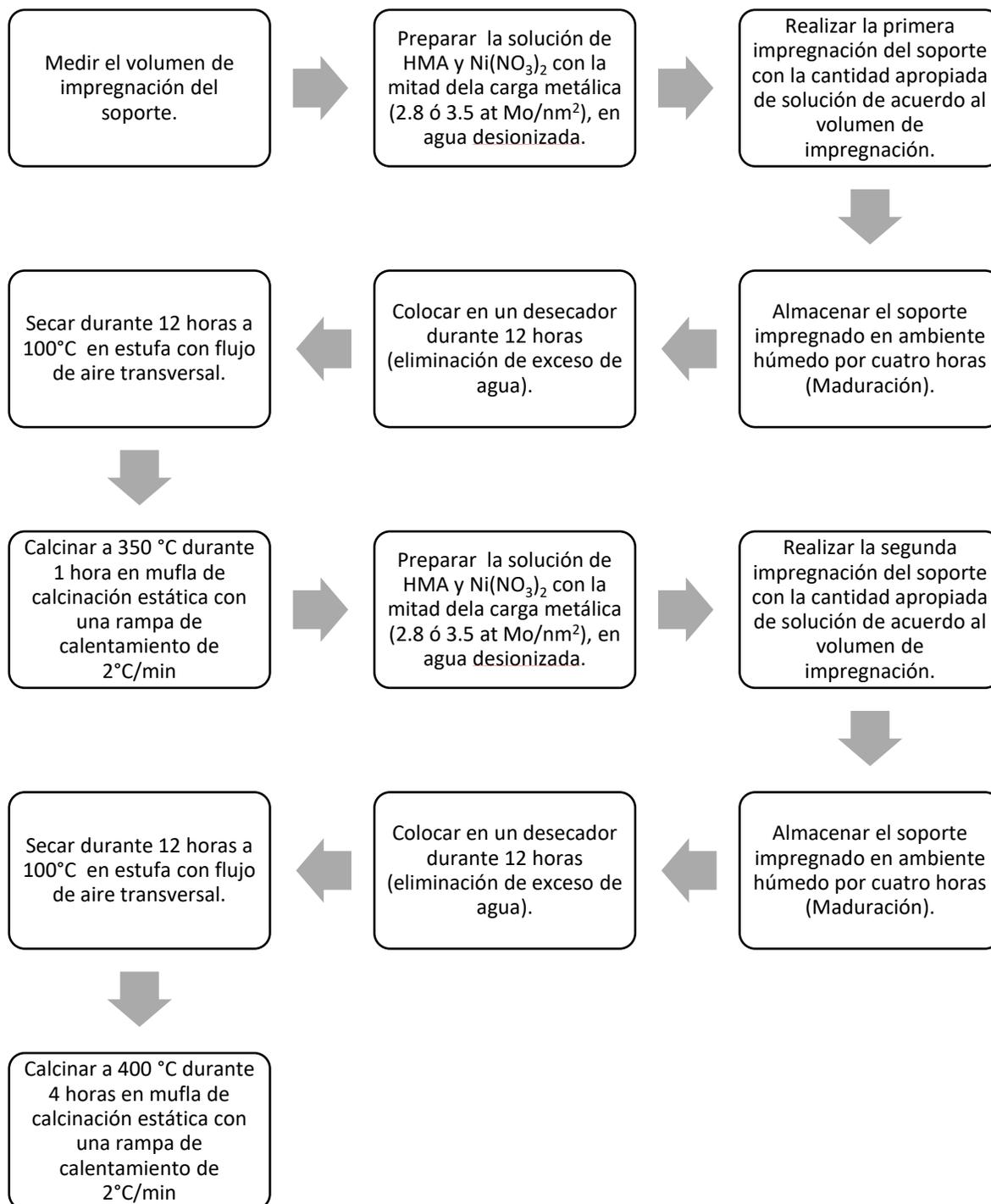


Figura 16 Diagrama de flujo para la preparación de los catalizadores con carga metálica de 2.8 o 3.5 at Mo/nm^2 en fase oxidada



Mediante el procedimiento de síntesis descrito en los diagramas de flujo de la figura 15 y Figura 16, se obtuvieron los catalizadores oxidados soportados en Al_2O_3 y $\text{SiO}_2(4\%)\text{-Al}_2\text{O}_3$, los cuales se identificarán con la nomenclatura presentada en la tabla 1.

tabla 1 Nomenclatura de los catalizadores en su fase oxidada

Nomenclatura	Carga de Mo	Soporte
NiMoAl_1.4	1.4 at Mo/nm ²	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
NiMoAl_2.1	2.1 at Mo/nm ²	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
NiMoAl_2.8	2.8 at Mo/nm ²	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
NiMoAl_3.5	3.5 at Mo/nm ²	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
NiMoSiAl_1.4	1.4 at Mo/nm ²	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$
NiMoSiAl_2.1	2.1 at Mo/nm ²	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$
NiMoSiAl_2.8	2.8 at Mo/nm ²	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$
NiMoSiAl_3.5	3.5 at Mo/nm ²	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

4.3. Activación del catalizador

Para activar el catalizador y formar la fase sulfurada MoS_2 , se hace fluir una mezcla gaseosa de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ con una rampa de calentamiento que permita convertir eficazmente la fase óxido en la fase sulfuro. La rampa de calentamiento que se emplea en la etapa de activación es crucial para obtener catalizadores altamente activos.⁴⁷ El procedimiento de activación llevado a cabo fue el siguiente:

- Colocar 0.045 g de catalizador en fase óxido (tamaño de partícula malla 40-60) en el plato poroso de un reactor en forma de “U” (sulfurador).
- Pasar una corriente de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (15/85 % Vol.) con un flujo de 15 cm³/min a temperatura ambiente por el reactor de sulfuración.
- Calentar el sulfurador con una rampa de 1 °C/min hasta alcanzar 350 °C y mantener a esa temperatura por 4 horas, como se muestra en la Figura 17.
- Enfriar el reactor sin interrumpir el flujo de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$, hasta temperatura ambiente.

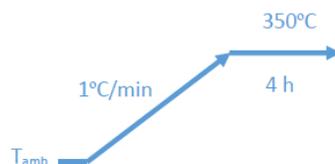


Figura 17 Rampa de calentamiento utilizada en la activación de los catalizadores

4.4. Evaluación de actividad catalítica

La actividad de los catalizadores se evaluó con la reacción de hidrogenación de piridina, en un reactor por lotes marca Parr con una capacidad de 350mL de acero inoxidable a 1200 psi de presión y 320°C de temperatura.

El procedimiento para llevar a cabo la evaluación catalítica fue el siguiente:

- Preparar una disolución de 60 ml de mezcla reactiva, compuesta por 850 ppm de N básico (Piridina) diluido en decano (Aldrich, 99%) y agregar al vaso del reactor Parr.
- Fluir una corriente de N_2 para desplazar el aire presente en el vaso del reactor con el fin de que el catalizador no entre en contacto con el oxígeno del ambiente.
- Añadir el catalizador sulfurado ($\sim 0.045\text{ g}$) al vaso del reactor que contiene la solución reactiva en atmósfera de nitrógeno. La cantidad exacta de catalizador, se obtiene por diferencia de peso entre el reactor de sulfuración con el catalizador y el reactor vacío.
- Cerrar el reactor Parr y desplazar el gas nitrógeno del interior con hidrógeno.
- Presurizar con H_2 hasta 580 psi.
- Agitar por 30 min a T_{amb} y 1000 rpm.
- Calentar el reactor hasta alcanzar las condiciones de reacción de 320°C y $\sim 1200\text{ psi}$ de presión.
- Seguir la reacción por 7h y tomar muestras en los tiempos (min): 0, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 420.

NOTA: Antes de tomar la muestra se realiza una purga.



Las muestras se analizaron inmediatamente después de ser tomadas en un cromatógrafo de gases HP 6890, equipado con un detector FID y una columna HP1 de 100m, el ejemplo de este análisis se encuentra en 7.2.

5. Caracterización de catalizadores

En esta sección se describe el tratamiento de las muestras por analizar y los equipos ocupados para la caracterización de los catalizadores.

5.1. Espectroscopia de UV-visible (DRS)

- Esta técnica de caracterización se utilizó para comprobar que la sílice se encuentra depositada en los grupos hidroxilos más reactivos de la alúmina. Para las mediciones del soporte mixto, se elaboró una pastilla homogénea del material con un peso aproximado de 15 mg y un área de 2.1 cm² utilizando un dado de metal, a la cual se le aplicaron 5 toneladas de presión durante 1 minuto. La pastilla obtenida se introdujo en una celda de IR con ventanas de KBr y se pretrató mediante una línea de vacío a $3 \cdot 10^{-5}$ torr y 450°C durante 4 horas. Los espectros fueron tomados a temperatura ambiente en un espectrómetro FTIR Nicolet 6700.
- Para averiguar cómo la creciente carga metálica de molibdeno y la incorporación de sílice al soporte de alúmina cambia la coordinación de los metales soportados, se obtuvieron los espectros UV-Vis-DRS de los catalizadores en su fase óxido. Se midieron los espectros de reflectancia difusa en polvo para los catalizadores en fase oxidada usando como blanco BaSO₄ (el detalle del equipo se presenta en 7.3), equipado con accesorios para realizar medidas de reflectancia difusa (DRS).

5.2. Medición de área superficial y volumen de poros (BET)⁴⁸

Por medio de la técnica de fisisorción de nitrógeno se determinaron las áreas superficiales, el volumen promedio de poro y la distribución del tamaño de poros de los distintos soportes y catalizadores en fase óxido con un equipo Micromeritics TriStar Surface Area and Porosity Analyzer. Previo a las mediciones, las muestras



se desgasificaron a 270 °C durante 3 h en un equipo Micromeritics VacPrep 061 Sample Degas System. Las ecuaciones Brunauer-Emmett-Teller (BET) y BJH fueron usados para determinar el área superficial y evaluar la distribución del tamaño de poro, respectivamente.

5.3. Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

Con la finalidad de caracterizar la longitud y apilamiento de la fase activa de los catalizadores, se obtuvieron micrografías por medio de un microscopio de transmisión JEOL 2010 operado a 200 keV y con una resolución punto a punto de 1.9 Å. Previo a la caracterización, el catalizador recién sulfurado fue almacenado en Ar (figura 18) Para el análisis de TEM la muestra se pulverizó y se dispersó ultrasónicamente en n-heptano por 15 min, posteriormente una gota de la suspensión se depositó en una rejilla de cobre, que se colocó en el microscopio procurando evitar el contacto con el aire del medio ambiente.

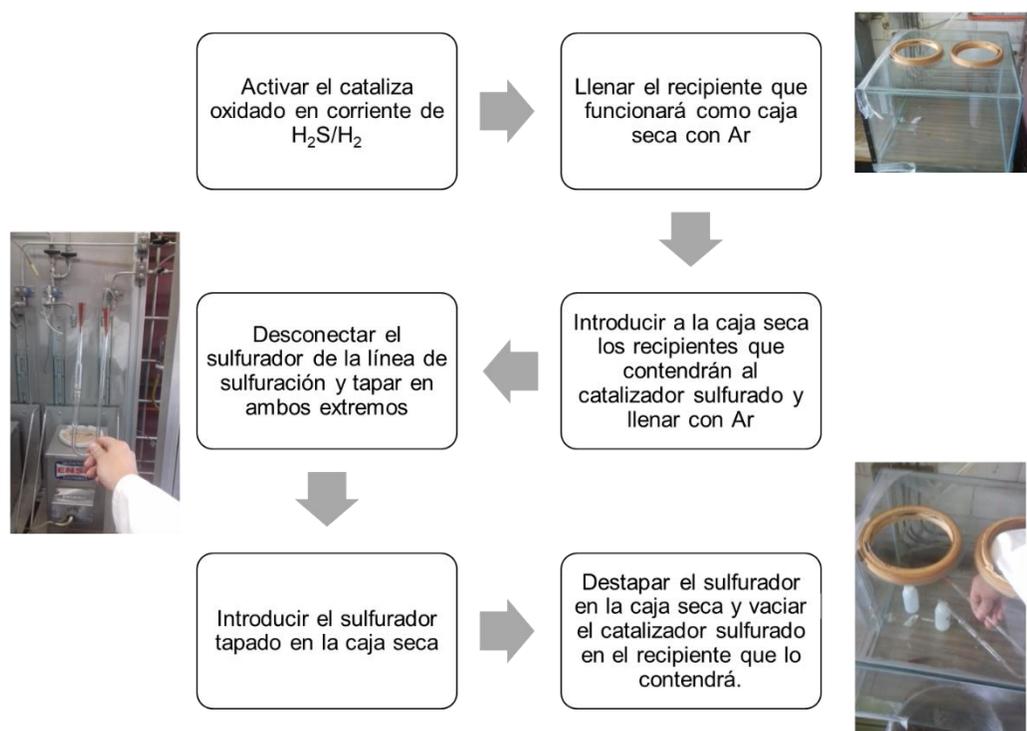


figura 18 Almacenamiento de muestras recién sulfuradas en Ar



5.4. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para obtener un microanálisis elemental de los soportes y catalizadores, se realizó microscopia electrónica de barrido (SEM) con un equipo OXFORD, modelo ISIS acoplado a un microscopio JEOL-5900-LV SEM. Los materiales por analizar se colocan sobre en una porta muestra de aluminio cubierto con una película de carbón de aproximadamente 0.5 nm de espesor.

5.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Para obtener información sobre el estado electrónico y la distribución de los distintos elementos presentes en la superficie de los catalizadores oxidados y sulfurados, se realizaron estudios XPS. Los catalizadores recién sulfurados fueron almacenados en Ar (figura 18), para el traslado al equipo XPS. Los materiales por analizar fueron tratados en una caja seca con N₂ (figura 20), para ser colocadas en el porta muestras del equipo (figura 19), con el fin de evitar contacto con el aire del ambiente, antes de ser trasladado a la cámara de análisis del XPS (figura 21a). El análisis fue realizado con un XPS, PHI Versa Probe II (figura 21b), con una fuente de rayos X: Al 1486.6 eV mono a 21.8 W y Beam de diametro: 100.0 μm. El procesamiento de los datos fue realizado en el software MULTIPAK.⁴⁹

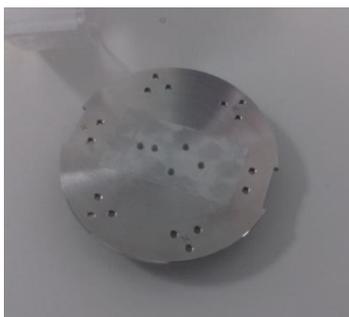


figura 19 Porta muestra del equipo XPS



figura 20 Caja seca para tratar los catalizadores a caracterizar

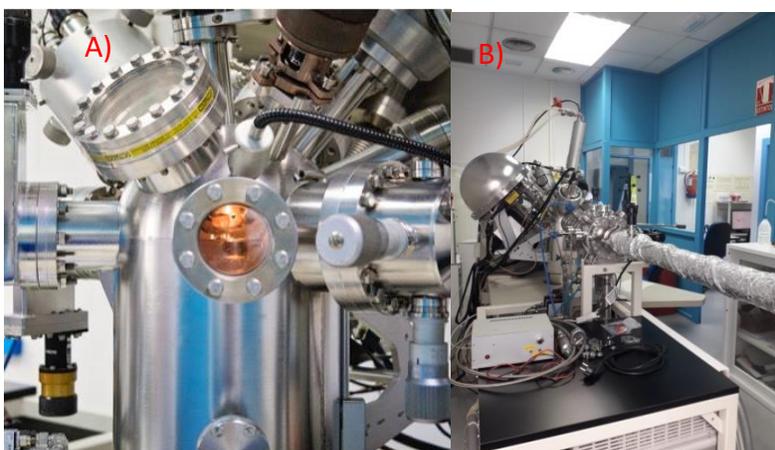


figura 21 a) Cámara de análisis de XPS, b) PHI Versa Probe II

6. Resultados y Discusión

En esta sección se muestran y discuten los resultados de la caracterización de los distintos soportes (BET, UV-Vis-DRS y SEM), de los catalizadores en fase oxidada (BET, UV-Vis-DRS, SEM y XPS) y de los catalizadores en fase sulfurada (XPS y TEM). Adicionalmente, se presenta método de análisis de los resultados cromatográficos de las muestras tomadas a la salida del reactor, para conocer las concentraciones de las distintas especies presentes en la fase líquida y la fase vapor dentro del reactor. Con las concentraciones conocidas de cada una las especies en las distintas fases, se propone un modelo LHHW para cada componente presente



en la reacción y se estudia cómo cambia la actividad con el cambio en las propiedades morfológicas (longitud y apilamiento de los cristalitos de MoS_2) del catalizador obtenidas de su caracterización.

6.1. *Propiedades Texturales del Soporte y Catalizadores*

Con el fin de conocer las propiedades texturales de los catalizadores sintetizados, se utilizó la técnica de fisisorción de nitrógeno. Las isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno asociadas a los catalizadores soportados en Al_2O_3 (figura 22) y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (figura 23) presentan una clasificación tipo IV y una histéresis tipo H1 según la IUPAC, características de materiales mesoporosos. Los resultados obtenidos muestran que el área superficial (figura 24), el volumen de poro promedio (figura 25) y el volumen de poro en la distribución de tamaños de poro (figura 26), se reduce con la adición de sílice y con el aumento de carga metálica; debido al depósito de Mo y Ni en los poros del soporte. Ambas series de catalizadores muestran diámetros de poro similares con una distribución monomodal, mostrando que no hay bloqueo de poros con la adición de sílice ni con el incremento de cargas metálicas.

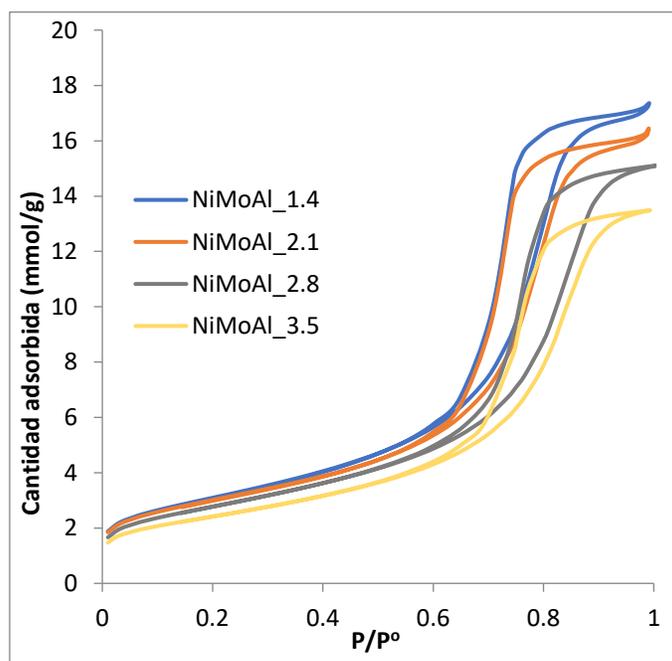


figura 22 Isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno en catalizadores soportados en Al_2O_3

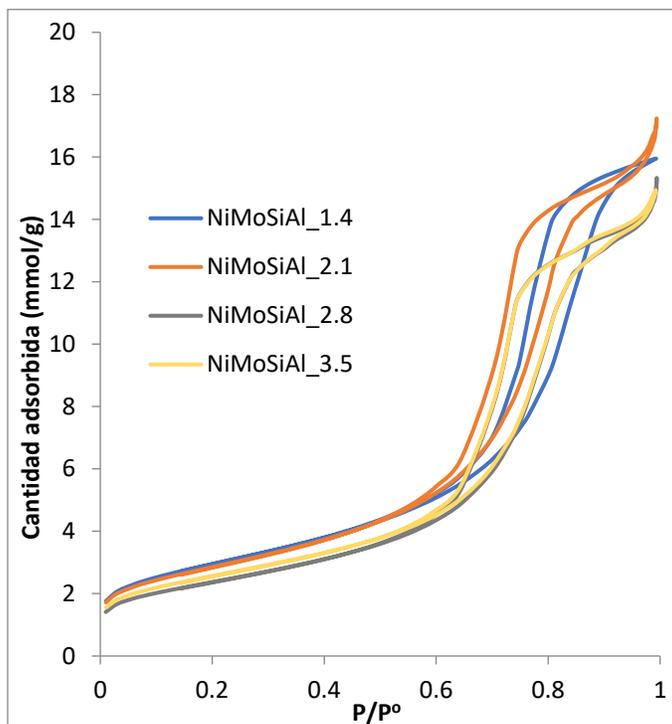


figura 23 Isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno en catalizadores soportados en $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

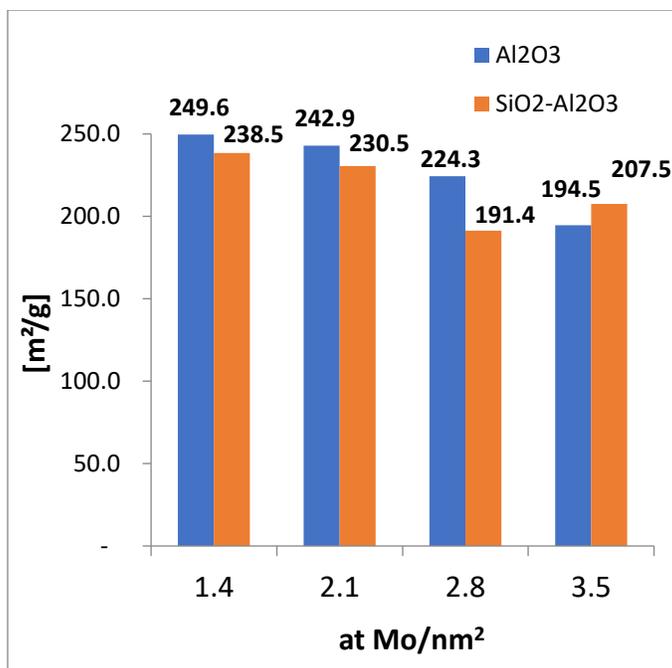


figura 24 Área superficial en catalizadores soportados en Al_2O y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

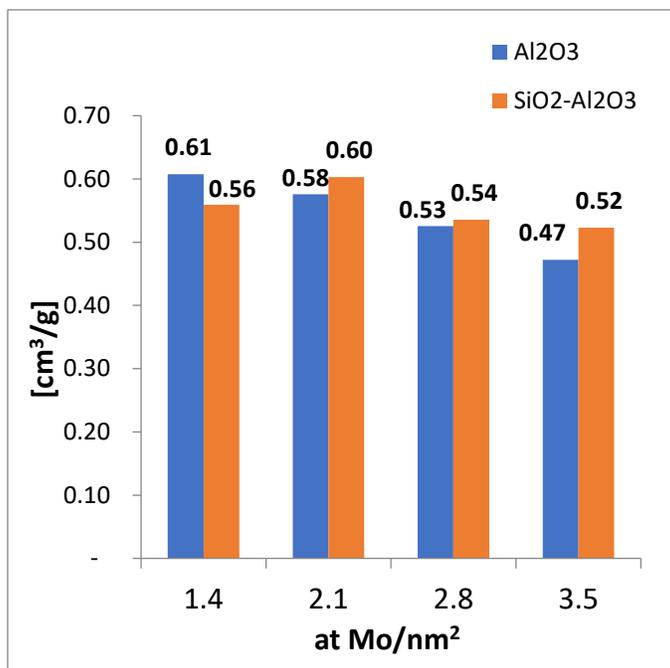


figura 25 Volumen de poro promedio en catalizadores soportados en Al_2O y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

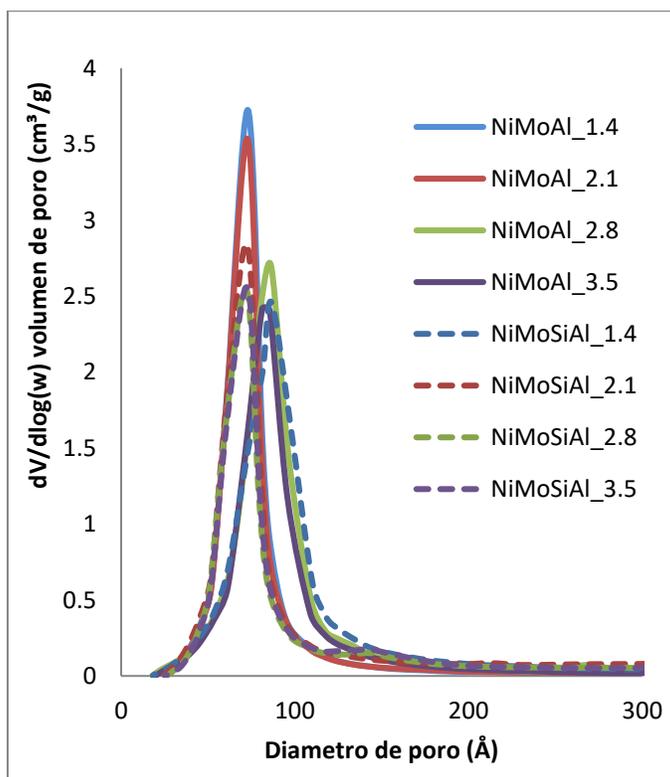


figura 26 Distribución de tamaño de poro en catalizadores soportados en Al_2O_3 y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$



6.2. Microscopia electrónica de Barrido (SEM)

Para obtener información de la composición química de la superficie de los catalizadores se realizó microscopia electrónica de barrido (SEM). Utilizando esta técnica se puede comprobar la cantidad de SiO₂ presente en el soporte mixto previo a la impregnación (cálculos en 7.4). Los resultados de la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** muestran un promedio de 3.75% en peso de SiO₂ considerando los 4 lotes preparados.

Tabla 2 Resultados SEM de los distintos lotes de soporte mixto

Muestra de soporte mixto	% peso SiO ₂
Lote 1	3.4
Lote 2	3.5
Lote 3	3.6
Lote 4	4.5

Los resultados del análisis elemental (% peso), de los catalizadores en su fase oxidada se muestran en la Tabla 3; con los resultados de % en peso y la masa molecular de los distintos elementos se calcula la relación atómica: Ni/(Ni+Mo) de cada serie de catalizadores que se presenta en la Tabla 4. La relación Ni/(Ni+Mo) para los catalizadores soportados en alúmina mantiene un promedio de Ni/(Ni+Mo) \approx 0.20, mientras que la serie del soporte mixto presenta un promedio de Ni/(Ni+Mo) \approx 0.17. Indicando que la presencia del Si en el soporte inhibe la cantidad de Ni con respecto al Mo en los catalizadores, sin embargo, con esta técnica no tenemos información sobre que fase con Ni es la que disminuye en cada serie de catalizadores.

Tabla 3 Resultados SEM de los catalizadores oxidados soportados en Al₂O₃ y SiO₂-Al₂O₃

at Mo/nm ²	γ -Al ₂ O ₃		SiO ₂ /Al ₂ O ₃	
	W%_Ni	W%_Mo	W%_Ni	W%_Mo
1.4	1.82	4.32	1.6	4.22
2.1	3.18	6.9	1.91	6.13
2.8	2.89	8.51	2.63	8.2
3.5	4.93	11.09	3.79	10.18



Tabla 4 Relación atómica Ni/(Ni+Mo) de los catalizadores oxidados soportados en Al₂O y SiO₂-Al₂O₃

	γ -Al ₂ O ₃	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
at Mo/nm ²	Ni/(Ni+Mo)	Ni/(Ni+Mo)
1.4	0.20	0.19
2.1	0.22	0.16
2.8	0.17	0.16
3.5	0.21	0.19

6.3. UV-Vis-DRS

Para obtener información acerca del cambio en la coordinación de los metales soportados debido al incremento de carga metálica y la adición de sílice al soporte alúmina; se obtuvieron espectros de UV-Vis-DRS de las especies oxidadas (figura 27).

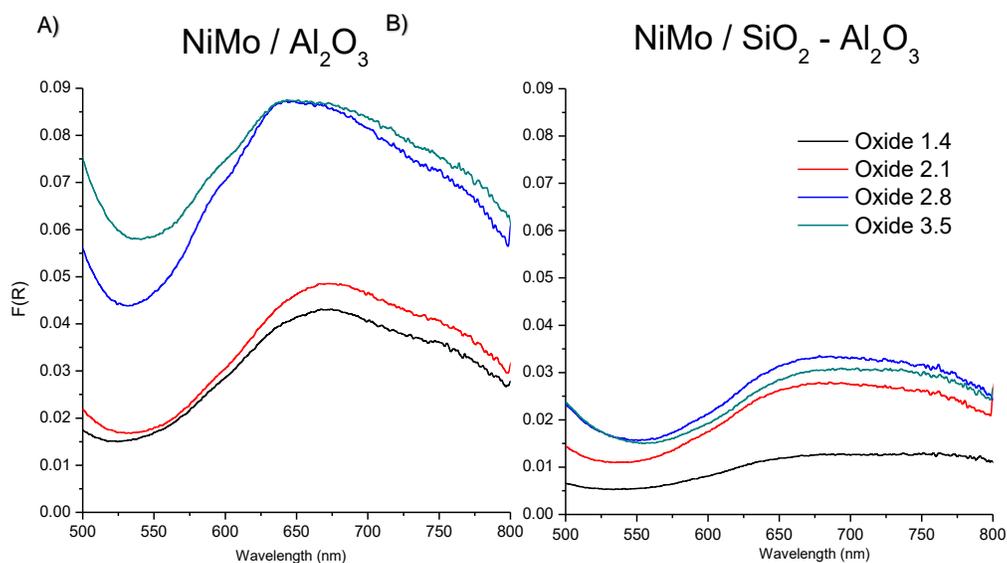


figura 27 Espectros UV-VIS-DRS de A) NiMoAl y B) NiMoSiAl en la región de 500-800 nm.



La figura 27 se muestran los espectros UV-Vis-DRS de los catalizadores oxidados NiMo/Al₂O₃ (figura 27 A) y NiMo/SiO₂ – Al₂O₃(figura 27 B), en la región de 500-800 nm. En los espectros de ambas series de catalizadores podemos ver una banda ancha que incrementa su intensidad con el aumento de la de la carga metálica, excepto por la carga más alta (3.5 $\frac{atMo}{nm^2}$) en la serie de SiO₂ – Al₂O₃; por otra parte, la serie de catalizadores NiMoSiAl presenta bandas menos intensas en comparación con la serie soportada en alúmina. El doblete que se presentan en ambas series de catalizadores a 595 y 630 nm se atribuye a la especie Ni²⁺ en coordinación tetraédrica (Ni_{Td}²⁺).^{50,51} La banda de absorción a 730 nm se asocia con el Ni²⁺ en coordinación octaédrica (Ni_{Oh}²⁺).^{50,52} Las intensidades de los picos de Ni_{Oh}²⁺ y Ni_{Td}²⁺ para los catalizadores NiMoAl y NiMoSiAl se reportan en la Tabla 5

Tabla 5 Intensidad de las bandas de Ni_{Oh} y Ni_{Td} y la relación Ni_{Oh}/Ni_{Td} para los catalizadores NiMoAl y NiMoSiAl

atMo/nm ²	Intensidad F (R)							
	NiMo/Al ₂ O ₃				NiMo/SiO ₂ .Al ₂ O ₃			
	595 nm	630 nm	730 nm	Ni _{Oh} ²⁺ /Ni _{Td} ²⁺ (730 nm/630 nm)	595 nm	630 nm	730 nm	Ni _{Oh} ²⁺ /Ni _{Td} ²⁺ (730 nm/630 nm)
1.4	0.027	0.038	0.038	1.0	0.008	0.011	0.013	1.2
2.1	0.029	0.041	0.042	1.0	0.017	0.023	0.027	1.1
2.8	0.069	0.085	0.075	0.9	0.021	0.028	0.033	1.2
3.5	0.073	0.085	0.078	0.9	0.019	0.025	0.031	1.2

En la Tabla 5 se observa que la relación Ni_{Oh}²⁺/Ni_{Td}²⁺, es mayor para los catalizadores NiMoSiAl en comparación con los soportados en alúmina, indicando que esta serie presenta menor proporción de Ni_{Td}²⁺ (asociado a la fase NiAl₂O₄)⁵¹ que podemos asociar al hecho de que el soporte SiAl no favorece a la formación de las especies Ni_{Td}²⁺, apoyando la idea de que la adición de sílice favorece la formación de la fase oxidada Ni_{Oh}²⁺, precursora de la fase activa⁵³.

6.4. Microscopia electrónica de transmisión TEM

La longitud y apilamiento de los catalizadores sulfurados se evaluó por medio de la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM), de donde se obtuvieron



micrografías de los cristalitas MoS_2 presentes en las dos series de catalizadores (Al_2O_3 y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) con sus diferentes cargas metálicas (1.4, 2.1, 2.8 y 3.5 at Mo/nm^2), adicionalmente con la finalidad de tener una visión más amplia del efecto de la carga en la longitud y apilamiento, se incluyen los resultados de dos catalizadores (uno para cada soporte), con una carga de 4.5 at Mo/nm^2 los cuales fueron preparados, activados y medidos por el mismo método descrito en la parte experimental de este documento. El análisis de las micrografías se realizó midiendo la longitud y apilamiento de más de 500 cristalitas de MoS_2 , por medio del software Gatan Digital Micrograph. Los resultados del análisis estadístico de longitud y apilamiento para ambas series de catalizadores se presentan de la figura 28 a la figura 33.

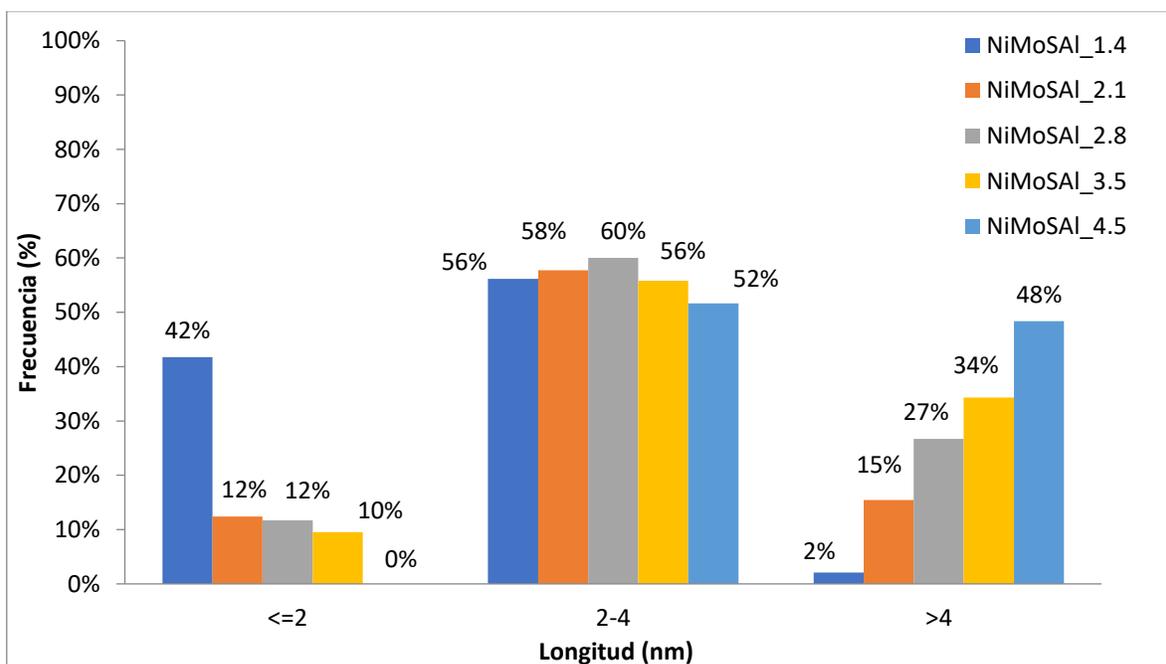


figura 28 Distribución de longitudes en catalizadores sulfurados soportados en Al_2O_3

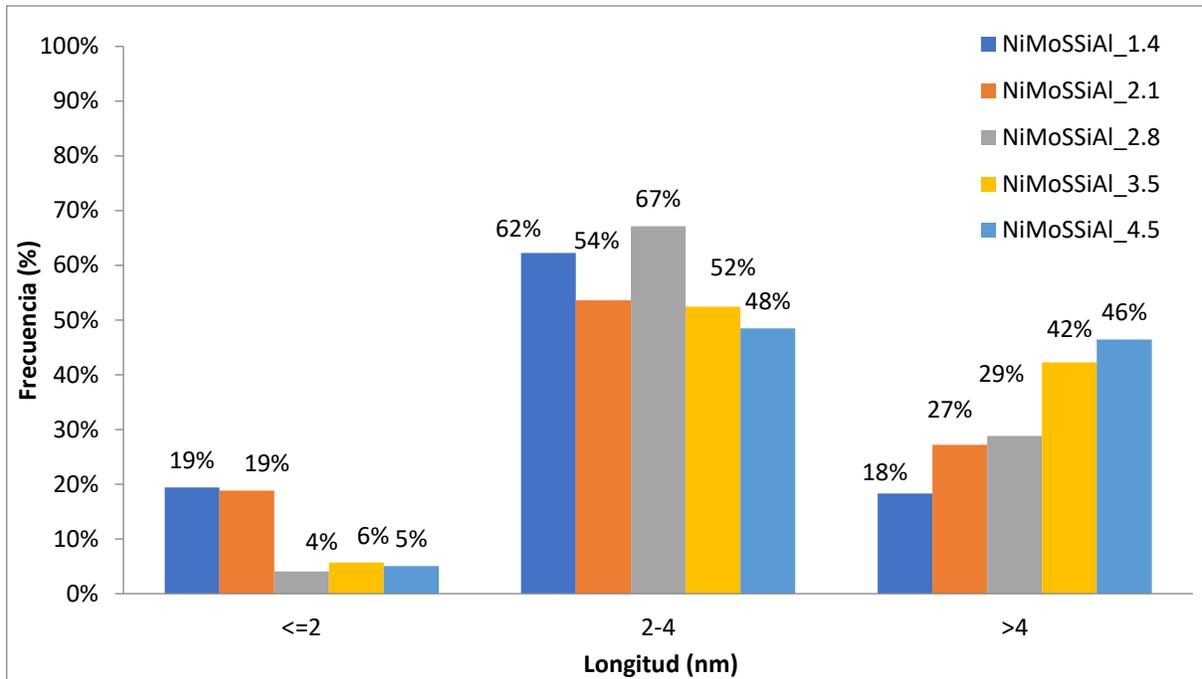


figura 29 Distribución de longitudes en catalizadores sulfurados soportados en $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

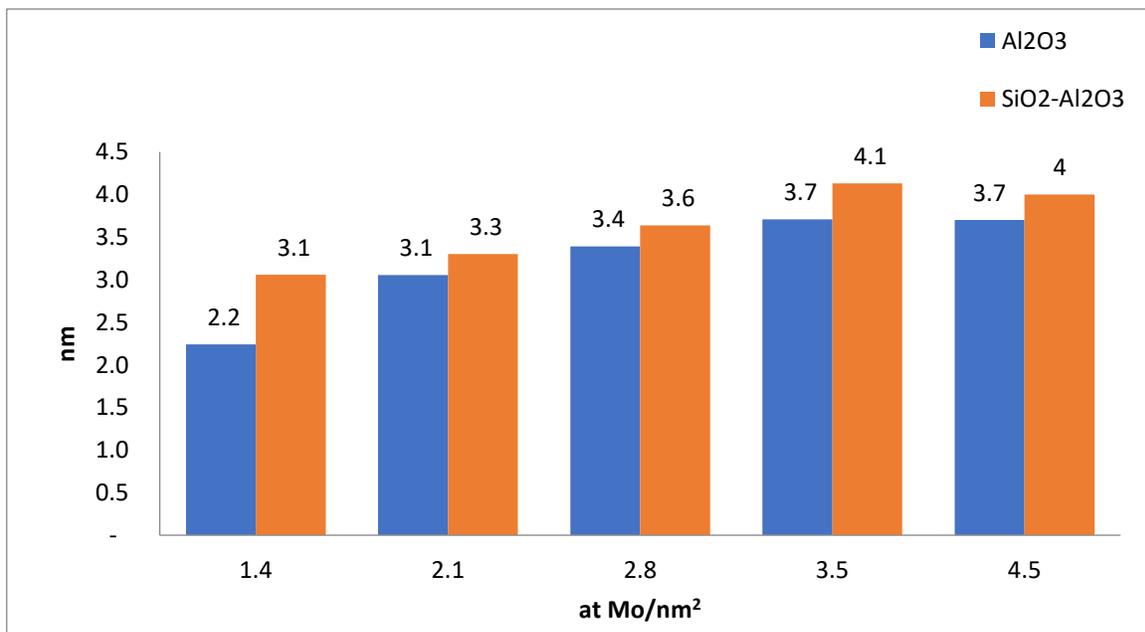


figura 30 Longitud promedio para los catalizadores soportados en Al_2O_3 y $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

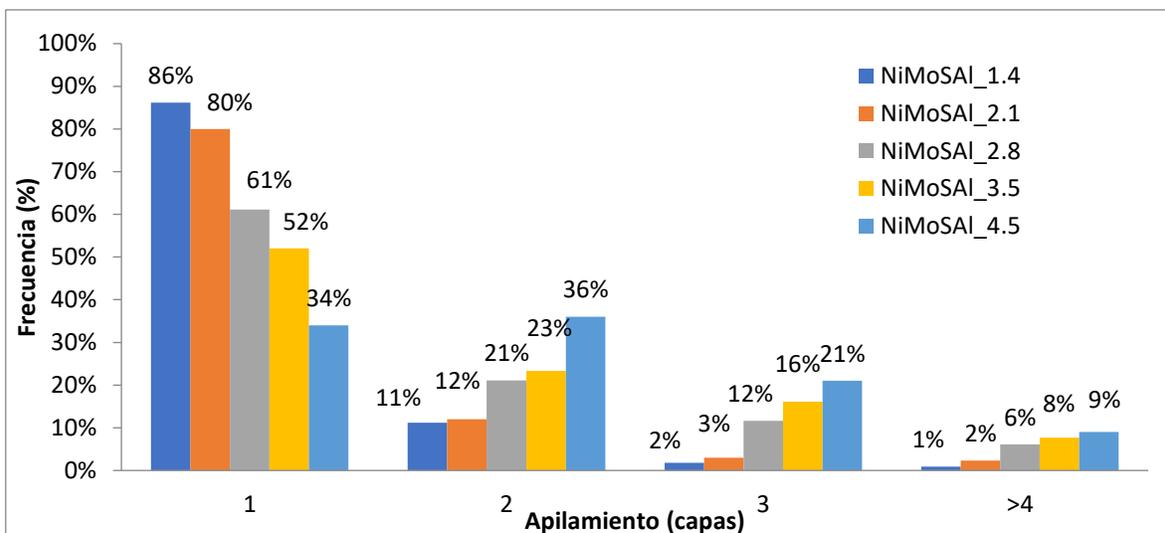


figura 31 Distribución de apilamiento en catalizadores sulfurados soportados en Al_2O_3

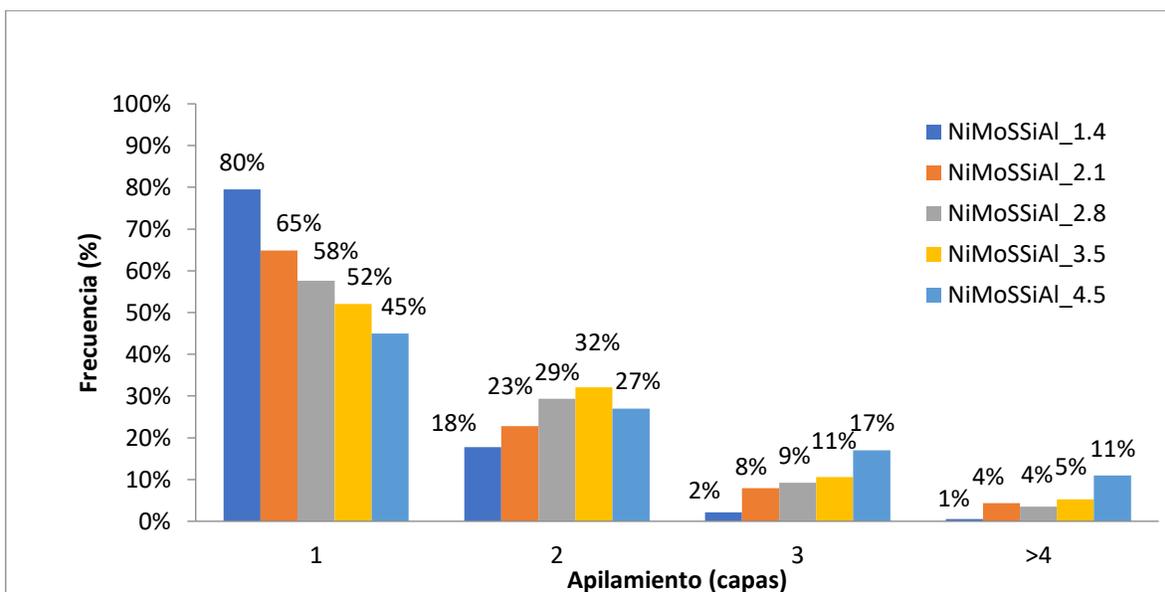


figura 32 Distribución de apilamiento en catalizadores sulfurados soportados en $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

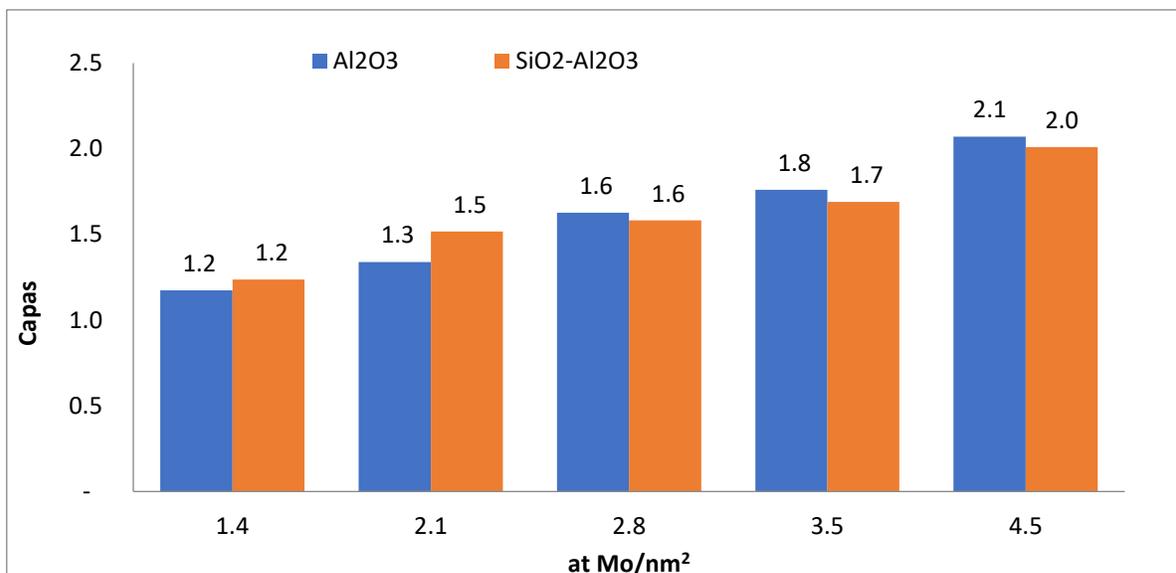


figura 33 Apilamiento promedio para los catalizadores soportados en Al₂O₃ y SiO₂-Al₂O₃

El aumento de la carga metálica (Mo y Ni) indujo en ambas series de catalizadores la formación de cristales de mayor longitud (figura 28, figura 29 y figura 30), la frecuencia de los cristales <2 nm decrece al incrementar la carga metálica, mientras que la frecuencia de los cristales > 4 nm se incrementa. La frecuencia de los cristales con longitud entre 2 y 4 nm para la serie de alúmina se encuentra entre 52-60%, lo que indica que los cristales con este rango de longitud predominan en los cuatro catalizadores sin importar la carga metálica. Para la serie soportada en SiO₂-Al₂O₃ la distribución de cristales <2 nm disminuye, distribuyéndose en cristales con longitudes mayores en comparación con la serie soportada en alúmina, donde para todas las cargas hubo un incremento notable en la frecuencia de cristales > 4 nm, en cargas altas. Con los resultados de longitud se aprecia una reducción en la dispersión en los catalizadores soportados en sílice-alúmina, es decir se favorece el crecimiento de la longitud de los cristalitos, sobre la formación de nuevos.

La distribución del apilamiento de los cristales MoS₂ en ambos soportes (figura 31, figura 32 y figura 33), indica que los cristales de una capa predominan; sin embargo la distribución de apilamiento en los catalizadores soportados en sílice-alúmina, se desplazó más a 2 capas comparados con la serie soportada en alúmina, por lo que los cristales de los catalizadores soportados en sílice-alúmina se encuentran más apilados que la serie soportada en alúmina.



Podemos concluir que el efecto de la sílice en el soporte para las cargas metálicas preparadas (1.4, 2.1, 2.8, 3.5 y 4.5 at Mo/nm²), generó cristales más largos, pero de un apilamiento similar. Este comportamiento implica que el número de átomos de Mo expuestos en el borde del cristal sea afectado y, por consiguiente, también el desempeño del catalizador. Las características morfológicas de las partículas repercuten directamente en la población relativa de átomos de Mo presentes en el borde superior del cristal y en su borde total. Los sitios de hidrogenación se encuentran localizados cerca del plano superior del cristal,⁵⁴ la población de estos sitios activos debe de ser proporcional al número de átomos de Mo en el borde superior. Utilizando el modelo geométrico de Kasztelan⁵⁵, se puede estimar la cantidad de átomos de Mo localizados en todo el borde y también los localizados en el borde superior, el detalle de este cálculo se muestra en el apéndice 7.5.

El número de átomos de Mo de borde total y superior de cada catalizador se presenta en las figura 34 y figura 35, donde se observa una tendencia creciente en los átomos de borde totales, a diferencia de los átomos de borde superior que presentan un máximo en 3.5 at Mo/nm² para los catalizadores soportados en alúmina o tienden a permanecer constantes después de 2.8 at Mo/nm².

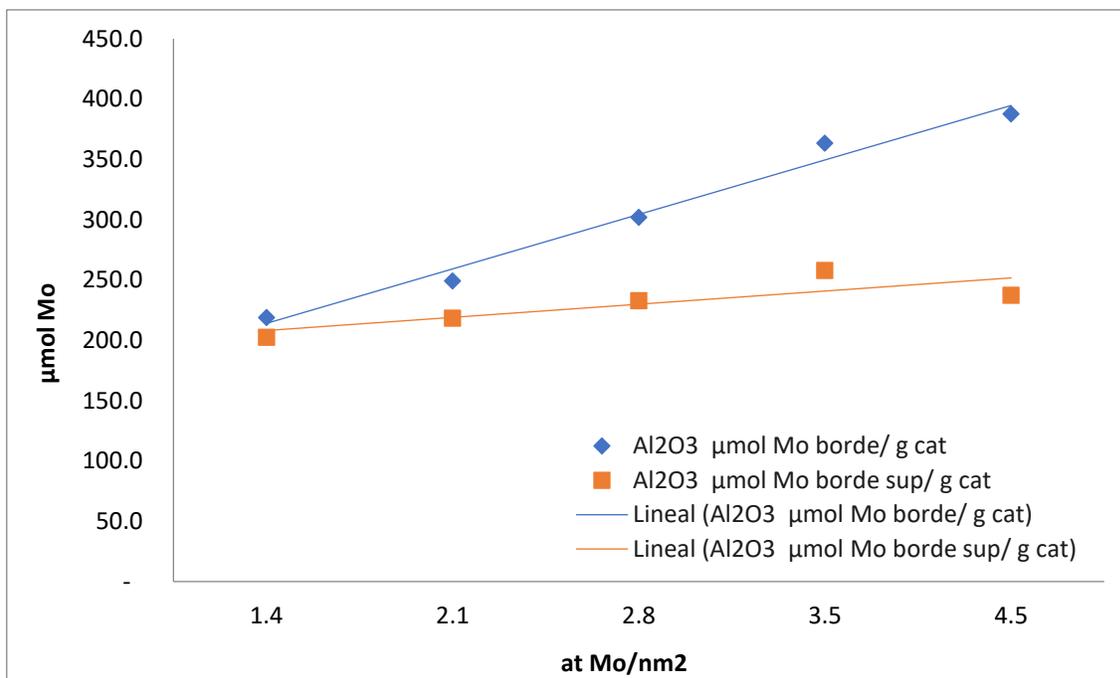


figura 34 Átomos de molibdeno de borde total y de borde superior en catalizadores soportados en Al₂O₃

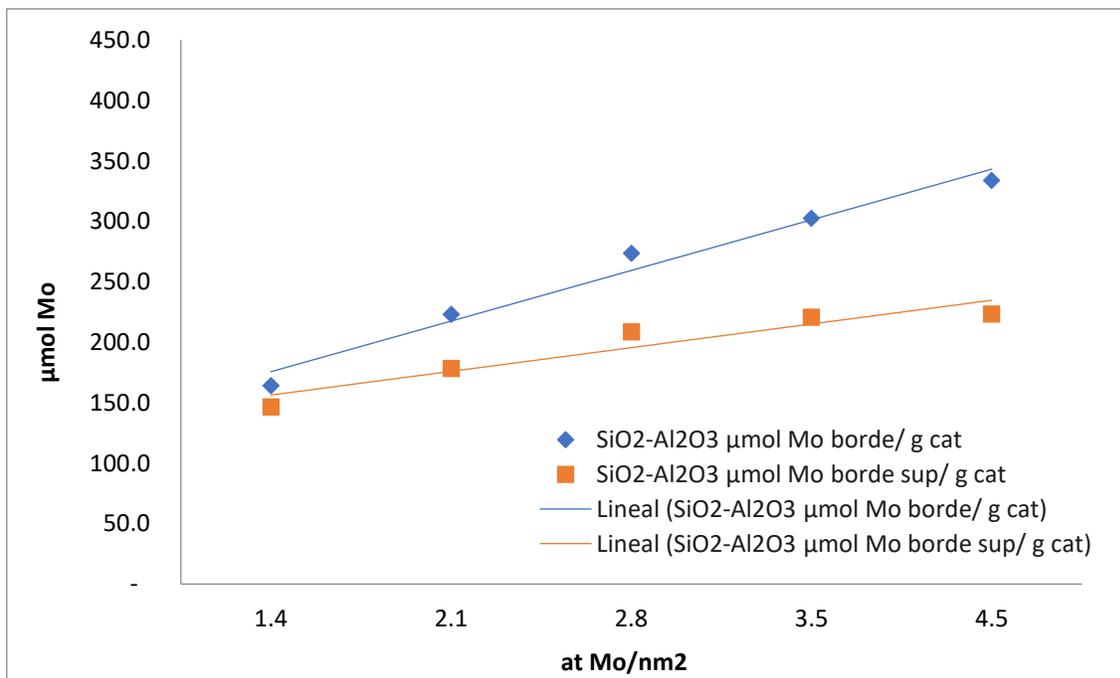


figura 35 Átomos de molibdeno de borde total y de borde superior en catalizadores soportados en SiO₂-Al₂O₃



Estos resultados indican que después de un límite en el incremento de la carga metálica (3.5 y 4.5 átomos de Mo/nm²), se tiene poca contribución en la formación de bordes superiores en los cristalitos mientras que los átomos totales de Mo en todo el borde mantienen una tendencia creciente casi lineal con la carga metálica. Esto implica que el exceso de Mo (después de la monocapa) apila los cristales, por lo que el número de átomos en el borde superior ya no crece linealmente con la carga. Con los resultados de TEM podemos calcular la dispersión de átomos de Mo de borde superior en el cristal (D),⁵⁵ que serán necesarios para los cálculos del nivel de promoción en el borde superior.

$$D = \frac{atMo_{Borde\ sup}}{atMo_{Total}}$$

Tabla 6 Dispersión de átomos de Mo de borde superior en catalizadores NiMoSAI y NiMoSSiAl

Catalizador	D _{TEM}
NiMoSAI_1_4	0.4503
NiMoSAI_2_1	0.3274
NiMoSAI_2_8	0.2626
NiMoSAI_3_5	0.2233
NiMoSSiAl_1_4	0.3331
NiMoSSiAl_2_1	0.2792
NiMoSSiAl_2_8	0.2441
NiMoSSiAl_3_5	0.208

6.5. Equilibrio Líquido-Vapor en las pruebas de actividad catalítica

La evaluación de la actividad de los catalizadores NiMoSAI y NiMoSSiAl en la reacción de hidrogenación de piridina, se llevó a cabo en un reactor por lotes a 1200 psi de presión y 320 °C de temperatura.

El avance de la reacción se siguió con la toma de muestras del líquido del interior del reactor a distintos tiempos durante la reacción: alimentación el reactor, 0, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 420 min. Las muestras se inyectaron al cromatógrafo de gases inmediatamente después de ser tomadas (figura 36). Adicionalmente, distintas muestras fueron inyectadas a un cromatógrafo de gases acoplado a un



espectrómetro de masas, donde se identificaron además de la piridina: piperidina, pentilpiperidina y pentano en sus distintos tiempos de retención.

Asumiendo que el factor de respuesta del cromatógrafo (es decir, la sensibilidad del detector de ionización de flama a los cambios de concentración), es el mismo para los distintos componentes en las muestras inyectadas, se pueden conocer las concentraciones de los componentes presentes en la fase líquida recolectada de la toma muestra del reactor (Lm_{tn} en la figura 36), a lo largo la reacción (7h).

La figura 36 muestra un esquema del sistema de estudio y sus distintas variables, donde las marcadas en verde son aquellas conocidas y las marcadas en naranja aquellas que se deben calcular.

Con el sistema de estudio y las variables definidas, podemos obtener las concentraciones de los distintos componentes en la fase líquido y vapor dentro del reactor, modelando el equilibrio de fases y resolviéndolo con una simulación que considere todas las variables y restricciones del sistema. Los equilibrios líquido vapor se calcularon con un modelo termodinámico UNIQUAC^{56,57}, utilizando el software Aspen Plus, para cada tiempo y para cada catalizador (ver apéndice 917.6). Con el sistema definido en fases y componentes, tenemos la base para estimar los parámetros de las ecuaciones cinéticas que se propongan.

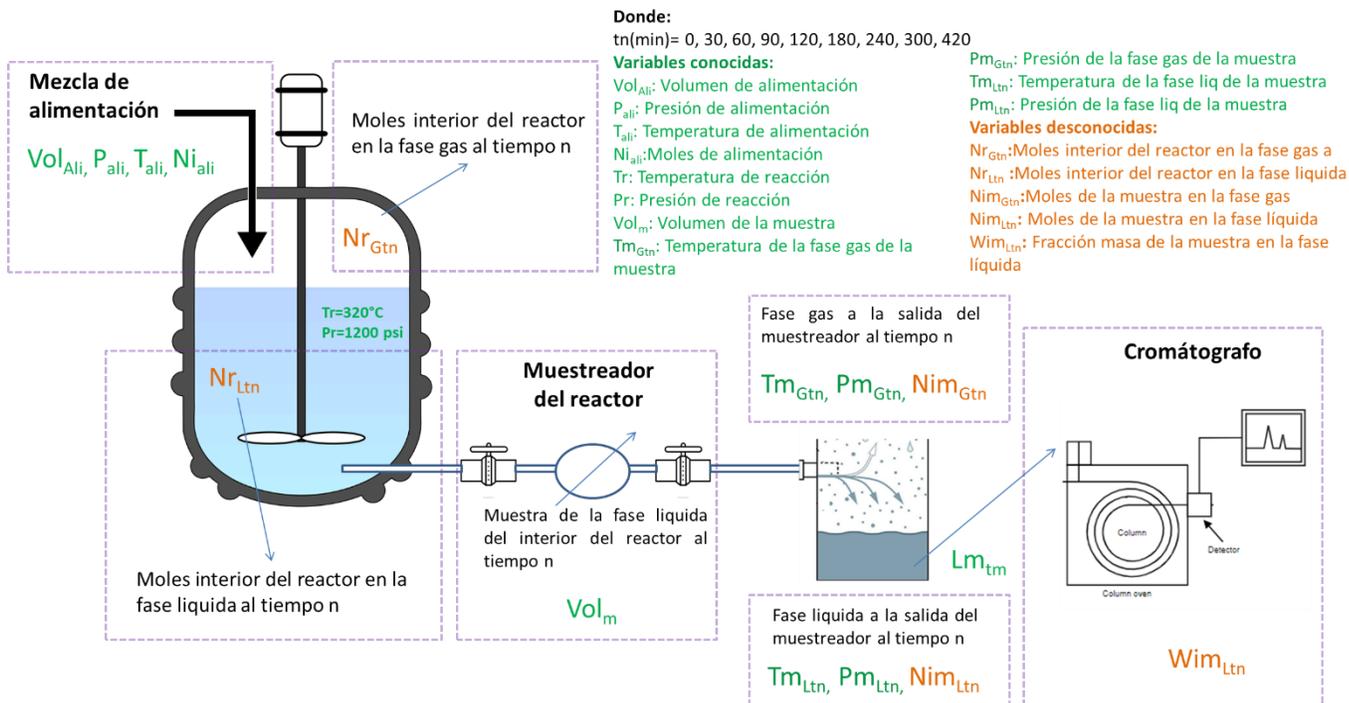


figura 36 sistema de estudio de reacción de HDN

Con los resultados de la simulación conocemos la distribución de los componentes en sus distintas fases dentro del reactor y a la salida del muestreador, por lo que ahora tenemos la concentración de cada una de las especies en la reacción y su distribución para ambas fases dentro del reactor. De la figura 37 a la figura 44, se muestra el cambio en la cantidad de moles de cada especie con respecto al tiempo, para cada uno de los ocho catalizadores. Donde cada una de las figuras consta de tres gráficas (A, B y C). La primera gráfica (A), muestra el cambio en la concentración del total de moles de las diferentes especies dentro del reactor (moles en fase líquida + moles en fase vapor); la segunda gráfica (B), muestra los moles de cada especie la fase líquida y la tercera gráfica (C), los moles de cada especie en la fase vapor.

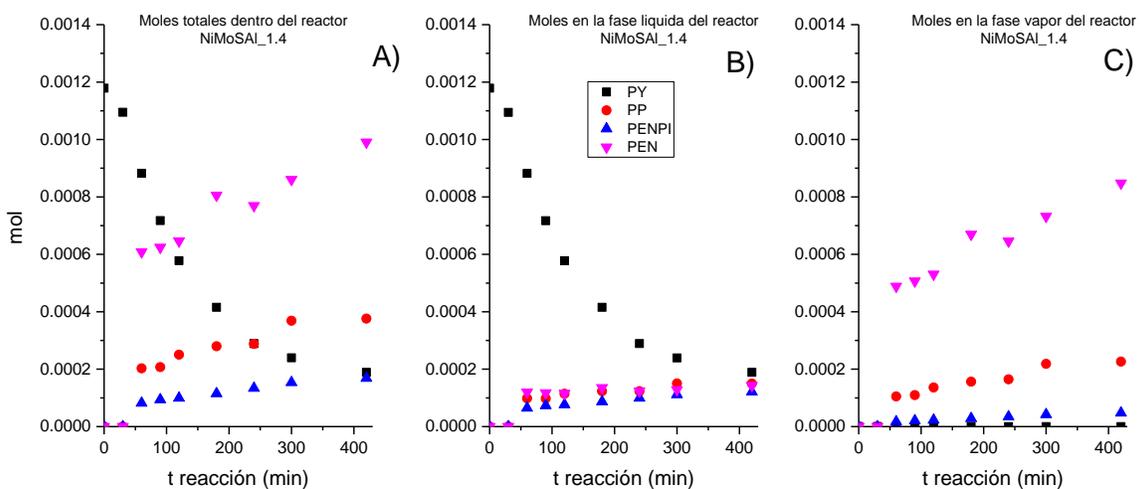


figura 37 Distribución de las distintas especies A) totales dentro del reactor, B) en la fase líquida y C) la fase vapor para la reacción con el catalizador NiMoSAI_1.4

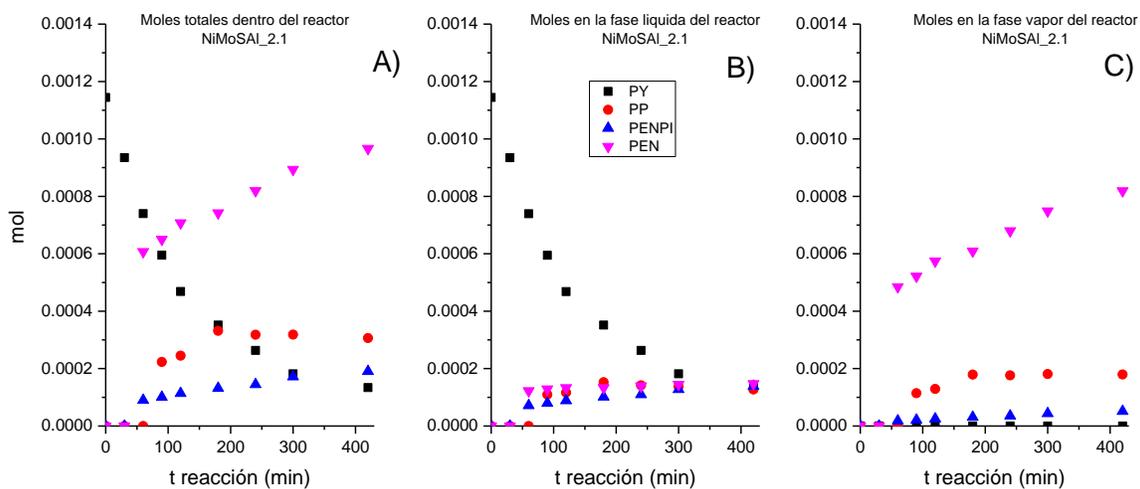


figura 38 Distribución de las distintas especies A) totales dentro del reactor, B) en la fase líquida y C) la fase vapor para la reacción con el catalizador NiMoSAI_2.1

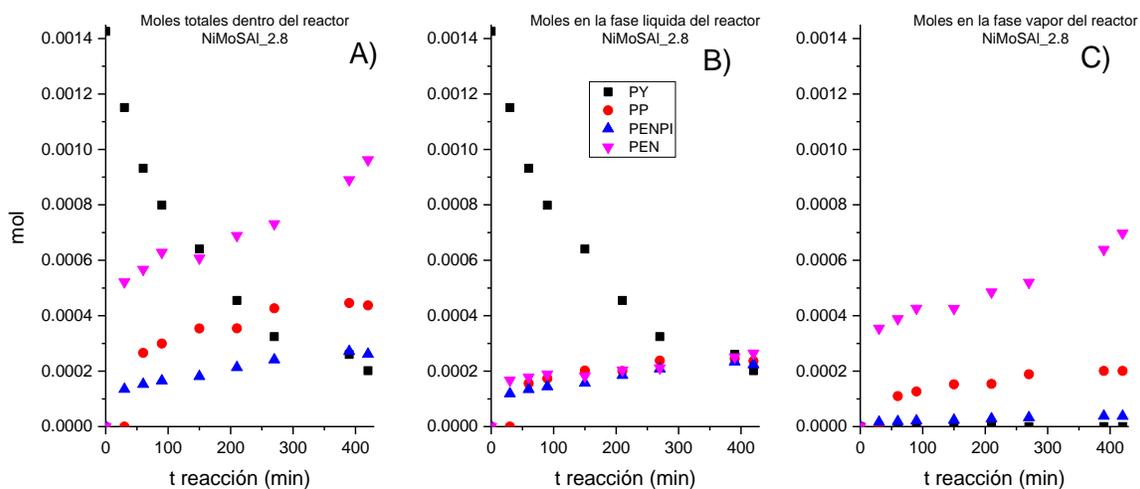


figura 39 Distribución de las distintas especies A) totales dentro del reactor, B) en la fase líquida y C) la fase vapor para la reacción con el catalizador NiMoSAI_2.8

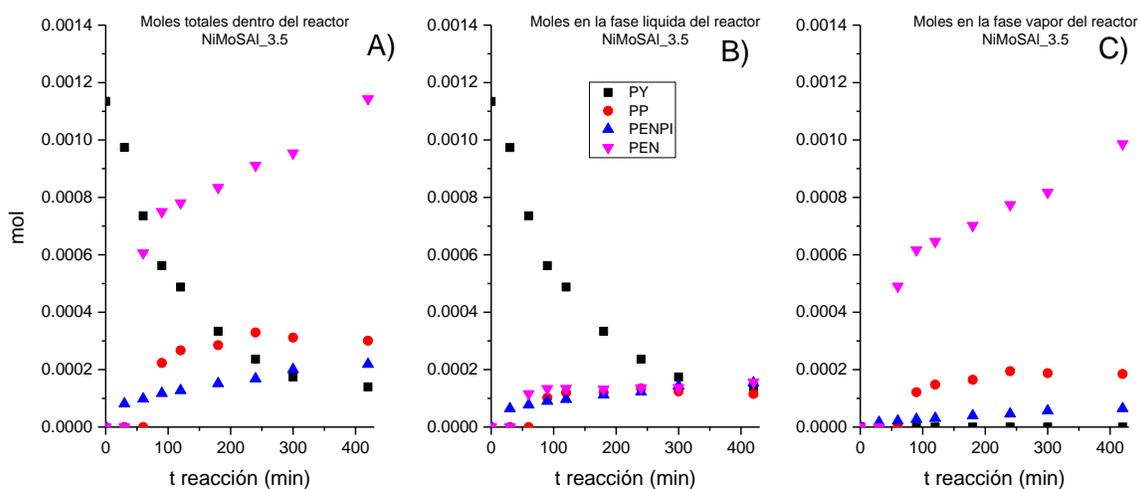


figura 40 Distribución de las distintas especies A) totales dentro del reactor, B) en la fase líquida y C) la fase vapor para la reacción con el catalizador NiMoSAI_3.5

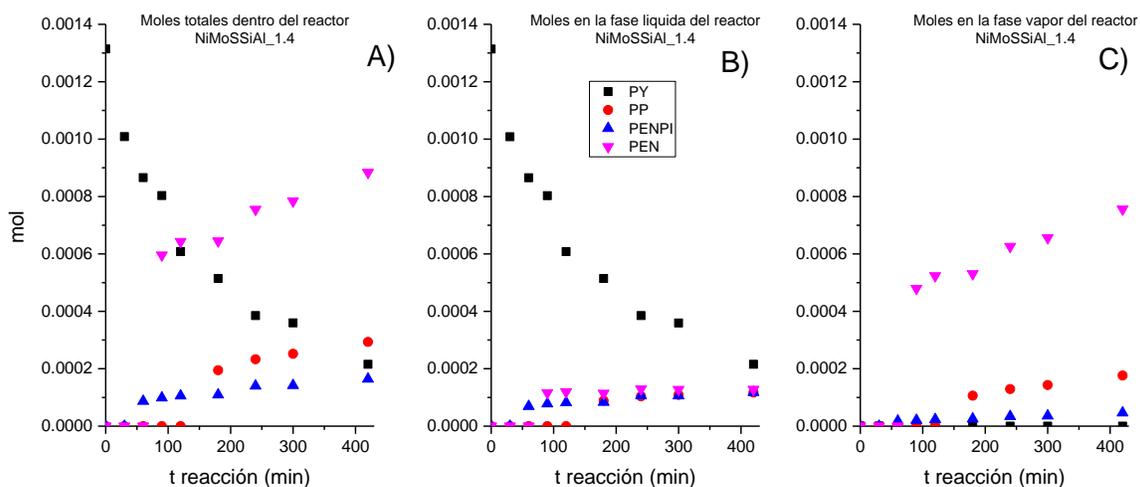


figura 41 Distribución de las distintas especies A) totales dentro del reactor, B) en la fase líquida y C) la fase vapor para la reacción con el catalizador NiMoSSiAl_1.4

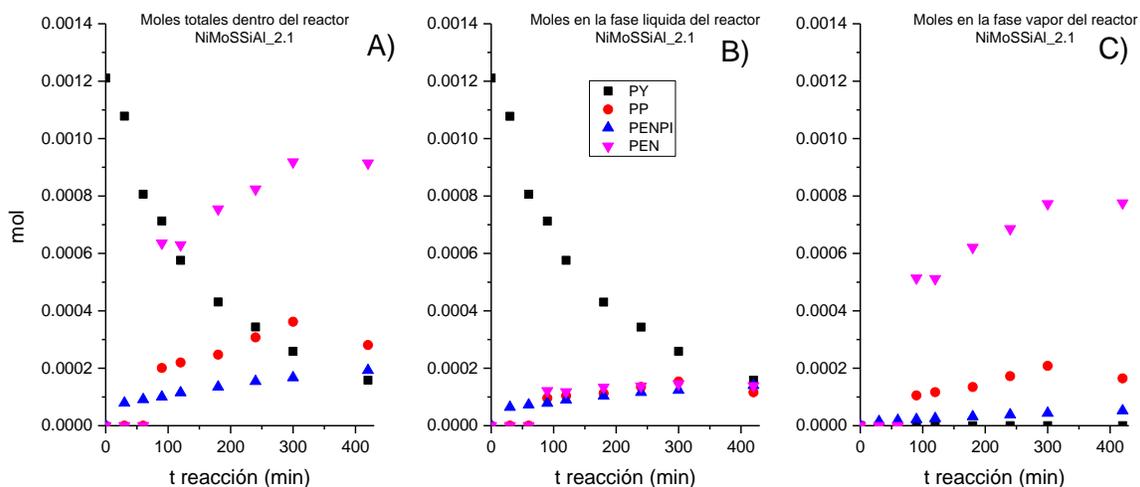


figura 42 Distribución de las distintas especies A) totales dentro del reactor, B) en la fase líquida y C) la fase vapor para la reacción con el catalizador NiMoSSiAl_2.1

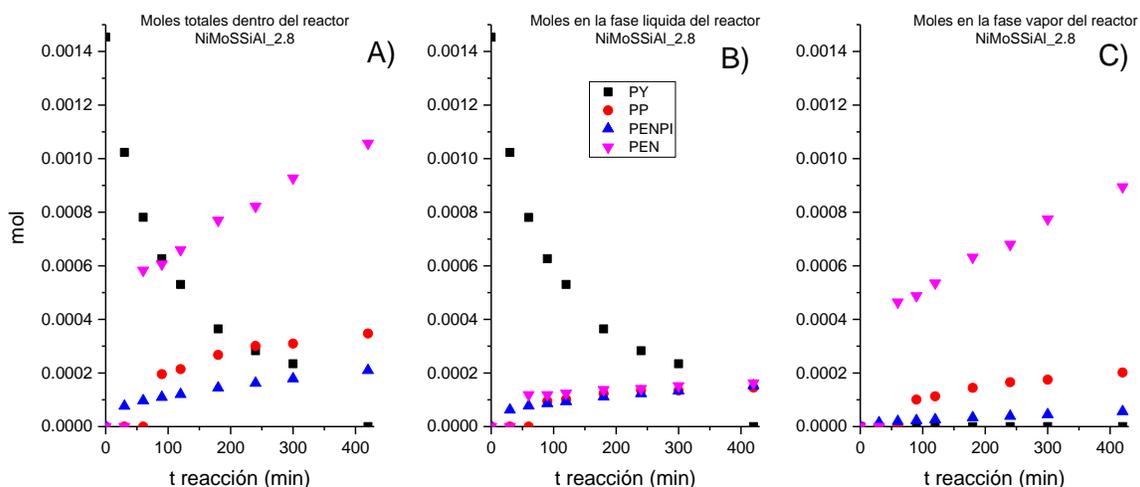


figura 43 Distribución de las distintas especies A) totales dentro del reactor, B) en la fase líquida y C) la fase vapor para la reacción con el catalizador NiMoSSiAl_2.8

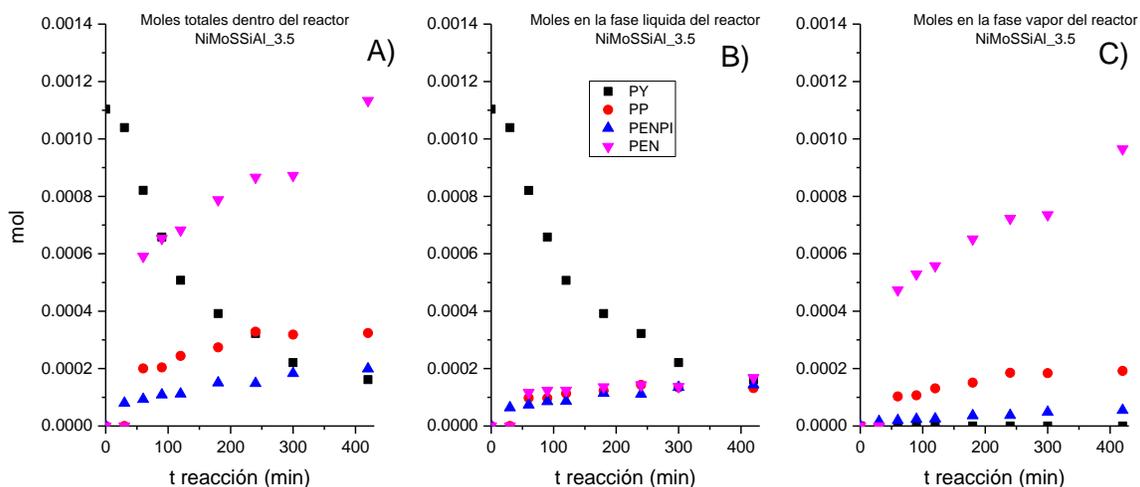


figura 44 Distribución de las distintas especies A) totales dentro del reactor, B) en la fase líquida y C) la fase vapor para la reacción con el catalizador NiMoSSiAl_3.5

Los resultados presentados de las distribuciones de los distintos componentes en cada una de las fases presentados de la figura 37 a la figura 44, nos servirán como base para la estimación de los parámetros de las ecuaciones cinéticas para cada catalizador en cada soporte.

6.6. Cinética de la hidrogenación de piridina

De acuerdo con los mecanismos de reacción reportados^{43,58} el primer paso en la reacción de hidrogenación de piridina, es la hidrogenación reversible de



piridina a piperidina. Para la reacción en fase líquida que se muestra en la figura 12⁴⁴ (la cual se muestra nuevamente), la piperidina reacciona con H_2 para formar pentilamina y la pentilamina sigue 2 rutas de reacción:^{41,44}

- Denitrogenación para la formación de pentano
- Condensación con piperidina para la formación de pentilpiperidina

Paralelamente a la denitrogenación de pentilamina para la formación de pentano, se tiene la dealquilación de la pentilpiperidina para la formación de pentano.

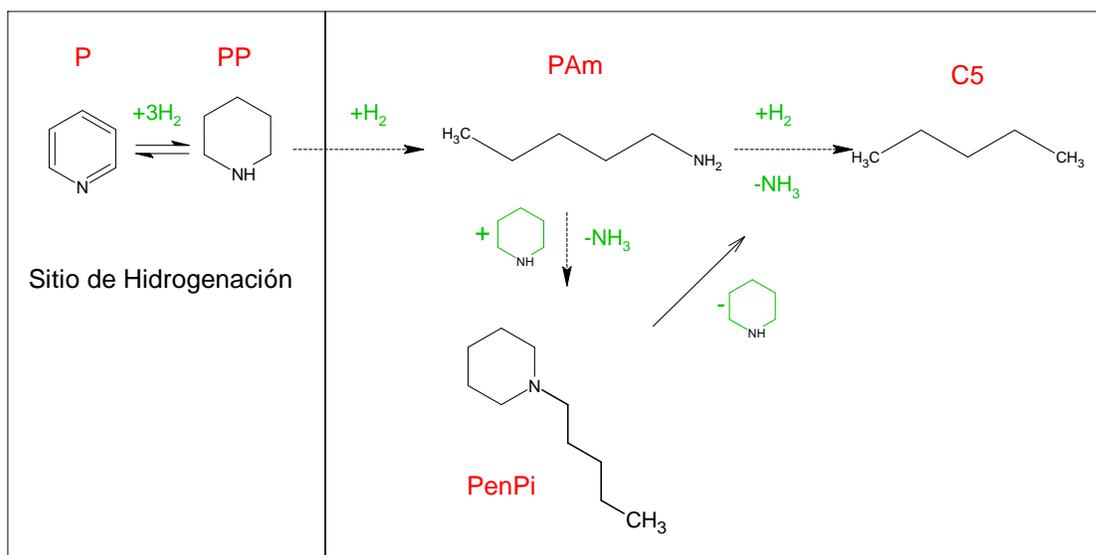


figura 45 Esquema de reacción de la HDN de piridina en fase líquida⁴⁴

Para el desarrollo del modelo cinético del esquema de reacción que se muestra en la figura 12, se formularán las ecuaciones de rapidez por medio de la metodología LHHW, para cada uno de los componentes involucrados en la reacción, considerando que los sitios activos son independientes entre sí y que la hidrogenación reversible de piridina se lleva a cabo en sitios de hidrogenación.⁵⁹ El H_2 se encuentra en exceso como se muestra en los resultados de las simulaciones en la sección 7.6, por lo que las reacciones que consumen hidrógeno se consideran de pseudo primer orden. En el apéndice 7.7 se desarrollan las ecuaciones cinéticas para cada componente presente en la reacción, donde se tratará cada paso como una reacción elemental.



6.6.1. Resumen de ecuaciones de rapidez para el sistema de hidrogenación de piridina

A continuación, se presenta el resumen de las ecuaciones cinéticas para cada componente presente en la reacción, además de las unidades para cada elemento de la ecuación en el Cuadro 1.

Piridina:

$$r_P = -r_{P_1S}$$

$$r_P = -\frac{k_{P_1S}K_{P_1Ad}C_{S_{HT}}(N_P - \frac{N_{PP}}{K_G})}{1 + K_{P_1Ad}N_P + K_{PP_1Ad}N_{PP}}$$

Piperidina:

$$r_{PP} = r_{P_1S} - r_{PP_2S} - r_{PP_3S} + r_{Penpi_4S}$$

$$r_{PP} = \frac{k_{P_1S}K_{P_1Ad}C_{S_{HT}}(N_P - \frac{N_{PP}}{K_G})}{1 + K_{P_1Ad}N_P + K_{PP_1Ad}N_{PP}} - \frac{k_{PP_2S}K_{PP_2Ad}N_{PP}C_{S_{IS_T}}}{(1 + N_{PP}K_{PP_2Ad} + N_{P_{Am}}K_{P_{Am_2Ad}})} - \frac{k_{PP_3S}N_{PP}K_{PP_3Ad}N_{P_{Am}}K_{P_{Am_3Ad}}C_{S_{ON_T}}^2}{(1 + N_{PP}K_{PP_3Ad} + N_{P_{Am}}K_{P_{Am_3Ad}} + N_{Penpi}K_{Penpi_3Ad})^2} + \frac{k_{Penpi_4S}K_{Penpi_4Ad}N_{Penpi}C_{S_{DE_T}}^2}{(1 + N_{Penpi}K_{Penpi_4Ad} + N_{PP}K_{PP_4Ad} + N_{C_5}K_{C_{5_4Ad}})^2}$$

Pentilperidina:



$$r_{Penpi} = r_{PP_3S} - r_{Penpi_4S}$$

$$r_{Penpi} = \frac{k_{PP_3S} N_{PP} K_{PP_3Ad} N_{PAm} K_{PAm_3Ad} C_{SONT}^2}{(1 + N_{PP} K_{PP_3Ad} + N_{PAm} K_{PAm_3Ad} + N_{Penpi} K_{Penpi_3Ad})^2} - \frac{k_{Penpi_4S} K_{Penpi_4Ad} N_{Penpi} C_{SDET}^2}{(1 + N_{Penpi} K_{Penpi_4Ad} + N_{PP} K_{PP_4Ad} + N_{C_5} K_{C_{54}Ad})^2}$$

Pentano:

$$r_{C_5} = r_{Penpi_4S} + r_{PAm_5S}$$

$$r_{C_5} = \frac{k_{Penpi_4S} K_{Penpi_4Ad} N_{Penpi} C_{SDET}^2}{(1 + N_{Penpi} K_{Penpi_4Ad} + N_{PP} K_{PP_4Ad} + N_{C_5} K_{C_{54}Ad})^2} + \frac{k_{PAm_5S} C_{SDNT} K_{PAm_5Ad} N_{PAm} C_{SDNV}}{(1 + K_{PAm_5Ad} N_{PAm} + K_{C_{55}Ad} N_{C_5})}$$



Pentilamina:

$$r_{PA_m} = r_{PP_2S} - r_{PP_3S} - r_{PA_{m5}S}$$

$$r_{PA_m} = \frac{k_{PP_2S}K_{PP_2Ad}N_{PP}C_{S_{IS_T}}}{(1 + N_{PP}K_{PP_2Ad} + N_{PA_m}K_{PA_{m2}Ad})} - \frac{k_{PP_3S}N_{PP}K_{PP_3Ad}N_{PA_m}K_{PA_{m3}Ad}C_{S_{ON_T}}^2}{(1 + N_{PP}K_{PP_3Ad} + N_{PA_m}K_{PA_{m3}Ad} + N_{Penpi}K_{Penpi3Ad})^2} - \frac{k_{PA_{m5}S}C_{S_{DN_T}}K_{PA_{m5}Ad}N_{PA_m}C_{S_{DN_V}}}{(1 + K_{PA_{m5}Ad}N_{PA_m} + K_{C_{55}Ad}N_{C_5})}$$

Cuadro 1 Descripción de variables y unidades

Cuadro 1: Descripción de variables y unidades

Variable	Símbolo	Unidades
Rapidez de reacción de piridina	r_P	$\frac{mol}{min * g_{cat}}$
Rapidez de hidrogenación superficial de piridina en el sitio de hidrogenación	r_{P_1S}	$\frac{mol}{min * g_{cat}}$

Continúa en la siguiente pagina



Cuadro 1 –continuación de la pagina anterior

Variable	Símbolo	Unidades
Constante de rapidez de reacción superficial en el sitio de hidrogenación	k_{P_1S}	$\frac{1}{min}$
Constante de equilibrio de adsorción de piridina en el el sitio de hidrogenación	K_{P_1Ad}	$\frac{1}{mol}$
Concentración total de sitios de hidrogenación	$C_{S_{HT}}$	$\frac{mol}{g_{cat}}$
Moles de piridina en el liquido	N_P	mol
Moles de piperidina en el liquido	N_{PP}	mol
Constante de equilibrio global de la hidrogenación de piridina	K_G	<i>Adimensional</i>
Constante de equilibrio de adsorción de piperidina en el el sitio de hidrogenación	K_{PP_1Ad}	$\frac{1}{mol}$
Rapidez de reacción de piperidina	r_{PP}	$\frac{mol}{min * g_{cat}}$
Rapidez de reacción superficial de piperidina en el sitio de hidrogenólisis	r_{PP_2S}	$\frac{mol}{min * g_{cat}}$

Continúa en la siguiente pagina



Cuadro 1 –continuación de la pagina anterior

Variable	Símbolo	Unidades
Rapidez de reacción superficial de piperidina en el sitio de condensación	r_{PP_3S}	$\frac{mol}{min * g_{cat}}$
Rapidez de reacción superficial de piperidina en el sitio de dealquilación	r_{Penpi_4S}	$\frac{mol}{min * g_{cat}}$
Constante de rapidez de reacción superficial de piperidina en el sitio de hidrogenolisis	k_{PP_2S}	$\frac{1}{min}$
Constante de equilibrio de adsorción de piperidina en el sitio de hidrogenolisis	K_{PP_2Ad}	$\frac{1}{mol}$
Concentración total de sitios de hidrogenólisis	C_{SIS_T}	$\frac{mol}{g_{cat}}$
Constante de equilibrio de adsorción de pentilamina en el sitio de hidrogenolisis	$K_{PA_{m_2}Ad}$	$\frac{1}{mol}$
Moles de pentilamina en el liquido	N_{PA_m}	mol
Constante de rapidez de reacción superficial de piperidina en el sitio de condensación	k_{PP_3S}	$\frac{g_{cat}}{mol * min}$
Constante de equilibrio de adsorción de piperidina en el sitio de condensación	K_{PP_3Ad}	$\frac{1}{mol}$

Continúa en la siguiente pagina



Cuadro 1 –continuación de la pagina anterior

Variable	Símbolo	Unidades
Constante de equilibrio de adsorción de pentilamina en el sitio de condensación	K_{PAm_3Ad}	$\frac{1}{mol}$
Concentración total de sitios de condensación	C_{SONT}^2	$(\frac{mol}{g_{cat}})^2$
Constante de equilibrio de adsorción de pentilamina en el sitio de condensación	K_{PAm_3Ad}	$\frac{1}{mol}$
Moles de pentilpiperidina en el liquido	N_{Penpi}	mol
Constante de equilibrio de adsorción de pentilpiperidina en el sitio de condensación	K_{Penpi_3Ad}	$\frac{1}{mol}$
Constante de rapidez de reacción superficial de pentilpiperidina en el sitio de dealquilación	k_{Penpi_4S}	$\frac{g_{cat}}{mol * min}$
Constante de equilibrio de adsorción de piperidina en el sitio de dealquilación	K_{PP_4Ad}	$\frac{1}{mol}$
Constante de equilibrio de adsorción de pentilpiperidina en el sitio de dealquilación	K_{Penpi_4Ad}	$\frac{1}{mol}$
Moles de pentano en el liquido	N_{C_5}	mol

Continúa en la siguiente pagina



Cuadro 1 –continuación de la pagina anterior

Variable	Símbolo	Unidades
Constante de equilibrio de adsorción de pentano en el sitio de dealquilación	$K_{C_{5_4}Ad}$	$\frac{1}{mol}$
Concentración total de sitios de dealquilación	$C_{S_{DET}}^2$	$(\frac{mol}{g_{cat}})^2$
Rapidez de reacción de pentano	r_{C_5}	$\frac{mol}{min * g_{cat}}$
Rapidez de reacción superficial de pentilamina en el sitio de denitrogenación	$r_{PA_{m_5}S}$	$\frac{mol}{min * g_{cat}}$
Constante de rapidez de reacción superficial de pentilamina en el sitio de denitrogenación	$k_{PA_{m_5}S}$	$\frac{1}{min}$
Concentración total de sitios de denitrogenación	$C_{S_{DNT}}$	$\frac{mol}{g_{cat}}$
Constante de equilibrio de adsorción de pentilamina en el sitio de denitrogenación	$K_{PA_{m_5}Ad}$	$\frac{1}{mol}$
Constante de equilibrio de adsorción de pentano en el sitio de denitrogenación	$K_{C_{5_5}Ad}$	$\frac{1}{mol}$

6.7. Cinética de la hidrogenación de piridina Estimación de parámetros del sistema



Una vez que se tienen las ecuaciones cinéticas del sistema, podemos plantear un sistema de ecuaciones algebraico-diferenciales, para el cambio en el número de moles de cada especie con respecto al tiempo. Los parámetros del sistema de ecuaciones que se ajustarán a nuestros datos experimentales serán estimados para las especies en la fase líquida dentro del reactor, ya que los componentes en esta fase son los únicos que entran en contacto con el catalizador. La estimación de los parámetros (constantes de rapidez de reacción y constantes de equilibrio), y los cambios de concentración con respecto al tiempo de cada componente, fueron programados en el software R⁶⁰⁻⁶². El código para el ajuste de parámetros y la resolución del sistema de ecuaciones se incluye en el apéndice 7.8. La masa para cada catalizador y los resultados del ajuste de los parámetros se muestran en la Tabla 7 para los catalizadores soportados en alúmina y en la Tabla 8, para los catalizadores soportados en sílice-alúmina.

Tabla 7 Parámetros calculados para las ecuaciones de rapidez de reacción con el catalizador NiMoSAI

Parámetros:	NiMoSAI_1.4	NiMoSAI_2.1	NiMoSAI_2.8	NiMoSAI_3.5
m_{cat} [g]	5.25E-02	4.43E-02	5.20E-02	4.56E-02
kp1s [1/(min)]	3.46E-05	3.38E-05	4.44E-05	4.78E-05
kpp2s [1/(min)]	5.96E-02	2.18E+00	5.16E-01	7.08E-02
kpp3s [gcat/(mol*min)]	6.91E+01	1.32E+02	1.81E+02	1.52E+02
kpenpi4s [gcat/(mol*min)]	1.03E-02	3.80E-03	7.43E-03	9.80E-03
kpm5s [1/(min)]	3.41E-01	2.46E-01	6.18E+00	3.52E-01
Kp1ad [1/mol]	1.90E+02	2.67E+02	1.82E+02	1.74E+02
Kpp2ad [1/mol]	2.12E+01	8.41E-01	2.12E+00	2.03E+01
Kpm2ad [1/mol]	3.06E+05	4.09E+05	1.05E+06	3.07E+05
Kpp3ad [1/mol]	1.49E+02	1.27E+02	1.81E+02	1.55E+02
Kpm3ad [1/mol]	1.49E+03	1.40E+03	1.84E+03	1.55E+03
Kpenpi3ad [1/mol]	1.65E+07	1.72E+07	1.14E+07	1.65E+07
Kpenpi4ad [1/mol]	1.10E-02	1.12E-02	3.69E-03	1.07E-02
Kpp4ad [1/mol]	2.07E-01	1.32E+02	1.56E+02	2.46E+03
KC54ad [1/mol]	8.16E-01	4.36E-02	9.47E-06	1.00E-06
KG1[Adimensional]	2.77E+00	1.37E+00	1.31E+00	1.61E+00
Kpp1ad [1/mol]	3.61E+01	3.60E+01	6.04E+01	3.61E+01
Kpm5ad [1/mol]	2.37E+01	1.71E+01	7.66E+00	1.06E+01
KC55ad [1/mol]	9.56E+09	5.84E+09	6.06E+10	8.47E+09
Error residual estándar en 18 grados de libertad:	4.37E-05	4.46E-05	6.00E-05	4.61E-05



Tabla 8 Parámetros calculados para las ecuaciones de rapidez de reacción con el catalizador NiMoSSiAl

Parámetros:	NiMoSSiAl_1.4	NiMoSSiAl_2.1	NiMoSSiAl_2.8	NiMoSSiAl_3.5
m_{cat} [g]	4.99E-02	4.00E-02	3.95E-02	4.15E-02
kp1s [1/(min)]	6.63E-06	9.03E-06	1.81E-05	2.83E-05
kpp2s [1/(min)]	2.13E+00	4.06E+00	3.95E-01	5.19E-02
kpp3s [gcat/(mol*min)]	1.13E+02	4.50E+02	1.27E+02	1.55E+02
kpenpi4s [gcat/(mol*min)]	5.04E-03	7.75E-02	9.09E-03	1.02E-02
kpm5s [1/(min)]	5.15E-01	4.05E-01	2.42E-01	2.41E-01
Kp1ad [1/mol]	5.26E+03	2.32E+03	5.47E+03	2.46E+02
Kpp2ad [1/mol]	7.64E-01	8.05E-01	1.50E+01	1.57E+01
Kpm2ad [1/mol]	3.98E+05	6.42E+05	3.10E+05	3.10E+05
Kpp3ad [1/mol]	1.05E+02	4.38E+02	1.50E+02	1.58E+02
Kpm3ad [1/mol]	1.24E+03	4.73E+03	1.51E+03	1.58E+03
Kpenpi3ad [1/mol]	1.66E+07	9.03E+07	1.89E+07	1.65E+07
Kpenpi4ad [1/mol]	6.64E-03	9.69E-03	1.12E-02	1.12E-02
Kpp4ad [1/mol]	2.06E+02	2.06E+02	5.29E+00	4.75E+00
KC54ad [1/mol]	5.40E+01	5.40E+01	8.83E-02	4.94E-01
KG1[Adimensional]	7.57E-01	5.89E-01	2.42E-01	1.99E+00
Kpp1ad [1/mol]	3.61E+01	3.66E+01	3.61E+01	3.61E+01
Kpm5ad [1/mol]	4.42E+02	4.43E+02	5.67E+00	5.96E+00
KC55ad [1/mol]	1.43E+10	1.43E+10	5.62E+09	5.62E+09
Error residual estándar en 18 grados de libertad:	8.51E-05	4.52E-05	6.43E-05	4.40E-05

De los parámetros mostrados en la Tabla 7 y Tabla 8, observamos que para todos los casos la constante cinética de hidrogenación de piridina (kp1s), es la que muestra el menor valor por al menos de 3 órdenes de magnitud, indicando que este será el paso lento de la reacción. Por otra parte, las constantes con mayor magnitud son: la de piperidina en el sitio de condensación (kpp3s) y la de pentilamina en el sitio de denitrogenación (kPAm5s), lo cual va de acuerdo con los resultados experimentales, donde no detectamos la presencia pentilamina, ya que esta participa en 2 subprocesos en la de formación de pentilamina y de pentano. Por otra parte, la piperidina que detectamos es la que se forma del sitio de dealquilación.



Las curvas teóricas con los parámetros calculados y los datos experimentales se muestran de la figura 46 a la figura 53.

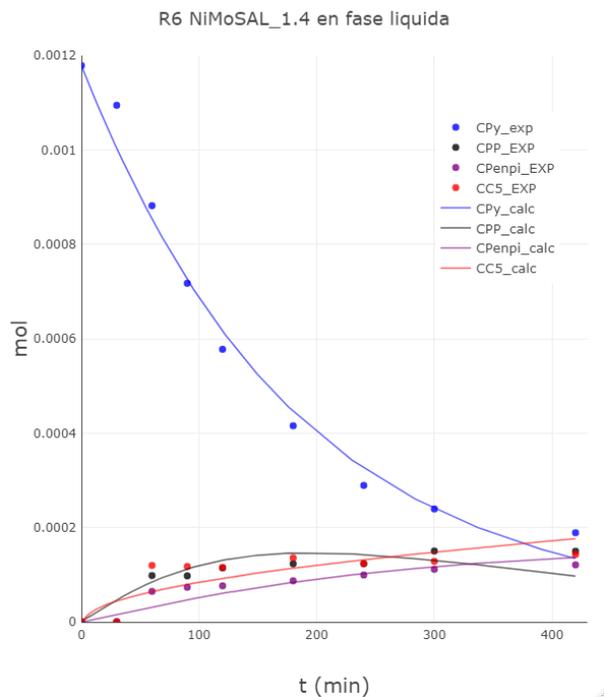


figura 46 Curva teórica y experimental del avance de la reacción con el catalizador NiMoSAL_1.4

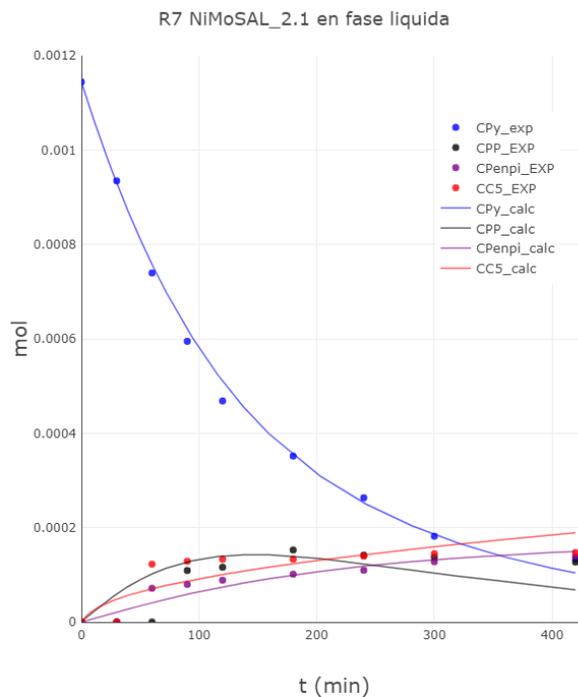


figura 47 Curva teórica y experimental del avance de la reacción con el catalizador NiMoSAI_2.1

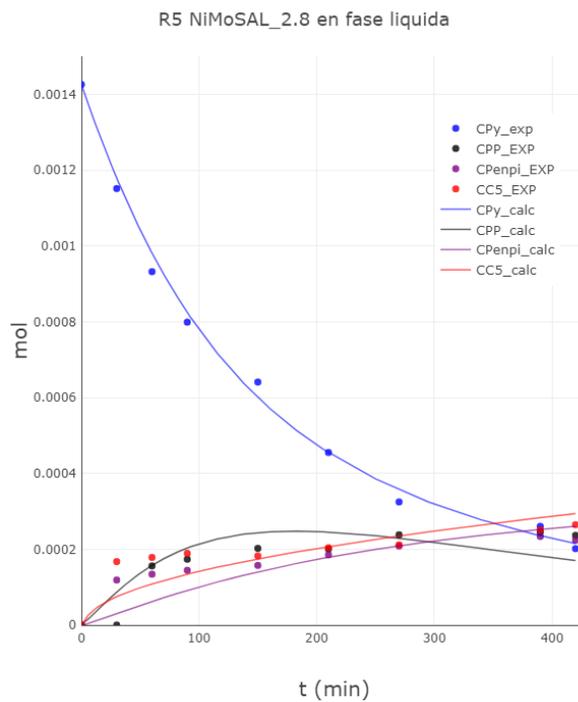


figura 48 Curva teórica y experimental del avance de la reacción con el catalizador NiMoSAI_2.8

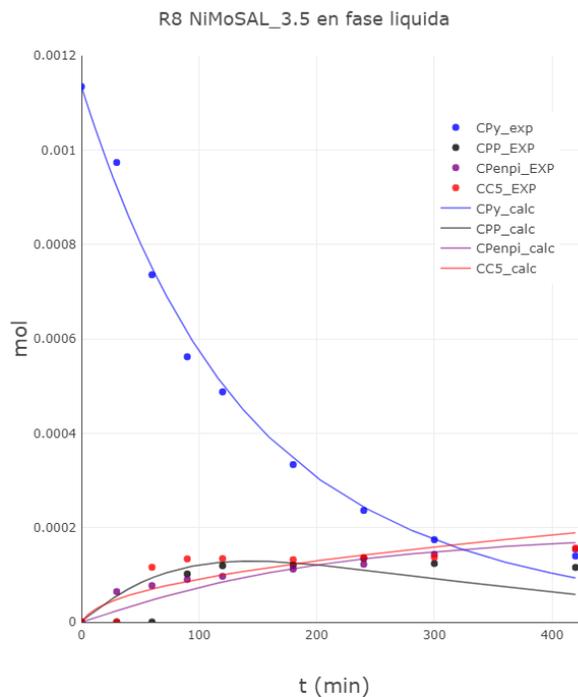


figura 49 Curva teórica y experimental del avance de la reacción con el catalizador NiMoSAI_3.5

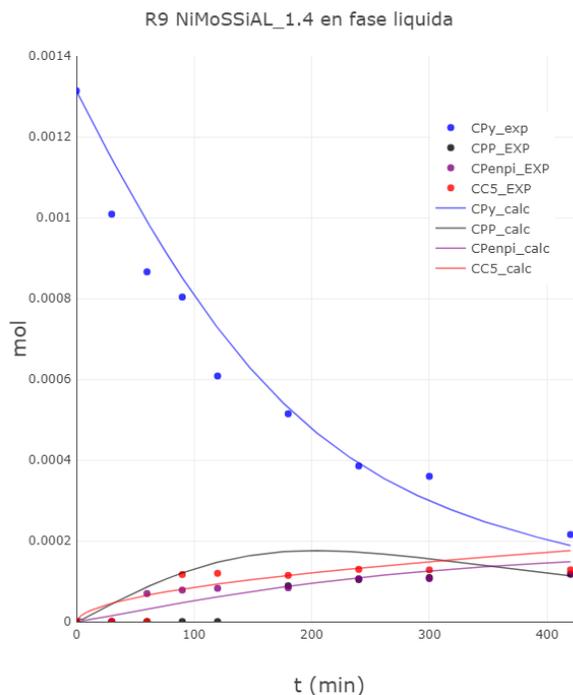


figura 50 Curva teórica y experimental del avance de la reacción con el catalizador NiMoSSiAl_1.4

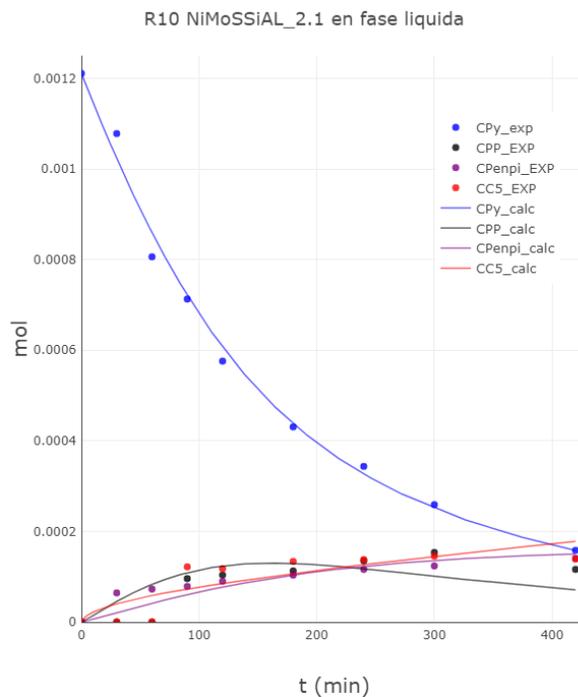


figura 51 Curva teórica y experimental del avance de la reacción con el catalizador NiMoSSiAl_2.1

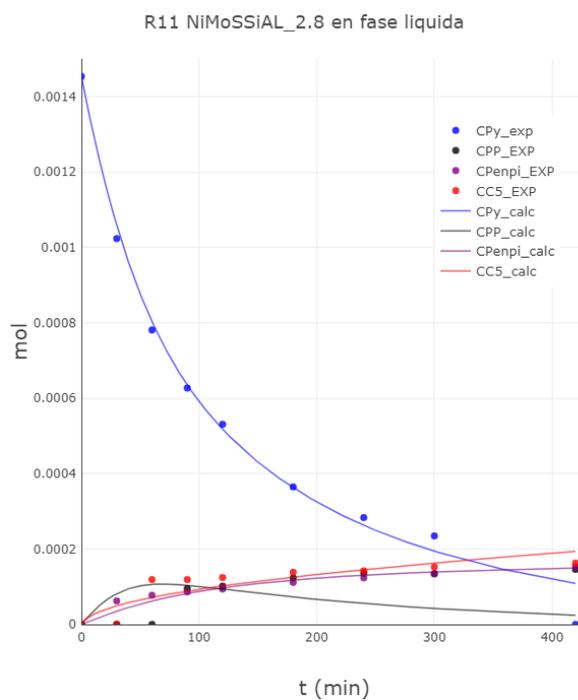


figura 52 Curva teórica y experimental del avance de la reacción con el catalizador NiMoSSiAl_2.8

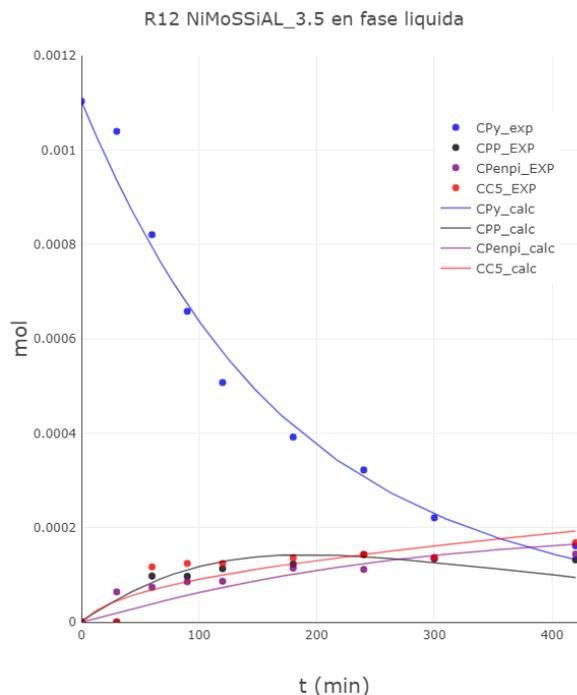


figura 53 Curva teórica y experimental del avance de la reacción con el catalizador NiMoSSiAl_3.5

6.8. XPS

Para el desarrollo de nuevos sistemas catalíticos es importante investigar los cambios en las propiedades de las superficies durante un proceso determinado. Los cambios en las propiedades electrónicas, químicas y estructurales de una superficie pueden ser investigados por medio de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS).^{63,64} El tratamiento de los resultados de XPS fue realizado con el software MULTIPAK, de donde obtenemos la biblioteca de factores de sensibilidad^{66,67} para calcular el % de concentración atómica en la muestra analizada (ver apéndice 7.9). El estado químico de los elementos presentes en la muestra puede ser conocido por la posición y separación de los picos del espectro resultante⁶⁴. La cuantificación de los distintos estados electrónicos en los que se encuentra presente cada elemento, se realizó por medio de la deconvolución de los picos principales, ajustando curvas gaussianas – lorentzianas a cada especie considerando los parámetros reportados en la literatura, de energía de ligadura (E_B) y anchura de pico a mitad de altura (FWHM). Además, en la deconvolución de los espectros se debe



considerar que cada especie presenta desdoblamientos característicos, y que algunas de ellas presentan satélites. Los satélites son picos asociados a la respuesta del elemento durante la relajación del sistema, después del proceso de fotoemisión⁶⁸. Una vez que se tiene la deconvolución de los picos, se tiene el área ocupada por cada una de las especies, con lo cual podemos determinar las concentraciones relativas de cada especie. Por ejemplo, la concentración relativa de NiMoS se determina mediante la siguiente ecuación:

$$[NiMoS]\% = \frac{A_{NiMoS}}{A_{NiMoS} + A_{NiS_x} + A_{Ni^{2+}}} * 100$$

Y la concentración efectiva de Ni en la fase NiMoS mediante la siguiente ecuación:

$$C_{NiMoS} = [NiMoS] * C(Ni)_T$$

Donde $C(Ni)_T$ es la concentración efectiva de Ni determinada por XPS (wt%).

Las concentraciones atómicas obtenidas por XPS de las distintas especies en los catalizadores se muestra en la Tabla 9 y los porcentajes en peso en la Tabla 10.

Tabla 9 Concentraciones atómicas [%] por XPS de los catalizadores sulfurados NiMoSAI y NiMoSSiAI

Catalizador	C1s	O1s	Al2p	Si2p	S2p	Ni2p	Mo3d	Ni/Mo	S/(Mo+Ni)	Ni/(Mo+Ni)
NiMoSSiAI_1.4	14.10	54.12	26.61	0.87	2.71	0.64	0.96	0.67	1.69	1.02
NiMoSSiAI_2.1	11.44	55.02	26.89	0.82	3.29	0.69	1.84	0.38	1.30	1.75
NiMoSSiAI_2.8	12.19	52.83	25.79	0.85	5.14	0.75	2.45	0.31	1.61	2.40
NiMoSSiAI_3.5	12.45	50.62	25.90	0.83	5.87	0.98	3.36	0.29	1.35	4.25
NiMoSAI_1.4	14.24	54.43	27.07		2.37	0.83	1.06	0.78	1.25	1.57
NiMoSAI_2.1	12.53	55.30	26.21		3.44	0.95	1.58	0.60	1.36	2.40
NiMoSAI_2.8	11.32	54.10	25.91		5.48	0.99	2.20	0.45	1.72	3.16
NiMoSAI_3.5	10.65	53.88	26.57		5.25	1.12	2.54	0.44	1.43	4.10

Tabla 10 % peso por XPS de los catalizadores sulfurados NiMoSAI y NiMoSSiAI

Catalizador	C1s	O1s	Al2p	Si2p	S2p	Ni2p	Mo3d
NiMoSSiAI_1.4	8.5	43.43	36.01	1.23	4.36	1.87	4.6
NiMoSSiAI_2.1	6.58	42.13	34.72	1.11	5.04	1.95	8.46
NiMoSSiAI_2.8	6.79	39.21	32.28	1.11	7.65	2.04	10.92
NiMoSSiAI_3.5	6.65	36.01	31.07	1.03	8.37	2.56	14.32
NiMoSAI_1.4	8.56	43.58	36.55		3.8	2.44	5.08
NiMoSAI_2.1	7.31	42.96	34.34		5.36	2.69	7.34
NiMoSAI_2.8	6.34	40.34	32.58		8.19	2.72	9.84



NiMoSAI_3.5	5.86	39.46	32.82	7.71	3	11.15
-------------	------	-------	-------	------	---	-------

El análisis en la deconvolución de los distintos espectros se realizará por separado, comenzando con el espectro de Ni en la sección **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** y la deconvolución del espectro del S y Mo en as la sección 6.8.2. Con los resultados de las deconvoluciones y con las % peso, podremos calcular la concentración efectiva de la fase NiMoS para cada catalizador y así poder relacionarlo con los bordes del catalizador.

6.8.1. Deconvolución del espectro del níquel

Las especies químicas asociadas al Ni 2p, se presentan en la región que abarca de los 850 a los 882 eV. En la región de 850-866 eV se presentan los picos correspondientes al Ni $2p_{\frac{3}{2}}$, y en la región de 866-882 eV se presentan los picos asociados al Ni $2p_{\frac{1}{2}}$. Los picos de las especies asociadas al Ni $2p_{\frac{3}{2}}$ en la región de 850-866 eV mantienen las mismas las proporciones, pero con menor intensidad, que los picos asociados al Ni $2p_{\frac{1}{2}}$ en la zona de 866-882 eV,⁶⁹ pero por lo tanto el análisis del espectro del níquel se realizó en la región de 850-866 eV.

El níquel presente en la superficie de los catalizadores sulfurados puede existir en más de un estado: como Ni²⁺ asociado a la especie oxidada (NiO_x), como NiS_x asociado al sulfuro (Ni₂S₃, Ni₉S₈, NiS), como el Ni presente en la fase NiMoS^{69,70} y en forma de aluminato. Para descomponer el espectro de Ni en las distintas especies presentes, se debe tomar en cuenta que cada especie de Ni presenta un pico principal y 2 satélites, donde el primer satélite se encuentra localizado a una distancia entre 1.5 – 2.5 eV del pico principal y el segundo a una distancia entre 6-7 eV del mismo pico^{69,71,72}. La metodología para obtener las concentraciones de las distintas especies presentes en los catalizadores; será a partir de la deconvolución de los espectros de las especies oxidadas, los cuales nos servirán de referencia para la deconvolución de los espectros de los catalizadores sulfurados. Para todas las muestras donde se encuentre la especie Ni²⁺ asociada a NiO_x, el espectro de



XPS presentará un pico principal y 2 satélites, que mantendrán la misma energía de separación entre picos y también el mismo ancho a mitad de altura (FWHM).

Las imágenes de los espectros deconvolucionados para las especies oxidadas se muestran en la figura 54; la relación de intensidades entre los satélites y el pico principal y las energías de ligadura (BE por sus siglas en inglés) se muestran en la Tabla 11 y la diferencia entre la energía de ligadura del pico principal y los satélites aparecen en la Tabla 12

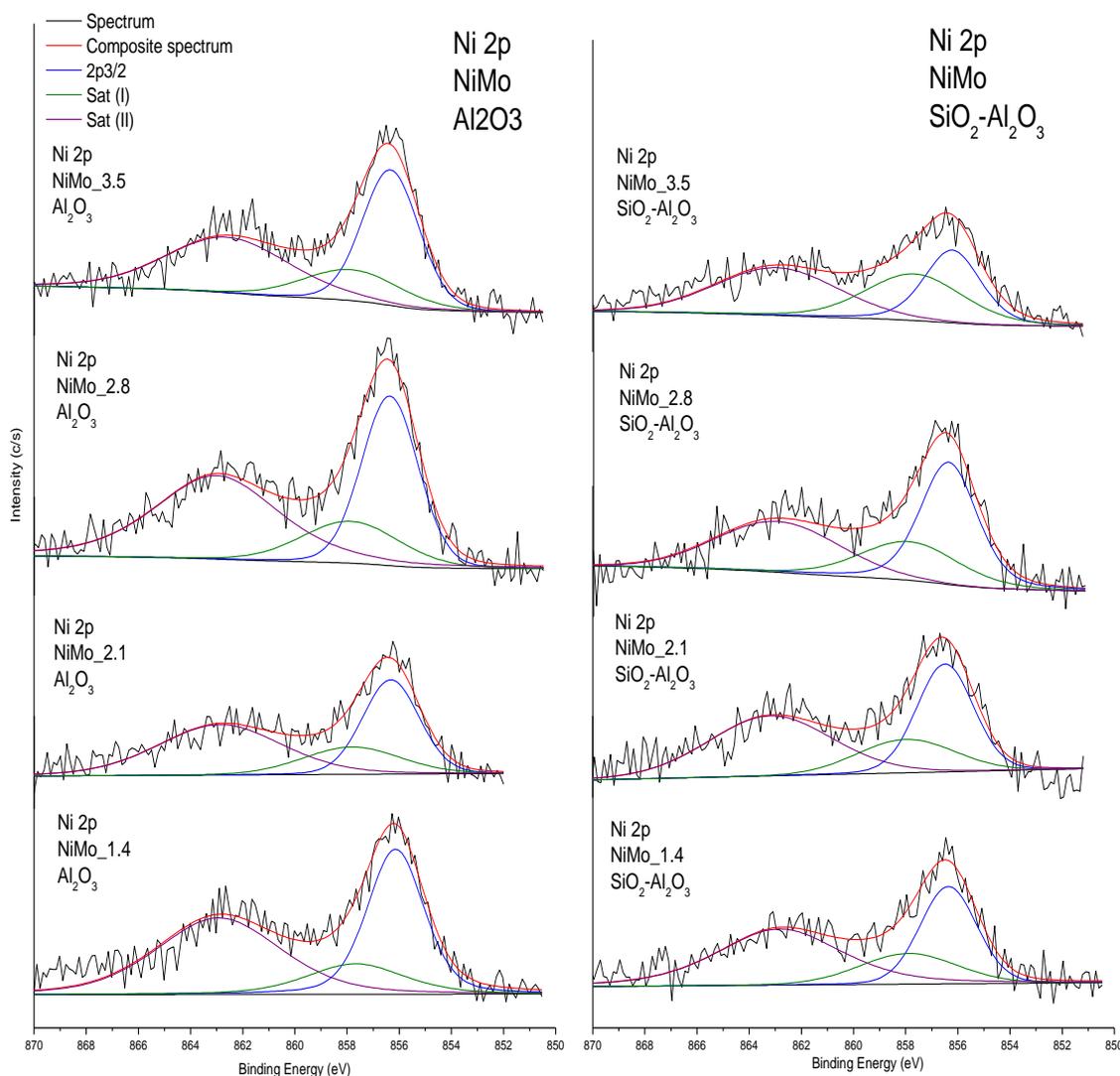


figura 54 Deconvolución de espectros de XPS para el Ni 2p (NiOx) en catalizadores oxidados (NiMoAl y NiMoSial)



Tabla 11 Energía de ligadura y relación de intensidades por XPS en catalizadores oxidados (NiMoAl y NiMoSiAl)

Ni 2p _{3/2} XPS BE y relación de intensidad de los satélites/pico principal (NiMo)										
at Mo / nm ²	Al ₂ O ₃					Al ₂ O ₃ -SiO ₂				
	BE (eV)			Relación de intensidad de los satélites/pico principal		BE (eV)			Relación de intensidad de los satélites/pico principal	
	Ni 2p _{3/2}	Sat (I)	Sat (II)	(I)	(II)	Ni 2p _{3/2}	Sat (I)	Sat (II)	(I)	(II)
1.4	856.1	857.7	862.9	0.21	0.53	856.4	857.9	862.8	0.31	0.58
2.1	856.3	857.8	862.9	0.29	0.54	856.5	858.0	863.2	0.31	0.55
2.8	856.4	857.9	863.0	0.25	0.49	856.4	857.9	863.0	0.32	0.41
3.5	856.3	857.8	862.6	0.23	0.41	856.2	857.7	862.9	0.65	0.66

Tabla 12 Diferencia entre la energía de ligadura del pico principal y los satélites de Ni 2p en catalizadores oxidados

Parámetros XPS Ni2p (NiMo)																		
at Mo/nm ²	ΔBE (eV) de satélites						FWHM						Relación de áreas					
	Al ₂ O ₃			SiO ₂ -Al ₂ O ₃			Al ₂ O ₃			SiO ₂ -Al ₂ O ₃			Al ₂ O ₃			SiO ₂ -Al ₂ O ₃		
	Ni 2p _{3/2}	Sat (I)	Sat (II)	Ni 2p _{3/2}	Sat (I)	Sat (II)	Ni 2p _{3/2}	Sat (I)	Sat (II)	Ni 2p _{3/2}	Sat (I)	Sat (II)	Ni 2p _{3/2}	Sat (I)	Sat (II)	Ni 2p _{3/2}	Sat (I)	Sat (II)
1.4	-	1.54	6.78	-	1.54	6.48	2.55	4.4	5.57	2.55	4.4	5.57	1	0.38	1.15	1	0.54	1.43
2.1	-	1.50	6.55	-	1.50	6.70	2.55	4.4	5.57	2.55	4.4	5.57	1	0.50	1.22	1	0.51	1.21
2.8	-	1.50	6.64	-	1.52	6.57	2.55	4.4	5.57	2.55	4.4	5.57	1	0.43	1.22	1	0.52	0.79
3.5	-	1.48	6.26	-	1.46	6.73	2.55	4.4	5.57	2.55	4.4	5.57	1	0.39	0.94	1	1.06	1.31

Los resultados obtenidos de la deconvolución del espectro de la especie oxidada Ni²⁺ (Tabla 11 y Tabla 12), nos dan la directriz para la identificación de las especies NiOx posiblemente presentes en los catalizadores sulfurados. Por otra parte, para identificar a las especies sulfuradas de níquel, se hará uso de los parámetros de XPS reportados para las especies NiMoS y NiSx⁷⁰⁻⁷², que se presentan en la Tabla 13

69

Tabla 13 parámetros de XPS para la especie NiMoS y NiSx

Especie	B _E (eV)	Área	FWHM
NiS _x	E ₂	1432.8 (A ₂)	2.26
NiS _x sat1	E ₂ + 2.1	A ₂ x 0.34	3.78
NiS _x sat2	E ₂ + 5.8	A ₂ x 0.24	3.86
NiMoS	E ₃ = E ₂ +0.4	957.5 (A ₃)	2.06
NiMoS sat1	E ₃ + 2.7	A ₃ x 0.14	2.9



Con la información de la Tabla 11, Tabla 12 y Tabla 13, se tienen los parámetros para la deconvolución del espectro de Ni del catalizador sulfurado. Los resultados de la deconvolución se muestran en la figura 55, los parámetros en la Tabla 14 y Tabla 15 y las distribuciones de concentración en la Tabla 16.

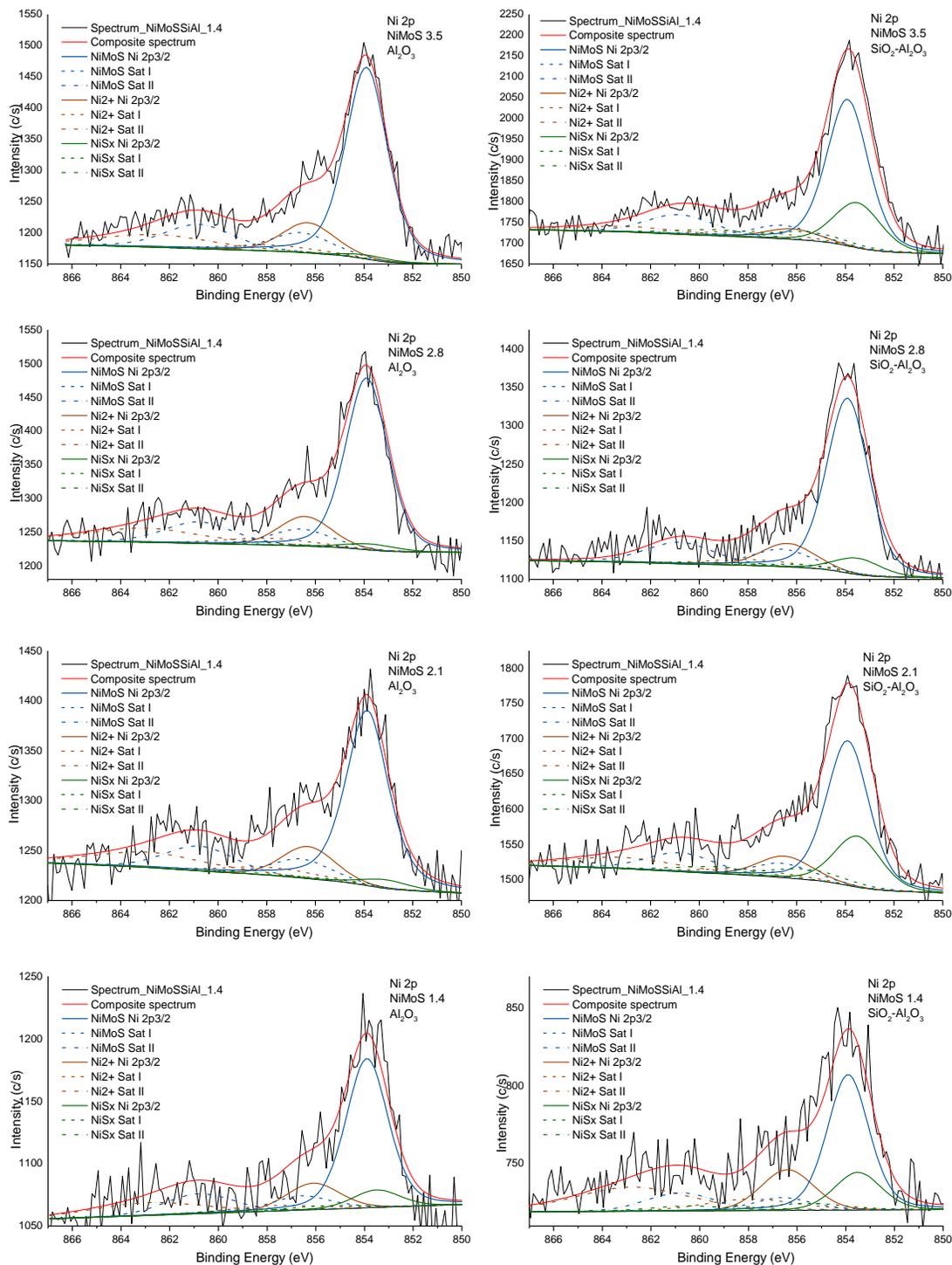


figura 55 Deconvolución de espectros de XPS para el Ni 2p en catalizadores NiMoSAI y NiMoSSiAl



Tabla 14 BE para las distintas especies de Ni presentes en los catalizadores NiMoSAI y NiMoSSiAl

Catalizador	Ni2+	Ni2+ sat I	Ni2+ sat II	NiMoS	NiMoS sat I	NiMoS sat II	NiSx	NiSx sat I	NiSx sat II
NiMoSAI_1.4	856.11	857.71	862.91	853.9	856.6	860.8	853.5	855.6	859.3
NiMoSAI_2.1	856.3	857.8	862.89	853.88	856.58	860.78	853.12	855.22	858.92
NiMoSAI_2.8	856.42	857.92	863.02	853.9	856.6	860.8	853.71	855.81	859.51
NiMoSAI_3.5	856.3	857.8	862.6	853.9	856.6	860.8	853.77	855.87	859.57
NiMoSSiAl_1.4	856.42	857.92	862.82	853.89	856.59	860.79	853.44	855.54	859.24
NiMoSSiAl_2.1	856.49	857.99	863.19	853.9	856.6	860.8	853.5	855.6	859.3
NiMoSSiAl_2.8	856.37	857.87	862.97	853.91	856.61	860.81	853.49	855.59	859.29
NiMoSSiAl_3.5	856.21	857.71	862.91	853.91	856.61	860.81	853.51	855.61	859.31

Tabla 15 FWHM de los picos de las distintas especies de Ni presentes en los catalizadores NiMoSAI y NiMoSSiAl

Catalizador	Ni2+	Ni2+ sat I	Ni2+ sat II	NiMoS	NiMoS sat I	NiMoS sat II	NiSx	NiSx sat I	NiSx sat II
NiMoSAI_1.4	2.56	4.37	5.54	2.05	2.89	3.34	2.29	3.81	3.89
NiMoSAI_2.1	2.56	4.4	5.57	2.06	2.9	3.35	2.35	3.83	3.91
NiMoSAI_2.8	2.52	4.36	5.53	2.05	2.89	3.34	2.49	4.01	4.09
NiMoSAI_3.5	2.54	4.38	5.55	2.04	2.88	3.33	2.26	3.78	3.86
NiMoSSiAl_1.4	2.57	4.43	5.6	2.08	2.92	3.37	2.26	3.78	3.86
NiMoSSiAl_2.1	2.59	4.4	5.57	2.04	2.88	3.33	2.26	3.78	3.86
NiMoSSiAl_2.8	2.57	4.42	5.59	2.03	2.87	3.32	2.26	3.78	3.86
NiMoSSiAl_3.5	2.52	4.38	5.55	2.02	2.86	3.31	2.26	3.78	3.86

Tabla 16 Distribuciones de las especies de Ni presentes en los catalizadores NiMoSAI y NiMoSSiAl

Catalizador	Áreas relativas de los picos			Concentraciones relativas %			Concentración efectiva %
	Ni2+	NiMoS	NiSx	[Ni2+]%	[NiMoS]%	[NiSx]%	C _{NiMoS} wt%
NiMoSAI_1.4	156	400	60	25%	65%	10%	1.58
NiMoSAI_2.1	250	635	40	27%	69%	4%	1.85
NiMoSAI_2.8	328	854	41	27%	70%	3%	1.90
NiMoSAI_3.5	340	1058	28	24%	74%	2%	2.23
NiMoSSiAl_1.4	197	340	63	33%	57%	11%	1.06
NiMoSSiAl_2.1	245	688	303	20%	56%	25%	1.09
NiMoSSiAl_2.8	141	755	89	14%	77%	9%	1.56
NiMoSSiAl_3.5	239	1162	453	13%	63%	24%	1.60

6.8.2. Deconvolución del Mo 3d y S 2p

El espectro de XPS de Mo 3d es una guía para conocer el grado de sulfuración y estimar la distribución de Mo en el soporte, a través de la cuantificación de las distintas especies de Mo presentes en la superficie del catalizador. El espectro de Mo 3d, abarca un amplio rango de energía que va de los 227 a los 238 eV, debido a que el Mo puede presentar distintos estados electrónicos en la superficie del catalizador (0 a +6). Sin embargo, el espectro de Mo 3d se encuentra traslapado con la región del S 2s, que cubre de 224 a 235 eV. Por lo tanto, la influencia de S



2s debe descartarse para obtener la verdadera contribución del Mo3d. Los parámetros para la contribución del S 2s en el Mo 3d, se pueden derivar del espectro del S 2p, por lo cual, primero se analizará el espectro del S 2p. Para el análisis de las diferentes especies de azufre presentes en la superficie del catalizador, se analizó el espectro del S 2p que abarca de 158 a 174 eV. El doblete ubicado en 161.9 y 163.05 eV es atribuido a la especie S^{2-} presente en la partícula de MoS_2 y una pequeña contribución de los ligandos terminales S_2^{2-} . El doblete presentado a 163.19 y 164.37 eV puede asignarse a la ligadura del S_2^{2-} y las especies oxisulfuradas. Además, se observa un pico a 168.90 eV que es atribuido al sulfato formado por la re-oxidación de los iones sulfuro, debido a la exposición del catalizador sulfurado al ambiente durante el almacenamiento, transferencia o preparación de la muestra para XPS. Con los valores reportados de energía de ligadura⁷³⁻⁷⁷ y las relaciones de FWHM^{73,78} entre las distintas especies, se realizó la deconvolución de los espectros de S 2p que se muestra en figura 56.

Con los valores de los parámetros del espectro S 2p podemos determinar la contribución del espectro S 2s en la región donde se obtienen las señales provenientes del Mo 3d, con las siguientes relaciones⁷³:

$$BE_{S2s} = BE_{S2p_{3/2}} + 64.3,$$

$$Area_{S2s} = Area_{S2p} \times 0.66$$

Los resultados de las áreas y las energías de ligadura de S 2p y las contribuciones calculadas para el S 2s se muestran en la Tabla 18 y Tabla 19 respectivamente.

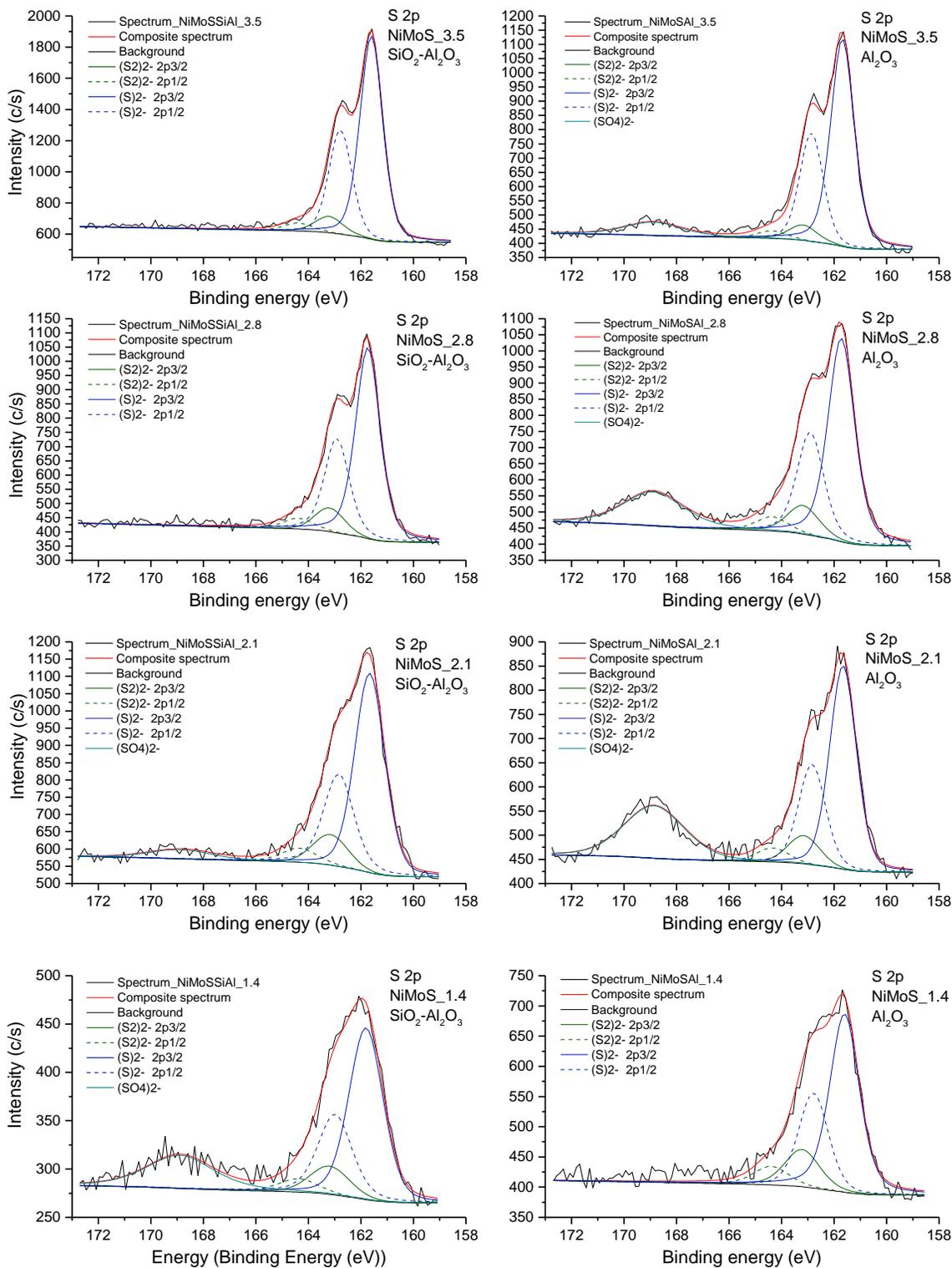


figura 56 Deconvolución de espectros de XPS para el S 2p en catalizadores NiMoSAI y NiMoSSiAl



Tabla 17 Distribuciones de cantidades relativas (%) de S presentes en los catalizadores NiMoSAI y NiMoSSiAl

Catalizador	Sulfuro S ²⁻	Oxisulfuro S ₂ ²⁻	Sulfato (SO ₄) ²⁻
NiMoSSiAl_1.4	68%	12%	19%
NiMoSSiAl_2.1	81%	14%	5%
NiMoSSiAl_2.8	88%	12%	0%
NiMoSSiAl_3.5	91%	9%	0%
NiMoSAI_1.4	81%	19%	0%
NiMoSAI_2.1	64%	10%	26%
NiMoSAI_2.8	70%	11%	18%
NiMoSAI_3.5	80%	11%	9%

Tabla 18 Áreas de las distintas especies de S 2p y su relación con el S 2s en los catalizadores NiMoSAI y NiMoSSiAl

Catalizador	Áreas S 2p _{3/2}			Áreas S 2s Calculadas		
	Sulfuro S ²⁻	Oxisulfuro S ₂ ²⁻	Sulfato (SO ₄) ²⁻	Sulfuro S ²⁻	Oxisulfuro S ₂ ²⁻	Sulfato (SO ₄) ²⁻
NiMoSSiAl_1.4	322	59	136	212.52	38.94	89.76
NiMoSSiAl_2.1	911	156	91	601.26	102.96	60.06
NiMoSSiAl_2.8	928	123	0	612.48	81.18	0
NiMoSSiAl_3.5	1611	159	0	1063.26	104.94	0
NiMoSAI_1.4	747	176	0	493.02	116.16	0
NiMoSAI_2.1	888	139	352	586.08	91.74	232.32
NiMoSAI_2.8	1437	232	370	948.42	153.12	244.2
NiMoSAI_3.5	1408	195	161	929.28	128.7	106.26

Tabla 19 B_E de las distintas especies de S 2p y su relación con el S 2s en los catalizadores NiMoSAI y NiMoSSiAl

Catalizador	B _E S 2p _{3/2}			B _E S 2p _{3/2} Calculadas		
	Sulfuro S ²⁻	Oxisulfuro S ₂ ²⁻	Sulfato (SO ₄) ²⁻	Sulfuro S ²⁻	Oxisulfuro S ₂ ²⁻	Sulfato (SO ₄) ²⁻
NiMoSSiAl_1.4	161.81	163.2	168.9	226.11	227.5	233.2
NiMoSSiAl_2.1	161.67	163.17	168.87	225.97	227.47	233.17
NiMoSSiAl_2.8	161.74	163.2	0	226.04	227.5	0
NiMoSSiAl_3.5	161.6	163.21	0	225.9	227.51	0
NiMoSAI_1.4	161.61	163.22	0	225.91	227.52	0
NiMoSAI_2.1	161.66	163.16	168.86	225.96	227.46	233.16
NiMoSAI_2.8	161.73	163.19	168.89	226.03	227.49	233.19
NiMoSAI_3.5	161.7	163.2	168.91	226	227.5	233.21

Una vez calculada la influencia del S 2s, podemos obtener la verdadera contribución de las distintas especies de Mo 3d. La deconvolución fue realizada considerando



que el Mo 3d por sus componentes de órbita de espín ($3d_{5/2}$ y $3d_{3/2}$), presenta un doblete que se asocia con un solo estado de oxidación en la especie de Mo, que mantiene siempre la misma relación de área $3d_{5/2}/3d_{3/2}$, el mismo FWHM y la misma distancia entre B_E . La literatura sugiere que las energías de ligadura de Mo $3d_{5/2}$ correspondientes a los estados de oxidación de Mo (VI), Mo (V) y Mo (IV) se presentan en: 232.5-232.6 eV, 231.6 eV y 229.1-229.3 eV respectivamente.⁷⁹⁻⁸² Los resultados de la deconvolución de las especies del Mo en los distintos catalizadores se muestran en la figura 57, la energía de ligadura (BE) en la Tabla 20 y las concentraciones relativas de cada especie en la Tabla 21.

Tabla 20 B_E (eV) para las distintas especies de Mo 3d y S 2S en los catalizadores NiMoSAI y NiMoSSiAI

Catalizador	S2-	(S2)2-	(SO4)2-	Mo (IV)3d3/2	Mo(IV)3d5/2	Mo(V)3d3/2	Mo(V)3d5/2	Mo(VI)3d3/2	Mo(VI)3d5/2
NiMoSSiAI1_4	226.11	227.5	233.2	232	228.87	233.45	230.32	235.75	232.62
NiMoSSiAI2_1	225.97	227.5	233.17	231.96	228.83	233.41	230.28	235.71	232.58
NiMoSSiAI2_8	226.04	227.5		232.02	228.89	233.47	230.34	235.77	232.64
NiMoSSiAI3_5	225.9	227.5		231.88	228.75	233.33	230.2	235.63	232.5
NiMoSAI1_4	225.87	227.5		231.92	228.79	233.37	230.24	235.67	232.54
NiMoSAI2_1	225.97	227.5	233.16	231.93	228.8	233.38	230.25	235.68	232.55
NiMoSAI2_8	226.05	227.5	233.21	232.02	228.89	233.47	230.34	235.77	232.64
NiMoSAI3_5	226.01	227.5	233.21	231.96	228.83	233.41	230.28	235.71	232.58

Tabla 21 Concentraciones relativas (%) de las especies de Mo presentes en los catalizadores NiMoSAI y NiMoSSiAI

Catalizador	S2-	(S2)2-	(SO4)2-	Mo(IV)	Mo(V)	Mo(VI)
NiMoSSiAI1_4	15%	2%	6%	62%	7%	8%
NiMoSSiAI2_1	17%	3%	2%	66%	7%	6%
NiMoSSiAI2_8	16%	2%	0%	75%	2%	5%
NiMoSSiAI3_5	15%	1%	0%	72%	5%	7%
NiMoSAI1_4	20%	6%	0%	64%	4%	6%
NiMoSAI2_1	15%	3%	8%	63%	2%	10%
NiMoSAI2_8	15%	3%	5%	67%	4%	6%
NiMoSAI3_5	15%	4%	3%	67%	4%	8%

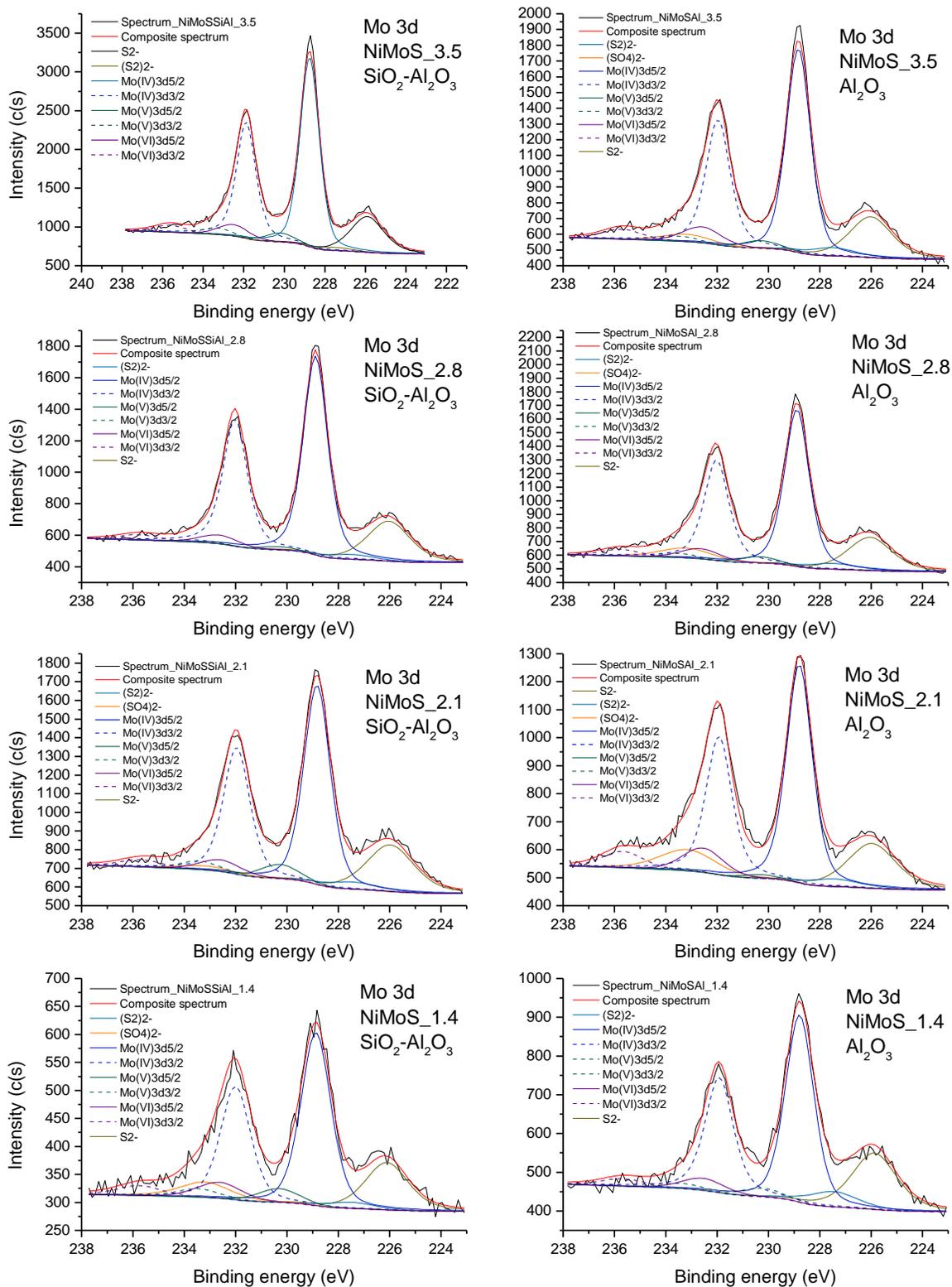


figura 57 Deconvolución de espectros de XPS para el Mo 3d en catalizadores NiMoSAI y NiMoSSiAl



Con los resultados de las concentraciones relativas de las especies de Mo, Ni y con la dispersión obtenida por TEM (Tabla 6), podemos calcular la relación de promoción en los bordes de los catalizadores por medio de la siguiente ecuación:

$$\text{Nivel de promoción en el borde superior} = \frac{C_{Ni(NiMoS)}}{C_{MoS_2}} \times \frac{1}{D}$$

Y los resultados se muestran en la Tabla 22. El cálculo del nivel de sustitución de Ni es una aproximación debido a que el término $\frac{1}{D}$ asume que los átomos metálicos en el borde del cristal Ni-Mo-S está conformado exclusivamente por átomos de Mo.

Tabla 22 Nivel de promoción en el borde superiores de los catalizadores NiMoSAI y NiMoSSiAl

Catalizador	C _{NiMo} wt%	C _{MoS} wt%	D _{TEM}	Nivel de promoción en el borde superior	Nivel de promoción total
NiMoSSiAl_1.4	1.06	2.84	0.45	0.83	0.37
NiMoSSiAl_2.1	1.09	5.56	0.33	0.60	0.20
NiMoSSiAl_2.8	1.56	8.22	0.26	0.72	0.19
NiMoSSiAl_3.5	1.60	10.26	0.22	0.70	0.16
NiMoSAI_1.4	1.58	3.27	0.33	1.45	0.48
NiMoSAI_2.1	1.85	4.61	0.28	1.44	0.40
NiMoSAI_2.8	1.90	6.55	0.24	1.19	0.29
NiMoSAI_3.5	2.23	7.47	0.21	1.43	0.30

Con este nivel de promoción podemos obtener información sobre la actividad relativa de cada serie de catalizadores, de donde decimos catalizadores soportados en alúmina son más activos, ya que a mismas cargas metálicas tenemos un mayor nivel de promoción.

6.9. Correlaciones estructura-actividad catalítica

Con los resultados obtenidos por microscopía electrónica (TEM), se midieron los cambios en longitud y apilamiento de los cristales NiMoS, mientras que con las pruebas de actividad catalítica se calculó la constante de hidrogenación de piridina. Por otra parte, mediante XPS se obtuvieron las concentraciones de las distintas especies en la superficie del catalizador y por medio de la deconvolución de los espectros de las distintas especies se pudo evaluar el % de fase NiMoS en cada



catalizador. Se realizará un análisis de correlación entre las constantes cinéticas de hidrogenación de piridina (Tabla 7 y Tabla 8) vs los átomos de Mo de borde superior (figura 34 y figura 35), para cada serie de catalizadores. Los resultados de las correlaciones se muestran en la Tabla 23 y figura 58.

Tabla 23 Resultados de moles de borde totales, moles de borde superior y constante cinética de hidrogenación de piridina

Catalizador	$\mu\text{mol Mo borde}/\text{g}_{\text{cat}}$	$\mu\text{mol Mo bord sup g cat}$	$\text{kp1s}/\text{g}_{\text{cat}}$ [1/(min* g_{cat})]
NiMoS1.4Al	219.0	202.8	0.0006583
NiMoS2.1Al	249.3	218.4	0.0007639
NiMoS2.8Al	302.2	232.9	0.0008529
NiMoS3.5Al	363.5	258.1	0.0010474
NiMoS1.4SiAl	164.1	146.5	0.0001329
NiMoS2.1SiAl	222.9	178.4	0.0002257
NiMoS2.8SiAl	273.6	208.6	0.0004575
NiMoS3.5SiAl	302.6	220.7	0.0006810

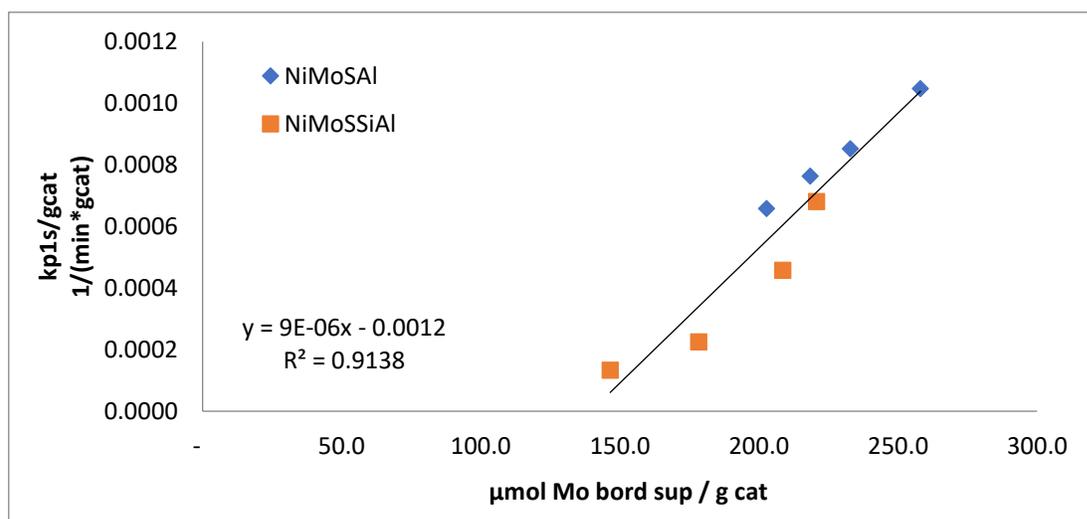


figura 58 Correlación entre los moles de Mo de borde superior y la constante cinética de hidrogenación de piridina

La figura 58 muestra que la constante cinética de hidrogenación de piridina tiene una correlación lineal con los átomos de Mo de borde superior, sin embargo, debemos de revisar si el coeficiente cinético presenta alguna correlación con el de número moles de sitios Mo-CUS. Para ello se tomaron los sitios Mo-CUS reportados por Ayala⁸³ y se graficaron vs la de la constante de hidrogenación de piridina (figura 59), de donde el coeficiente cinético de la hidrogenación de piridina no parece estar



correlacionado con los sitios Mo-CUS localizados en el borde del cristal. Sin embargo, esta correlación no permite descartar que los sitios Mo-CUS localizados en el borde superior del cristal participen en la hidrogenación de la piridina.

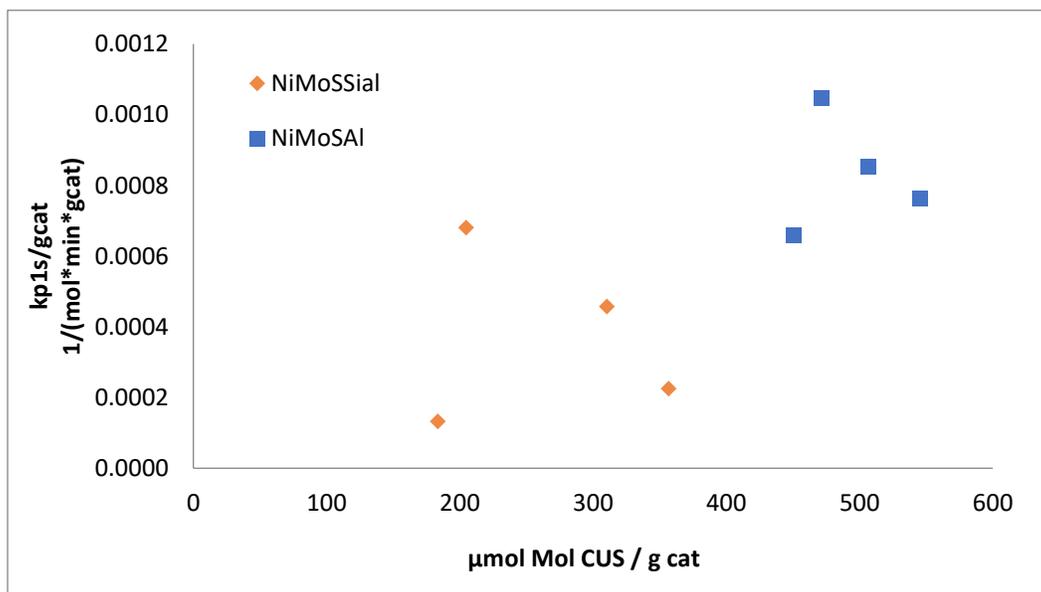


figura 59 Correlación entre la concentración de sitios CUS (μmol) en el borde vs la constante de hidrogenación de piridina

Ahora realicemos un análisis de correlación entre la concentración efectiva (%) de fase NiMoS calculada por XPS vs la actividad catalítica (figura 60) vs los átomos de Mo de borde superior de los distintos catalizadores (figura 61).

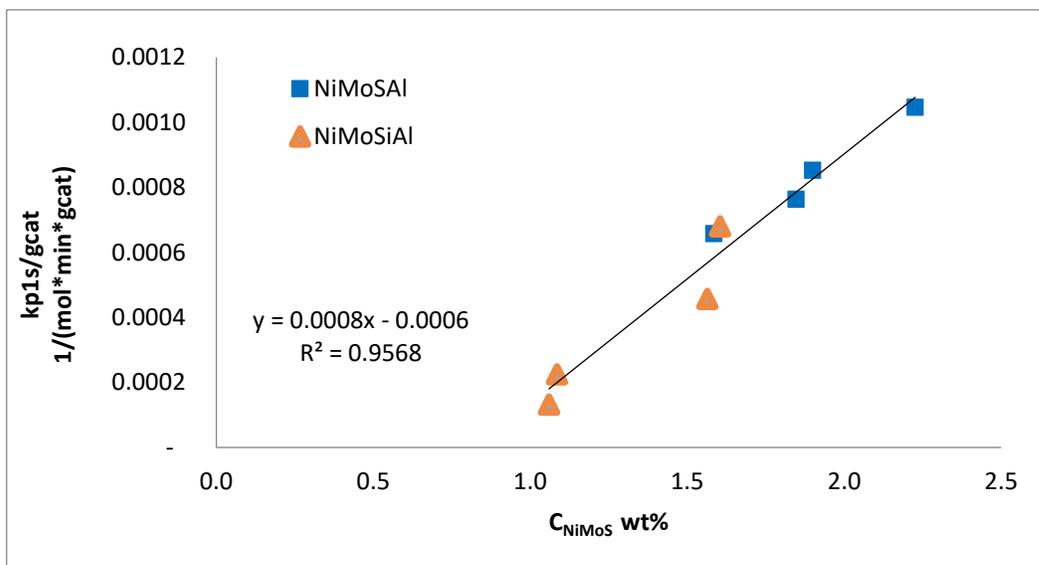


figura 60 Correlación entre la concentración efectiva (%) de fase NiMoS calculada por XPS vs la actividad catalítica

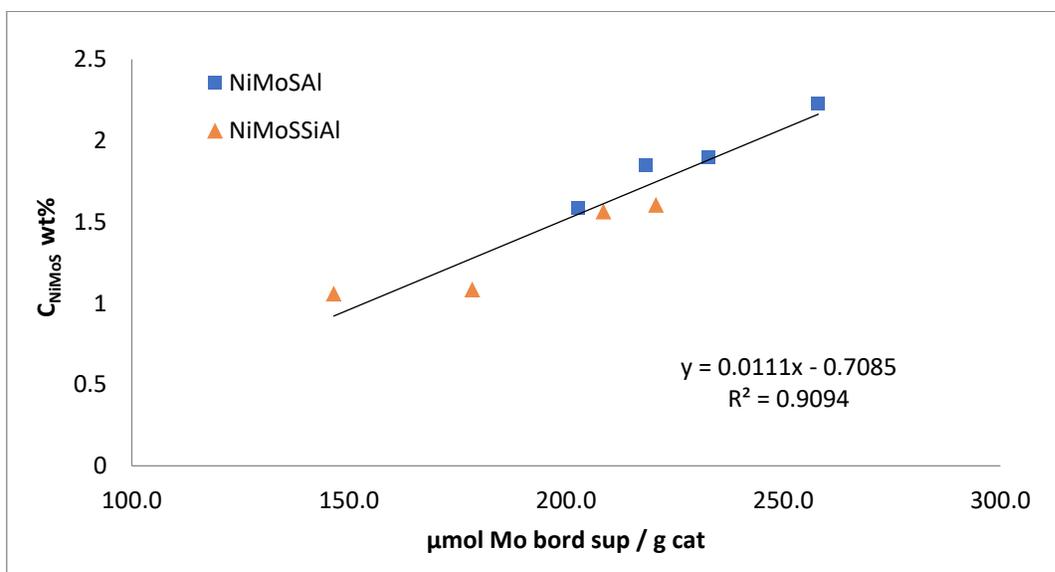


figura 61 Correlación entre los átomos de Mo de borde superior y la concentración efectiva (%) de fase NiMoS

La tendencia mostrada en la figura 58, representa la dependencia que tiene la constante de velocidad de reacción de hidrogenación de piridina respecto a la cantidad de moles de Mo de borde superior; en la figura 60 podemos encontrar la alta relación que tiene la fase NiMoS y la constante cinética de hidrogenación de piridina. El hecho de que la fase NiMoS y los átomos de Mo de borde superior mantengan una fuerte relación con la constante de hidrogenación de piridina se



explica, debido a que mayoritariamente los cristales presentes en los catalizadores son de 1 capa; esta relación entre fase NiMoS y átomos de Mo de borde superior se muestra en la figura 61. Con las correlaciones mostradas en la figura 58, figura 60 y figura 61, podemos apreciar que los sitios activos para la hidrogenación de piridina dependen mayoritariamente de la fase NiMoS o bien de los de los átomos de molibdeno de borde superior, sin embargo no podemos distinguir si existe alguna contribución en la hidrogenación debido a los sitios vacantes del borde superior.

6.10. Conclusiones

En este documento determinamos, mediante la variación de las cargas de las cargas metálicas (1.4, 2.1, 2.8, 3.5 átomos de Mo/nm²) en catalizadores NiMo, con dos tipos de soporte (Al₂O₃ y SiO₂ (4%) - Al₂O₃), de los cuales evaluamos los cambios en longitud y apilamiento de cada serie de cristales. Donde se observa, que los átomos totales de Mo en todo el borde mantienen una tendencia creciente casi lineal con la carga metálica, mientras los átomos de borde superior presentan un máximo, es decir que después de un límite en el incremento de la carga metálica (2.8 átomos de Mo/nm²), se tiene poca contribución en la formación de bordes superiores en los cristalitas. Se obtuvieron las concentraciones de los distintos componentes en la fase líquido y vapor dentro del reactor, modelando el equilibrio de fases como un sistema completo que considera el contenido del reactor, el toma muestra del reactor y la muestra inyectada al cromatógrafo. Con los resultados obtenidos del análisis de los productos de reacción en la fase líquida dentro del reactor, se propuso un modelo LHHW para obtener la constante de hidrogenación de Piridina, la cual aumenta con el aumento de la carga metálica en ambas series de catalizadores. Por otra parte, mediante XPS se obtuvieron las concentraciones de las distintas especies en la superficie del catalizador y por medio de la deconvolución de los espectros de las distintas especies se pudo evaluar el % de fase NiMoS en cada catalizador, la cual aumenta con el aumento de la carga metálica. Con estos resultados encontramos que existe una correlación lineal entre la actividad catalítica en la hidrogenación de piridina y el número de sitios de borde



superior de catalizadores NiMoS soportados en Al₂O₃ y en SiO₂ (4%) - Al₂O₃ y el % de fase NiMoS.

Por otra parte, el coeficiente cinético de la hidrogenación de piridina no parece estar correlacionado con los sitios Mo-CUS localizados en el borde del cristal.

7. Apéndice

7.1. Soluciones de impregnación de catalizadores

Durante el proceso de impregnación incipiente, se debe calcular la masa (W) necesaria de las sales precursoras de HMA y NiNO₃, para cada carga metálica (1.4, 2.1, 2.8 y 3.5 at Mo/nm²).

- HMA

$$W_{HMA}$$

$$= \left(\# \frac{\text{at Mo}}{\text{nm}^2} \right) \left(\frac{10^9 \text{nm}}{1 \text{m}} \right)^2 \left(A_{sop} \frac{\text{m}^2}{g_{sop}} \right) \left(\frac{1 \text{mol Mo}}{6.022 \times 10^{23} \text{at Mo}} \right) \left(\frac{1 \text{mol HMA}}{7 \text{mol Mo}} \right) \left(\frac{1,235 \text{g HMA}}{\text{mol HMA}} \right)$$

$$W_{HMA} = \frac{g_{HMA}}{g_{sop}}$$

- NiNO₃

$$W_{NiNO_3}$$

$$= \left(\frac{0.3 \text{at Ni}}{0.7 \text{at Mo}} \right) \left(\frac{10^9 \text{nm}}{1 \text{m}} \right)^2 \left(A_{sop} \frac{\text{m}^2}{g_{sop}} \right) \left(\frac{1 \text{mol Ni}}{6.022 \times 10^{23} \text{at Ni}} \right) \left(\frac{1 \text{mol NiNO}_3}{1 \text{mol Ni}} \right) \left(\frac{291 \text{g NiNO}_3}{1 \text{mol NiNO}_3} \right)$$

$$W_{NiNO_3} = \frac{g_{NiNO_3}}{g_{sop}}$$

7.2. Análisis de resultados de cromatografía

Para el estudio de la actividad de los catalizadores, se realizaron pruebas de hidrogenación de piridina, en un reactor por lotes a 1200 psi de presión y 320 °C de temperatura, del cual se tomó muestra tanto de la mezcla de alimentación al reactor, como de la mezcla en fase líquida al interior del reactor en los tiempos (min): 0, 30, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 420. Con el fin de cuantificar la distribución de los componentes en la mezcla al interior del reactor con el paso del tiempo, las muestras se inyectaron al cromatógrafo de gases inmediatamente después de ser tomadas



(figura 36), de donde se obtuvieron los conteos de cada pico en los distintos tiempos de retención. Por otra parte, para identificar cuáles son los componentes que se presentan en la reacción, se realizaron inyecciones a un cromatógrafo de gases acoplado con un espectrómetro de masas para caracterizar cada pico y su respectivo tiempo de retención. De las inyecciones al cromatógrafo de gases se identificó además de la piridina, a la piperidina, pentilpiperidina y pentano, como los únicos compuestos no atribuidos al disolvente ocupado en la reacción (decano).

A continuación, se describe la metodología del tratamiento de los datos obtenidos de las inyecciones al cromatógrafo de gases:

1. Realizar al menos dos inyecciones de solvente antes de inyectar las muestras.
2. Revisar los resultados entregados por el software del cromatógrafo, con el fin de asegurarse que los picos representativos se encuentren integrados, de lo contrario integrarlos manualmente.
3. Para cada catalizador, se tienen los resultados de los conteos de las especies en la muestra inyectada al cromatógrafo, en cada tiempo del que se tomó una muestra durante el avance de la reacción.
4. Realizar inyecciones por separado de decano, piridina, acetonitrilo y acetona (utilizados para enjuagar la jeringa entre cada inyección), para conocer en qué tiempo de retención aparecen.
5. Se ordenan los conteos resultantes del cromatógrafo por tiempo de retención, de manera vertical, dejando los espacios en blanco para aquellos tiempos de retención donde no hay picos presentes. En la figura 62 se muestran los resultados de los conteos de los primeros 15 picos de las muestras inyectadas al cromatógrafo de la reacción NiMoSAI_2.1



			P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12	P13	P14	P15
R7_Ali	RetTime	[min]	5.335	5.456								11.025			16.941	17.997	18.239
R7_Ali	Area	[pA*s]	286.55917	121.4291								2501.68164			114.93935	29.23206	14.73651
R7_t0	RetTime	[min]	5.335	5.456				6.351				11.053			16.941	17.994	18.236
R7_t0	Area	[pA*s]	274.452	130.65395				4.31594				1680.96338			112.84231	29.16802	15.48016
R7_t30	RetTime	[min]	5.333	5.456		5.702		6.353	6.535			11.085			16.941	17.996	18.237
R7_t30	Area	[pA*s]	318.79315	126.59454		5.61259		5.63936	3.85881			1232.02185			106.18861	18.17422	10.69239
R7_t60	RetTime	[min]	5.332	5.452	5.629	5.703	5.795	6.353	6.536			11.113			16.942	17.997	18.237
R7_t60	Area	[pA*s]	325.30936	120.24868	10.07595	3.94272	2.33955	7.82441	6.13829			956.38477			104.46222	15.38142	12.41965
R7_t90	RetTime	[min]	5.337	5.46	5.631	5.703	5.795	6.353	6.536			11.143	13.452	13.638	16.941	17.996	18.238
R7_t90	Area	[pA*s]	267.5051	100.93469	22.3274	8.01437	2.48651	7.55698	8.29681			765.87079	24.1763	3.62861	106.52358	27.48031	11.18946
R7_t120	RetTime	[min]	5.332	5.449	5.629		5.793	6.351	6.534			11.188	13.254	13.637	16.941	17.996	18.237
R7_t120	Area	[pA*s]	307.23566	135.8667	34.69225		2.07186	5.58676	8.45937			584.77679	42.37526	5.8436	104.02233	33.32003	15.80509
R7_t180	RetTime	[min]	5.33	5.445	5.63	5.699	5.794	6.352	6.535			11.237	12.849	13.638	16.942	18.013	18.237
R7_t180	Area	[pA*s]	327.02194	157.03362	43.40006	8.70877	2.7519	5.24377	11.72354			438.3067	118.60921	8.3409	111.13741	37.20166	17.0687
R7_t240	RetTime	[min]	5.336	5.451	5.63		5.793	6.351	6.534		10.104	11.316	12.863	13.636	16.94	17.996	18.237
R7_t240	Area	[pA*s]	250.89688	121.85393	58.85349		2.74942	4.08835	11.83418		5.60668	290.13834	103.54926	8.77287	106.27274	34.90047	15.92954
R7_t300	RetTime	[min]	5.322	5.417	5.628		5.791		6.532	7.205		10.102	11.437	12.882	13.635	16.94	17.996
R7_t300	Area	[pA*s]	399.45822	399.70627	77.30513		2.83889		12.45286	5.56425		7.23778	168.77565	108.14088	10.34787	108.51941	36.33869
R7_420	RetTime	[min]	5.338	5.453	5.628		5.791		6.532	7.205	10.103	11.596	12.875	13.635	16.941	17.995	18.237
R7_420	Area	[pA*s]	223.64894	106.87474	91.65687		3.05348		12.90026	7.15635	9.77249	93.38906	98.36031	12.18292	110.21651	35.87059	16.95813

figura 62 Resultados de los conteos de los primeros 15 picos de las muestras inyectadas al cromatógrafo

- Se debe tener en cuenta que algunos picos de las mismas especies pueden tener ligeros desplazamientos en el tiempo de retención en los resultados de cromatografía de un catalizador a otro.
- Se agrupan los conteos por rangos de tiempo de retención similares, como se muestra en la figura 63 ya que estos pertenecen a las mismas especies.

	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10	P11	P12	P13	P14	P15	P16
Rango de tiempo de retención	5.322-5.338	5.417-5.46	5.628-5.631	5.699-5.703	5.791-5.795	6.351-6.353	6.532-6.536	7.205-7.205	10.102-10.104	11.025-11.596	12.849-13.452	13.635-13.638	16.94-16.942	17.994-18.013	18.236-18.239	18.332-18.335
R7_Ali	287	121								2502			115	29	15	12
R7_t0	274	131				4				1681			113	29	15	12
R7_t30	319	127		6		6	4			1232			106	18	11	3
R7_t60	325	120	10	4	2	8	6			956			104	15	12	10
R7_t90	268	101	22	8	2	8	8			766	24	4	107	27	11	3
R7_t120	307	136	35		2	6	8			585	42	6	104	33	16	12
R7_t180	327	157	43	9	3	5	12			438	119	8	111	37	17	13
R7_t240	251	122	59		3	4	12		6	290	104	9	106	35	16	12
R7_t300	399	400	77		3		12	6	7	169	108	10	109	36	17	13
R7_420	224	107	92		3		13	7	10	93	98	12	110	36	17	13

figura 63 Conteos agrupados por tiempos de retención para los primeros 16 picos de la reacción

- El análisis se realiza una vez que se tienen agrupados todos los picos. El procedimiento se describe a continuación y se esquematiza en la figura 64):
 - Identificar los picos que son atribuidos al disolvente de la mezcla reactiva.
 - Identificar los picos que son atribuidos a los disolventes ocupados para limpieza de la aguja de la jeringa de inyección que se da entre cada muestra inyectada.
 - Verificar para cada pico si existe alguna tendencia creciente
 - Verificar para cada pico si existe alguna tendencia decreciente



- v) Fijar un umbral de conteos para escoger que picos serán considerados como representativos, en nuestro caso se fijó un umbral de 10 conteos.

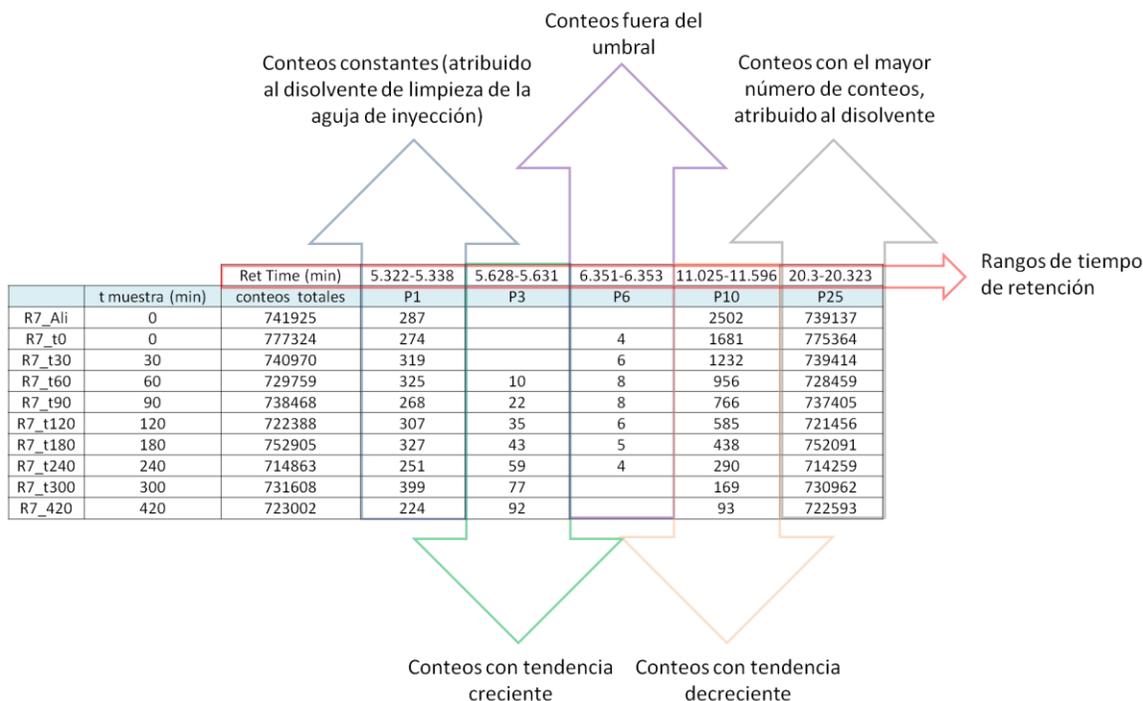


figura 64 Selección de picos representativos en el análisis cromatográfico

9. Del análisis de picos realizado en el punto anterior, ahora podemos desarrollar una metodología de selección de picos representativos para la reacción con el catalizador NiMoSAI_2.1.
 - a. Se escogen como conteos representativos aquellos que muestren alguna tendencia.
 - b. Se eliminan aquellos atribuidos a los disolventes y los que se encuentren fuera del umbral seleccionado

Los picos representativos seleccionados se muestran en la figura 65



Compuesto	Pentano	Piridina	Piperidina	Pentilpiperinida	Conteos totales	t muestra (min)	T °C	P (psi)
Rango de tiempo de retención	5.628- 5.631	11.025- 11.596	12.849- 13.452	22.794-22.821				
R7_Ali		2,502			744,146	-	18	535
R7_t0		1,681			779,700	-	324	1,159
R7_t30		1,232			743,314	30	322	1,249
R7_t60	10	956		55	732,166	60	321	1,231
R7_t90	22	766	24	85	740,901	90	320	1,219
R7_t120	35	585	42	120	724,921	120	320	1,203
R7_t180	43	438	119	178	755,670	180	320	1,186
R7_t240	59	290	104	209	717,441	240	320	1,169
R7_t300	77	169	108	292	734,684	300	319	1,146
R7_420	92	93	98	351	725,793	420	320	1,128
Promedio de conteos totales en el sistema					739,873			

figura 65 Picos representativos del sistema para la reacción con el catalizador NiMoSAI_2.1

10. Se normalizan los conteos principales, con el promedio de los conteos de todas las muestras que se muestra en figura 65

11. Los resultados normalizados de los conteos principales para todos los catalizadores se muestran en la figura 66 y se esquematizan en la figura 67

Compuesto	Pentano	Piridina	Piperidina	Pentilpiperinida	Conteos totales normalizados	t muestra (min)	T °C	P (psi)
Rango de tiempo de retención	5.627- 5.63	11.02- 11.372	12.823- 14.073	22.797-22.824				
R7_Ali	-	2,487	-	-	739,873	-	18	535
R7_t0	-	1,595	-	-	739,873	-	324	1,159
R7_t30	-	1,226	-	-	739,873	30	322	1,249
R7_t60	10	966	-	55	739,873	60	321	1,231
R7_t90	22	765	24	85	739,873	90	320	1,219
R7_t120	35	597	43	123	739,873	120	320	1,203
R7_t180	42	429	116	174	739,873	180	320	1,186
R7_t240	61	299	107	216	739,873	240	320	1,169
R7_t300	78	170	109	294	739,873	300	319	1,146
R7_420	93	95	100	358	739,873	420	320	1,128

figura 66 Picos representativos normalizados para la reacción con el catalizador NiMoSAI_2.1

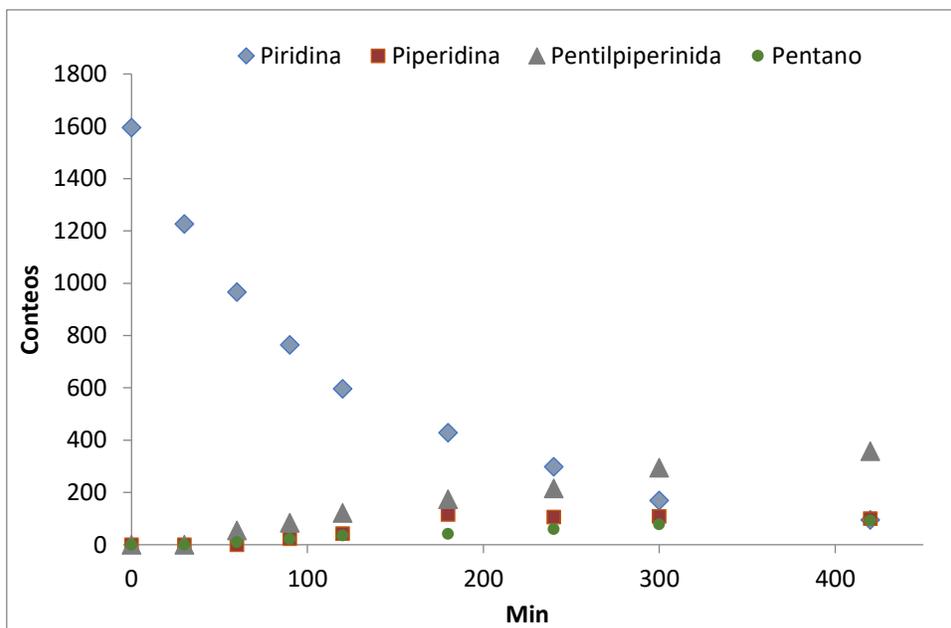


figura 67 Resultados de cromatografía para la reacción con el catalizador NiMoSAI_2.1

7.2.1. Curva de calibración

Además, se construyó una curva de calibración, inyectando al cromatógrafo de gases concentraciones conocidas de disoluciones de piridina en decano, obteniendo los conteos registrados por el aparato en los distintos tiempos de retención (figura 68).

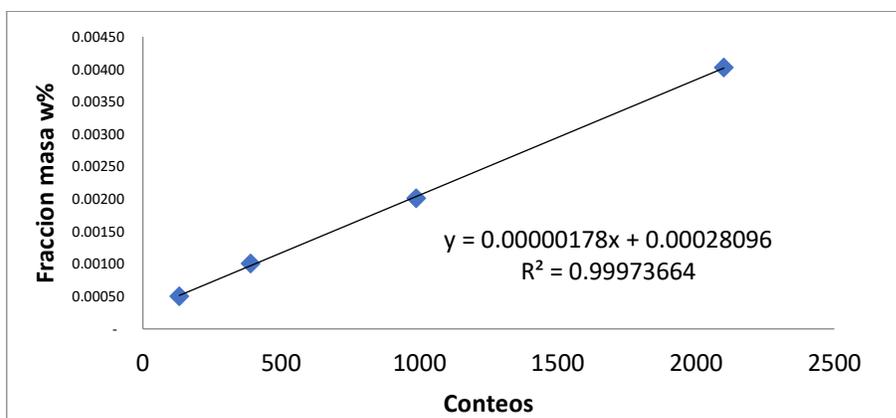


figura 68 Curva de calibración del cromatógrafo

7.2.2. Evolución de reactivos durante el calentamiento

Para garantizar el inicio de la reacción en los 320 °C, se tomaron muestras del interior del reactor con el catalizador NiMo/SiAl_2.8 (el más activo), durante el



calentamiento a las siguientes temperaturas: T_{amb} , 86°C , 203°C y 278°C , que fueron inyectadas al cromatógrafo y que siempre se presentaron los mismos picos asociados a los componentes de la mezcla reactiva, como se muestra en la Tabla 24, que presenta los picos principales. Por otra parte, podemos apreciar que el soporte del catalizador absorbe una parte de la piridina inicial de la mezcla reactiva.

Tabla 24 Integración de los picos cromatográficos durante el calentamiento del reactor

Muestra	Conteos totales	T °C	P (psi)	t reacción (min)	Tiempo de retención (min)			
					Reactivo 8.8- 9.136	Disolvente 16.732- 16.742	Disolvente 17.601- 17.627	Disolvente 21.878- 21.894
					Piridina	D26	D27	D44
Ali_t0	751,997	T amb	Patm	0	2955	119	746000	473
Ali_12h_sin_agitacion	775,140	T amb	Patm	0	2168	167	770591	488
Ali_12h_30_min_Agi	772,507	T amb	Patm	0	2083	169	768067	486
Ali_cal_t10min	744,813	86	624.4	0	2069	168	740461	474
Ali_cal_t20min	782,379	203	845	0	2433	167	777598	497
Ali_cal_T270	769,576	278	1050	0	2321	167	764935	493

7.3. Equipo UV-VIS-NIR

Las muestras se analizaron en un Espectrómetro UV-Vis-NIR con doble monocromador de Littrow fuera de plano; doble red de difracción de 1200 líneas/mm con blaze a 250 nm y de 300 líneas/mm con blaze a 1192 nm; polarizadores automáticos; y cuatro detectores consistentes en un tubo fotomultiplicador, detector PbS y el detector multicapa de Si/InGaAs.

7.4. SEM % peso SiO₂

Con el resultado del análisis de SEM obtenemos el % de Si en la muestra, el cual se multiplica por la masa molecular del SiO₂ y se dividió entre la masa molecular del silicio.

Resultado de SEM lote 1 de Si: 1.57%.

$$\% \text{ peso SiO}_2 = 1.57\% \cdot (60\text{g/mol}) / (28\text{g/mol})$$



7.5. Análisis de micrografías obtenidas por TEM

El análisis de las micrografías obtenidas vía HR-TEM se realizó a partir del conteo de ~600 cristales por cada catalizador, con el que se obtuvo la longitud promedio y el apilamiento promedio:

$$\text{Longitud promedio, } \bar{L} = \frac{\sum L_i}{\sum n}$$

$$\text{Apilamiento promedio, } \bar{A} = \frac{\sum n_i A_i}{\sum n}$$

Donde:

L_i es la longitud del cristal i , n_i es el número de cristales con apilamiento A_i y n es el número total de cristales.

Una vez obtenido la longitud promedio y el apilamiento promedio, se calcularon los átomos de Mo en el borde y en el borde de la capa superior del cristal. Para ello, se utilizó el modelo geométrico propuesto por Kasztelan, tomando como consideración que la forma del cristal era un hexágono perfecto. Las ecuaciones empleadas se muestran a continuación:

$$n = \frac{L}{6.4} + 0.5, \quad L \text{ en } \text{Å} \quad \text{Ecuación CE.1}$$

n = número de átomos de Mo en un lado del hexágono.

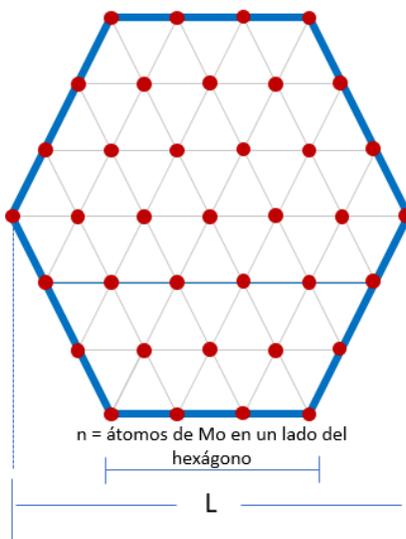


Figura C.1 Modelo geométrico propuesto por Kasztelan

Posteriormente, se calculó el número de átomos de Mo que conforman una capa del cristal y los átomos de Mo que se encuentran en el borde de esta.

$$Mo_{Total} = 3n^2 - 3n + 1 \quad \text{Ecuación CE. 2}$$

$$Mo_{Borde} = 6n - 6 \quad \text{Ecuación CE. 3}$$

$$Dispersión (D) = \frac{Mo_{Borde}}{Mo_{Total}} \quad \text{Ecuación CE. 3}$$

Una vez determinado el número de átomos de Mo que conforman una capa del cristal y los átomos de Mo en su borde, se prosiguió con el cálculo de capas de cristal, los átomos de Mo en el borde y en el borde de la capa superior por gramo de catalizador. Para ello se realizaron los siguientes cálculos:

$$\frac{\# \text{ capas}}{g \text{ catalizador}} = \frac{\% \left(\frac{g \text{ Mo}}{g \text{ catalizador}} \right) \times N_A}{(100\% * PM_{Mo} * Mo_T)} [=] \frac{\frac{\text{masa Mo}}{\text{masa catalizador}} \times \frac{\text{átomos Mo}}{\text{mol Mo}}}{\frac{\text{masa Mo}}{\text{mol Mo}} \times \frac{\text{átomos Mo}}{\text{capa}}}$$

$$\text{Ecuación CE. 4}$$

$$\frac{\# \text{ cristales}}{g \text{ catalizador}} = \frac{\# \text{ capas}}{g \text{ catalizador}} \times \left[f_1 \text{ capa} /_1 + f_2 \text{ capas} /_2 + f_3 \text{ capas} /_3 + f_4 \text{ capas} /_4 \right]$$

$$\text{Ecuación CE. 5}$$



Donde f_x *capa* es la frecuencia de apilamiento obtenida de los datos estadísticos.

$$\frac{\mu\text{moles } Mo_{\text{Borde}}}{g \text{ catalizador}} = \frac{\# \text{ capas}}{g \text{ catalizador}} \times Mo_{\text{Borde}} \frac{1 \times 10^6}{N_A} \quad \text{Ecuación CE. 6}$$

Debido a que un cristal apilado sólo tiene una capa superior, el número de átomos de Mo en el borde de la capa superior se puede calcular:

$$\frac{\mu\text{moles } Mo_{\text{Borde superior}}}{g \text{ catalizador}} = \frac{\text{cristales}}{g \text{ catalizador}} \times Mo_{\text{Borde}} \frac{1 \times 10^6}{N_A} \quad \text{Ecuación CE. 7}$$

7.6. Análisis de equilibrio de fases

Con el sistema de estudio y las variables definidas (figura 36), podemos plantear el problema del equilibrio de fases y resolverlo obtener para las concentraciones de los distintos componentes en la fase líquido y vapor dentro del reactor por medio de una simulación que considere todas las variables y restricciones del sistema. El sistema será modelado en el software Aspen, donde se resolverá el sistema para cada tiempo y para cada catalizador. A continuación, se muestra la memoria de cálculo para la reacción con el catalizador NiMoSAI_2.1.

- Alimentación al Reactor

60 mL de una mezcla de Piridina disuelta en decano fue alimentada a un reactor batch de 350 mL, que fue cargado con H₂ hasta 535.4 psi a temperatura ambiente (T=17.7°C). Con estos datos podemos conocer la cantidad de H₂ cargada. Una muestra de la mezcla de alimentación al reactor se inyectó al cromatógrafo de gases, de donde se obtuvieron los conteos de la piridina y mediante la curva de calibración se determinó la cantidad de piridina alimentada, el resumen de la información para la alimentación se muestra en la figura 69.



Muestra	Conteos totales	T °C	P (psi)	t reaccion (min)
R7_Ali	739,873.49	17.7	535.4	0

Conteos				
Pentano	Piridina	Piperidina	Pentil Piperidina	Conteos prod + reac
0	2487.318427	0	0	2,648

Volumen de Liquido (mL)	Volumen de Gas
60.00	290.00

Conteos	g piridina/g Tot	g Piperidina	g Solvente	T op K
2487.32	0.004706	0.20742	43.87155	290.85

Datos Alimentacion (F0-T0)						
Pentano (g)	Piridina (g)	Piperidina (g)	Pentil Piperidina (g)	Decano (g)	Hidrogeno (g)	Masa tot(g)
-	0.207424	-	-	43.871555	0.892772	44.97175

figura 69 Condiciones de operación y datos conocidos del sistema durante la alimentación

Con los datos de alimentación del reactor, tenemos suficiente información para simular el equilibrio líquido-vapor en Aspen plus en una unidad batch (figura 70). Los datos se alimentarán en la corriente F0-T0, y tendremos de resultado la distribución de los componentes en las fases gas y líquida en las corrientes F0-G y F0-L respectivamente (figura 71).

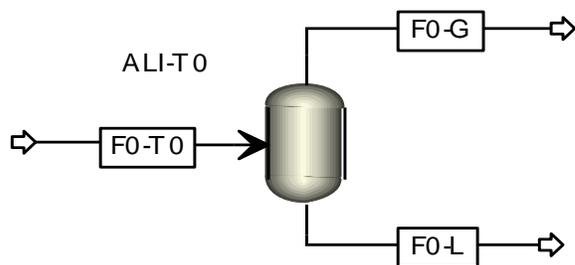


figura 70 Mezcla de alimentación al reactor



	Units	F0-T0	F0-L	F0-G
Phase			Liquid Phase	Vapor Phase
Temperature	C	17.7000	17.7000	17.7000
Pressure	psi	535.4000	535.4000	535.4000
Molar Vapor Fraction		0.5823	-	1.0000
Mass Vapor Fraction		0.0197	-	1.0000
Mole Flows	mol	0.7538	0.3149	0.4389
PY	mol	0.0026	0.0026	0.0000
PP	mol	-	-	-
PENPI	mol	-	-	-
PEN	mol	-	-	-
AMON	mol	-	-	-
H2	mol	0.4429	0.0040	0.4389
DEC	mol	0.3083	0.3083	0.0000
Mole Fractions				
PY		0.003479	0.0083	0.0000
PP		-	-	-
PENPI		-	-	-
PEN		-	-	-
AMON		-	-	-
H2		0.5875	0.0126	1.0000
DEC		0.4090	0.9791	0.0000
Mass Flows	gm	44.9717	44.0852	0.8866
PY	gm	0.2074	0.2074	0.0000
PP	gm	-	-	-
PENPI	gm	-	-	-
PEN	gm	-	-	-
AMON	gm	-	-	-
H2	gm	0.8928	0.0080	0.8848
DEC	gm	43.8716	43.8698	0.0018
Mass Fractions				
PY		0.0046	0.0047	0.0000
PP		-	-	-
PENPI		-	-	-
PEN		-	-	-
AMON		-	-	-
H2		0.0199	0.0002	0.9980
DEC		0.9755	0.9951	0.0020
Volume Flow	l/min	0.3481	0.0606	0.2875

figura 71 Datos de alimentación al reactor

- Muestra al tiempo 0 de cuando inicia la reacción

Se calienta el reactor hasta 320 °C (se tiene un cambio de P), en este punto el catalizador ha adsorbido una parte de piridina, que no ha reaccionado. Ahora se simula el reactor en el momento que se toma la muestra (figura 72).

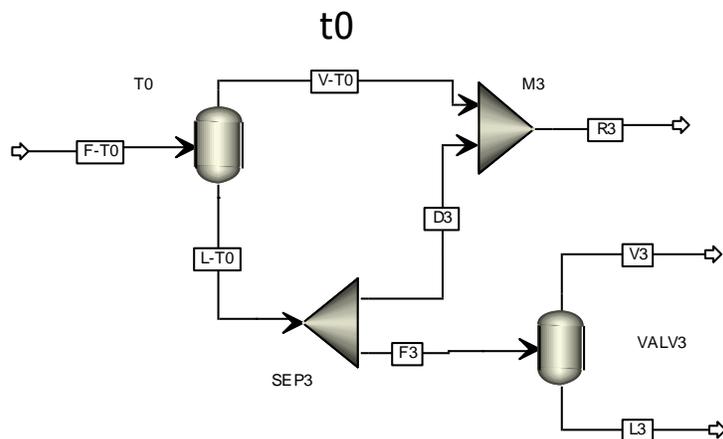


figura 72 Sistema modelado al tiempo 0 inicia la reacción cuando se alcanzan los 320°C

En la figura 72, la corriente F-T0, representa el contenido del reactor en el momento en el que se toma la muestra, la corriente L-T0 y V-T0 muestran el contenido del reactor en la fase líquida y vapor respectivamente. De la fase líquida del reactor se toma la muestra que está representada por F3, la cual al abrir la válvula de salida del toma muestra, sufre una separación de fases que se encuentra representada por las corrientes L3 y V3. Donde L3 es la corriente que se inyecta al cromatógrafo y de la que tenemos información experimental disponible, durante el avance de la reacción. A continuación, se describen el procedimiento para resolver el equilibrio de fases al t0 de la reacción.

1. La masa de hidrogeno y decano dentro del reactor se conocen y vienen de F0-T0.
2. Las condiciones de P y T se conocen para todas las corrientes.
3. El volumen del toma muestra F3, es conocido.
4. Con los conteos y la curva de calibración podemos tener la fracción masa de Piridina que se debe de cumplir en L3
5. En la figura 73 se muestra el resumen de las condiciones de operación, y datos los conocidos al t0.



R7		Purga + muestreo mL		0.002	
Muestra	Conteos totales	T °C	P (psi)	t reaccion (min)	
R7_t0	739,873	323.9	1,159.4	0	

Conteos				
Pentano	Piridina	Piperidina	Pentil Piperidina	Conteos prod + reac
-	1,595.1	-	-	1,595.1

Fracciones masa de Líquido (wi) en L3			
Pentano	Piridina	Piperidina	Pentil Piperidina
-	0.00311853	-	-

MASA H2 en F0-T0 (g)	MASA Dec en F0-T0 (g)
0.89277	43.87156

figura 73 Condiciones de operación y datos conocidos del sistema a t0

6. Se agrega una condición de operación en Aspen que especifique que la fracción masa de piridina en L3, que se debe cumplir debe ser de del resultado de cromatografía.
7. En el sistema planteado existe ahora un valor único de piridina, que, a las condiciones de operación dadas, podría dar como resultado la fracción masa de piridina dada para L3.
8. Para el cálculo de propiedades termodinámicas se ocupó el modelo termodinámico UNIQUAC.^{56,57}
9. Al iniciar la simulación del sistema, el software realizara iteraciones la masa de piridina en F-T0, resolviendo los equilibrios líquido vapor, hasta que se cumpla la fracción masa de piridina que se especificó para L3, los resultados se muestran en la figura 74



	Units	F-T0	L-T0	V-T0	F3	L3	V3	D3	R3
Phase			Liquid Phase	Vapor Phase	Liquid Phase	Liquid Phase	Vapor Phase	Liquid Phase	
Temperature	C	323.9	323.9	323.9	323.9	16	16	323.9	323.9
Pressure	psi	1159.4	1159.4	1159.4	1159.4	14.7	14.7	1159.4	1159.4
Molar Vapor Fraction		0.722047924	0	1	0	0	1	0	0.727352514
Mass Vapor Fraction		0.352727759	0	1	0	0	1	0	0.358821762
Mole Flows	mol/min	0.752349638	0.209117143	0.543232495	0.005486894	0.005367337	0.000119557	0.203630249	0.746862744
PY	mol/min	0.001144517	0.001144269	2.47E-07	3.00E-05	3.00E-05	9.14E-10	0.001114246	0.001114493
PP	mol/min	0	0	0	0	0	0	0	0
PENPI	mol/min	0	0	0	0	0	0	0	0
PEN	mol/min	0	0	0	0	0	0	0	0
AMON	mol/min	0	0	0	0	0	0	0	0
H2	mol/min	0.442868623	0.004623691	0.438244932	0.000121318	1.87E-06	0.000119446	0.004502373	0.442747305
DEC	mol/min	0.308336498	0.203349183	0.104987315	0.005335552	0.005335441	1.11E-07	0.198013631	0.303000946
Mole Fractions									
PY		0.001521256	0.005471906	4.55E-07	0.005471906	0.005593622	7.65E-06	0.005471906	0.001492233
PP		0	0	0	0	0	0	0	0
PENPI		0	0	0	0	0	0	0	0
PEN		0	0	0	0	0	0	0	0
AMON		0	0	0	0	0	0	0	0
H2		0.588647353	0.022110529	0.806735489	0.022110529	0.000348875	0.999065148	0.022110529	0.592809467
DEC		0.40983139	0.972417565	0.193264056	0.972417565	0.994057503	0.000927204	0.972417565	0.405698301
Mass Flows	gm/min	44.85486292	29.03330762	15.8215553	0.761786792	0.761530159	0.000256633	28.27152083	44.09307613
PY	gm/min	0.090532919	0.090513349	1.96E-05	0.002374923	0.002374851	7.23E-08	0.088138426	0.088157996
PP	gm/min	0	0	0	0	0	0	0	0
PENPI	gm/min	0	0	0	0	0	0	0	0
PEN	gm/min	0	0	0	0	0	0	0	0
AMON	gm/min	0	0	0	0	0	0	0	0
H2	gm/min	0.89277	0.009320806	0.883449194	0.000244563	3.77E-06	0.000240788	0.009076243	0.892525437
DEC	gm/min	43.87156	28.93347347	14.93808653	0.759167306	0.759151533	1.58E-05	28.17430616	43.11239269
Mass Fractions									
PY		0.002018352	0.003117569	1.24E-06	0.003117569	0.003118525	0.000281855	0.003117569	0.001999361
PP		0	0	0	0	0	0	0	0
PENPI		0	0	0	0	0	0	0	0
PEN		0	0	0	0	0	0	0	0
AMON		0	0	0	0	0	0	0	0
H2		0.019903528	0.000321038	0.055838328	0.000321038	4.96E-06	0.938257539	0.000321038	0.02024185
DEC		0.97807812	0.996561392	0.944160435	0.996561392	0.996876518	0.061460606	0.996561392	0.977758788
Volume Flow	l/min	0.413567017	0.076224235	0.337342782	0.002	0.001036895	0.002835897	0.074224235	0.411567017

figura 74 Resultados de distribución de componentes en el sistema a t0

- Muestra a 30 minutos después del inicio de reacción

Ahora se simula el reactor en a 30 minutos de que el reactor alcanzo los 320 °C.

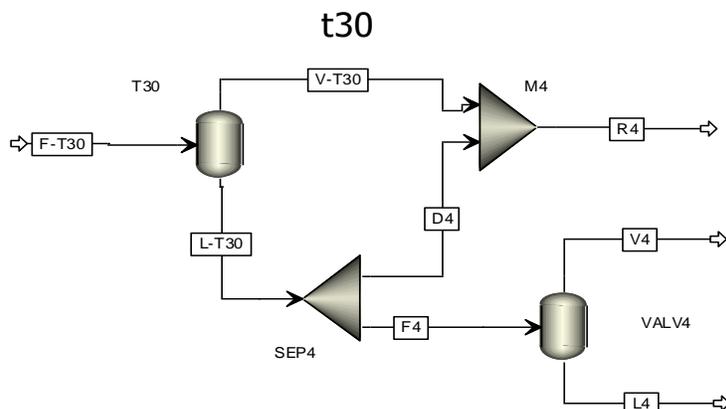


figura 75 Sistema modelado al t 30 del inicio de la reacción

En la figura 75, la corriente F-T30, representa el contenido del reactor en el momento en el que se toma la muestra a 30 min de inicio de la reacción, la corriente L-T30 y V-T30 muestran el contenido del reactor en la fase líquida y vapor respectivamente. De la fase líquida del reactor se toma la muestra que está representada por F4, la cual al abrir la válvula de salida del toma muestra, sufre una separación de fases que se encuentra representado por las corrientes L4 y V4, donde L4 es la corriente que se inyecta al cromatógrafo y de la que tenemos información experimental disponible, durante el avance de la reacción. A continuación, se describen el procedimiento para resolver el equilibrio de fases al t30 de la reacción.

1. La masa de hidrogeno y decano dentro del reactor se conocen y vienen de la corriente R3 ya que estos no intervienen en la reacción.
2. Las condiciones de P y T se conocen para todas las corrientes.
3. El volumen del toma muestra F3, es conocido.
4. Con los conteos y la curva de calibración podemos tener la fracción masa de Piridina que debe de existir en L4
5. En la

R7		Purga + muestreo mL		0.002	
Muestra	Conteos totales	T °C	P (psi)	t reacción (min)	
R7_t30	739,873	322.000	1,249.200	30	

Pressure R3	Moles H2 en R3	MASA Dec en R3 (g)
1,159.4	0.44275	43.11239

Conteos				
Pentano	Piridina	Piperidina	Pentil Piperidina	Conteos prod + reac
-	1,226.3	-	-	1,476.8

Fracciones masa de Líquido (wi) en L4			
Pentano	Piridina	Piperidina	Pentil Piperidina
-	0.00246250	-	-

Moles H2 en F-T30	masa H2 en F-T30(g)
0.44275	0.892525



figura 76 muestra el resumen de las condiciones de operación, y datos los conocidos al t30.

R7		Purga + muestreo mL		0.002	
Muestra	Conteos totales	T °C	P (psi)	t reaccion (min)	
R7_t30	739,873	322.000	1,249.200	30	

Pressure R3	Moles H2 en R3	MASA Dec en R3 (g)
1,159.4	0.44275	43.11239

Conteos				
Pentano	Piridina	Piperidina	Pentil Piperidina	Conteos prod + reac
-	1,226.3	-	-	1,476.8

Moles H2 en F-T30	masa H2 en F-T30(g)
0.44275	0.892525

Fracciones masa de Líquido (wi) en L4			
Pentano	Piridina	Piperidina	Pentil Piperidina
-	0.00246250	-	-

figura 76 Condiciones de operación y datos conocidos del sistema a t30

6. Se agrega una condición de operación en Aspen que especifique que la fracción masa de piridina en L4, que se debe cumplir debe ser la del resultado de cromatografía.
7. En el sistema planteado existe ahora un valor único de piridina, que, a las condiciones de operación dadas, podría dar como resultado la fracción masa de piridina dada para L4.
8. Para el cálculo de propiedades termodinámicas se ocupó el modelo termodinámico UNIQUAC.^{56,57}
9. Al iniciar la simulación del sistema, el software realizara iteraciones la masa de piridina en F-T30, resolviendo los equilibrios líquido vapor, hasta que se cumpla la fracción masa de piridina que se especificó para L4, los resultados se muestran en la figura 77.



	Units	F-T30	L-T30	V-T30	F4	L4	V4	D4	R4
Phase			Liquid Phase	Vapor Phase	Liquid Phase	Liquid Phase	Vapor Phase	Liquid Phase	
Temperature	C	322	322	322	322	16	16	322	322
Pressure	psi	1249.2	1249.2	1249.2	1249.2	14.7	14.7	1249.2	1249.2
Molar Vapor Fraction		0.709836847	0	1	0	0	1	0	0.715163378
Mass Vapor Fraction		0.318705531	0	1	0	0	1	0	0.324378147
Mole Flows	mol/min	0.746682777	0.216659829	0.530022948	0.005561287	0.005428074	0.000133214	0.211098541	0.74112149
PY	mol/min	0.000934762	0.000934565	1.97E-07	2.40E-05	2.40E-05	8.04E-10	0.000910576	0.000910773
PP	mol/min	0	0	0	0	0	0	0	0
PENPI	mol/min	0	0	0	0	0	0	0	0
PEN	mol/min	0	0	0	0	0	0	0	0
AMON	mol/min	0	0	0	0	0	0	0	0
H2	mol/min	0.442747088	0.005258795	0.437488293	0.000134984	1.89E-06	0.000133089	0.00512381	0.442612104
DEC	mol/min	0.303000927	0.210466469	0.092534458	0.005402314	0.005402191	1.24E-07	0.205064155	0.297598613
Mole Fractions									
PY		0.001251886	0.004313512	3.71E-07	0.004313512	0.004419224	6.03E-06	0.004313512	0.001228912
PP		0	0	0	0	0	0	0	0
PENPI		0	0	0	0	0	0	0	0
PEN		0	0	0	0	0	0	0	0
AMON		0	0	0	0	0	0	0	0
H2		0.592952056	0.024272126	0.825413871	0.024272126	0.000349091	0.99906566	0.024272126	0.597219363
DEC		0.405796058	0.971414362	0.174585758	0.971414362	0.995231685	0.000928305	0.971414362	0.401551725
Mass Flows	gm/min	44.07885599	30.03068076	14.04817523	0.770836233	0.770550282	0.000285951	29.25984453	43.30801976
PY	gm/min	0.073940991	0.073925417	1.56E-05	0.001897539	0.001897475	6.36E-08	0.072027878	0.072043452
PP	gm/min	0	0	0	0	0	0	0	0
PENPI	gm/min	0	0	0	0	0	0	0	0
PEN	gm/min	0	0	0	0	0	0	0	0
AMON	gm/min	0	0	0	0	0	0	0	0
H2	gm/min	0.892525	0.010601099	0.881923901	0.000272112	3.82E-06	0.000268292	0.010328987	0.892252888
DEC	gm/min	43.11239	29.94615425	13.16623575	0.768666582	0.768648987	1.76E-05	29.17748766	42.34372342
Mass Fractions									
PY		0.001677471	0.002461663	1.11E-06	0.002461663	0.002462494	0.00022239	0.002461663	0.001663513
PP		0	0	0	0	0	0	0	0
PENPI		0	0	0	0	0	0	0	0
PEN		0	0	0	0	0	0	0	0
AMON		0	0	0	0	0	0	0	0
H2		0.02024837	0.000353009	0.062778538	0.000353009	4.96E-06	0.938244859	0.000353009	0.020602486
DEC		0.978074159	0.997185328	0.937220353	0.997185328	0.997532549	0.06153275	0.997185328	0.977734001
Volume Flow	l/min	0.38242424	0.077917149	0.304507091	0.002	0.001049266	0.003159828	0.075917149	0.38042424

figura 77 Resultados de distribución de componentes en el sistema a t30

- Muestra a 60 minutos después del inicio de reacción

Ahora se simula el reactor en el momento que se toma la muestra (figura 78), a 60 minutos de que el reactor alcanzo los 320 °C.

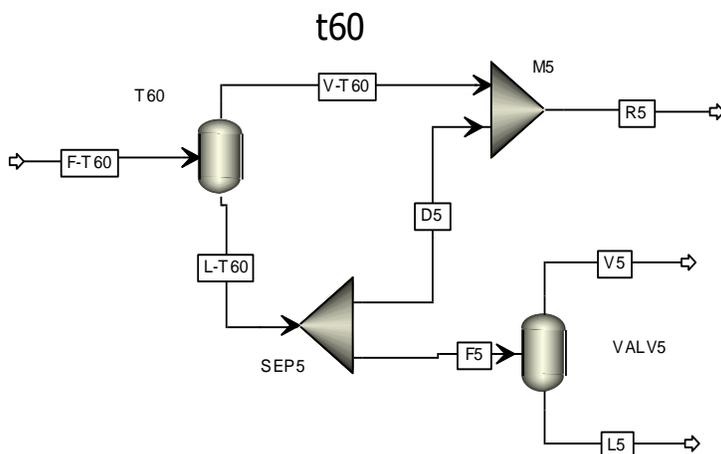


figura 78 Sistema modelado al t60 del inicio de la reacción

En la figura 78, la corriente F-T60, representa el contenido del reactor en el momento en el que se toma la muestra a 60 min de inicio de la reacción, la corriente L-T60 y V-T60 muestran el contenido del reactor en la fase líquida y vapor respectivamente. De la fase líquida del reactor se toma la muestra que está representada por F5, la cual al abrir la válvula de salida del toma muestra, sufre una separación de fases que se encuentra representado por las corrientes L5 y V5, donde L5 es la corriente que se inyecta al cromatógrafo y de la que tenemos información experimental disponible, durante el avance de la reacción. A continuación, se describen el procedimiento para resolver el equilibrio de fases al t60 de la reacción.

1. La masa de hidrogeno y decano dentro del reactor se conocen y vienen de la corriente R4 ya que estos no intervienen en la reacción.
2. Las condiciones de P y T se conocen para todas las corrientes.
3. El volumen del toma muestra F5, es conocido.
4. Con los conteos y la curva de calibración podemos tener la fracción masa de Piridina que debe de existir en L5
5. En la figura 79 se muestra el resumen de las condiciones de operación, y datos los conocidos al t60.



R7 Purga + muestreo mL 0.002				
Muestra	Conteos totales	T °C	P (psi)	t reaccion (min)
R7_t60	739,873	321.000	1,230.800	60

Conteos				
Pentano	Piridina	Piperidina	Pentil Piperidina	Conteos prod + reac
10.2	966.5	-	55.4	1,288.7

Fracciones masa de Liquido (wi) en L4			
Pentano	Piridina	Piperidina	Pentil Piperidina
0.00029908	0.00200021	-	0.00037943

Pressure R4	Moles H2 en R4	MASA Dec en R4 (g)
1,249.2	0.44261	42.34372

Moles H2 en F-T60	masa H2 en F-T60(g)
0.441149	0.889304

figura 79 Condiciones de operación y datos conocidos del sistema a t60

6. Se agregan dos condiciones de operación en Aspen que especifiquen la fracción masa que se debe cumplir de piridina y pentilpiperidina en L5, que debe ser debe ser la del resultado de cromatografía.
7. Además, la reacción genera amoniaco durante la de condensación de pentilamina y durante la hidrogenación de pentilamina, por lo que la aparición de pentano en el sistema indica que también tenemos amoniaco en el sistema, y como se indica en el esquema de reacción de la figura 12 la cantidad de moles formados debería ser igual y los moles de pentilpiperidina y pentano. Por lo tanto, agregamos una condición de operación adicional, que especifique que la cantidad de moles de amoniaco en F-T60 debe ser igual a la suma de moles de pentilpiperidina y pentano en F-T60.
8. En el sistema planteado existe ahora un valor único de piridina y pentilpiperidina, que, a las condiciones de operación dadas, podría dar como resultado la fracción masa de piridina y pentilpiperidina dada para L4.
9. Para el cálculo de propiedades termodinámicas se ocupó el modelo termodinámico UNIQUAC.^{56,57}
10. Al iniciar la simulación del sistema, el software realizara iteraciones la masa de piridina y pentilpiperidina en F-T60, resolviendo los equilibrios líquido vapor, hasta que se cumpla la fracción masa de piridina que se especificó para L5, los resultados se muestran en la figura 80



	Units	F-T60	L-T60	V-T60	F5	L5	V5	D5	R5
Phase			Liquid Phase	Vapor Phase	Liquid Phase	Liquid Phase	Vapor Phase	Liquid Phase	
Temperature	C	321	321	321	321	16	16	321	321
Pressure	psi	1230.8	1230.8	1230.8	1230.8	14.7	14.7	1230.8	1230.8
Molar Vapor Fraction		0.715217107	0	1	0	0	1	0	0.720665959
Mass Vapor Fraction		0.325336022	0	1	0	0	1	0	0.331269733
Mole Flows	mol	0.740881986	0.210990515	0.529891471	0.005601702	0.005470016	0.000131686	0.205388813	0.735280284
PY	mol	0.000739657	0.000739488	1.69E-07	1.96E-05	1.96E-05	6.45E-10	0.000719855	0.000720024
PP	mol	0	0	0	0	0	0	0	0
PENPI	mol	9.00E-05	7.15E-05	1.85E-05	1.90E-06	1.90E-06	2.11E-11	6.96E-05	8.81E-05
PEN	mol	0.000607263	0.000122608	0.000484654	3.26E-06	3.22E-06	3.68E-08	0.000119353	0.000604007
AMON	mol	0.000697233	6.09E-05	0.000636367	1.62E-06	1.52E-06	9.52E-08	5.93E-05	0.000695617
H2	mol	0.441149275	0.005022264	0.436127011	0.000133339	1.91E-06	0.000131431	0.004888925	0.441015936
DEC	mol	0.297598589	0.204973832	0.092624757	0.005441962	0.00544184	1.22E-07	0.19953187	0.292156627
Mole Fractions									
PY		0.000998347	0.003504842	3.18E-07	0.003504842	0.0035891	4.90E-06	0.003504842	0.000979251
PP		0	0	0	0	0	0	0	0
PENPI		0.000121436	0.00033867	3.49E-05	0.00033867	0.000346819	1.60E-07	0.00033867	0.000119781
PEN		0.000819648	0.000581109	0.000914629	0.000581109	0.000588364	0.000279749	0.000581109	0.000821465
AMON		0.000941085	0.000288478	0.001200938	0.000288478	0.000278018	0.00072296	0.000288478	0.000946057
H2		0.595437982	0.023803269	0.82304969	0.023803269	0.000348732	0.998064282	0.023803269	0.599792957
DEC		0.401681502	0.971483632	0.174799487	0.971483632	0.994848966	0.00092795	0.971483632	0.397340488
Mass Flows	gm	43.36119121	29.25423375	14.10695747	0.77668658	0.77639991	0.00028667	28.47754717	42.58450463
PY	gm	0.058507934	0.058494598	1.33E-05	0.001553005	0.001552954	5.10E-08	0.056941593	0.05695493
PP	gm	0	0	0	0	0	0	0	0
PENPI	gm	0.013970854	0.011095962	0.002874891	0.000294593	0.000294589	3.27E-09	0.010801369	0.013676261
PEN	gm	0.043814161	0.00884623	0.034967931	0.000234863	0.000232205	2.66E-06	0.008611366	0.043579297
AMON	gm	0.011874263	0.001036584	0.010837679	2.75E-05	2.59E-05	1.62E-06	0.001009063	0.011846742
H2	gm	0.889304	0.010124282	0.879179718	0.000268795	3.85E-06	0.00026495	0.009855487	0.889035205
DEC	gm	42.34372	29.16463609	13.17908391	0.774307803	0.774290416	1.74E-05	28.39032829	41.5694122
Mass Fractions									
PY		0.001349316	0.001999526	9.45E-07	0.001999526	0.002000198	0.000178026	0.001999526	0.001337457
PP		0	0	0	0	0	0	0	0
PENPI		0.000322197	0.000379294	0.000203792	0.000379294	0.00037943	1.14E-05	0.000379294	0.000321156
PEN		0.001010446	0.000302391	0.002478772	0.000302391	0.00029908	0.009271806	0.000302391	0.00102336
AMON		0.000273845	3.54E-05	0.000768251	3.54E-05	3.34E-05	0.005655889	3.54E-05	0.000278194
H2		0.020509215	0.000346079	0.062322419	0.000346079	4.95E-06	0.924231565	0.000346079	0.020876965
DEC		0.97653498	0.996937276	0.93422582	0.996937276	0.99728298	0.060651299	0.996937276	0.976162869
Volume Flow	l/min	0.383794385	0.075330859	0.308463526	0.002	0.001057274	0.003123592	0.073330859	0.381794385

figura 80 Resultados de distribución de componentes en el sistema a t60

- Muestra a 90 minutos después del inicio de reacción

Ahora se simula el reactor en el momento que se toma la muestra (figura 81), a 90 minutos de que el reactor alcanzo los 320 °C.

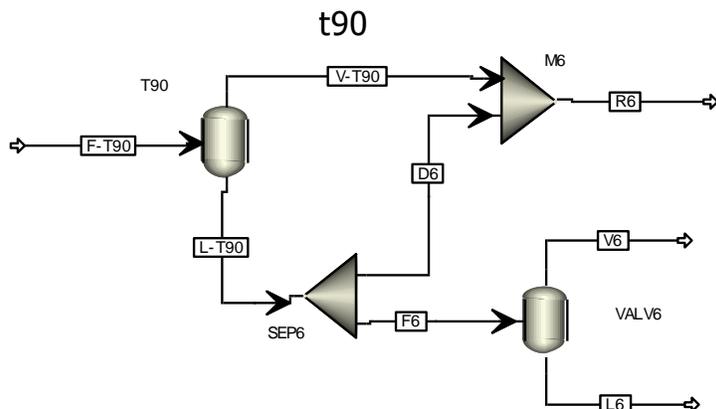


figura 81 Sistema modelado al t_{90} del inicio de la reacción

En la figura 81, la corriente F-T90, representa el contenido del reactor en el momento en el que se toma la muestra a 90 min de inicio de la reacción, la corriente L-T90 y V-T90 muestran el contenido del reactor en la fase líquida y vapor respectivamente. De la fase líquida del reactor se toma la muestra que está representada por F6, la cual al abrir la válvula de salida del toma muestra, sufre una separación de fases que se encuentra representado por las corrientes L6 y V6, donde L6 es la corriente que se inyecta al cromatógrafo y de la que tenemos información experimental disponible, durante el avance de la reacción. A continuación, se describen el procedimiento para resolver el equilibrio de fases al t_{90} de la reacción.

1. La masa de hidrogeno y decano dentro del reactor se conocen y vienen de la corriente R5 ya que estos no intervienen en la reacción.
2. Las condiciones de P y T se conocen para todas las corrientes.
3. El volumen del toma muestra F6, es conocido.
4. Con los conteos y la curva de calibración podemos tener la fracción masa de Piridina que debe de existir en L6



5. En

la

R7		Purga + muestreo mL		0.002			
Muestra	Conteos totales	T °C	P (psi)	t reaccion (min)	Pressure R5	Moles H2 en R5	MASA Dec en R5 (g)
R7_t90	739,873	319.5	1,218.6	90	1,230.8	0.44102	41.56941
Conteos							
Pentano	Piridina	Piperidina	Pentil Piperidina	Conteos prod + reac	Moles H2 en F-T90	masa H2 en F-T90 (g)	
22.3	764.8	24.1	84.5	1,189.7	0.440046	0.887079	
Fracciones masa de Liquido (wi) en L6							
Pentano	Piridina	Piperidina	Pentil Piperidina				
0.00032063	0.00164150	0.00032391	0.00043135				

figura 82 se muestra el resumen de las condiciones de operación, y datos los conocidos al t90.

R7		Purga + muestreo mL		0.002			
Muestra	Conteos totales	T °C	P (psi)	t reaccion (min)	Pressure R5	Moles H2 en R5	MASA Dec en R5 (g)
R7_t90	739,873	319.5	1,218.6	90	1,230.8	0.44102	41.56941
Conteos							
Pentano	Piridina	Piperidina	Pentil Piperidina	Conteos prod + reac	Moles H2 en F-T90	masa H2 en F-T90 (g)	
22.3	764.8	24.1	84.5	1,189.7	0.440046	0.887079	
Fracciones masa de Liquido (wi) en L6							
Pentano	Piridina	Piperidina	Pentil Piperidina				
0.00032063	0.00164150	0.00032391	0.00043135				

figura 82 Condiciones de operación y datos conocidos del sistema a t90

- Se agregan cuatro condiciones de operación en Aspen que especifiquen la fracción masa que se debe cumplir de pentano, piperidina, piridina y pentilpiperidina en L5, que deben ser debe ser la del resultado de cromatografía.
- Además, la reacción genera amoniaco durante la de condensación de pentilamina y durante la hidrogenación de pentilamina, por lo que la aparición de pentano en el sistema indica que también tenemos amoniaco en el sistema, y como se indica en el esquema de reacción de la figura 12 la cantidad de moles formados debería ser igual y los moles de pentilpiperidina y pentano. Por lo tanto, agregamos una condición de operación adicional, que especifique que la cantidad de moles de amoniaco en F-T90 debe ser igual a la suma de moles de pentilpiperidina y pentano en F-T90.
- En el sistema planteado existe ahora un valor único de pentano, piperidina, piridina y pentilpiperidina, que, a las condiciones de operación dadas, podría dar como resultado la fracción masa de pentano, piperidina, piridina y pentilpiperidina dada para L5.



9. Para el cálculo de propiedades termodinámicas se ocupó el modelo termodinámico UNIQUAC.^{56,57}

10. Al iniciar la simulación del sistema, el software realizara iteraciones la masa de pentano, piperidina, piridina y pentilpiperidina en F-T90, resolviendo los equilibrios líquido vapor, hasta que se cumpla la fracción masa de piridina que se especificó para L5, los resultados se muestran en la figura 83

	Units	F-T120	L-T120	V-T120	F7	L7	V7	D7	R7
Phase			Liquid Phase	Vapor Phase	Liquid Phase	Liquid Phase	Vapor Phase	Liquid Phase	
Temperature	C	319.9	319.9	319.9	319.9	16	16	319.9	319.9
Pressure	psi	1203.1	1203.1	1203.1	1203.1	14.7	14.7	1203.1	1203.1
Molar Vapor Fraction		0.726657583	0	1	0	0	1	0	0.732337731
Mass Vapor Fraction		0.339833291	0	1	0	0	1	0	0.34632073
Mole Flows	mol	0.727692406	0.198909201	0.528783205	0.005644118	0.005515052	0.000129066	0.193265083	0.722048288
PY	mol	0.000468508	0.000468387	1.21E-07	1.33E-05	1.33E-05	4.24E-10	0.000455096	0.000455218
PP	mol	0.000245189	0.000116102	0.000129087	3.29E-06	3.29E-06	3.50E-09	0.00012808	0.000241894
PENPI	mol	0.000113854	8.87E-05	2.52E-05	2.52E-06	2.52E-06	2.71E-11	8.61E-05	0.00011338
PEN	mol	0.000707481	0.000133001	0.000574479	3.77E-06	3.73E-06	4.15E-08	0.000129227	0.000703707
AMON	mol	0.000821337	6.69E-05	0.000754402	1.90E-06	1.79E-06	1.09E-07	6.50E-05	0.000819438
H2	mol	0.438679386	0.004606656	0.43407273	0.000130715	1.92E-06	0.000128792	0.00447594	0.43854867
DEC	mol	0.286656652	0.19342947	0.093227182	0.005488628	0.005488509	1.20E-07	0.187940841	0.281168024
Mole Fractions									
PY		0.000643828	0.002354778	2.30E-07	0.002354778	0.002409809	3.29E-06	0.002354778	0.000630453
PP		0.00033694	0.000583693	0.00024412	0.000583693	0.000596719	2.71E-05	0.000583693	0.000335011
PENPI		0.000156458	0.000445683	4.77E-05	0.000445683	0.000456108	2.10E-07	0.000445683	0.000154197
PEN		0.000972225	0.000668653	0.001086418	0.000668653	0.000676777	0.000321527	0.000668653	0.000974598
AMON		0.001128687	0.000336511	0.001426675	0.000336511	0.000324635	0.000843969	0.000336511	0.001134879
H2		0.602836284	0.02315959	0.820889782	0.02315959	0.000348774	0.997875629	0.02315959	0.607367509
DEC		0.393925578	0.972451091	0.176305113	0.972451091	0.995187178	0.000928269	0.972451091	0.389403352
Mass Flows	gm	41.81182461	27.60277467	14.20904994	0.783238321	0.782956461	0.000281861	26.81953635	41.02858629
PY	gm	0.037059695	0.037050091	9.60E-06	0.001051309	0.001051276	3.36E-08	0.035998781	0.036008386
PP	gm	0.020877581	0.009885977	0.010991604	0.000280518	0.00028022	2.98E-07	0.009605459	0.020597063
PENPI	gm	0.01767957	0.013765938	0.003913633	0.000390613	0.000390609	4.21E-09	0.013375325	0.017288957
PEN	gm	0.051044933	0.009596082	0.041448851	0.000272292	0.000269298	2.99E-06	0.00932379	0.050772641
AMON	gm	0.01398783	0.001139943	0.012847888	3.23E-05	3.05E-05	1.86E-06	0.001107596	0.013955484
H2	gm	0.884325	0.009286465	0.875038535	0.000263507	3.88E-06	0.000259629	0.009022958	0.884061493
DEC	gm	40.78685	27.52205017	13.26479983	0.780947736	0.780930689	1.70E-05	26.74110244	40.00590226
Mass Fractions									
PY		0.000886345	0.00134226	6.76E-07	0.00134226	0.0013427	0.000119036	0.00134226	0.000877641
PP		0.000499322	0.000358152	0.000773564	0.000358152	0.0003579	0.001056964	0.000358152	0.000502017
PENPI		0.000422837	0.000498716	0.000275432	0.000498716	0.00049889	1.50E-05	0.000498716	0.000421388
PEN		0.001220825	0.000347649	0.002917074	0.000347649	0.00034395	0.010622665	0.000347649	0.001237494
AMON		0.000334542	4.13E-05	0.000904205	4.13E-05	3.89E-05	0.006581625	4.13E-05	0.000340141
H2		0.021150117	0.000336432	0.061583184	0.000336432	4.95E-06	0.921125085	0.000336432	0.021547452
DEC		0.975486011	0.997075493	0.933545866	0.997075493	0.997412664	0.060479671	0.997075493	0.975073866
Volume Flow	l/min	0.384806248	0.070483718	0.31432253	0.002	0.001066269	0.003061445	0.068483718	0.382806248

figura 83 Resultados de distribución de componentes en el sistema a t120

- Muestra a 120 minutos después del inicio de reacción

Ahora se simula el reactor en el momento que se toma la muestra (figura 84), a 120 minutos de que el reactor alcanzo los 320 °C.

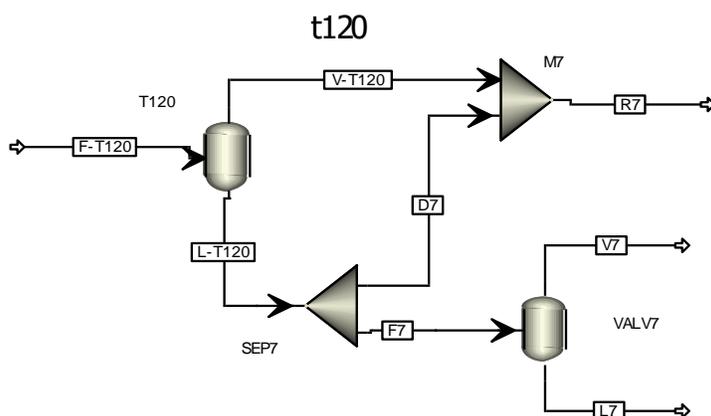


figura 84 Sistema modelado al t120 del inicio de la reacción

En la figura 84, la corriente F-T120, representa el contenido del reactor en el momento en el que se toma la muestra a 120 min de inicio de la reacción, la corriente L-T120 y V-T120 muestran el contenido del reactor en la fase líquida y vapor respectivamente. De la fase líquida del reactor se toma la muestra que está representada por F7, la cual al abrir la válvula de salida del toma muestra, sufre una separación de fases que se encuentra representado por las corrientes L7 y V7, donde L7 es la corriente que se inyecta al cromatógrafo y de la que tenemos información experimental disponible, durante el avance de la reacción. A continuación, se describen el procedimiento para resolver el equilibrio de fases al t120 de la reacción.

1. La masa de hidrogeno y decano dentro del reactor se conocen y vienen de la corriente R6 ya que estos no intervienen en la reacción.
2. Las condiciones de P y T se conocen para todas las corrientes.
3. El volumen del toma muestra F7, es conocido.
4. Con los conteos y la curva de calibración podemos tener la fracción masa de Piridina que debe de existir en L7
5. En la figura 85 se muestra el resumen de las condiciones de operación, y datos los conocidos al t120.



R7		Purga + muestreo mL		0.002	
Muestra	Conteos totales	T °C	P (psi)	t reaccion (min)	
R7_t120	739,873	319.9	1,203.1	120	

Pressure R6	Moles H2 en R6	MASA Dec en R6 (g)
1,218.6	0.43991	40.78685

Conteos				
Pentano	Piridina	Piperidina	Pentil Piperidina	Conteos prod + reac
35.4	596.8	43.2	122.5	1,099.7

Moles H2 en F-T120	masa H2 en F-T120 (g)
0.438679	0.884325

Fracciones masa de Liquido (wi) en L7			
Pentano	Piridina	Piperidina	Pentil Piperidina
0.00034395	0.00134270	0.00035790	0.00049889

figura 85 Condiciones de operación y datos conocidos del sistema a t120

6. Se agregan cuatro condiciones de operación en Aspen que especifiquen la fracción masa que se debe cumplir de pentano, piperidina, piridina y pentilpiperidina en L7, que deben ser debe ser la del resultado de cromatografía.
7. Además, la reacción genera amoniaco durante la de condensación de pentilamina y durante la hidrogenitrogenación de pentilamina, por lo que la aparición de pentano en el sistema indica que también tenemos amoniaco en el sistema, y como se indica en el esquema de reacción de la figura 12 la cantidad de moles formados debería ser igual y los moles de pentilpiperidina y pentano. Por lo tanto, agregamos una condición de operación adicional, que especifique que la cantidad de moles de amoniaco en F-T120 debe ser igual a la suma de moles de pentilpiperidina y pentano en F-T120.
8. En el sistema planteado existe ahora un valor único de pentano, piperidina, piridina y pentilpiperidina, que, a las condiciones de operación dadas, podría dar como resultado la fracción masa de pentano, piperidina, piridina y pentilpiperidina dada para L7.
9. Para el cálculo de propiedades termodinámicas se ocupó el modelo termodinámico UNIQUAC.^{56,57}
10. Al iniciar la simulación del sistema, el software realizara iteraciones la masa de pentano, piperidina, piridina y pentilpiperidina en F-T120, resolviendo los equilibrios líquido vapor, hasta que se cumpla la fracción masa de piridina que se especificó para L7, los resultados se muestran en la figura 86



	Units	F-T120	L-T120	V-T120	F7	L7	V7	D7	R7
Phase			Liquid Phase	Vapor Phase	Liquid Phase	Liquid Phase	Vapor Phase	Liquid Phase	
Temperature	C	319.9	319.9	319.9	319.9	16	16	319.9	319.9
Pressure	psi	1203.1	1203.1	1203.1	1203.1	14.7	14.7	1203.1	1203.1
Molar Vapor Fraction		0.726657583	0	1	0	0	1	0	0.732337731
Mass Vapor Fraction		0.339833291	0	1	0	0	1	0	0.34632073
Mole Flows	mol	0.727692406	0.198909201	0.528783205	0.005644118	0.005515052	0.000129066	0.193265083	0.722048288
PY	mol	0.000468508	0.000468387	1.21E-07	1.33E-05	1.33E-05	4.24E-10	0.000455096	0.000455218
PP	mol	0.000245189	0.000116102	0.000129087	3.29E-06	3.29E-06	3.50E-09	0.000112808	0.000241894
PENPI	mol	0.000113854	8.87E-05	2.52E-05	2.52E-06	2.52E-06	2.71E-11	8.61E-05	0.00011338
PEN	mol	0.000707481	0.000133001	0.000574479	3.77E-06	3.73E-06	4.15E-08	0.000129227	0.000703707
AMON	mol	0.000821337	6.69E-05	0.000754402	1.90E-06	1.79E-06	1.09E-07	6.50E-05	0.000819438
H2	mol	0.438679386	0.004606656	0.43407273	0.000130715	1.92E-06	0.000128792	0.00447594	0.43854867
DEC	mol	0.286656652	0.19342947	0.093227182	0.005488628	0.005488509	1.20E-07	0.187940841	0.281168024
Mole Fractions									
PY		0.000643828	0.002354778	2.30E-07	0.002354778	0.002409809	3.29E-06	0.002354778	0.000630453
PP		0.00033694	0.000583693	0.00024412	0.000583693	0.000596719	2.71E-05	0.000583693	0.000335011
PENPI		0.000156458	0.000445683	4.77E-05	0.000445683	0.000456108	2.10E-07	0.000445683	0.000154197
PEN		0.000972225	0.000668653	0.001086418	0.000668653	0.000676777	0.000321527	0.000668653	0.000974598
AMON		0.001128687	0.000336511	0.001426675	0.000336511	0.000324635	0.000843969	0.000336511	0.001134879
H2		0.602836284	0.02315959	0.820889782	0.02315959	0.000348774	0.997875629	0.02315959	0.607367509
DEC		0.393925578	0.972451091	0.176305113	0.972451091	0.995187178	0.000928269	0.972451091	0.389403352
Mass Flows	gm	41.81182461	27.60277467	14.20904994	0.783238321	0.782956461	0.000281861	26.81953635	41.02858629
PY	gm	0.037059695	0.037050091	9.60E-06	0.001051309	0.001051276	3.36E-08	0.035998781	0.036008386
PP	gm	0.020877581	0.009885977	0.010991604	0.000280518	0.00028022	2.98E-07	0.009605459	0.020597063
PENPI	gm	0.01767957	0.013765938	0.003913633	0.000390613	0.000390609	4.21E-09	0.013375325	0.017288957
PEN	gm	0.051044933	0.009596082	0.041448851	0.000272292	0.000269298	2.99E-06	0.00932379	0.050772641
AMON	gm	0.01398783	0.001139943	0.012847888	3.23E-05	3.05E-05	1.86E-06	0.001107596	0.013955484
H2	gm	0.884325	0.009286465	0.875038535	0.000263507	3.88E-06	0.000259629	0.009022958	0.884061493
DEC	gm	40.78685	27.52205017	13.26479983	0.780947736	0.780930689	1.70E-05	26.74110244	40.00590226
Mass Fractions									
PY		0.000886345	0.00134226	6.76E-07	0.00134226	0.0013427	0.000119036	0.00134226	0.000877641
PP		0.000499322	0.000358152	0.000773564	0.000358152	0.0003579	0.001056964	0.000358152	0.000502017
PENPI		0.000422837	0.000498716	0.000275432	0.000498716	0.00049889	1.50E-05	0.000498716	0.000421388
PEN		0.001220825	0.000347649	0.002917074	0.000347649	0.00034395	0.010622665	0.000347649	0.001237494
AMON		0.000334542	4.13E-05	0.000904205	4.13E-05	3.89E-05	0.006581625	4.13E-05	0.000340141
H2		0.021150117	0.000336432	0.061583184	0.000336432	4.95E-06	0.921125085	0.000336432	0.021547452
DEC		0.975486011	0.997075493	0.933545866	0.997075493	0.997412664	0.060479671	0.997075493	0.975073866
Volume Flow	l/min	0.384806248	0.070483718	0.31432253	0.002	0.001066269	0.003061445	0.068483718	0.382806248

figura 86 Resultados de distribución de componentes en el sistema a t120

- Muestra a 180 minutos después del inicio de reacción

Ahora se simula el reactor en el momento que se toma la muestra (figura 87), a 180 minutos de que el reactor alcanzo los 320 °C.

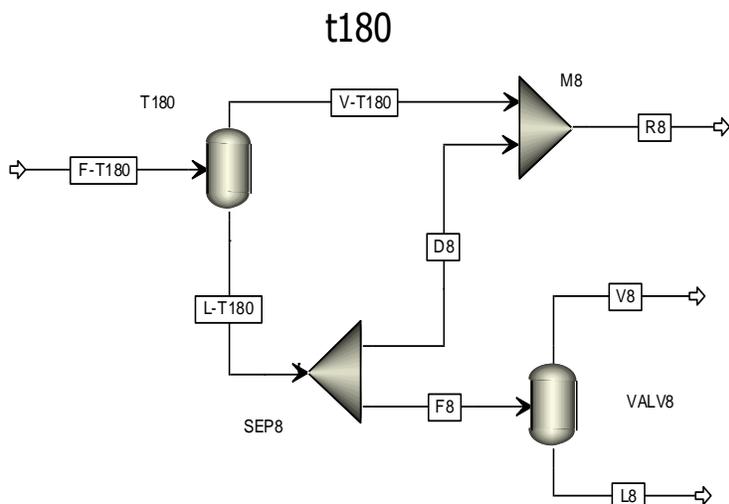


figura 87 Sistema modelado al t180 del inicio de la reacción

En la figura 87, la corriente F-T180, representa el contenido del reactor en el momento en el que se toma la muestra a 180 min de inicio de la reacción, la corriente L-T180 y V-T180 muestran el contenido del reactor en la fase líquida y vapor respectivamente. De la fase líquida del reactor se toma la muestra que está representada por F8, la cual al abrir la válvula de salida del toma muestra, sufre una separación de fases que se encuentra representado por las corrientes L8 y V8, donde L8 es la corriente que se inyecta al cromatógrafo y de la que tenemos información experimental disponible, durante el avance de la reacción. A continuación, se describen el procedimiento para resolver el equilibrio de fases al t180 de la reacción.

1. La masa de hidrogeno y decano dentro del reactor se conocen y vienen de la corriente R7 ya que estos no intervienen en la reacción.
2. Las condiciones de P y T se conocen para todas las corrientes.
3. El volumen del toma muestra F8, es conocido.
4. Con los conteos y la curva de calibración podemos tener la fracción masa de Piridina que debe de existir en L8
5. En la figura 85 se muestra el resumen de las condiciones de operación, y datos los conocidos al t180.



R7		Purga + muestreo mL		0.002	
Muestra	Conteos totales	T °C	P (psi)	t reaccion (min)	
R7_t180	739,873	319.8	1,186.2	180	

Pressure R7	Moles H2 en R7	MASA Dec en R7 (g)
1,203.1	0.43855	40.00590

Moles H2 en F-T180	masa H2 en F-T180 (g)
0.437205	0.881352

Conteos				
Pentano	Piridina	Piperidina	Pentil Piperidina	Conteos prod + reac
42.5	429.1	116.1	174.4	979.4

Fracciones masa de Liquido (wi) en L8			
Pentano	Piridina	Piperidina	Pentil Piperidina
0.00035656	0.00104438	0.00048755	0.00059127

figura 88 Condiciones de operación y datos conocidos del sistema a t180

6. Se agregan cuatro condiciones de operación en Aspen que especifiquen la fracción masa que se debe cumplir de pentano, piperidina, piridina y pentilpiperidina en L8, que deben ser debe ser la del resultado de cromatografía.
7. Además, la reacción genera amoniaco durante la de condensación de pentilamina y durante la hidrogenación de pentilamina, por lo que la aparición de pentano en el sistema indica que también tenemos amoniaco en el sistema, y como se indica en el esquema de reacción de la figura 12 la cantidad de moles formados debería ser igual y los moles de pentilpiperidina y pentano. Por lo tanto, agregamos una condición de operación adicional, que especifique que la cantidad de moles de amoniaco en F-T180 debe ser igual a la suma de moles de pentilpiperidina y pentano en F-T180.
8. En el sistema planteado existe ahora un valor único de pentano, piperidina, piridina y pentilpiperidina, que, a las condiciones de operación dadas, podría dar como resultado la fracción masa de pentano, piperidina, piridina y pentilpiperidina dada para L8.
9. Para el cálculo de propiedades termodinámicas se ocupó el modelo termodinámico UNIQUAC.^{56,57}
10. Al iniciar la simulación del sistema, el software realizara iteraciones la masa de pentano, piperidina, piridina y pentilpiperidina en F-T180, resolviendo los equilibrios líquido vapor, hasta que se cumpla la fracción masa de piridina que se especificó para L8, los resultados se muestran en la figura 86



	Units	F-T180	L-T180	V-T180	F8	L8	V8	D8	R8
Phase			Liquid Phase	Vapor Phase	Liquid Phase	Liquid Phase	Vapor Phase	Liquid Phase	
Temperature	C	319.8	319.8	319.8	319.8	16	16	319.8	319.8
Pressure	psi	1186.2	1186.2	1186.2	1186.2	14.7	14.7	1186.2	1186.2
Molar Vapor Fraction		0.733882907	0	1	0	0	1	0	0.739678485
Mass Vapor Fraction		0.350914908	0	1	0	0	1	0	0.357751892
Mole Flows	mol	0.720804064	0.191818282	0.528985782	0.005647692	0.005520891	0.000126801	0.18617059	0.715156372
PY	mol	0.000351624	0.000351529	9.53E-08	1.04E-05	1.03E-05	3.24E-10	0.000341179	0.000341274
PP	mol	0.000331649	0.000152604	0.000179045	4.49E-06	4.49E-06	4.68E-09	0.000148111	0.000327156
PENPI	mol	0.000132046	0.000101376	3.07E-05	2.98E-06	2.98E-06	3.16E-11	9.84E-05	0.000129062
PEN	mol	0.000742048	0.000133008	0.00060904	3.92E-06	3.87E-06	4.23E-08	0.000129092	0.000738131
AMON	mol	0.000874094	6.79E-05	0.000806173	2.00E-06	1.89E-06	1.13E-07	6.59E-05	0.000872094
H2	mol	0.437204596	0.004362643	0.432841952	0.000128449	1.93E-06	0.000126523	0.004234194	0.437076147
DEC	mol	0.281168008	0.186649202	0.094518806	0.005495499	0.005495381	1.18E-07	0.181153703	0.275672509
Mole Fractions									
PY		0.000487822	0.001832614	1.80E-07	0.001832614	0.001874646	2.56E-06	0.001832614	0.000477202
PP		0.00046011	0.000795564	0.000338469	0.000795564	0.000812989	3.69E-05	0.000795564	0.000457461
PENPI		0.000183193	0.000528499	5.80E-05	0.000528499	0.000540631	2.49E-07	0.000528499	0.000180466
PEN		0.001029472	0.000693405	0.001151335	0.000693405	0.000701678	0.000333234	0.000693405	0.001032126
AMON		0.001212665	0.00035409	0.001523998	0.00035409	0.000341816	0.000888502	0.00035409	0.001219445
H2		0.606551235	0.022743625	0.818248745	0.022743625	0.00034881	0.997810091	0.022743625	0.611161647
DEC		0.390075503	0.973052202	0.178679293	0.973052202	0.99537943	0.00092845	0.973052202	0.385471652
Mass Flows	gm	41.03223546	26.63341232	14.39882314	0.784165648	0.783888445	0.000277203	25.84924667	40.24806981
PY	gm	0.027813976	0.027806441	7.53E-06	0.000818703	0.000818677	2.56E-08	0.026987738	0.026995273
PP	gm	0.028239607	0.012994072	0.015245535	0.000382584	0.000382185	3.99E-07	0.012611489	0.027857024
PENPI	gm	0.020504629	0.015741978	0.004762652	0.00046349	0.000463485	4.91E-09	0.015278488	0.020041139
PEN	gm	0.053538939	0.009596553	0.043942386	0.000282551	0.000279502	3.05E-06	0.009314003	0.053256389
AMON	gm	0.01488631	0.001156731	0.013729579	3.41E-05	3.21E-05	1.92E-06	0.001122674	0.014852253
H2	gm	0.881352	0.008794565	0.872557435	0.000258938	3.88E-06	0.000255056	0.008535627	0.881093062
DEC	gm	40.0059	26.55732198	13.44857802	0.781925325	0.781908574	1.68E-05	25.77539665	39.22397467
Mass Fractions									
PY		0.000677857	0.001044043	5.23E-07	0.001044043	0.00104438	9.25E-05	0.001044043	0.000670722
PP		0.00068823	0.000487886	0.001058804	0.000487886	0.00048755	0.001438007	0.000487886	0.000692133
PENPI		0.00049972	0.000591061	0.000330767	0.000591061	0.000591264	1.77E-05	0.000591061	0.00049794
PEN		0.001304802	0.00036032	0.003051804	0.00036032	0.000356558	0.010997948	0.00036032	0.001323204
AMON		0.000362795	4.34E-05	0.000953521	4.34E-05	4.10E-05	0.006921678	4.34E-05	0.000369018
H2		0.021479502	0.000330208	0.060599219	0.000330208	4.95E-06	0.920103841	0.000330208	0.021891561
DEC		0.974987094	0.997143049	0.934005362	0.997143049	0.997474296	0.060428363	0.997143049	0.974555422
Volume Flow	l/min	0.38679712	0.067928026	0.318869094	0.002	0.001067557	0.003007714	0.065928026	0.38479712

figura 89 Resultados de distribución de componentes en el sistema a t180

- Muestra a 240 minutos después del inicio de reacción

Ahora se simula el reactor en el momento que se toma la muestra (figura 90), a 240 minutos de que el reactor alcanzo los 320 °C.

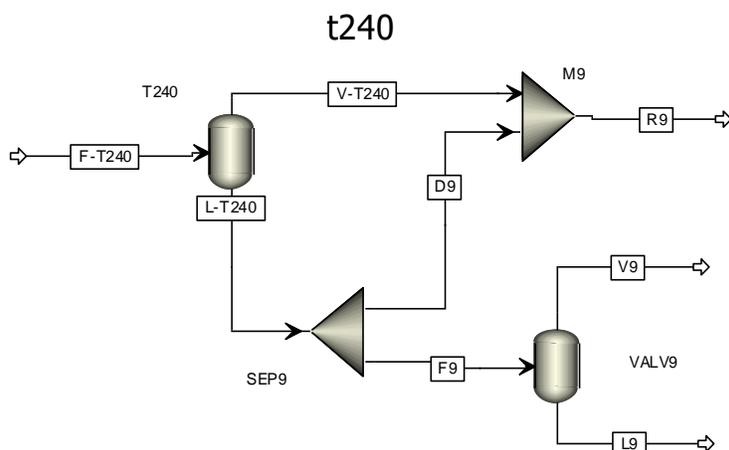


figura 90 Sistema modelado al t240 del inicio de la reacción

En la figura 90, la corriente F-T240, representa el contenido del reactor en el momento en el que se toma la muestra a 240 min de inicio de la reacción, la corriente L-T240 y V-T240 muestran el contenido del reactor en la fase líquida y vapor respectivamente. De la fase líquida del reactor se toma la muestra que está representada por F9, la cual al abrir la válvula de salida del toma muestra, sufre una separación de fases que se encuentra representado por las corrientes L9 y V9, donde L9 es la corriente que se inyecta al cromatógrafo y de la que tenemos información experimental disponible, durante el avance de la reacción. A continuación, se describen el procedimiento para resolver el equilibrio de fases al t240 de la reacción.

1. La masa de hidrogeno y decano dentro del reactor se conocen y vienen de la corriente R8 ya que estos no intervienen en la reacción.
2. Las condiciones de P y T se conocen para todas las corrientes.
3. El volumen del toma muestra F9, es conocido.
4. Con los conteos y la curva de calibración podemos tener la fracción masa de Piridina que debe de existir en L9
5. En la figura 91 se muestra el resumen de las condiciones de operación, y datos los conocidos al t240.



R7 Purga + muestreo mL 0.002				
Muestra	Conteos totales	T °C	P (psi)	t reaccion (min)
R7_t240	739,873	319.9	1,169.4	240

Pressure R8	Moles H2 en R8	MASA Dec en R8 (g)
1,186.2	0.43708	39.22397

Conteos				
Pentano	Piridina	Piperidina	Pentil Piperidina	Conteos prod + reac
60.7	299.2	106.8	215.6	826.0

Moles H2 en F-T240		masa H2 en F-T240 (g)
0.435740		0.878400

Fracciones masa de Líquido (wi) en L9			
Pentano	Piridina	Piperidina	Pentil Piperidina
0.00038893	0.00081324	0.00047093	0.00066444

figura 91 Condiciones de operación y datos conocidos del sistema a t240

6. Se agregan cuatro condiciones de operación en Aspen que especifiquen la fracción masa que se debe cumplir de pentano, piperidina, piridina y pentilpiperidina en L9, que deben ser debe ser la del resultado de cromatografía.
7. Además la reacción genera amoniaco durante la de condensación de pentilamina y durante la hidrogenitrogenación de pentilamina, por lo que la aparición de pentano en el sistema indica que también tenemos amoniaco en el sistema, y como se indica en el esquema de reacción de la figura 12 la cantidad de moles formados debería ser igual y los moles de pentilpiperidina y pentano. Por lo tanto, agregamos una condición de operación adicional, que especifique que la cantidad de moles de amoniaco en F-T240 debe ser igual a la suma de moles de pentilpiperidina y pentano en F-T240.
8. En el sistema planteado existe ahora un valor único de pentano, piperidina, piridina y pentilpiperidina, que, a las condiciones de operación dadas, podría dar como resultado la fracción masa de pentano, piperidina, piridina y pentilpiperidina dada para L9.
9. Para el cálculo de propiedades termodinámicas se ocupó el modelo termodinámico UNIQUAC.^{56,57}
10. Al iniciar la simulación del sistema, el software realizara iteraciones la masa de pentano, piperidina, piridina y pentilpiperidina en F-T240, resolviendo los equilibrios líquido vapor, hasta que se cumpla la fracción masa de piridina que se especificó para L9, los resultados se muestran en la figura 92



	Units	F-T240	L-T240	V-T240	F9	L9	V9	D9	R9
Phase			Liquid Phase	Vapor Phase	Liquid Phase	Liquid Phase	Vapor Phase	Liquid Phase	
Temperature	C	319.9	319.9	319.9	319.9	16	16	319.9	319.9
Pressure	psi	1169.4	1169.4	1169.4	1169.4	14.7	14.7	1169.4	1169.4
Molar Vapor Fraction		0.741815744	0	1	0	0	1	0	0.747726345
Mass Vapor Fraction		0.3637678	0	1	0	0	1	0	0.370994539
Mole Flows	mol	0.713922727	0.184323608	0.529599119	0.005643392	0.005519054	0.000124337	0.178680217	0.708279336
PY	mol	0.000263259	0.000263185	7.41E-08	8.06E-06	8.06E-06	2.47E-10	0.000255127	0.000255201
PP	mol	0.000318137	0.000141721	0.000176416	4.34E-06	4.33E-06	4.43E-09	0.000137382	0.000313798
PENPI	mol	0.000144952	0.000109534	3.54E-05	3.35E-06	3.35E-06	3.48E-11	0.00010618	0.000141598
PEN	mol	0.000819365	0.000139466	0.000679899	4.27E-06	4.22E-06	4.52E-08	0.000135196	0.000815095
AMON	mol	0.000964317	7.11E-05	0.00089325	2.18E-06	2.06E-06	1.20E-07	6.89E-05	0.000962141
H2	mol	0.435740223	0.00411464	0.431625582	0.000125977	1.93E-06	0.000124052	0.003988663	0.435614246
DEC	mol	0.275672476	0.179483996	0.096188479	0.005495218	0.005495103	1.15E-07	0.173988778	0.270177257
Mole Fractions									
PY		0.000368749	0.00142784	1.40E-07	0.00142784	0.001459962	1.99E-06	0.00142784	0.000360311
PP		0.000445618	0.000768869	0.000333112	0.000768869	0.000785387	3.57E-05	0.000768869	0.000443042
PENPI		0.000203035	0.000594247	6.69E-05	0.000594247	0.000607628	2.80E-07	0.000594247	0.000199918
PEN		0.001147694	0.000756635	0.0012838	0.000756635	0.000765493	0.000363462	0.000756635	0.00115081
AMON		0.00135073	0.000385555	0.001686653	0.000385555	0.000372434	0.000967975	0.000385555	0.00135842
H2		0.610346479	0.022322915	0.815004344	0.022322915	0.000348834	0.997701921	0.022322915	0.615031703
DEC		0.386137694	0.97374394	0.181625074	0.97374394	0.995660262	0.000928713	0.97374394	0.381455796
Mass Flows	gm	40.24833204	25.60728484	14.6410472	0.784012078	0.783739862	0.000272216	24.82327277	39.46431997
PY	gm	0.020824138	0.020818277	5.86E-06	0.000637388	0.000637369	1.96E-08	0.020180889	0.02018675
PP	gm	0.027089033	0.012067382	0.015021651	0.000369464	0.000369087	3.78E-07	0.011697918	0.026719569
PENPI	gm	0.022508594	0.01700877	0.005499824	0.000520753	0.000520748	5.41E-09	0.016488017	0.021987841
PEN	gm	0.059117423	0.01006249	0.049054933	0.000308081	0.00030482	3.26E-06	0.00975441	0.058809342
AMON	gm	0.016422854	0.001210309	0.015212545	3.71E-05	3.50E-05	2.05E-06	0.001173253	0.016385799
H2	gm	0.8784	0.008294621	0.870105379	0.000253954	3.88E-06	0.000250073	0.008040667	0.878146046
DEC	gm	39.22397	25.53782299	13.68614701	0.781885381	0.781868951	1.64E-05	24.75593761	38.44208462
Mass Fractions									
PY		0.000517391	0.000812983	4.00E-07	0.000812983	0.00081324	7.19E-05	0.000812983	0.000511519
PP		0.000673047	0.000471248	0.001025996	0.000471248	0.00047093	0.001386882	0.000471248	0.000677056
PENPI		0.000559243	0.000664216	0.000375644	0.000664216	0.00066444	1.99E-05	0.000664216	0.000557157
PEN		0.001468817	0.000392954	0.003350507	0.000392954	0.00038893	0.011978012	0.000392954	0.00149019
AMON		0.000408038	4.73E-05	0.001039034	4.73E-05	4.47E-05	0.007529757	4.73E-05	0.000415205
H2		0.021824507	0.000323916	0.059429177	0.000323916	4.95E-06	0.918656659	0.000323916	0.022251645
DEC		0.974548957	0.997287418	0.934779242	0.997287418	0.997612842	0.060356951	0.997287418	0.974097226
Volume Flow	l/min	0.389203416	0.0653237	0.323879716	0.002	0.001067376	0.002949281	0.0633237	0.387203416

figura 92 Resultados de distribución de componentes en el sistema a t240

- Muestra a 300 minutos después del inicio de reacción

Ahora se simula el reactor en el momento que se toma la muestra (figura 93), a 300 minutos de que el reactor alcanzo los 320 °C.

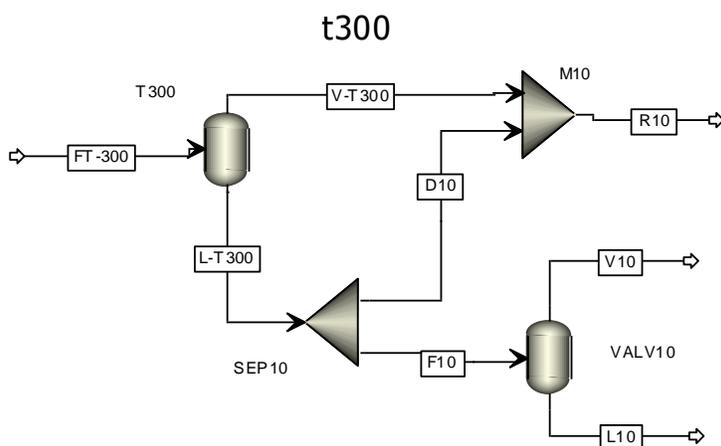


figura 93 Sistema modelado al t300 del inicio de la reacción

En la figura 93, la corriente F-T300, representa el contenido del reactor en el momento en el que se toma la muestra a 300 min de inicio de la reacción, la corriente L-T300 y V-T300 muestran el contenido del reactor en la fase líquida y vapor respectivamente. De la fase líquida del reactor se toma la muestra que está representada por F10, la cual al abrir la válvula de salida del toma muestra, sufre una separación de fases que se encuentra representado por las corrientes L10 y V10, donde L10 es la corriente que se inyecta al cromatógrafo y de la que tenemos información experimental disponible, durante el avance de la reacción. A continuación, se describen el procedimiento para resolver el equilibrio de fases al t300 de la reacción.

1. La masa de hidrogeno y decano dentro del reactor se conocen y vienen de la corriente R9 ya que estos no intervienen en la reacción.
2. Las condiciones de P y T se conocen para todas las corrientes.
3. El volumen del toma muestra F10, es conocido.
4. Con los conteos y la curva de calibración podemos tener la fracción masa de Piridina que debe de existir en L10
5. En la figura 94 se muestra el resumen de las condiciones de operación, y datos los conocidos al t300.



R7		Purga + muestreo mL		0.002	
Muestra	Conteos totales	T °C	P (psi)	t reaccion (min)	
R7_t300	739,873	319.3	1,145.9	300	

Pressure R9	Moles H2 en R9	MASA Dec en R9 (g)
1,169.4	0.43561	38.44208

Conteos				
Pentano	Piridina	Piperidina	Pentil Piperidina	Conteos prod + reac
77.9	170.0	108.9	294.4	921.9

Moles H2 en F-T300	masa H2 en F-T300 (g)
0.433745	0.874378

Fracciones masa de Liquido (wi) en L10			
Pentano	Piridina	Piperidina	Pentil Piperidina
0.00041946	0.00058332	0.00047470	0.00080472

figura 94 Condiciones de operación y datos conocidos del sistema a t300

6. Se agregan cuatro condiciones de operación en Aspen que especifiquen la fracción masa que se debe cumplir de pentano, piperidina, piridina y pentilpiperidina en L10, que deben ser debe ser la del resultado de cromatografía.
7. Además, la reacción genera amoniaco durante la de condensación de pentilamina y durante la hidrogenación de pentilamina, por lo que la aparición de pentano en el sistema indica que también tenemos amoniaco en el sistema, y como se indica en el esquema de reacción de la figura 12 la cantidad de moles formados debería ser igual y los moles de pentilpiperidina y pentano. Por lo tanto, agregamos una condición de operación adicional, que especifique que la cantidad de moles de amoniaco en F-T300 debe ser igual a la suma de moles de pentilpiperidina y pentano en F-T300.
8. En el sistema planteado existe ahora un valor único de pentano, piperidina, piridina y pentilpiperidina, que, a las condiciones de operación dadas, podría dar como resultado la fracción masa de pentano, piperidina, piridina y pentilpiperidina dada para L10.
9. Para el cálculo de propiedades termodinámicas se ocupó el modelo termodinámico UNIQUAC.^{56,57}
10. Al iniciar la simulación del sistema, el software realizara iteraciones la masa de pentano, piperidina, piridina y pentilpiperidina en F-T300, resolviendo los equilibrios líquido vapor, hasta que se cumpla la fracción masa de piridina que se especificó para L10, los resultados se muestran en la figura 95



	Units	FT-300	L-T300	V-T300	F10	L10	V10	D10	R10
Phase			Liquid Phase	Vapor Phase	Liquid Phase	Liquid Phase	Vapor Phase	Liquid Phase	
Temperature	C	319.3	319.3	319.3	319.3	16	16	319.3	319.3
Pressure	psi	1145.9	1145.9	1145.9	1145.9	14.7	14.7	1145.9	1145.9
Molar Vapor Fraction		0.748968054	0	1	0	0	1	0	0.755023034
Mass Vapor Fraction		0.375247496	0	1	0	0	1	0	0.382889459
Mole Flows	mol	0.706552886	0.177367346	0.52918554	0.005666269	0.005544415	0.000121854	0.171701077	0.700886617
PY	mol	0.00018183	0.000181774	5.60E-08	5.81E-06	5.81E-06	1.74E-10	0.000175967	0.000176023
PP	mol	0.000318472	0.000137553	0.000180919	4.39E-06	4.39E-06	4.38E-09	0.000133158	0.000314077
PENPI	mol	0.000171576	0.000127738	4.38E-05	4.08E-06	4.08E-06	4.13E-11	0.000123658	0.000167495
PEN	mol	0.000893571	0.000144796	0.000748775	4.63E-06	4.58E-06	4.78E-08	0.000140171	0.000888945
AMON	mol	0.001065147	7.46E-05	0.000990515	2.38E-06	2.26E-06	1.29E-07	7.22E-05	0.001062763
H2	mol	0.433745064	0.003865641	0.429879423	0.000123494	1.93E-06	0.00012156	0.003742148	0.43362157
DEC	mol	0.270177225	0.17283521	0.097342015	0.005521483	0.00552137	1.13E-07	0.167313727	0.264655742
Mole Fractions									
PY		0.000257349	0.001024847	1.06E-07	0.001024847	0.001047339	1.43E-06	0.001024847	0.000251144
PP		0.00045074	0.000775525	0.000341882	0.000775525	0.000791779	3.59E-05	0.000775525	0.000448114
PENPI		0.000242836	0.000720191	8.28E-05	0.000720191	0.000736012	3.39E-07	0.000720191	0.000238976
PEN		0.001264691	0.000816365	0.001414957	0.000816365	0.000825692	0.000391952	0.000816365	0.001268315
AMON		0.001507527	0.000420779	0.001871772	0.000420779	0.000406793	0.001057165	0.000420779	0.001516312
H2		0.613889028	0.021794549	0.81234159	0.021794549	0.000348849	0.997584292	0.021794549	0.618675774
DEC		0.38238783	0.974447744	0.183946853	0.974447744	0.995843535	0.000928885	0.974447744	0.377601364
Mass Flows	gm	39.467213	24.65724014	14.80997287	0.787712919	0.787445731	0.000267187	23.86952722	38.67950009
PY	gm	0.014383044	0.014378613	4.43E-06	0.000459347	0.000459333	1.37E-08	0.013919267	0.013923697
PP	gm	0.027117562	0.011712495	0.015405067	0.000374173	0.0003738	3.73E-07	0.011338321	0.026743388
PENPI	gm	0.026642942	0.019835669	0.006807272	0.000633681	0.000633674	6.42E-09	0.019201989	0.026009261
PEN	gm	0.064471403	0.010447105	0.054024298	0.000333749	0.000330303	3.45E-06	0.010113357	0.064137655
AMON	gm	0.018140054	0.001271032	0.016869022	4.06E-05	3.84E-05	2.19E-06	0.001230427	0.018099449
H2	gm	0.874378	0.007792669	0.866585331	0.000248949	3.90E-06	0.00024505	0.00754372	0.874129051
DEC	gm	38.44208	24.59180255	13.85027745	0.785622416	0.785606311	1.61E-05	23.80618014	37.65645758
Mass Fractions									
PY		0.00036443	0.00058314	2.99E-07	0.00058314	0.00058332	5.15E-05	0.00058314	0.000359976
PP		0.000687091	0.000475012	0.001040182	0.000475012	0.0004747	0.001395681	0.000475012	0.00069141
PENPI		0.000675065	0.000804456	0.000459641	0.000804456	0.000804721	2.40E-05	0.000804456	0.00067243
PEN		0.001633543	0.000423693	0.003647832	0.000423693	0.000419461	0.012897184	0.000423693	0.001658182
AMON		0.000459623	5.15E-05	0.001139031	5.15E-05	4.88E-05	0.008210989	5.15E-05	0.000467934
H2		0.022154541	0.00031604	0.058513634	0.00031604	4.95E-06	0.91714478	0.00031604	0.022599285
DEC		0.974025706	0.997346111	0.93519938	0.997346111	0.997664067	0.060275878	0.997346111	0.973550783
Volume Flow	l/min	0.392534196	0.062604636	0.32992956	0.002	0.001072426	0.002890373	0.060604636	0.390534196

figura 95 Resultados de distribución de componentes en el sistema a t300

- Muestra a 420 minutos después del inicio de reacción

Ahora se simula el reactor en el momento que se toma la muestra a 420 minutos de que el reactor alcanzo los 320 °C.

En la figura 97, la corriente F-T420, representa el contenido del reactor en el momento en el que se toma la muestra a 420 min de inicio de la reacción, la corriente L-T420 y V-T200 muestran el contenido del reactor en la fase líquida y vapor respectivamente. De la fase líquida del reactor se toma la muestra que está representada por F11, la cual al abrir la válvula de salida del toma muestra, sufre una separación de fases que se encuentra representado por las corrientes L11 y V11, donde L11 es la corriente que se inyecta al cromatógrafo y de la que tenemos información experimental disponible, durante el avance de la reacción. A



continuación, se describen el procedimiento para resolver el equilibrio de fases al t420 de la reacción.

11. La masa de hidrogeno y decano dentro del reactor se conocen y vienen de la corriente R10 ya que estos no intervienen en la reacción.
12. Las condiciones de P y T se conocen para todas las corrientes.
13. El volumen del toma muestra F11, es conocido.
14. Con los conteos y la curva de calibración podemos tener la fracción masa de Piridina que debe de existir en L11
15. En la figura 96 se muestra el resumen de las condiciones de operación, y datos los conocidos al t420.

R7		Purga + muestreo mL		0.002			
Muestra	Conteos totales	T °C	P (psi)	t reaccion (min)	Pressure R10	Moles H2 en R10	MASA Dec en R10 (g)
R7_420	739,873	319.7	1128	420	1,145.9	0.43362	37.65646
Conteos					Moles H2 en F-T420	masa H2 en F-T420 (g)	
Pentano	Piridina	Piperidina	Pentil Piperidina	Conteos prod + reac	0.432198	0.871259	
93.4	95.2	100.3	357.8	940.80			
Fracciones masa de Liquido (wi) en L11							
Pentano	Piridina	Piperidina	Pentil Piperidina				
0.00044718	0.00045032	0.00045934	0.00091753				

figura 96 Condiciones de operación y datos conocidos del sistema a t420

16. Se agregan cuatro condiciones de operación en Aspen que especifiquen la fracción masa que se debe cumplir de pentano, piperidina, piridina y pentilpiperidina en L11, que deben ser debe ser la del resultado de cromatografía.
17. Además, la reacción genera amoniaco durante la de condensación de pentilamina y durante la hidrogenación de pentilamina, por lo que la aparición de pentano en el sistema indica que también tenemos amoniaco en el sistema, y como se indica en el esquema de reacción de la figura 12 la cantidad de moles formados debería ser igual y los moles de pentilpiperidina y pentano. Por lo tanto, agregamos una condición de operación adicional, que especifique que la cantidad de moles de amoniaco en F-T420 debe ser igual a la suma de moles de pentilpiperidina y pentano en F-T420.
18. En el sistema planteado existe ahora un valor único de pentano, piperidina, piridina y pentilpiperidina, que, a las condiciones de operación dadas, podría



dar como resultado la fracción masa de pentano, piperidina, piridina y pentilpiperidina dada para L11.

19. Para el cálculo de propiedades termodinámicas se ocupó el modelo termodinámico UNIQUAC.^{56,57}

20. Al iniciar la simulación del sistema, el software realizara iteraciones la masa de pentano, piperidina, piridina y pentilpiperidina en F-T420, resolviendo los equilibrios líquido vapor, hasta que se cumpla la fracción masa de piridina que se especificó para L11, los resultados se muestran en la figura 97

	Units	FT-420	L-T420	V-T420	F11	L11	V11	D11	R11
Phase			Liquid Phase	Vapor Phase	Liquid Phase	Liquid Phase	Vapor Phase	Liquid Phase	
Temperature	C	319.7	319.7	319.7	319.7	16	16	319.7	319.7
Pressure	psi	1128	1128	1128	1128	14.7	14.7	1128	1128
Molar Vapor Fraction		0.7582056	0	1	0	0	1	0	0.76438
Mass Vapor Fraction		0.3917547	0	1	0	0	1	0	0.3998801
Mole Flows	mol	0.6996076	0.1691612	0.5304464	0.0056511	0.0055322	0.0001189	0.1635101	0.6939565
PY	mol	0.000134	0.0001339	4.25E-08	4.47E-06	4.47E-06	1.31E-10	0.0001294	0.0001295
PP	mol	0.0003064	0.000127	0.0001793	4.24E-06	4.24E-06	4.14E-09	0.0001228	0.0003021
PENPI	mol	0.0001905	0.000139	5.15E-05	4.64E-06	4.64E-06	4.60E-11	0.0001343	0.0001858
PEN	mol	0.0009664	0.0001473	0.0008191	4.92E-06	4.87E-06	4.97E-08	0.0001423	0.0009614
AMON	mol	0.0011568	7.60E-05	0.0010808	2.54E-06	2.40E-06	1.34E-07	7.35E-05	0.0011543
H2	mol	0.4321978	0.0036094	0.4285884	0.0001206	1.93E-06	0.0001186	0.0034888	0.4320773
DEC	mol	0.2646558	0.1649286	0.0997272	0.0055097	0.0055096	1.10E-07	0.1594189	0.259146
Mole Fractions									
PY		0.0001915	0.0007916	8.01E-08	0.0007916	0.0008086	1.10E-06	0.0007916	0.0001866
PP		0.0004379	0.0007508	0.0003381	0.0007508	0.0007662	3.48E-05	0.0007508	0.0004354
PENPI		0.0002723	0.0008216	9.71E-05	0.0008216	0.0008392	3.87E-07	0.0008216	0.0002678
PEN		0.0013813	0.0008706	0.0015441	0.0008706	0.0008803	0.0004178	0.0008706	0.0013854
AMON		0.0016536	0.0004492	0.0020376	0.0004492	0.0004346	0.0011294	0.0004492	0.0016634
H2		0.6177718	0.0213372	0.8079769	0.0213372	0.0003488	0.9974876	0.0213372	0.6226288
DEC		0.3782917	0.974979	0.1880061	0.974979	0.9959222	0.000929	0.974979	0.3734327
Mass Flows	gm	38.683404	23.528998	15.154406	0.7860279	0.7857668	0.0002611	22.74297	37.897376
PY	gm	0.0105957	0.0105924	3.36E-06	0.0003539	0.0003538	1.04E-08	0.0102385	0.0102419
PP	gm	0.0260861	0.0108148	0.0152713	0.0003613	0.0003609	3.52E-07	0.0104535	0.0257248
PENPI	gm	0.0295791	0.0215816	0.0079976	0.000721	0.000721	7.15E-09	0.0208606	0.0288582
PEN	gm	0.0697226	0.0106255	0.059097	0.000355	0.0003514	3.59E-06	0.0102706	0.0693676
AMON	gm	0.0197016	0.0012942	0.0184074	4.32E-05	4.09E-05	2.29E-06	0.0012509	0.0196583
H2	gm	0.871259	0.0072762	0.8639828	0.0002431	3.89E-06	0.0002392	0.0070331	0.8710159
DEC	gm	37.65646	23.466813	14.189647	0.7839505	0.7839348	1.57E-05	22.682863	36.872509
Mass Fractions									
PY		0.0002739	0.0004502	2.22E-07	0.0004502	0.0004503	3.97E-05	0.0004502	0.0002703
PP		0.0006743	0.0004596	0.0010077	0.0004596	0.0004593	0.0013487	0.0004596	0.0006788
PENPI		0.0007646	0.0009172	0.0005277	0.0009172	0.0009175	2.74E-05	0.0009172	0.0007615
PEN		0.0018024	0.0004516	0.0038997	0.0004516	0.0004472	0.0137312	0.0004516	0.0018304
AMON		0.0005093	5.50E-05	0.0012147	5.50E-05	5.21E-05	0.0087608	5.50E-05	0.0005187
H2		0.0225228	0.0003092	0.057012	0.0003092	4.95E-06	0.9158884	0.0003092	0.0229835
DEC		0.9734526	0.9973571	0.936338	0.9973571	0.9976686	0.0602039	0.9973571	0.9729568
Volume Flow	l/min	0.3960587	0.0598681	0.3361906	0.002	0.0010701	0.0028214	0.0578681	0.3940587

figura 97 Resultados de distribución de componentes en el sistema a t420



- Resultados de equilibrio líquido vapor para la reacción con el catalizador NiMoSAI_2.1

De la simulación de los equilibrios líquido-vapor para cada tiempo del que se tiene muestra, se puede mostrar la distribución de los componentes dentro del reactor (figura 98), y su distribución en la fase líquida (figura 99) y fase gas (figura 100).

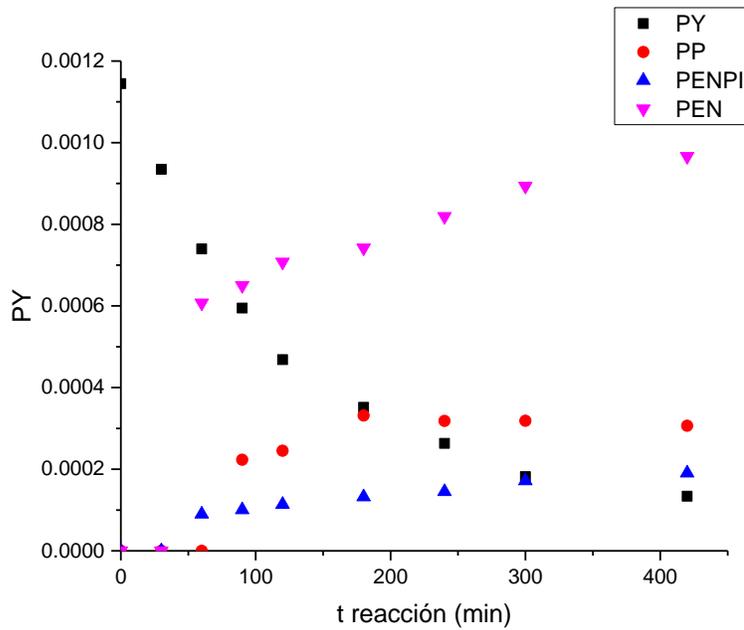


figura 98 Distribución de moles en el reactor durante la reacción con el catalizador NiMoSAI_2.1

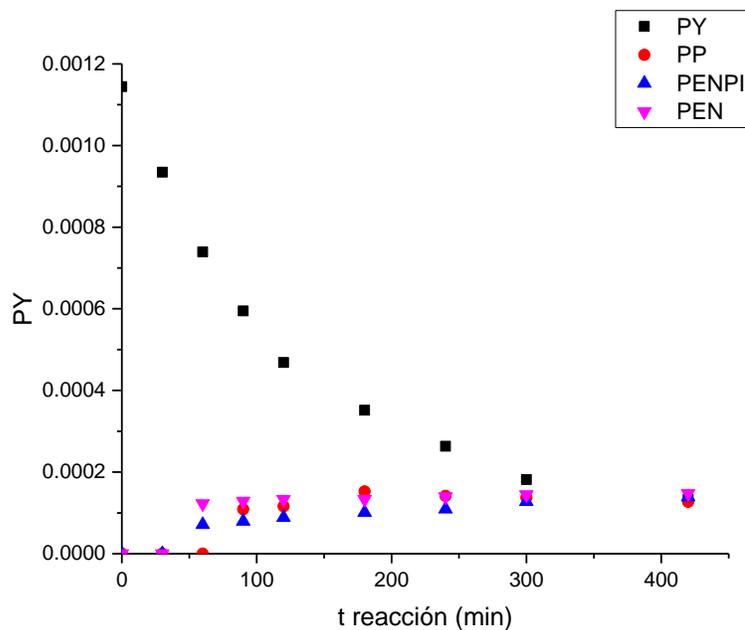


figura 99 Distribución de moles en fase líquida dentro del reactor durante la reacción con el catalizador NiMoSAI_2.1

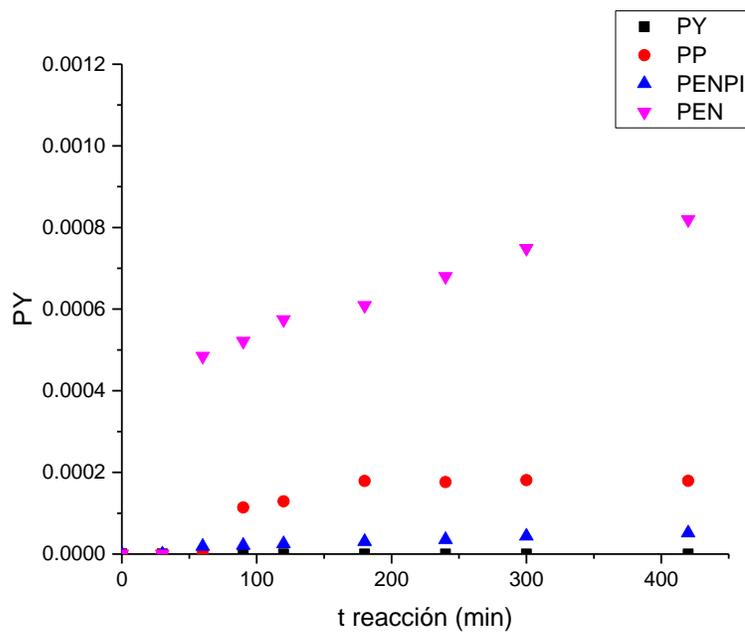


figura 100 Distribución de moles en fase gas dentro del reactor durante la reacción con el catalizador NiMoSAI_2.1



7.7. Desarrollo de ecuaciones LHHW

Para el desarrollo del modelo cinético del esquema de reacción que se muestra en la figura 12, se formularán las ecuaciones de rapidez por medio de la metodología LHHW, para cada uno de los componentes involucrados en la reacción, considerando que los sitios activos son independientes entre sí y que la hidrogenación reversible de piridina se lleva a cabo en sitios de hidrogenación.⁵⁹

7.7.1. Hidrogenación de piridina en el sitio de hidrogenación

La piridina solo se encuentra presente en esta fase de la reacción, en donde se hidrogena para formar piperidina en un sitio de hidrogenación, lo cual se puede esquematizar en los siguientes pasos:

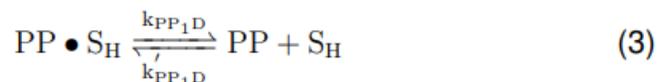
1. Adsorción de piridina en el sitio de hidrogenación



2. Reacción superficial de piridina en el sitio de hidrogenación



3. Desorción de piperidina del sitio de hidrogenación

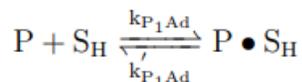


Donde S_H representa un sitio de hidrogenación disponible para adsorción.

Como siguiente paso desarrollaremos las ecuaciones de rapidez para la hidrogenación de piridina, donde cada paso será considerado como una reacción elemental.



7.7.1.1. Adsorción de piridina en el sitio de hidrogenación



La ecuación (1) muestra la reacción de adsorción de piridina en el sitio de hidrogenación, de esta ecuación partimos para desarrollar las ecuaciones de rapidez de adsorción:

$$r_{P_1Ad} = k_{P_1Ad} N_P C_{S_{H_v}} - k'_{P_1Ad} C_{P \bullet S_H} \quad (4)$$

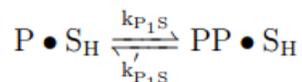
$$r_{P_1Ad} = k_{P_1Ad} N_P C_{S_{H_v}} - k'_{P_1Ad} C_{P \bullet S_H} \left(\frac{k_{P_1Ad}}{k'_{P_1Ad}} \right) \quad (5)$$

$$r_{P_1Ad} = k_{P_1Ad} \left(N_P C_{S_{H_v}} - \frac{C_{P \bullet S_H}}{K_{P_1Ad}} \right) \quad (6)$$

Donde:

$$K_{P_1Ad} = \frac{k_{P_1Ad}}{k'_{P_1Ad}} \quad (7)$$

7.7.1.2. Reacción superficial de piridina en el sitio de hidrogenación



La ecuación (2) muestra la reacción superficial de piridina en el sitio de hidrogenación, de donde se obtienen las siguientes expresiones para la rapidez de hidrogenación:

$$r_{P_1S} = k_{P_1S} C_{P \bullet S_H} - k'_{P_1S} C_{PP \bullet S_H} \quad (8)$$

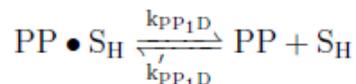
$$r_{P_1S} = k_{P_1S} \left(C_{P \bullet S_H} - \frac{C_{PP \bullet S_H}}{K_{P_1S}} \right) \quad (9)$$

Donde:

$$K_{P_1S} = \frac{k_{P_1S}}{k'_{P_1S}} \quad (10)$$



7.7.1.3. Desorción de piperidina del sitio de hidrogenación



De la ecuación (3), se parte para obtener las siguientes expresiones para la rapidez de desorción de piperidina en el sitio de hidrogenación:

$$r_{P_1D} = k_{PP_1D}C_{PP \bullet S_H} - k'_{PP_1D}N_{PP}C_{S_{Hv}} \quad (11)$$

$$r_{P_1D} = k_{PP_1D} \left(C_{PP \bullet S_H} - \frac{N_{PP}C_{S_{Hv}}}{K_{PP_1D}} \right) \quad (12)$$

$$r_{P_1D} = k_{PP_1D} \left(C_{PP \bullet S_H} - K_{PP_1Ad}N_{PP}C_{S_{Hv}} \right) \quad (13)$$

Donde:

$$K_{PP_1Ad} = \frac{k'_{PP_1D}}{k_{PP_1D}} = \frac{1}{K_{PP_1D}} \quad (14)$$

Considerando que más del 75 % de todas las reacciones heterogéneas son limitadas por la reacción superficial, se asume que el paso que limita la rapidez de la reacción, es la reacción superficial. Es decir que k_{P_1Ad} y k_{PP_1D} son muy grandes en comparación con k_{P_1S} , por lo tanto:

$$\frac{r_{P_1Ad}}{k_{P_1Ad}} \simeq 0 \quad (15)$$

$$\frac{r_{PP_1D}}{k_{PP_1D}} \simeq 0 \quad (16)$$

Cuando la reacción superficial es la que controla la rapidez de reacción, se cumplen la ecuaciones 15 y 16, lo que nos permite obtener una expresión de la piperidina adsorbida de la ecuación 6:

$$C_{P \bullet S_H} = K_{P_1Ad}N_P C_{S_{Hv}} \quad (17)$$

y otra de la piperidina adsorbida de la ecuación 13:

$$C_{PP \bullet S_H} = K_{PP_1Ad}N_{PP}C_{S_{Hv}} \quad (18)$$

Sustituyendo las especies adsorbidas en la ecuación de rapidez de reacción superficial (ecuación 9), tenemos:



$$r_{P_1S} = k_{P_1S} \left(K_{P_1Ad} N_P C_{SH_V} - \frac{K_{PP_1Ad} N_{PP} C_{SH_V}}{K_{P_1S}} \right) \quad (19)$$

$$r_{P_1S} = k_{P_1S} C_{SH_V} \left(K_{P_1Ad} N_P - \frac{K_{PP_1Ad} N_{PP}}{K_{P_1S}} \right) \quad (20)$$

sustituyendo la identidad K_G en la ecuación 20, tenemos:

$$K_G = \frac{K_{P_1Ad} K_{P_1S}}{K_{PP_1Ad}}$$

$$r_{P_1S} = k_{P_1S} C_{SH_V} K_{P_1Ad} \left(N_P - \frac{N_{PP}}{K_G} \right) \quad (21)$$

El total de los sitios de hidrogenación está dado por los sitios ocupados por la piridina y piperidina quimisorbida, más los sitios de hidrogenación vacíos; tal como se muestra en la siguiente expresión:

$$C_{SH_T} = C_{SH_V} + C_{P \cdot SH} + C_{PP \cdot SH} \quad (22)$$

Sustituyendo las especies quimisorbidas (ecuaciones 17 y 18) en el total de sitio de hidrogenación (ecuación 22), tenemos:

$$C_{SH_T} = C_{SH_V} + K_{P_1Ad} N_P C_{SH_V} + K_{PP_1Ad} N_{PP} C_{SH_V} \quad (23)$$

$$C_{SH_T} = C_{SH_V} (1 + K_{P_1Ad} N_P + K_{PP_1Ad} N_{PP}) \quad (24)$$

despejando la concentración de sitios vacíos de la ecuación 24, tenemos:

$$C_{SH_V} = \frac{C_{SH_T}}{1 + K_{P_1Ad} N_P + K_{PP_1Ad} N_{PP}} \quad (25)$$

Sustituyendo la concentración de sitios vacíos (ecuación 25) en la ecuación 21, tenemos la ecuación de rapidez de hidrogenación de piridina en el sitio de hidrogenación, función de variables medibles.

$$r_{P_1S} = \frac{k_{P_1S} K_{P_1Ad} C_{SH_T} \left(N_P - \frac{N_{PP}}{K_G} \right)}{1 + K_{P_1Ad} N_P + K_{PP_1Ad} N_{PP}} \quad (26)$$

Debido a la consideración de que la reacción superficial es la que controla la reacción, la ecuación 26 será la que nos da la rapidez de desaparición de piridina:

$$r_P = -r_{P_1S} \quad (27)$$



7.7.2. Reacciones de piperidina en el sistema

La piperidina interviene en varias fases de la reacción:

1. Hidrogenación de piridina a piperidina, considerada como reacción reversible
2. hidrogenólisis de piperidina para formación pentilamina
3. Condensación de piperidina y pentilamina para la formación de pentil piperidina
4. Dealquilación de pentilpiperidina para la formación de pentilamina y pentano

Se considera que reacción se da en sitios activos independientes entre sí

7.7.2.1. Hidrogenación de piridina a piperidina considerada como reacción reversible

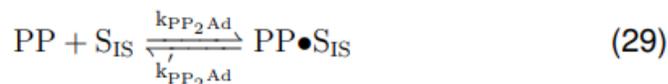
La primera contribución a la piperidina, está dada por la transformación de piridina a piperidina considerada como reacción reversible, la cual se lleva a cabo en el sitio de hidrogenación:

$$r_{PP_1} = r_{P_1S} \quad (28)$$

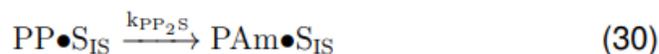
7.7.2.2. hidrogenólisis de piperidina para formación pentilamina

Se considera que la reacción de piperidina e hidrógeno para formar pentilamina, se lleva a cabo en un sitio de hidrogenólisis independiente de los demás sitios activos, que se puede esquematizar en los siguientes pasos:

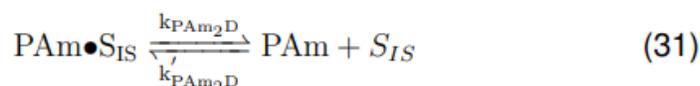
1. Adsorción de piperidina de en un sitio activo de hidrogenólisis



2. Reacción superficial de piperidina en el sitio de hidrogenólisis

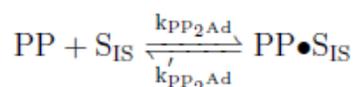


3. Desorción de pentilamina del sitio de hidrogenólisis





Adsorción de piperidina de en un sitio activo de hidrogenólisis

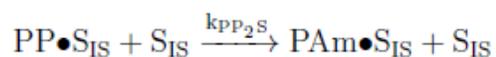


La ecuación (29), muestra la reacción de adsorción de piperidina en un sitio activo de hidrogenólisis, de esta ecuación partimos para desarrollar la ecuación de rapidez de adsorción:

$$r_{PP_2Ad} = k_{PP_2Ad} N_{PP} C_{S_{ISV}} - k'_{PP_2Ad} C_{PP_2 \bullet S_{IS}} \quad (32)$$

$$r_{PP_2Ad} = k_{PP_2Ad} \left(N_{PP} C_{S_{ISV}} - \frac{C_{PP_2 \bullet S_{IS}}}{K_{PP_2Ad}} \right) \quad (33)$$

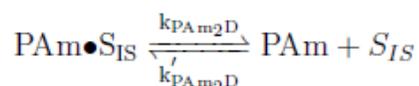
Reacción superficial de piperidina en el sitio de hidrogenólisis



La ecuación 30 nos muestra la reacción superficial de piperidina en el sitio de hidrogenólisis, de donde se obtiene la siguiente expresión para la rapidez de conversión de piperidina en pentilamina:

$$r_{PP_2S} = k_{PP_2S} C_{PP_2 \bullet S_{IS}} \quad (34)$$

Desorción de pentilamina del sitio de hidrogenólisis



De la ecuación 31 se parte para obtener las expresiones de rapidez de desorción de pentilamina del sitio de hidrogenólisis:

$$r_{PP_2D} = k_{PA_{m2}D} C_{PA_{m \bullet S_{IS}}} - k'_{PA_{m2}D} N_{PA_{m}} C_{S_{ISV}} \quad (35)$$

$$r_{PP_2D} = k_{PA_{m2}D} \left(C_{PA_{m \bullet S_{IS}}} - K_{PA_{m2}Ad} N_{PA_{m}} C_{S_{ISV}} \right) \quad (36)$$

Considerando que más del 75 % de todas las reacciones heterogéneas son limitadas por la reacción superficial, se asume que el paso que limita la rapidez de la reacción, es la reacción superficial. Es decir que k_{PP_2Ad} y $k_{PA_{m2}D}$ son muy grandes en comparación con k_{PP_2S} , por lo tanto:



$$\frac{r_{PP_2Ad}}{k_{PP_2Ad}} \simeq 0 \quad (37)$$

$$\frac{r_{PP_2D}}{k_{P_{Am_2}D}} \simeq 0 \quad (38)$$

Cuando la reacción superficial es la que controla la rapidez de reacción, se cumplen las ecuaciones 37 y 38, lo que nos permite obtener una expresión de la piperidina adsorbida de la ecuación 33:

$$C_{PP_2 \bullet SIS} = K_{PP_2Ad} N_{PP} C_{SISV} \quad (39)$$

y otra de la pentilamina adsorbida de la ecuación 36:

$$C_{P_{Am} \bullet SIS} = K_{P_{Am}Ad} N_{P_{Am}} C_{SISV} \quad (40)$$

Sustituyendo la piperidina quimisorbida (ecuación 39), en la ecuación de rapidez de reacción superficial de piperidina en el sitio de hidrogenólisis (ecuación 34), tenemos:

$$r_{PP_2S} = k_{PP_2S} K_{PP_2Ad} N_{PP} C_{SISV} \quad (41)$$

El total de los sitios de hidrogenólisis, está dado por los sitios ocupados por la piperidina y la pentilamina quimisorbidas, más los sitios de hidrogenólisis vacíos; tal como se muestra en la siguiente expresión:

$$C_{SIS_T} = C_{SISV} + C_{PP_2 \bullet SIS} + C_{P_{Am} \bullet SIS} \quad (42)$$

Sustituyendo la piperidina y pentilamina quimisorbidas (ecuaciones 39 y 40) en el total de sitio de hidrogenólisis (ecuación 42), tenemos:

$$C_{SIS_T} = C_{SISV} + K_{PP_2Ad} N_{PP} C_{SISV} + K_{PP_2Ad} N_{P_{Am}} C_{SISV} \quad (43)$$

$$C_{SIS_T} = C_{SISV} (1 + N_{PP} K_{PP_2Ad} + N_{P_{Am}} K_{P_{Am_2}Ad}) \quad (44)$$

Despejando la concentración de sitios vacíos de la ecuación 44, tenemos:

$$C_{SISV} = \frac{C_{SIS_T}}{(1 + N_{PP} K_{PP_2Ad} + N_{P_{Am}} K_{P_{Am_2}Ad})} \quad (45)$$

Sustituyendo la concentración de sitios vacíos (ecuación 45), en la ecuación 41 tenemos: la ecuación de rapidez de hidrogenólisis de piperidina en el sitio de hidrogenólisis, en función de variables medibles.



$$r_{PP_2S} = \frac{k_{PP_2S} K_{PP_2Ad} N_{PP} C_{S_{IS_T}}}{(1 + N_{PP} K_{PP_2Ad} + N_{PAm} K_{PAm_2Ad})} \quad (46)$$

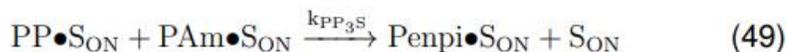
7.7.2.3. Condensación de piperidina y pentilamina para la formación de pentilpiperidina

La tercera contribución al total de piperidina en el sistema, está dado por la condensación piperidina y pentilamina para la formación de pentilpiperidina, la cual se lleva a cabo en un sitio de condensación, que se puede esquematizar en los siguientes pasos:

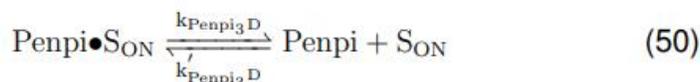
1. Adsorción de piperidina y pentilamina en sitios de condensación



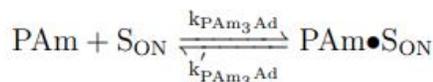
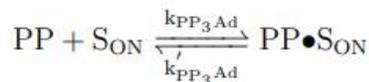
2. Reacción superficial entre la piperidina y la pentilamina quimisorbida, en el sitio de condensación



3. Desorción de pentilpiperidina del sitio de condensación



Adsorción de piperidina y pentilamina en sitios de condensación



La ecuación 47 y 48, muestran la reacción de adsorción de piperidina y pentilamina en sitios activos de condensación, de estas partimos para



desarrollar las ecuaciones de rapidez de los compuestos adsorbidos, para la piperidina tenemos:

$$r_{PP_3Ad} = k_{PP_3Ad} N_{PP} C_{SON_V} - k'_{PP_3Ad} C_{PP \bullet SON} \quad (51)$$

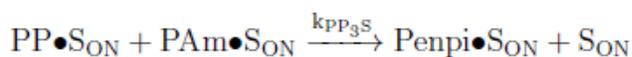
$$r_{PP_3Ad} = k_{PP_3Ad} \left(N_{PP} C_{SON_V} - \frac{C_{PP \bullet SON}}{K_{PP_3Ad}} \right) \quad (52)$$

Y para la pentilamina:

$$r_{PAm_3Ad} = k_{PAm_3Ad} N_{PAm} C_{SON_V} - k'_{PAm_3Ad} C_{PAm \bullet SON} \quad (53)$$

$$r_{PAm_3Ad} = k_{PAm_3Ad} \left(N_{PAm} C_{SON_V} - \frac{C_{PAm \bullet SON}}{K_{PAm_3Ad}} \right) \quad (54)$$

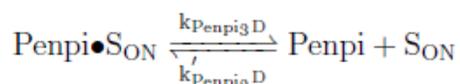
Reacción superficial entre la piperidina y la pentilamina quimisorbida en el sitio de condensación



La ecuación 49 nos muestra la reacción superficial entre la piperidina y la pentilamina quimisorbida en el sitio de condensación, de donde se obtiene la siguiente expresión para la rapidez de conversión de piperidina y pentilamina en pentilpiperidina:

$$r_{PP_3S} = k_{PP_3S} C_{PP \bullet SON} C_{PAm \bullet SON} \quad (55)$$

Desorción de pentilpiperidina del sitio de condensación



De la ecuación 50 se parte para obtener las expresiones de rapidez de desorción de pentilpiperidina del sitio de condensación:

$$r_{PP_3D} = k_{PP_3D} C_{Penpi \bullet SON} - k'_{PP_3D} N_{Penpi} C_{SON_V} \quad (56)$$

$$r_{PP_3D} = k_{PP_3D} \left(C_{Penpi \bullet SON} - K_{Penpi_3Ad} N_{Penpi} C_{SON_V} \right) \quad (57)$$

Considerando que más del 75 % de todas las reacciones heterogéneas son limitadas por la reacción superficial, se asume que el paso que limita



la rapidez de la reacción, es la reacción superficial. Es decir que k_{PP_3Ad} , k_{PAm_3Ad} y k_{PP_3D} son muy grandes en comparación con k_{PP_3S} , por lo tanto:

$$\frac{r_{PP_3Ad}}{k_{PP_3Ad}} \simeq 0 \quad (58)$$

$$\frac{r_{PAm_3Ad}}{k_{PAm_3Ad}} \simeq 0 \quad (59)$$

$$\frac{r_{PP_3D}}{k_{PP_3D}} \simeq 0 \quad (60)$$

Cuando la reacción superficial es la que controla la rapidez de reacción, se cumplen la ecuaciones 58, y 60, lo que nos permite obtener una expresión de la piperidina y pentilamina adsorbida en el sitio de condensación de la ecuación 52 y 54 respectivamente:

$$C_{PP \bullet SON} = N_{PP} C_{SON_V} K_{PP_3Ad} \quad (61)$$

$$C_{PAm \bullet SON} = N_{PAm} C_{SON_V} K_{PAm_3Ad} \quad (62)$$

y otra de la pentilpiperidina adsorbida de la ecuación 57:

$$C_{Penpi \bullet SON} = K_{Penpi_3Ad} N_{Penpi} C_{SON_V} \quad (63)$$

Sustituyendo las especies adsorbidas en la ecuación de rapidez de reacción superficial (ecuación 49), tenemos:

$$r_{PP_3S} = k_{PP_3S} N_{PP} C_{SON_V} K_{PP_3Ad} N_{PAm} C_{SON_V} K_{PAm_3Ad} \quad (64)$$

$$r_{PP_3S} = k_{PP_3S} N_{PP} K_{PP_3Ad} N_{PAm} K_{PAm_3Ad} C_{SON_V}^2 \quad (65)$$

El total de los sitios de condensación, está dado por los sitios ocupados por la piperidina, la pentilamina y la pentilpiperidina quimisorbida, más los sitios de condensación vacíos; tal como se muestra en la siguiente expresión:

$$C_{SON_T} = C_{PP \bullet SON} + C_{PAm \bullet SON} + C_{Penpi \bullet SON} + C_{SON_V} \quad (66)$$

Sustituyendo las especies quimisorbidas (ecuaciones 61, 62 y 63), en el total de sitio de condensación (ecuación 66), tenemos:

$$C_{SON_T} = C_{SON_V} + N_{PP} C_{SON_V} K_{PP_3Ad} + N_{PAm} C_{SON_V} K_{PAm_3Ad} + N_{Penpi} C_{SON_V} K_{Penpi_3Ad} \quad (67)$$



$$C_{SON_T} = C_{SON_V} (1 + N_{PP}K_{PP_3Ad} + N_{PAm}K_{PAm_3Ad} + N_{Penpi}K_{Penpi_3Ad}) \quad (68)$$

Despejando la concentración de sitios vacíos de la ecuación 68, tenemos:

$$C_{SON_V} = \frac{C_{SON_T}}{(1 + N_{PP}K_{PP_3Ad} + N_{PAm}K_{PAm_3Ad} + N_{Penpi}K_{Penpi_3Ad})} \quad (69)$$

Sustituyendo concentración de sitios vacíos de condensación (ecuación 69) en la ecuación 65, tenemos la ecuación de rapidez de condensación de piperidina y pentilamina en el sitio de condensación, en función de variables medibles.

$$r_{PP_3S} = \frac{k_{PP_3S}N_{PP}K_{PP_3Ad}N_{PAm}K_{PAm_3Ad}C_{SON_T}^2}{(1 + N_{PP}K_{PP_3Ad} + N_{PAm}K_{PAm_3Ad} + N_{Penpi}K_{Penpi_3Ad})^2} \quad (70)$$

7.7.2.4. Dealquilación de pentilpiperidina

La cuarta contribución al total de piperidina en el sistema, está dado por la dealquilación de pentilpiperidina para formación de piperidina y pentano, en el sitio de dealquilación, por lo tanto:

$$r_{PP_4} = r_{Penpi_4S} \quad (71)$$

La ecuación de rapidez global para la piperidina estaría dada, por la suma de las ecuaciones de rapidez en las que interviene en el sistema, siendo positivo cuando la piperidina es producto y negativo cuando es reactivo:

$$r_{PP} = r_{P_1S} - r_{PP_2S} - r_{PP_3S} + r_{Penpi_4S} \quad (72)$$

7.7.3. Reacciones de pentilpiperidina en el sistema

La pentilamina interviene en varias fases de la reacción:

1. Condensación de piperidina y pentilamina para la formación de pentilpiperidina
2. Dealquilación de pentilpiperidina para la formación de pentano y piperidina



7.7.3.1. Condensación de piridina y pentilamina para la formación de pentilpiperidina

La primera contribución al sistema de pentilpiperidina está dado por condensación piperidina y pentilamina para la formación de pentilpiperidina, se lleva a cabo en un sitio de reacción independiente de los demás sitios activos (sitio de condensación), por lo que está velocidad de reacción estaría dada por la ecuación 70, por lo tanto:

$$r_{Penpi_1} = r_{PP_3S} \quad (73)$$

7.7.3.2. Dealquilación de pentilpiperidina para la formación de pentano y piperidina

En la segunda contribución de pentilpiperidina al sistema, la pentilpiperidina se adsorbe en un sitio de dealquilación para formar pentano y piperidina mediante los siguientes pasos:

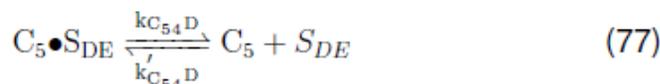
1. Adsorción de pentilpiperidina en el sitio de dealquilación



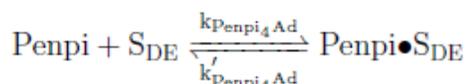
2. Reacción superficial de pentilpiperidina en el sitio de dealquilación



3. Desorción de piperidina de y pentano de los sitios de dealquilación



Adsorción de pentilpiperidina en un sitio activo de dealquilación



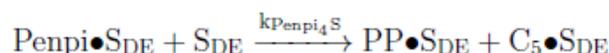


La ecuación 74, muestra la adsorción de pentilpiperidina en un sitio activo de dealquilación, de esta ecuación partimos para desarrollar la ecuación de rapidez de adsorción:

$$r_{Penpi_4Ad} = k_{Penpi_4Ad} N_{Penpi} C_{S_{DEv}} - k'_{Penpi_4Ad} C_{Penpi \bullet S_{DE}} \quad (78)$$

$$r_{Penpi_4Ad} = k_{Penpi_4Ad} \left(N_{Penpi} C_{S_{DEv}} - \frac{C_{Penpi \bullet S_{DE}}}{K_{Penpi_4Ad}} \right) \quad (79)$$

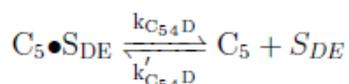
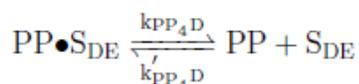
Reacción superficial de pentilpiperidina en el sitio de dealquilación



La ecuación 75 nos muestra la reacción superficial de la pentilpiperidina quimisorbida en el sitio de dealquilación para la formación de piperidina y pentano, de donde se obtiene la siguiente expresión para la rapidez de reacción superficial:

$$r_{Penpi_4S} = k_{Penpi_4S} C_{Penpi \bullet S_{DE}} C_{S_{DEv}} \quad (80)$$

Desorción de piperidina y pentano del sitio de dealquilación



Las ecuaciones 77 y 76 nos muestran la rapidez de desorción de piperidina y pentano del sitio de dealquilación, de donde podemos obtener las siguientes ecuaciones de velocidad de desorción:

- Velocidad de desorción de piperidina del sitio de dealquilación

$$r_{Penpi_4D_1} = k_{PP_4D} C_{PP \bullet S_{DE}} - k'_{PP_4D} N_{PP} C_{S_{DEv}} \quad (81)$$

$$r_{Penpi_4D_1} = k_{PP_4D} \left(C_{PP \bullet S_{DE}} - K_{PP_4Ad} N_{PP} C_{S_{DEv}} \right) \quad (82)$$

- Velocidad de desorción de pentilpiperidina del sitio de dealquilación

$$r_{Penpi_4D_2} = k_{C_5_4D} C_{C_5 \bullet S_{DE}} - k'_{C_5_4D} N_{C_5} C_{S_{DEv}} \quad (83)$$

$$r_{Penpi_4D_2} = k_{C_5_4D} \left(C_{C_5 \bullet S_{DE}} - K_{C_5_4Ad} N_{C_5} C_{S_{DEv}} \right) \quad (84)$$



Considerando que más del 75 % de todas las reacciones heterogéneas son limitadas por la reacción superficial, se asume que el paso que limita la rapidez de la reacción, es la reacción superficial. Es decir que k_{Penpi_4Ad} , k_{PP_4D} y $k_{C_{54}D}$ son muy grandes en comparación con k_{Penpi_4S} , por lo tanto:

$$\frac{r_{Penpi_4Ad}}{k_{Penpi_4Ad}} \simeq 0 \quad (85)$$

$$\frac{r_{PP_4D}}{k_{PP_4D}} \simeq 0 \quad (86)$$

$$\frac{r_{C_{54}D}}{k_{C_{54}D}} \simeq 0 \quad (87)$$

Cuando la reacción superficial es la que controla la rapidez de reacción, se cumplen las ecuaciones 85, 86 y 87, lo que nos permite obtener expresiones de las especies quimisorbidas, para la pentilamina adsorbida en el sitio de dealquilación de la ecuación 74, tenemos:

$$C_{Penpi \bullet S_{DE}} = N_{Penpi} C_{S_{DEV}} K_{Penpi_4Ad} \quad (88)$$

Y podemos obtener una expresión de la piperidina y otra del pentano quimisorbido en el sitio de dealquilación a partir de las ecuaciones 76 y 77 respectivamente:

$$C_{PP \bullet S_{DE}} = K_{PP_4Ad} N_{PP} C_{S_{DEV}} \quad (89)$$

$$C_{C_5 \bullet S_{DE}} = K_{C_{54}Ad} N_{C_5} C_{S_{DEV}} \quad (90)$$

El total de los sitios de dealquilación, está dado por los sitios ocupados por la pentilpiperidina, piperidina, y pentano quimisorbidos, más los sitios de dealquilación vacíos; tal como se muestra en la siguiente expresión:

$$C_{S_{DET}} = C_{Penpi \bullet S_{DE}} + C_{PP \bullet S_{DE}} + C_{C_5 \bullet S_{DE}} + C_{S_{DEV}} \quad (91)$$

Sustituyendo las especies quimisorbidas (ecuaciones 88, 89 y 90), en el total de sitios de dealquilación (ecuación 91), tenemos:

$$C_{S_{DET}} = N_{Penpi} C_{S_{DEV}} K_{Penpi_4Ad} + N_{PP} C_{S_{DEV}} K_{PP_4Ad} + N_{C_5} C_{S_{DEV}} K_{C_{54}Ad} + C_{S_{DEV}} \quad (92)$$

$$C_{S_{DET}} = C_{S_{DEV}} (1 + N_{Penpi} K_{Penpi_4Ad} + N_{PP} K_{PP_4Ad} + N_{C_5} K_{C_{54}Ad}) \quad (93)$$



$$C_{S_{DEV}} = \frac{C_{S_{DET}}}{(1 + N_{Penpi}K_{Penpi_4Ad} + N_{PP}K_{PP_4Ad} + N_{C_5}K_{C_{5_4Ad}})} \quad (94)$$

Sustituyendo la concentración de sitios vacíos de dealquilación (ecuación 94) y la pentilpiperidina quimisorbida (ecuación 88), en la ecuación 80, tenemos: la ecuación de rapidez de dealquilación pentilpiperidina en piperidina y pentano, en función de variables medibles.

$$r_{Penpi_4S} = \frac{k_{Penpi_4S}K_{Penpi_4Ad}N_{Penpi}C_{S_{DET}}^2}{(1 + N_{Penpi}K_{Penpi_4Ad} + N_{PP}K_{PP_4Ad} + N_{C_5}K_{C_{5_4Ad}})^2} \quad (95)$$

La ecuación de rapidez global para la pentilpiperidina estaría dada, por la suma de las ecuaciones de rapidez en las que interviene en el sistema, siendo positivo cuando la pentilpiperidina es producto y negativo cuando es reactivo:

$$r_{Penpi} = r_{PP_3S} - r_{Penpi_4S} \quad (96)$$

7.7.4. Reacciones de pentilamina en el sistema

La pentilamina interviene en varias fases de la reacción:

- En la hidrogenólisis de piperidina para la formación de pentilamina
- En la condensación de pentilamina y piperidina para la formación pentilpiperidina
- En la denitrogenación de pentilamina para la formación de pentano

7.7.4.1. Hidrogenólisis de piperidina para la formación de pentilamina

La primera contribución de pentilamina al sistema se da en la reacción de hidrogenólisis de piperidina para la formación de pentilamina en el sitio de hidrogenólisis:

$$r_{PA_{m1}} = r_{PP_2S} \quad (97)$$



7.7.4.2. Condesación de pentilamina y piperidina para la formación pentilpiperidina

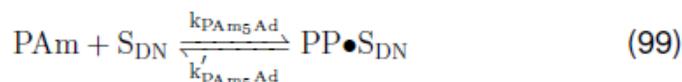
De la reacción de condensation de pentilamina y piperidina para la formación pentilpiperidina en el sitio de condensation, tenemos la segunda contribución de pentilamina en el sistema:

$$r_{PA_{m2}} = r_{PP_3S} \quad (98)$$

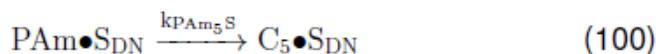
7.7.4.3. Denitrogenación de pentilamina para la formación de pentano

La tercera contribución de pentilamina al sistema, se tiene de de la denitrogenación de pentilamina para la formación de pentano, que se lleva a cabo en un sitio de denitrogenación, lo cual se puede esquematizar en los siguientes pasos:

1. Adsorción de pentilamina en un sitio de denitrogenación



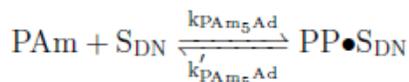
2. Reacción superficial de pentilamina para la formación de pentano



3. Desorción de pentano del sitio de denitrogenación



Adsorción de pentilamina en un sitio de denitrogenacion



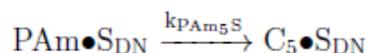
La ecuación (99), muestra la reacción de adsorción de pentilamina en un sitio activo de denitrogenación, de esta ecuación partimos para desarrollar la ecuación de rapidez de adsorción:

$$r_{PA_{m5}Ad} = k_{PA_{m5}Ad} N_{PA_m} C_{S_{DNV}} - k'_{PA_{m5}Ad} C_{PA_m \bullet S_{DN}} \quad (102)$$

$$r_{PA_{m5}Ad} = k_{PA_{m5}Ad} \left(N_{PA_m} C_{S_{DNV}} - \frac{C_{PA_m \bullet S_{DN}}}{K_{PA_{m5}Ad}} \right) \quad (103)$$



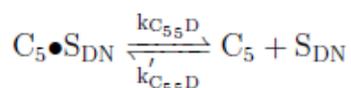
Reacción superficial de pentilamina en el sitio de denitrogenación



La ecuación 100 nos muestra la reacción superficial de la pentilamina quimisorbida en el sitio de denitrogenación para la formación de pentano, de donde se obtiene la siguiente expresión para la rapidez de reacción superficial:

$$r_{PAm_5S} = k_{PAm_5S} C_{C_5 \bullet S_{DN}} \quad (104)$$

Desorción de pentano del sitio de denitrogenación



La ecuación 101 nos muestra la desorción de pentano del sitio de denitrogenación, de donde podemos obtener las siguientes ecuaciones de velocidad de desorción:

$$r_{C_5D} = k_{C_5D} C_{C_5 \bullet S_{DN}} - k'_{C_5D} N_{C_5} C_{S_{DNV}} \quad (105)$$

$$r_{C_5D} = k_{C_5D} (C_{C_5 \bullet S_{DN}} - K_{C_5Ad} N_{C_5} C_{S_{DNV}}) \quad (106)$$

Considerando que más del 75% de todas las reacciones heterogéneas son limitadas por la reacción superficial, se asume que el paso que limita la rapidez de la reacción, es la reacción superficial. Es decir que k_{PAm_5Ad} y k_{C_5D} son muy grandes en comparación con k_{PAm_5S} , por lo tanto:

$$\frac{r_{PAm_5Ad}}{k_{PAm_5Ad}} \simeq 0 \quad (107)$$

$$\frac{r_{C_5D}}{k_{C_5D}} \simeq 0 \quad (108)$$

Cuando la reacción superficial es la que controla la rapidez de reacción, se cumplen las ecuaciones 107 y 108, lo que nos permite obtener una expresión de pentilamina adsorbida en el sitio de denitrogenación de la ecuación 103:

$$C_{PAm \bullet S_{DN}} = K_{PAm_5Ad} N_{PAm} C_{S_{DNV}} \quad (109)$$



Y podemos obtener una del pentano quimisorbido en el sitio de denitrogenación a partir de las ecuación 106:

$$C_{C_5 \bullet S_{DN}} = K_{C_{55}Ad} N_{C_5} C_{S_{DNV}} \quad (110)$$

El total de los sitios de denitrogenación, está dado por los sitios ocupados por la pentilamina y pentano quimisorbidos, más los sitios de denitrogenación vacíos; tal como se muestra en la siguiente expresión:

$$C_{S_{DNT}} = C_{PAm \bullet S_{DN}} + C_{C_5 \bullet S_{DN}} + C_{S_{DNV}} \quad (111)$$

Sustituyendo las especies quimisorbidas (ecuaciones 109, y 110), en el total de sitios de dealquilación (ecuación 111), tenemos:

$$C_{S_{DNT}} = K_{PAm_5Ad} N_{PAm} C_{S_{DNV}} + K_{C_{55}Ad} N_{C_5} C_{S_{DNV}} + C_{S_{DNV}} \quad (112)$$

$$C_{S_{DNT}} = C_{S_{DNV}} (1 + K_{PAm_5Ad} N_{PAm} + K_{C_{55}Ad} N_{C_5}) \quad (113)$$

$$C_{S_{DNV}} = \frac{C_{S_{DNT}}}{(1 + K_{PAm_5Ad} N_{PAm} + K_{C_{55}Ad} N_{C_5})} \quad (114)$$

Sustituyendo la pentilamina quimisorbida (ecuación 109) y la concentración de sitios vacíos de denitrogenación (ecuación 114), en la ecuación 104, tenemos: la ecuación de rapidez de denitrogenación de pentilamina en pentano, en función de variables medibles.

$$r_{PAm_5S} = \frac{k_{PAm_5S} C_{S_{DNT}} K_{PAm_5Ad} N_{PAm}}{(1 + K_{PAm_5Ad} N_{PAm} + K_{C_{55}Ad} N_{C_5})} \quad (115)$$

Por lo tanto la ecuación de rapidez global para la pentilamina estaría dada, por la suma de las ecuaciones de rapidez en las que interviene en el sistema, siendo positivo cuando la pentilamina es producto y negativo cuando es reactivo:

$$r_{PAm} = r_{PP_2S} - r_{PP_3S} - r_{PAm_5S} \quad (116)$$

7.7.5. Reacciones de pentano en el sistema

El pentano se forma en varias fases de la reacción:

- En la dealquilación de pentilpiperidina
- En la denitrogenación de pentilamina



7.7.5.1. Dealquilación de pentilpiperidina para la formación de pentano

La primera contribución de pentano al sistema, lo tenemos de la reacción de dealquilación de pentilpiperidina para la formación de pentano en el sitio de dealquilación:

$$r_{C_51} = r_{Penpi_4S} \quad (117)$$

7.7.5.2. Denitrogenación de pentilamina para la formación de pentano

La segunda contribución de pentano al sistema está dado por la reacción de denitrogenación de pentilamina para la formación de pentano en el sitio de denitrogenación:

$$r_{C_52} = r_{PAm_5S} \quad (118)$$

La ecuación de rapidez global para el pentano estaría dada, por la suma de las ecuaciones de rapidez en las que interviene en el sistema:

$$r_{C_5} = r_{Penpi_4S} + r_{PAm_5S} \quad (119)$$

7.8. Resolución del sistema de ecuaciones algebraico-diferenciales y ajuste de parámetros en R

R es un lenguaje de programación y un ambiente de cómputo estadístico y gráfico gratuito^{60, 61}. R funciona a base de paquetes, que son herramientas creadas con combinaciones de funciones y destinadas a alguna funcionalidad en el análisis de datos⁶². Para nuestro caso de estudio se ocupará la suite `DifferentialEquations.jl`⁸⁴, desarrollada por científicos del MIT, para proporcionar implementaciones eficientes en la resolución numérica de ecuaciones diferenciales escritas en Julia⁸⁵ y disponible para su uso en Julia, Python y R⁸⁶. Para la estimación de los parámetros se ocupará la función `nls.lm`^{87, 88} (de la paquetería `minpack.lm`), que proporciona una interfaz en R para resolver problemas de mínimos cuadrados no lineales mediante el algoritmo de Levenberg-Marquard,⁸⁹ ampliamente ocupado en la estimación de parámetros de las ecuaciones resultantes al modelar procesos químicos, como la cinética de hidrogenación.⁹⁰⁻⁹² A continuación se describe el código ocupado en la resolución del sistema de ecuaciones y del ajuste de parámetros de la reacción con el catalizador NiMoSAI_2.1.



- Carga de las librerías, directorios, optimizadores e información experimental

```
##### Carga de librerías

library(ggplot2)    #librería para graficar
library(plotly)    #librería para graficar
library(diffeqr)   #librería que carga la suite DifferentialEquations.jl
library(minpack.lm) #Librería para resolver problemas de mínimos cuadrados no lineales mediante el
                    #algoritmo de Levenberg-Marquard
library(dplyr)     #librería para manejo de datos
library(data.table) #librería para manejo de datos

##### Carga de suite de Julia y paquetes para optimizar el uso de los gpu

degpu <- diffeqr::diffeqgpu_setup()    #Esta función inicializa el paquete DiffEqGPU para de manera
paralelizados con GPU.
de <- diffeqr::diffeq_setup()         #Esta función inicializa Julia y el paquete DifferentialEquations.jl.

##### Directorio de trabajo (donde se leeran los inputs y se guardaran los
outputs)

setwd("e:/Users/cduvan/Documents/otros/Science/Tesis/Escritos/R/R/HDN/R7")

##### Lectura de datos experimentales

df=read.table("R7_NiMoAl_2.1_v3_data.dat") #Nombre del archivo que contiene la info experimental
names(df)=c("time","cPy","cPP","cPENPI","cPEN")
```

- Programación la de función que contiene el sistema de ecuaciones modelado para la HDN de piridina

```
##### Función que contiene el sistema de ecuaciones

rxnrate2=function(du,u,p,t){ #Se especifican las variables de la función

#Se dirigen las variables de entrada de la función a los parámetros de las ecuaciones
kp1s=p$kp1s
kpp2s=p$kpp2s
kpp3s=p$kpp3s
kpenpi4s=p$kpenpi4s
kpam5s=p$kpam5s
Kp1ad=p$Kp1ad
Kpp2ad=p$Kpp2ad
Kpam2ad=p$Kpam2ad
Kpp3ad=p$Kpp3ad
Kpam3ad=p$Kpam3ad
Kpenpi3ad=p$Kpenpi3ad
Kpenpi4ad=p$Kpenpi4ad
Kpp4ad=p$Kpp4ad
KC54ad=p$KC54ad
KG1=p$KG1
Kpp1ad=p$Kpp1ad
Kpam5ad=p$Kpam5ad
KC55ad=p$KC55ad
#Ecuación de hidrogenación de piridina
rp1s=(kp1s*Kp1ad*(u[1]-u[2]/KG1))/(1+Kp1ad*u[1]+Kpp1ad*u[2])
#Ecuación de hidrogenólisis de piperidina
rpp2s=(kpp2s*Kpp2ad*u[2])/(1+Kpp2ad*u[2]+Kpam2ad*u[5])
#Ecuación de Condensación de pentilpiperidina y piperidina
rpp3s=(kpp3s*u[2]*Kpp3ad*u[5]*Kpam3ad)/(1+Kpp3ad*u[2]+Kpam3ad*u[5]+Kpenpi3ad*u[3])^2
```



```
#Ecuación de dealquilación de Pentilpiperidina en piperidina y pentano
rpeni4s=(kpeni4s*Kpeni4ad*u[3])/(1+Kpeni4ad*u[3]+ Kpp4ad*u[2]+ KC54ad *u[4])^2
#Ecuación de denitrogenación de pentilamina en pentano
rpam5s=kpam5s*Kpam5ad*u[5]/(1+Kpam5ad*u[5]*KC55ad*u[4])
#Ecuación general para la piperidina
resid1=-du[1]-rp1s
#Ecuación general para la piperidina
resid2=-du[2]+rp1s-rpp2s-rpp3s+rpeni4s
#Ecuación general para la pentilpiperidina
resid3=-du[3]+rpp3s-rpeni4s
#Ecuación general para el pentano
resid4=-du[4]+rpeni4s+rpam5s
#Ecuación general para la pentilamina
resid5= rpp2s-rpp3s-rpam5s -du[5]
#Vector con el conjunto de ecuaciones
resi<- c(resid1,resid2,resid3,resid4,resid5)
return(resi)
}
```

- Programación de la función que resuelve el sistema de ecuaciones algebraico diferenciales y calcula el error estándar entre los datos calculados y los datos experimentales.

```
##### función que contiene las condiciones iniciales,
##### resuelve el sistema de ecuaciones algebraico diferenciales y
##### calcula el error estándar entre los datos calculados y los datos
experimentales
```

```
ssq2=function(parms){ #Se especifican las variables de la función
```

```
#Se dirigen las variables de entrada de la función a los parámetros de las ecuaciones
```

```
p= list(kp1s=as.numeric(parms[1]),
      kpp2s=as.numeric(parms[2]),
      kpp3s=as.numeric(parms[3]),
      kpeni4s=as.numeric(parms[4]),
      kpam5s=as.numeric(parms[5]),
      Kp1ad=as.numeric(parms[6]),
      Kpp2ad=as.numeric(parms[7]),
      Kpam2ad=as.numeric(parms[8]),
      Kpp3ad=as.numeric(parms[9]),
      Kpam3ad=as.numeric(parms[10]),
      Kpeni3ad=as.numeric(parms[11]),
      Kpeni4ad=as.numeric(parms[12]),
      Kpp4ad=as.numeric(parms[13]),
      KC54ad=as.numeric(parms[14]),
      KG1=as.numeric(parms[15]),
      Kpp1ad=as.numeric(parms[16]),
      Kpam5ad=as.numeric(parms[17]),
      KC55ad=as.numeric(parms[18]))
```

```
#Valores iniciales del sistema
```

```
u0 <- c(0.001144269,0,0,0,0)
du0 <- c(0, 0.0, 0.0, 0.0,0.000)
tspan <- c(0,420)
```

```
# Vector que indica que variables son diferenciales y cuales algebraicas
```

```
differential_vars <- c(TRUE,TRUE,TRUE,TRUE,FALSE)
```

```
#Definición del problema algebraico diferencial
```

```
prob <- de$DAEProblem(rxnrate2,du0,u0,tspan,differential_vars=differential_vars, p)
```

```
# Solver de Julia para DAE
```

```
sol = de$solve(prob )
```

```
#Creación del vector que contendrá la solución
```



```
solt<-data.frame(df$time,0,0,0,0,0)
names(solt)=c("time","cPy","cPP","cPENPI","cPEN","cPAm")
# se arreglan los resultados de la DAE en el vector que contiene la solución del sistema, a
for ( i in 1:length(df$time))
{
  solt[i,2:6]=t(sapply(sol$(df$time[i]),identity))
}
#Se toman solo los valores de las concentraciones solución que se graficarán
soltres=solt[,1:5]
# Evaluación de la diferencia entre las concentraciones calculadas vs los datos experimentales
preddf=melt(soltres,id.var="time",variable.name="species",value.name="conc")
expdf=melt(df,id.var="time",variable.name="species",value.name="conc")
ssqres=preddf$conc-expdf$conc
#Regresa el error estándar calculado
return(ssqres)
}
```

- Programación de la función que resuelve el sistema de ecuaciones algebraico diferenciales y crea la gráfica de los datos calculados y experimentales.

```
##### función que contiene las condiciones iniciales,
##### resuelve el sistema de ecuaciones algebraico diferenciales y
##### nos da la gráfica de datos calculados vs experimentales
ssq3=function(parms){
```

```
#Se dirigen las variables de entrada de la función a los parámetros de las ecuaciones
```

```
p= list(kp1s=as.numeric(parms[1]),
      kpp2s=as.numeric(parms[2]),
      kpp3s=as.numeric(parms[3]),
      kpenpi4s=as.numeric(parms[4]),
      kpam5s=as.numeric(parms[5]),
      Kp1ad=as.numeric(parms[6]),
      Kpp2ad=as.numeric(parms[7]),
      Kpam2ad=as.numeric(parms[8]),
      Kpp3ad=as.numeric(parms[9]),
      Kpam3ad=as.numeric(parms[10]),
      Kpenpi3ad=as.numeric(parms[11]),
      Kpenpi4ad=as.numeric(parms[12]),
      Kpp4ad=as.numeric(parms[13]),
      KC54ad=as.numeric(parms[14]),
      KG1=as.numeric(parms[15]),
      Kpp1ad=as.numeric(parms[16]),
      Kpam5ad=as.numeric(parms[17]),
      KC55ad=as.numeric(parms[18]))
```

```
#Valores iniciales del sistema
```

```
u0 <- c(0.001144269,0,0,0,0)
du0 <- c(0, 0.0, 0.0, 0.0,0.000)
tspan <- c(0,420)
```

```
# Vector que indica que variables son diferenciales y cuales algebraicas
```

```
differential_vars <- c(TRUE,TRUE,TRUE,TRUE,FALSE)
```

```
#Definición del problema algebraico diferencial
```

```
prob <- de$DAEProblem(rxnrate2,du0,u0,tspan,differential_vars=differential_vars, p)
```

```
# Solver de Julia para DAE
```

```
sol = de$solve(prob )
```

```
#Vector que contiene los valores numéricos de la solución
```

```
udf <- as.data.frame(t(sapply(sol$u,identity)))
```

```
#Creación del vector que contendrá la solución
```

```
solt<-data.frame(df$time,0,0,0,0,0)
names(solt)=c("time","cPy","cPP","cPENPI","cPEN","cPAm")
```



```
# se arreglan los resultados de la DAE en el vector que contiene la solución del sistema, a
for ( i in 1:length(df$time))
{
  solt[i,2:6]=t(sapply(sol$.df$time[i],identity))
}
#Se toman solo los valores de las concentraciones solución que se graficarán
soltres=solt[,1:5]
#Se ordenan los valores que se graficaron en un data frame
udfteo <- as.data.frame(sapply(soltres,identity))

#Se colocan en la misma grafica los valores experimentados y calculados

plot2<-plot_ly(df, x = ~time)%>%
  add_markers(y = ~cPy,name = 'CPy_exp', type = 'scatter', mode = 'markers', marker = list( color = "blue",
opacity=.8,size =7))%>%
  add_markers(y = ~cPP,name = 'CPP_EXP', type = 'scatter', mode = 'markers',marker = list(color =
"black",opacity=.8,size =7))%>%
  add_markers(y = ~cPENPI,name = 'CPenpi_EXP',type = 'scatter',mode = 'markers', marker = list(color =
"purple",opacity=.8,size =7))%>%
  add_markers(y = ~cPEN,name = 'CC5_EXP', type = 'scatter', mode = 'markers',marker = list(color =
"red",opacity=.8,size =7)) %>%

  add_lines(data=udf, x = sol$t,y = ~V1,name = 'CPy_calc', type = 'scatter', opacity=.6,line = list(color = 'blue',
width = 1.5), mode = 'lines')%>%
  add_lines(data=udf, x = sol$t,y = ~V2,name = 'CPP_calc', type = 'scatter', opacity=.6,line = list(color = "black",
width = 1.5),mode = 'lines') %>%
  add_lines(data=udf, x = sol$t,y = ~V3,name = 'CPenpi_calc',type = 'scatter',opacity=.6, line = list(color =
"purple", width = 1.5),mode = 'lines')%>%
  add_lines(data=udf, x = sol$t,y = ~V4,name = 'CC5_calc', type = 'scatter',opacity=.6, line = list(color = "red",
width = 1.5),mode = 'lines')%>%
layout(autosize = T, margin=list( l = 80, r = 20, b = 80, t = 60, pad = 4)) %>%
  layout(title = 'R7 NiMoSAL_2.1 en fase líquida', font=list(size = 13)) %>%
  layout(xaxis = list(title = 't (min)'), yaxis = list(title = 'mol')) %>%
  layout( xaxis = list(titlefont = list(size = 20), tickfont = list(size = 12)),
        yaxis = list(titlefont = list(size = 20), tickfont = list(size = 12)) )%>%
  layout(legend = list(x = 0.7, y = 0.9)) %>%
  layout(xaxis = list(range = c(0, 430)), yaxis = list(range = c(0, .0012)))

#se regresa la grafica construida
return(plot2)
}
```

- **Ajuste de parámetros por el método de mínimos cuadrados no lineales mediante el algoritmo de Levenberg-Marquard**

parámetros iniciales para comenzar las iteraciones

```
parms0 = list(kp1s=3.58304E-05,#1
kpp2s=0.0531318,#2
kpp3s=146.159,#3
kpenpi4s=0.0103155,#4
kpam5s=0.339871,#5
Kp1ad=171.311,#6
Kpp2ad=21.2161,#7
Kpam2ad=305984,#8
Kpp3ad=149.577,#9
Kpam3ad=1495.02,#10
Kpenpi3ad=16523200,#11
Kpenpi4ad=0.011217,#12
Kpp4ad=0.000001,#13
KC54ad=0.000001,#14
KG1=2.72695,#15
```



```
Kpp1ad=36.102,#16
Kpam5ad=4.90212,#17
KC55ad=5.607e+09#18
)

ssq3(parms0)

rm(fitval)
rm(parest)

##### Función que ajusta parámetros en las ecuaciones por el método de mínimos cuadrados mediante el
algoritmo de Levenberg-Marquard
##### Las variables que se deben alimentar a la función =nls.lm son: los valores iniciales de los parámetros
(par=parms0),
##### La función que calcula el error estándar (ssq2), las cotas inferiores y superiores que pueden tomar los
parámetros
##### también se puede agregar un factor que determina el paso inicial (factor) y una lista o vector numérico
con entradas positivas que sirven
##### como factores de escala multiplicativa para los parámetros (diag)
fitval=nls.lm(par=parms0,fn=ssq2,
  upper =c(Inf,Inf,Inf,Inf,Inf,Inf,Inf,Inf,Inf,Inf,Inf,Inf,Inf,Inf,Inf,Inf,Inf),
  lower =c(0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0,0), control = nls.lm.control(nprint = 1,maxiter = 1024,maxfev
=15000, factor = .00000001,ptol=1E-20,ftol=1E-20 ,diag=c(
  0.001 ,#1
  0.0000000001 ,#2
  0.00000000001 ,#3
  0.000001 ,#4
  0.00000001 ,#5
  0.00000000001 ,#6
  0.00000000001 ,
  0.0000000000001 ,#8
  0.000000000001 ,#9
  0.000000000001 ,#10
  0.0000000000000001 ,#11
  0.00001 ,#12
  0.00000000001 ,#13
  0.000000001 ,#14
  0.000000001 ,#15
  0.000000001 ,#16
  0.000000001 ,#17
  0.000000000000000001 ) #18
))
```

- **Evaluación de ajuste del modelo a los datos experimentales**

```
# Muestra el resumen de los parámetros calculados, el error estándar en cada variable y
#los valores estadísticos de ajuste (códigos de significancia) y el error residual standard
summary(fitval)
# Muestra el resumen de los parámetros calculados
parest=as.list(coef(fitval))
parest
#Grafica los resultados calculados vs los experimentales
ssq3(parest)

#Grafica que muestra el log residual de la suma de los mínimos cuadrados para cada iteración
plot(1:(fitval$niter+1), log(fitval$rsstrace), type="b",
  main="log residual sum of squares vs. iteration number",
  xlab="iteration", ylab="log residual sum of squares", pch=21,bg=2)
```

- **Resultados del programa para la reacción con el catalizador NiMoSAI_2.1**



La figura 101 nos muestra los parámetros calculados y el error estándar para cada iteración realizada.

It.	RSS	Par.	F	3.25E-05	0.470186	1.47118	0.0865546	0.2363	276.771	10.9108	1.16E+06	14.0533	2335.81	765796	0.00295889	0.120169	27025	1.38991	7.71E-05	6589.52	5.63E+09
It. 1.	RSS = 3.59205e-08	Par. = 3.28E-05	0.470187	1.46191	0.0865546	0.236301	276.757	10.9502	1.16E+06	14.052	2335.81	765796	0.00295889	0.120169	27025.1	1.38889	7.71E-05	6589.52	5.63E+09		
It. 2.	RSS = 3.59189e-08	Par. = 3.28E-05	0.470187	1.46416	0.0865546	0.236301	276.732	10.9773	1.16E+06	14.0516	2335.82	765796	0.00295888	0.120169	27025.2	1.38692	7.71E-05	6589.52	5.63E+09		
It. 3.	RSS = 3.59163e-08	Par. = 3.28E-05	0.470187	1.46445	0.0865546	0.236302	276.683	10.9823	1.16E+06	14.0504	2335.82	765796	0.00295888	0.120169	27025.3	1.38311	7.71E-05	6589.52	5.63E+09		
It. 4.	RSS = 3.5912e-08	Par. = 3.29E-05	0.470188	1.46527	0.0865546	0.236303	276.594	10.9856	1.16E+06	14.0481	2335.83	765796	0.00295888	0.120168	27025.7	1.37609	7.71E-05	6589.52	5.63E+09		
It. 5.	RSS = 3.59108e-08	Par. = 3.29E-05	0.470188	1.4657	0.0865546	0.236303	276.571	10.9884	1.16E+06	14.0475	2335.83	765796	0.00295885	0.120171	27025.8	1.37418	7.71E-05	6589.52	5.63E+09		
It. 6.	RSS = 3.59106e-08	Par. = 3.29E-05	0.470188	1.46581	0.0865546	0.236303	276.566	10.9892	1.16E+06	14.0473	2335.83	765796	0.00295885	0.120172	27025.8	1.3738	7.71E-05	6589.52	5.63E+09		
It. 7.	RSS = 3.59102e-08	Par. = 3.29E-05	0.470188	1.46588	0.0865546	0.236304	276.557	10.9898	1.16E+06	14.0471	2335.83	765796	0.00295885	0.120173	27025.8	1.37305	7.71E-05	6589.52	5.63E+09		
It. 8.	RSS = 3.59093e-08	Par. = 3.29E-05	0.470188	1.46606	0.0865546	0.236304	276.539	10.9904	1.16E+06	14.0465	2335.83	765796	0.00295885	0.120175	27025.9	1.37157	7.71E-05	6589.52	5.63E+09		
It. 9.	RSS = 3.59092e-08	Par. = 3.29E-05	0.470188	1.46615	0.0865546	0.236304	276.535	10.9909	1.16E+06	14.0464	2335.83	765796	0.00295885	0.120174	27025.9	1.37128	7.71E-05	6589.52	5.63E+09		
It. 10.	RSS = 3.59091e-08	Par. = 3.29E-05	0.470188	1.46617	0.0865546	0.236304	276.534	10.991	1.16E+06	14.0464	2335.83	765796	0.00295885	0.120174	27025.9	1.37122	7.71E-05	6589.52	5.63E+09		
It. 11.	RSS = 3.59091e-08	Par. = 3.29E-05	0.470188	1.46617	0.0865546	0.236304	276.534	10.991	1.16E+06	14.0464	2335.83	765796	0.00295885	0.120174	27025.9	1.37121	7.71E-05	6589.52	5.63E+09		
It. 12.	RSS = 3.59091e-08	Par. = 3.29E-05	0.470188	1.46617	0.0865546	0.236304	276.534	10.9911	1.16E+06	14.0464	2335.83	765796	0.00295885	0.120174	27025.9	1.37118	7.71E-05	6589.52	5.63E+09		
It. 13.	RSS = 3.59091e-08	Par. = 3.29E-05	0.470188	1.46617	0.0865546	0.236304	276.533	10.9911	1.16E+06	14.0464	2335.83	765796	0.00295885	0.120174	27025.9	1.37113	7.71E-05	6589.52	5.63E+09		
It. 14.	RSS = 3.59091e-08	Par. = 3.29E-05	0.470188	1.46618	0.0865546	0.236304	276.533	10.9911	1.16E+06	14.0464	2335.83	765796	0.00295885	0.120174	27025.9	1.37113	7.71E-05	6589.52	5.63E+09		
It. 15.	RSS = 3.59091e-08	Par. = 3.29E-05	0.470188	1.46618	0.0865546	0.236304	276.533	10.9911	1.16E+06	14.0464	2335.83	765796	0.00295885	0.120174	27025.9	1.37112	7.71E-05	6589.52	5.63E+09		
It. 16.	RSS = 3.59091e-08	Par. = 3.29E-05	0.470188	1.46618	0.0865546	0.236304	276.533	10.9911	1.16E+06	14.0464	2335.83	765796	0.00295885	0.120174	27025.9	1.37112	7.71E-05	6589.52	5.63E+09		
It. 17.	RSS = 3.59091e-08	Par. = 3.29E-05	0.470188	1.46618	0.0865546	0.236304	276.533	10.9911	1.16E+06	14.0464	2335.83	765796	0.00295885	0.120174	27025.9	1.37112	7.71E-05	6589.52	5.63E+09		
It. 18.	RSS = 3.59091e-08	Par. = 3.29E-05	0.470188	1.46618	0.0865546	0.236304	276.533	10.9911	1.16E+06	14.0464	2335.83	765796	0.00295885	0.120174	27025.9	1.37112	7.71E-05	6589.52	5.63E+09		
It. 19.	RSS = 3.59091e-08	Par. = 3.29E-05	0.470188	1.46618	0.0865546	0.236304	276.533	10.9911	1.16E+06	14.0464	2335.83	765796	0.00295885	0.120174	27025.9	1.37112	7.71E-05	6589.52	5.63E+09		
It. 20.	RSS = 3.59091e-08	Par. = 3.29E-05	0.470188	1.46618	0.0865546	0.236304	276.533	10.9911	1.16E+06	14.0464	2335.83	765796	0.00295885	0.120174	27025.9	1.37112	7.71E-05	6589.52	5.63E+09		

figura 101 Resultados de las iteraciones del ajuste mediante el algoritmo de Levenberg-Marquard

La figura 102 nos muestra el resumen de los parámetros estimados, error estándar, significancia y error residual estándar

Parameters:	Estimate	Std. Error	t value	Pr(> t)
kp1s	3.29E-05	1.83E-11	1.80E+06	< 2e-16 ***
kpp2s	4.70E-01	1.44E+05	0.00E+00	1
kpp3s	1.47E+00	1.80E+05	0.00E+00	0.99999
kpenpi4s	8.66E-02	7.90E+05	0.00E+00	1
kpm5s	2.36E-01	5.17E+05	0.00E+00	1
Kp1ad	2.77E+02	6.06E+01	4.57E+00	0.00024 ***
Kpp2ad	1.10E+01	3.37E+06	0.00E+00	1
Kpam2ad	1.16E+06	2.64E+08	4.00E-03	0.99655
Kpp3ad	1.41E+01	1.87E+06	0.00E+00	0.99999
Kpam3ad	2.34E+03	2.95E+07	0.00E+00	0.99994
Kpenpi3ad	7.66E+05	1.25E+08	6.00E-03	0.99517
Kpenpi4ad	2.96E-03	2.70E+04	0.00E+00	1
Kpp4ad	1.20E-01	8.47E+05	0.00E+00	1
KC54ad	2.70E+04	1.14E+08	0.00E+00	0.99981
KG1	1.37E+00	1.35E+00	1.02E+00	0.32341
Kpp1ad	7.71E-05	2.82E+02	0.00E+00	1
Kpam5ad	6.59E+03	1.44E+10	0.00E+00	1
KC55ad	5.63E+09	1.23E+16	0.00E+00	1

Signif. codes: 0 '***' 0.001 '**' 0.01 '*' 0.05 '.' 0.1 ' ' 1

Residual standard error: 4.466e-05 on 18 degrees of freedom

Number of iterations to termination: 20

Reason for termination: 'ptol' is too small. No further improvement in the approximate solution 'par' is possible.

figura 102 Resumen de parámetros estimados, error estándar, significancia y error residual estándar

Con los parámetros ajustados ahora podemos graficar los resultados experimentales vs los calculados, como se muestra en la figura 103 y podemos ver como disminuyo el log residual de la suma de los mínimos cuadrados para cada iteración en la figura 104

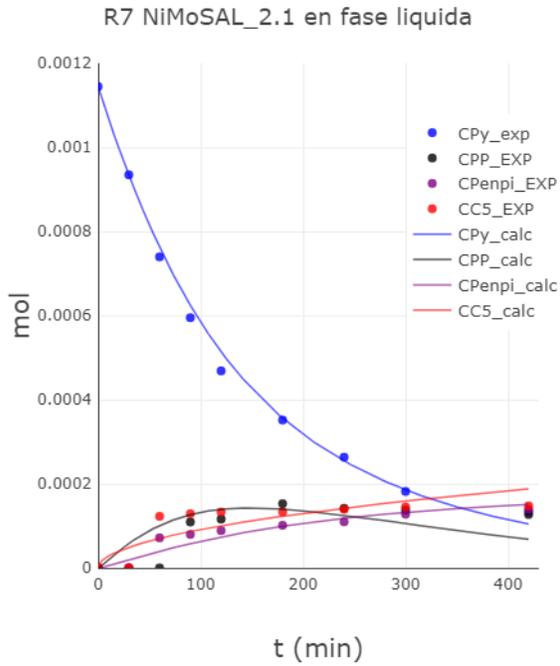


figura 103 Curvas experimentales y teóricas para la fase líquida dentro del reactor

log residual sum of squares vs. iteration num

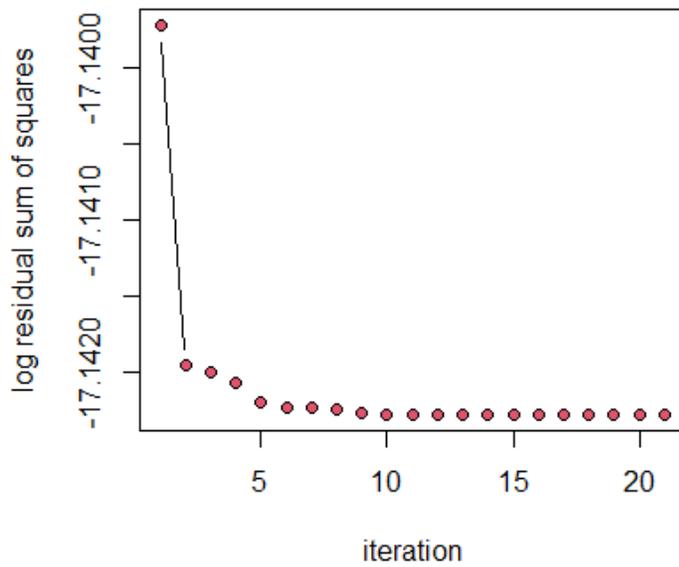


figura 104 Cambio en el residual de la suma de los mínimos cuadrados para cada iteración



7.9. XPS concentración atómica

El análisis de superficies por XPS, involucra la irradiación en vacío con fotones de rayos X y la posterior clasificación por energía de los electrones emitidos por la superficie. El espectro que se obtiene es una gráfica del número de electrones emitidos contra la energía cinética de la especie irradiada; esta energía cinética se asocia a la energía de ligadura (E_B), de las especies presentes en la superficie analizada.⁶⁴

Se puede obtener información cuantitativa por medio de XPS⁶⁵ debido a que, la intensidad (I) de un pico de fotoelectrones de un sólido homogéneo está dada, en forma muy simplificada, por la siguiente ecuación:

$$I = J\rho\sigma K\lambda$$

donde J es el flujo de fotones, ρ es la concentración del átomo o ion en el sólido, σ es la sección transversal para producción de fotoelectrones (que depende del elemento y la energía que se considere), K es un término que cubre todos los factores instrumentales descritos anteriormente, y λ es la longitud de atenuación de electrones. La intensidad a la que se hace referencia normalmente se tomará como el área integrada bajo el pico después de la sustracción de un fondo lineal o en forma de S. La ecuación anterior se puede usar para la cuantificación directa, pero más generalmente, se emplearán factores de sensibilidad (F) determinados experimentalmente. El parámetro F incluye los términos σ, K y λ en la ecuación estándar, así como características adicionales del espectro de fotoelectrones. Una vez que se ha calculado un conjunto de áreas de pico para los elementos detectados, se ha determinado I en la ecuación anterior. Los términos σ, K y λ se incorporan a un conjunto de factores de sensibilidad apropiados para el espectrómetro utilizado o se incorporan explícitamente al algoritmo utilizado para la cuantificación. Si el flujo de rayos X permanece constante durante el experimento (como sucede invariablemente), podemos determinar el porcentaje atómico de los elementos involucrados, dividiendo el área del pico por el factor de sensibilidad y expresándolo como una fracción de la suma de todas las intensidades normalizadas:



$$[x] \% \text{ atómica} = \frac{\frac{I_x}{F_x T_x}}{\sum_{i=1}^n \frac{I_i}{F_i T_i}} \times 100$$

Donde T es tiempo de adquisición de datos por cada punto analizado.

8. Bibliografía

1. PEMEX. Historia de Petróleos Mexicanos. Published 2018. <http://www.pemex.com/acerca/historia/Paginas/default.aspx>
2. SENER. Plan Nacional para la Producción de Hidrocarburos. Published 2018. <https://www.gob.mx/sener/es/videos/presentacion-del-plan-nacional-para-la-produccion-de-hidrocarburos-185237>
3. SENER. Plan Nacional de Refinación. Published online 2018.
4. Petróleos Mexicanos. *PLAN DE NEGOCIOS PEMEX 2021-2025.*; 2021. Accessed February 6, 2022. <https://www.pemex.com/acerca/plan-de-negocios/Paginas/default.aspx>
5. EIA. *International Energy Outlook 2016: U.S. Energy Information Administration (EIA), Washington DC.* Vol 1.; 2016. doi:DOE/EIA-0383(2013)
6. Manahan SE. *Fundamentals of Environmental and Toxicological Chemistry.* CRC Press; 2013. doi:10.1201/b13851
7. Energía R De, Oficial N, De E. NOM-016-CRE-2016. *DOF.* Published online 2016:1-38.
8. Rana MS, Ancheyta J, Sahoo SK, Rayo P. Carbon and metal deposition during the hydroprocessing of Maya crude oil. *Catal Today.* 2014;220-222:97-105. doi:10.1016/j.cattod.2013.09.030
9. van Looij F, van der Laan P, Stork WHJ, DiCamillo DJ, Swain J. Key parameters in deep hydrodesulfurization of diesel fuel. *Appl Catal A Gen.* 1998;170(1):1-12. doi:10.1016/S0926-860X(98)00028-3
10. Vega-Merino P, Laredo G, Trejo-Zárraga F, Castillo J. Study of the Adsorption of Nitrogen Compounds for Diesel Fuel Production Using Three Commercial Materials. *American Chemical Science Journal.* 2015;5(2):105-121. doi:10.9734/ACSJ/2015/13830
11. Fahim MA, Alsahhaf TA, Elkilani A. Hydroconversion. In: *Fundamentals of Petroleum Refining.* Elsevier; 2010:153-198. doi:10.1016/B978-0-444-52785-1.00007-3
12. Yang H, Chen J, Fairbridge C, Briker Y, Zhu YJ, Ring Z. Inhibition of nitrogen compounds on the hydrodesulfurization of substituted dibenzothiophenes in light cycle oil. *Fuel Processing Technology.* 2004;85(12):1415-1429. doi:10.1016/j.fuproc.2003.09.008
13. Topsoe, H., Clausen, B.S., and Massoth FE. A review of: "Hydrotreating Catalysis Science and Technology" Topsoe, H., Clausen, B.S., and Massoth, F.E., Springer-Verlag New York, 1996. ISBN No. 3-540-60380-8 Price not available at time of review. *Fuel Science and Technology International.* 1996;14(10):1465-1465. doi:10.1080/08843759608947653
14. Bachrach M, Marks TJ, Notestein JM. Understanding the Hydrodenitrogenation of Heteroaromatics on a Molecular Level. *ACS Catal.* Published online 2016. doi:10.1021/acscatal.5b02286
15. Laredo GC, Leyva S, Alvarez R, Mares MT, Castillo J, Cano JL. Nitrogen compounds characterization in atmospheric gas oil and light cycle oil from a blend of Mexican crudes. *Fuel.* 2002;81(10):1341-1350. doi:10.1016/S0016-2361(02)00047-9



16. Xu C, Shi Q. *Structure and Modeling of Complex Petroleum Mixtures*. Vol 168.; 2016. doi:10.1007/978-3-319-32321-3
17. Ho TC. Hydrodenitrogenation Catalysis. *Catalysis Reviews*. 1988;30(1):117-160. doi:10.1080/01614948808078617
18. Grimblot J. Genesis, architecture and nature of sites of Co(Ni)-MoS₂ supported hydroprocessing catalysts. *Catal Today*. 1998;41(1-3):111-128. doi:10.1016/S0920-5861(98)00042-X
19. PAYEN E, KASZTELAN S, HOUSSENBAY S, SZYMANSKI R, GRIMBLOT J. ChemInform Abstract: Genesis and Characterization by Laser Raman Spectroscopy and High-Resolution Electron Microscopy of Supported MoS₂ Crystallites. *ChemInform*. 1989;20(48):6501-6506. doi:10.1002/chin.198948023
20. Daage M, Chianelli RR. Structure-Function Relations in Molybdenum Sulfide Catalysts: The "Rim-Edge" Model. *J Catal*. 1994;149(2):414-427. doi:10.1006/jcat.1994.1308
21. Walton AS, Lauritsen J V., Topsøe H, Besenbacher F. MoS₂ nanoparticle morphologies in hydrodesulfurization catalysis studied by scanning tunneling microscopy. *J Catal*. 2013;308:306-318. doi:10.1016/j.jcat.2013.08.017
22. Chianelli RR, Berhault G, Torres B. Unsupported transition metal sulfide catalysts: 100 years of science and application. *Catal Today*. 2009;147(3-4):275-286. doi:10.1016/j.cattod.2008.09.041
23. Salmeron M, Somorjai GA, Wold A, Chianelli R, Liang KS. The adsorption and binding of thiophene, butene and H₂S on the basal plane of MoS₂ single crystals. *Chem Phys Lett*. 1982;90(2):105-107. doi:10.1016/0009-2614(82)83620-8
24. Lauritsen JV, Helveg S, Lægsgaard E, et al. Atomic-Scale Structure of Co–Mo–S Nanoclusters in Hydrotreating Catalysts. *J Catal*. 2001;197(1):1-5. doi:10.1006/jcat.2000.3088
25. Schweiger H, Raybaud P, Kresse G, Toulhoat H. Shape and Edge Sites Modifications of MoS₂ Catalytic Nanoparticles Induced by Working Conditions: A Theoretical Study. *J Catal*. 2002;207(1):76-87. doi:10.1006/jcat.2002.3508
26. Lauritsen JV, Bollinger MV, Lægsgaard E, et al. Atomic-scale insight into structure and morphology changes of MoS₂ nanoclusters in hydrotreating catalysts. *J Catal*. 2004;221(2):510-522. doi:10.1016/j.jcat.2003.09.015
27. LAURITSEN J, HINNEMANN B, MOSES P, et al. Location and coordination of promoter atoms in Co- and Ni-promoted MoS₂-based hydrotreating catalysts. *J Catal*. 2007;249(2):220-233. doi:10.1016/j.jcat.2007.04.013
28. Topsøe H, Clausen BS. Importance of Co-Mo-S Type Structures in Hydrodesulfurization. *Catalysis Reviews*. 1984;26(3-4):395-420. doi:10.1080/01614948408064719
29. Salazar N, Schmidt SB, Lauritsen J V. Adsorption of nitrogenous inhibitor molecules on MoS₂ and CoMoS hydrodesulfurization catalysts particles investigated by scanning tunneling microscopy. *J Catal*. 2019;370:232-240. doi:10.1016/j.jcat.2018.12.014
30. Girgis MJ, Gates BC. Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing. *Ind Eng Chem Res*. 1991;30(9):2021-2058. doi:10.1021/ie00057a001
31. Gates BC, Topsøe H. Reactivities in deep catalytic hydrodesulfurization: Challenges, opportunities, and the importance of 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene. *Polyhedron*. 1997;16(18):3213-3217. doi:10.1016/S0277-5387(97)00074-0
32. TOPSOE N. Evidence of Brønsted acidity on sulfided promoted and unpromoted Mo/Al₂O₃ catalysts. *J Catal*. 1989;119(1):252-255. doi:10.1016/0021-9517(89)90151-6
33. Bollinger M V., Jacobsen KW, Nørskov JK. Atomic and electronic structure of MoS₂ nanoparticles. *Phys Rev B*. 2003;67(8):085410. doi:10.1103/PhysRevB.67.085410



34. Grønberg SS, Salazar N, Bruix A, et al. Visualizing hydrogen-induced reshaping and edge activation in MoS₂ and Co-promoted MoS₂ catalyst clusters. *Nat Commun.* 2018;9(1). doi:10.1038/s41467-018-04615-9
35. Rangarajan S, Mavrikakis M. DFT Insights into the Competitive Adsorption of Sulfur- and Nitrogen-Containing Compounds and Hydrocarbons on Co-Promoted Molybdenum Sulfide Catalysts. *ACS Catal.* 2016;6(5):2904-2917. doi:10.1021/acscatal.6b00058
36. Knözinger H, Ratnasamy P. Catalytic Aluminas: Surface Models and Characterization of Surface Sites. *Catalysis Reviews.* 1978;17(1):31-70. doi:10.1080/03602457808080878
37. Lambert JF, Che M. The molecular approach to supported catalysts synthesis: state of the art and future challenges. *J Mol Catal A Chem.* 2000;162(1-2):5-18. doi:10.1016/S1381-1169(00)00318-6
38. Hinnemann B, Nørskov JK, Topsøe H. A density functional study of the chemical differences between type I and type II MoS₂-based structures in hydrotreating catalysts. *Journal of Physical Chemistry B.* 2005;109(6):2245-2253. doi:10.1021/jp048842y
39. Chiranjeevi T, Muthu Kumaran G, Gupta JK, Murali Dhar G. Effect of Si/Al ratio of HMS support on catalytic functionalities of Mo, CoMo, NiMo hydrotreating catalysts. *Catal Commun.* 2005;6(2):101-106. doi:10.1016/j.catcom.2004.11.009
40. Al-Dalama K, Stanislaus A. Temperature programmed reduction of SiO₂-Al₂O₃ supported Ni, Mo and NiMo catalysts prepared with EDTA. *Thermochim Acta.* 2011;520(1-2):67-74. doi:10.1016/j.tca.2011.03.017
41. Raghuvver CS, Thybaut JW, Marin GB. Pyridine hydrodenitrogenation kinetics over a sulphided NiMo/ γ -Al₂O₃ catalyst. *Fuel.* 2016;171:253-262. doi:10.1016/j.fuel.2015.12.042
42. Prins R, Jian M, Flechsenhar M. Mechanism and kinetics of hydrodenitrogenation. *Polyhedron.* 1997;16(18):3235-3246. doi:10.1016/S0277-5387(97)00111-3
43. McIlvried HG. Kinetics of the Hydrodenitrication of Pyridine. *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development.* 1971;10(1):125-130. doi:10.1021/i260037a023
44. Raghuvver CS, Thybaut JW, De Bruycker R, Metaxas K, Bera T, Marin GB. Pyridine hydrodenitrogenation over industrial NiMo/ γ -Al₂O₃ catalyst: Application of gas phase kinetic models to liquid phase reactions. *Fuel.* 2014;125:206-218. doi:10.1016/j.fuel.2014.02.017
45. Kasztelan S, Toulhoat H, Grimblot J, Bonnelle JP. A geometrical model of the active phase of hydrotreating catalysts. *Appl Catal.* 1984;13(1):127-159. doi:10.1016/S0166-9834(00)83333-3
46. Okamoto Y, Ochiai K, Kawano M, Kobayashi K, Kubota T. Effects of support on the activity of Co-Mo sulfide model catalysts. *Appl Catal A Gen.* 2002;226(1-2):115-127. doi:10.1016/S0926-860X(01)00893-6
47. Villarreal A, Ramírez J, Caero LC, Villalón PC, Gutiérrez-Alejandro A. Importance of the sulfidation step in the preparation of highly active NiMo/SiO₂/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts. *Catal Today.* 2015;250:60-65. doi:10.1016/j.cattod.2014.03.035
48. Condon JB. Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption. In: *Surface Area and Porosity Determinations by Physisorption.* Elsevier; 2006:14-22. doi:10.1016/B978-0-444-51964-1.X5000-6
49. Innovation E. ULVAC PHI PHI5000 VersaProbe Part 2 Analysis Manual. Published online 2015.
50. Gaigneaux EM, Giraldo SA. Hydrodeoxygenation of guaiacol using NiMo and CoMo catalysts supported on alumina modified with potassium. *Catal Today.* 2017;302:125-135. doi:10.1016/j.cattod.2017.07.015



51. Abart, Delgado, Ertl, Jeziorowski, Knözinger, Taglauer. Surface structure and reduction behaviour of NiO-MoO₃/Al₂O₃- catalysts. *Appl Catal.* 1982;2(3):155-176. doi:10.1016/0166-9834(82)80198-X
52. Romero-Galarza A, Ramírez J, Gutiérrez-Alejandro A, Solís-Casados DA. Relevant changes in the properties of Co(Ni)Mo/Al₂O₃HDS catalysts modified by small amounts of SiO₂. *J Mater Res.* Published online 2018. doi:10.1016/j.fuel.2017.01.007
53. Atanasova P, Halachev T. Influence of Phosphorus Concentration on the Type and Structure of the Compounds Formed in the Oxide Form of Phosphorus—Nickel—Molybdenum/Alumina Catalysts for Hydrodesulphurization. *Appl Catal.* 1989;48(2):295-306. doi:10.1016/S0166-9834(00)82800-6
54. Salmeron M, Somorjai GA, Wold A, Chianelli R, Liang KS. The adsorption and binding of thiophene, butene and H₂S on the basal plane of MoS₂ single crystals. *Chem Phys Lett.* 1982;90(2):105-107. doi:10.1016/0009-2614(82)83620-8
55. Kasztelan S, Toulhoat H, Grimblot J, Bonnelle JP, Lille D. July. 1984;13:127-159.
56. Cox KR, Chapman WG. The Properties of Gases and Liquids, 5th Edition By Bruce E. Poling (University of Toledo), John M. Prausnitz (University of California at Berkeley), and John P. O'Connell (University of Virginia). McGraw-Hill: New York. 2001. 768 pp. \$115.00. ISBN 0-07-0. *J Am Chem Soc.* 2001;123(27):6745-6745. doi:10.1021/ja0048634
57. Bazúa Rueda E. *Notas Del Curso Equilibrio Físico.* 1ra edicio. (Facultad de química, ed.). UNAM; 1999.
58. Pille R, Froment G. Kinetic study of the hydrodenitrogenation of pyridine and piperidine on a NiMo catalyst. In: *Science.* ; 1997:403-413. doi:10.1016/S0167-2991(97)80038-9
59. Fogler HS. Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas. *Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas.* Published online 2001.
60. Wickham, Hadley and GG. *R for Data Science: Import, Tidy, Transform, Visualize, and Model Data.* Vol 92.; 2017.
61. Ihaka R, Gentleman R. R: A Language for Data Analysis and Graphics. *Journal of Computational and Graphical Statistics.* 1996;5(3):299-314. doi:10.1080/10618600.1996.10474713
62. Wickham H. R Packages. In: ; 2008:211-227. doi:10.1201/9781420063684.ch7
63. Venezia AM. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for catalysts characterization. *Catal Today.* 2003;77(4):359-370. doi:10.1016/S0920-5861(02)00380-2
64. Briggs D. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy C. D. Wanger, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder and G. E. Muilenberg Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minnesota, USA, 1979. 190 pp. \$195. *Surface and Interface Analysis.* 1981;3(4):v-v. doi:10.1002/sia.740030412
65. Watts F, Wolstenholme J. *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES.* Vol 1. Wiley; 2015. doi:10.1017/CBO9781107415324.004
66. ULVAC-PHI I. *PHI MultiPak™ Software Manual.*; 2012.
67. Products:Database-books/PHI MultiPak I ULVAC-PHI, Inc. Accessed April 16, 2021. <https://www.ulvac-phi.com/en/products/database-books/phi-multipak/>
68. Mayer B, Uhlenbrock S, Neumann M. XPS satellites in transition metal oxides. *J Electron Spectros Relat Phenomena.* 1996;81(1):63-67. doi:10.1016/0368-2048(96)03030-7
69. Ninh TKT, Massin L, Laurenti D, Vrinat M. A new approach in the evaluation of the support effect for NiMo hydrodesulfurization catalysts. *Appl Catal A Gen.* 2011;407(1-2):29-39. doi:10.1016/j.apcata.2011.08.019



70. Díaz-García L, Santes V, Viveros-García T, et al. Electronic binding of sulfur sites into Al₂O₃-ZrO₂ supports for NiMoS configuration and their application for Hydrodesulfurization. *Catal Today*. 2017;282:230-239. doi:10.1016/j.cattod.2016.08.001
71. Solsona B, Concepción P, López Nieto JM, et al. Nickel oxide supported on porous clay heterostructures as selective catalysts for the oxidative dehydrogenation of ethane. *Catal Sci Technol*. 2016;6(10):3419-3429. doi:10.1039/C5CY01811K
72. Delgado D, Sanchís R, Cecilia JA, et al. Support effects on NiO-based catalysts for the oxidative dehydrogenation (ODH) of ethane. *Catal Today*. Published online 2019:10-16. doi:10.1016/j.cattod.2018.07.010
73. Qiu L, Xu G. Peak overlaps and corresponding solutions in the X-ray photoelectron spectroscopic study of hydrodesulfurization catalysts. *Appl Surf Sci*. 2010;256(11):3413-3417. doi:10.1016/j.apsusc.2009.12.043
74. Qiu L, Zou K, Xu G. Investigation on the sulfur state and phase transformation of spent and regenerated S zorb sorbents using XPS and XRD. *Appl Surf Sci*. 2013;266:230-234. doi:10.1016/j.apsusc.2012.11.156
75. Damyanova S, Petrov L, Grange P. XPS characterization of zirconium-promoted CoMo hydrodesulfurization catalysts. *Appl Catal A Gen*. 2003;239(1-2):241-252. doi:10.1016/S0926-860X(02)00385-X
76. Muijsers JC, Weber Th, van Hardeveld RM, Zandbergen HW, Niemantsverriet JW. Sulfidation Study of MoO₃ using. *J Catal*. 1995;157:698-705.
77. Nikulshin PA, Ishutenko DI, Mozhaev AA, Maslakov KI, Pimerzin AA. Effects of composition and morphology of active phase of CoMo/Al₂O₃ catalysts prepared using Co₂Mo₁₀-heteropolyacid and chelating agents on their catalytic properties in HDS and HYD reactions. *J Catal*. 2014;312:152-169. doi:10.1016/j.jcat.2014.01.014
78. Portela L, Grange P, Delmon B. XPS and NO adsorption studies on alumina-supported Co-Mo catalysts sulfided by different procedures. *J Catal*. 1995;156(2):243-254. doi:10.1006/jcat.1995.1251
79. Baltrusaitis J, Mendoza-Sanchez B, Fernandez V, et al. Generalized molybdenum oxide surface chemical state XPS determination via informed amorphous sample model. *Appl Surf Sci*. 2015;326:151-161. doi:10.1016/j.apsusc.2014.11.077
80. Clayton CR, Lu YC. Electrochemical and XPS evidence of the aqueous formation of Mo₂O₅. *Surface and Interface Analysis*. 1989;14(1-2):66-70. doi:10.1002/sia.740140114
81. Weber Th, Muijsers JC, van Wolput JHMC, Verhagen CPJ, Niemantsverdriet JW. Basic Reaction Steps in the Sulfidation of Crystalline MoO₃ to MoS₂, As Studied by X-ray Photoelectron and Infrared Emission Spectroscopy. *J Phys Chem*. 1996;100(33):14144-14150. doi:10.1021/jp961204y
82. Houssenbay S, Kasztelan S, Toulhoat H, Bonnelle JP, Grimblot J. Nature of the different nickel species in sulfided bulk and alumina-supported nickel-molybdenum hydrotreating catalysts. *J Phys Chem*. 1989;93(20):7176-7180. doi:10.1021/j100357a030
83. Ayala-Arroyo A. *Estudio de La Relación Hidrogenación/Desulfuración En Catalizadores NiMo/Al₂O₃ y NiMo/SiO₂/Al₂O₃*. Tesis de Maestría, UNAM; 2016.
84. Rackauckas C, Nie Q. Confederated modular differential equation APIs for accelerated algorithm development and benchmarking. *Advances in Engineering Software*. 2019;132(October 2018):1-6. doi:10.1016/j.advensoft.2019.03.009
85. Bezanson J, Edelman A, Karpinski S, Shah VB. Julia: A fresh approach to numerical computing. *SIAM Review*. 2017;59(1):65-98. doi:10.1137/141000671
86. Rackauckas C, Nie Q. DifferentialEquations.jl – A Performant and Feature-Rich Ecosystem for Solving Differential Equations in Julia. *J Open Res Softw*. 2017;5. doi:10.5334/jors.151



87. Kneis D, Hiltunen T, Heß S. A high-throughput approach to the culture-based estimation of plasmid transfer rates. *Plasmid*. 2019;101(October 2018):28-34. doi:10.1016/j.plasmid.2018.12.003
88. Gamarra H, Carhuapoma P, Cumapa L, et al. A temperature-driven model for potato yellow vein virus transmission efficacy by *Trialeurodes vaporariorum* (Hemiptera: Aleyrodidae). *Virus Res*. 2020;289(August):198109. doi:10.1016/j.virusres.2020.198109
89. Moré JJ. The Levenberg-Marquardt algorithm: Implementation and theory. In: ; 1978:105-116. doi:10.1007/BFb0067700
90. Bock, H. G., Carraro, T., Jäger, W., Körkel, S., Rannacher, R., & Schlöder JP. *Model Based Parameter Estimation*. Vol 4. (Bock HG, Carraro T, Jäger W, Körkel S, Rannacher R, Schlöder JP, eds.). Springer Berlin Heidelberg; 2013. doi:10.1007/978-3-642-30367-8
91. Gilbert F. Froment, Kenneth B. Bischoff JDW. *Chemical Reactor Analysis and Design.*; 2010.
92. Li D, Li WH, Liu QC, et al. Optimization of processing parameters and macrokinetics for hydrodesulfurization of coal tar. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects*. 2015;37(23):2591-2600. doi:10.1080/15567036.2011.649336