



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO DE EFECTO DE LA CARGA
DE HETEROPOLIÁCIDO EN LA
REACCIÓN DE HDS DE 4,6-DMDBT
CON CATALIZADORES NiMoP/SiO₂/Al₂O₃**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

I N G E N I E R A Q U Í M I C A

P R E S E N T A

LUCERO PAOLA CHÁVEZ SALGADO



MÉXICO, D.F.

2009.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

Presidente: PROF. Felipe Alberto Keller Torres
Vocal: PROF. Caritino Moreno Padilla
Secretario: PROF. Aída Gutiérrez Alejandre
1° Suplente: PROF. María Rafaela Gutiérrez Lara
2° Suplente: PROF. Gregoria Flores Rodríguez

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

UNICAT. Laboratorio E-225
Conjunto E. Facultad de Química.
Ciudad Universitaria

Asesor del tema:

Sustentante:

Dra. Aída Gutiérrez Alejandre

Lucero Paola Chávez Salgado

A Dios y a mi familia

AGRADECIMIENTOS

A Dios por permitirme existir y hacer todo en mi vida posible.

A mi mamá, Irene Salgado Gómez por creer en mí, no terminaría de mencionar todo por cuanto estoy agradecida contigo. Te amo.

Monse mi vida sería menos interesante sin ti, gracias por tantas vivencias a tu lado y por ser un ejemplo de constancia. Es muy lindo tenerte como hermana.

Sandra (Sandybella) por ser un ángel en mi vida y por tu gran amor, soy muy afortunada de que seas mi hermana.

A Manuel Chávez por tu apoyo, paciencia y los buenos momentos a tu lado.

A Enrique Neri por tu afecto y espontaneidad en cada instante que he compartido contigo, conocerte es de lo mejor que me ha pasado.

A Axell y Alex por su cariño.

A mis abuelitos, José Guadalupe Salgado e Isabel Gómez y a todos mis tíos y primos por ser una maravillosa familia.

A Carlos Ramírez y Esther Valencia por su amor, buenos deseos y ser un ejemplo en mi vida.

A todos los amigos que he tenido a lo largo de mi vida, los quiero mucho:

Bárbara, por tu inolvidable amistad.

Rocío Ramírez, por tantas historias juntas.

Jacqueline, por tu presencia y afecto en una etapa importante de mi vida.

Adi, por tu amor y sinceridad, por estar a mi lado en cada momento trascendente y por ser un ejemplo de perseverancia.

Tanita, por tu dulce amistad, por ser mi compañera de muchas ocurrencias y aceptarme tal cual soy.

Sindy, por ser una bendición en mi vida, por tu apoyo, oraciones, consejos y palabras de aliento.

Wendy, por motivarme a seguir adelante y compartir tu tiempo conmigo.

Fanny e Izzeth Camacho, por sus sonrisas y abrazos, estoy muy agradecida de haberlas conocido, su presencia alegra mi vida.

Perla, por tu confianza, por el amor que me demuestras, la paz que me transmites y tu gran comprensión.

Diana, por tus gratas conversaciones, ánimos, críticas y exhortaciones, por ser una excelente compañera.

Iván, por tu franqueza y tener siempre una palabra asertiva, por tu constante interés en mi.

Orlando Flores, por que aprendí bastante con tu amistad, por quererme tanto y por tu valiosa ayuda en este trabajo.

Aneli Chávez, Viridiana Alatorre, Pilar Vivanco, Moisés Juárez, Mabel Carranza, Lucero Vega y a todos mis compañeros a lo largo de mi carrera por los hermosos momentos que hemos compartido, por su aceptación y por hacer una diferencia en mi vida.

A mi asesora la Dra. Aída Gutiérrez Alejandre por su paciencia, por compartir sus conocimientos conmigo y brindarme la oportunidad de ser parte de su equipo de trabajo. Es una persona admirable, gracias.

A todos mis compañeros del UNICAT y a los integrantes de la misma por su apoyo y consejos durante esta investigación. A Iván Puente Lee por su apoyo técnico en HRTEM.

Gracias a la UNAM y especialmente a la Facultad de Química por permitirme realizar mis estudios en sus instalaciones, es un orgullo pertenecer a esta Universidad.

A la beca otorgada por CONACYT a través del proyecto 52336.

3.4.4 Espectroscopia RAMAN	49
3.4.4.1 Procedimiento experimental para análisis en FT-RAMAN	50
4. Resultados y Discusión	51
4.1 Evaluación catalítica. HDS de 4,6-DMDBT	52
4.2 Propiedades texturales. BET	58
4.3 HRTEM	61
4.4 Especies superficiales. FT-RAMAN	69
4.5 Análisis FTIR. Adsorción de piridina	70
4.6 Estudio cinético	77
5. Conclusiones	78
6. Referencias	81
Apéndice A. Preparación del catalizador	86
Apéndice B. Sitios ácidos de Lewis y Brønsted	88
Apéndice C. Cuantificación de la piridina adsorbida en los sitios ácidos de Lewis y Brønsted	90
Apéndice D. Estudio cinético	91



ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS

Å	Angstrom
Al ₂ O ₃	Óxido de aluminio, alúmina
a_m	Valor del promedio del área
API	American Petroleum Institute
a_s	Área específica
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett-Joyner-Halenda
BPy	Piridina protonada en un sitio Brønsted
BT	Benzotiofeno
c	Velocidad de la luz $c=3 \cdot 10^{10}$ cm/s
C	Carbono
° C	Grado Celsius
CaF ₂	Fluoruro de calcio
CH ₃ CN	Acetonitrilo
cm	Centímetro
Co	Cobalto
CO	Monóxido de carbono
CoO	Óxido de cobalto
CUS	Sitios coordinativamente insaturados
DBT	Dibenzotiofeno
DDS	Desulfuración directa
DH-DMDBT	Decahidro-dimetildibenzotiofeno
3,3'-DMCHB	3,3'-Dimetilciclohexilbenceno
4,6-DMDBT	4,6-Dimetildibenzotiofeno
3,3'-DMDCH	3,3'-Dimetildiciclohexilo
3,3'-DMDFL	3,3'-Dimetildifenilo
ev	Evacuado
FCC	Fluid Catalytic Cracking



FTIR	Infrarrojo por Transformada de Fourier
FT-RAMAN	Raman por Transformada de Fourier
g	Gramo
h	Hora
H ₂	Hidrógeno
HCR	Hidrocracking
HDS	Hidrodeshidrosulfuración
HH-DMDBT	Hexahidro-dimetildibenzotiofeno
HMS	Hexagonal Mesoporous Silica
H ₂ O	Agua
HPA	Heteropoliácido
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ , MPA	Ácido molibdofosfórico
HPy	Piridina enlazada a un hidrógeno
HRTEM	Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución
H ₂ S	Ácido sulfhídrico
HYD	Hidrogenación
INE	Instituto Nacional de Ecología
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
IR	Infrarrojo
K	Kelvin
KeV	Kiloelectronvolt
λ	Longitud de onda
N	Constante de Avogadro, 6.023*10 ²³ moléculas/mol
LCO	Light Cycle Oil
I _{prom}	Longitud promedio
LPy	Piridina coordinada con un sitio Lewis
μ	Micro
m	Metro
4-MDBT	4-Metildibenzotiofeno



mg	Miligramo
min	Minuto
mL	Mililitro
Mo	Molibdeno
MoO ₃	Trióxido de molibdeno
MoS ₂	Sulfuro de molibdeno
N	Nitrógeno
n^a	Cantidad de gas adsorbido por unidad de masa de adsorbente
n_m^a	Cantidad de adsorbato requerida para la formación de una monocapa en la superficie por unidad de masa de adsorbente
NH ₃	Amoniaco
Ni	Níquel
Ni(NO ₃) ₂	Nitrato de níquel
NO	Óxido nítrico
n_{prom}	Número de capas promedio
O	Oxígeno
OH	Hidroxilo
ρ	Densidad
P	Presión
P ⁰	Presión de saturación del adsorbato
PE	Punto de ebullición
PEMEX	Petróleos Mexicanos
pK _a	Logaritmo negativo de la constante de acidez
ppm	Partes por millón
psi	Libra por pulgada cuadrada (pound per square inch)
Py	Piridina
Pyfis	Piridina fisisorbida
PyOH	Piridina enlazada a un grupo OH



S	Azufre
SCFI	Secretaría de Comercio y Fomento Industrial
SEMARNAT	Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales
SENER	Secretaría de Energía
sev	Sin evacuar
SiO ₂	Dióxido de silicio, sílice
SO _x	Óxidos de azufre
θ _{30%}	Relación HYD/DDS al 30% de conversión total
T	Temperatura
TEOS	Tetraetilortosilicato
TH-DMDBT	Tetrahidro- dimetildibenzotiofeno
TiO ₂	Dióxido de titanio
Torr	Torricelli
UBA	Ultra Bajo Azufre
v	Frecuencia
$\bar{\nu}$	Número de onda
V	Volumen
W	Tungsteno
ZMG	Zona Metropolitana de Guadalajara
ZMM	Zona Metropolitana de Monterrey
ZMVM	Zona Metropolitana del Valle de México
ZrO ₂	Dióxido de zirconio, zirconia



1. INTRODUCCIÓN



1. INTRODUCCIÓN

El hidrotratamiento o hidroprocesamiento consiste en una serie de procesos de hidrogenación catalítica para saturar hidrocarburos insaturados y remover S, N, O y metales de diferentes corrientes de petróleo en una refinería, siendo los compuestos azufrados generalmente los más abundantes y preocupantes. Comúnmente los productos que se obtienen de la destilación primaria se someten a hidrotratamiento.

El proceso de hidrotratamiento consiste en poner en contacto una fracción de petróleo con hidrógeno en presencia de un catalizador cuyo metal activo puede ser molibdeno o cobalto a la temperatura y presión adecuada. Las principales reacciones que se llevan a cabo en las unidades de hidrotratamiento son: desmetalización, remoción de azufre, remoción de nitrógeno y saturación de olefinas. Estos procesos representan algunos de los más importantes en el área catalítica y las ventas anuales de catalizadores para hidrotratamiento constituyen cerca del 10% del total del mercado de catalizadores.

El hidrotratamiento es usado extensamente para la conversión de alimentaciones pesadas y para la mejora de la calidad de productos finales. También juega un papel esencial en el pretratamiento de las corrientes para otros procesos de refinación como reformación catalítica, rompimiento catalítico fluidizado (FCC) e hidrocracking (HCR) ^[1].

Recientemente las regulaciones ambientales en muchos países implementan severas restricciones en lo que concierne a la reducción de componentes azufrados en gasolinas y diesel, la hidrodesulfuración profunda se hace imperativa para lograr estas normas. El contenido de azufre en combustibles es de preocupación ambiental ya que es convertido en SO_x durante la combustión, contribuyendo a la formación de lluvia ácida y al envenenamiento de los convertidores.



En México se tienen cuatro variedades de crudo ^[2], ver Tabla 1.1, dentro de las cuales la mayor producción es del tipo pesado (10.0 a 22.3 °API) como el Maya y el Activo Ku-Maloob-Zaap haciendo más difícil los procesos de refinación por sus altos contenidos de azufre, metales y asfaltenos, además de elevar los costos para su refinación, de aquí la importancia de desarrollar nuevos catalizadores para la obtención de diesel de ultra bajo azufre.

Tabla 1.1. Variedades de petróleo crudo en México.

Olmecca:

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

Istmo:

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

Maya:

Pesado con densidad de 22 °API y 3.3% de azufre en peso.

Ku-Maloob-Zaap:

Pesado con densidad de 13 °API.

La Norma Oficial Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, Especificaciones de los Combustibles Fósiles para la Protección Ambiental, es la que indica los niveles de azufre en combustibles. “Los estudios realizados por la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) y el Instituto Nacional de Ecología (INE) han mostrado los beneficios en la salud de la población, que traducido en dinero representan 6 mil 690 millones de dólares a valor presente neto, para los próximos 25 años” (*Rafael Rueda Reyes*) ^[3]. Las Tablas 1.2 y 1.3 señalan el contenido de azufre permitido para gasolina y diesel respectivamente ^[4].



Tabla 1.2. Especificaciones generales de las gasolinas en México.

Propiedad	Pemex Premium (ppm)	Pemex Magna (ppm)
	250 promedio, 300 máximo	300 promedio, 500 máximo ZMVM*, ZMG*, ZMM*
Azufre	Octubre 2006: 30 promedio, 80 máximo	Octubre 2008: 30 promedio, 80 máximo Resto del País**, Enero 2009: 30 promedio, 80 máximo

Tabla 1.3. Especificaciones generales del diesel en México.

Propiedad	Pemex Premium (ppm)	Pemex Magna (ppm)
	500 máximo, Zona Fronteriza Norte***	5000 máximo
Azufre	Enero 2007: 15 máximo, ZMVM*, ZMG*, ZMM* Enero 2009: 15 máximo Resto del País**, Septiembre 2009: 15 máximo	

*ZMVM: Zona Metropolitana del Valle de México, *ZMG: Zona Metropolitana de Guadalajara,

*ZMM: Zona Metropolitana de Monterrey.

** Se considera resto del país toda la extensión del territorio nacional excluyendo las Zonas Metropolitanas del Valle de México, de Guadalajara y de Monterrey.



*** Zona Fronteriza Norte: Se refiere a la Zona Noreste y Pacífico Z4 (Cd. Obregón, Ensenada, Hermosillo, Magdalena, Mexicali, Nogales, Rosarito Tijuana) y a la Terminal de Almacenamiento y Distribución de Ciudad Madero.

Para cumplir con esta norma PEMEX Refinación requiere cambiar las configuraciones de las refinerías, con el consiguiente aumento de la inversión. Dentro de las mejoras se ha considerado la construcción de 11 plantas para postratamiento de gasolinas ultra bajo azufre (UBA); cinco para diesel UBA; la modernización de ocho plantas hidrodesulfuradoras de diesel existentes; así como la construcción de 13 plantas complementarias; la modernización de 29 existentes, y sistemas de almacenamiento, servicios principales e integración, etcétera ^[3]. Por lo que una opción más viable es el uso de nuevos catalizadores.

La HDS profunda del diesel presenta gran dificultad debido a que contiene moléculas refractarias con sustituyentes que impiden la remoción del átomo de azufre, por ejemplo el 4-MDBT y el 4,6-DMDBT. La HDS de estos compuestos se favorece con la hidrogenación de un anillo aromático impartiendo flexibilidad a la molécula y disminuyendo el impedimento estérico con lo que se logra la interacción entre el átomo de azufre y el sitio activo del catalizador.

La catálisis en el área de hidrotratamiento es una tecnología establecida, sin embargo con el fin de responder a las restricciones actuales en el contenido de azufre, nitrógeno y aromáticos en los cortes de petróleo, para evitar la contaminación del medio ambiente y disminuir el consumo energético el uso de heteropoliácidos (HPA) como sal precursora en catalizadores para HDS se ha estudiado recientemente con resultados satisfactorios, sin embargo aún es un tema novedoso y lo publicado al respecto no es extenso ^[5]. Por lo tanto en el presente trabajo se prepararán catalizadores usando HPA y se evaluará su actividad catalítica en HDS de 4,6-DMDBT variando la carga de MoO_3 . Se eligió esta molécula ya que es comúnmente utilizada como modelo de compuestos azufrados para HDS profunda debido a la dificultad para hidrodesulfurarla.



1.1 Objetivo

El objetivo del presente trabajo es evaluar el efecto de la carga de MoO_3 , cuya sal precursora es el heteropoliácido comercial $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, en catalizadores de $\text{NiMoP/SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (con cargas de 11 a 14% de MoO_3) en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT en un reactor tipo batch.

1.1.1 Objetivos particulares:

Preparar catalizadores con la sal precursora $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificada con SiO_2 al 10% en peso, variando la carga de MoO_3 de 11 a 14%.

Caracterizar los catalizadores sintetizados mediante la determinación de propiedades texturales, Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM), FT-RAMAN e infrarrojo (FTIR).

Evaluar la actividad catalítica de los catalizadores preparados mediante la reacción de HDS de 4,6-DMDBT, en un reactor tipo batch a $T= 320\text{ }^\circ\text{C}$, $P=1200\text{ psia}$.



1.2 Hipótesis

El uso de heteropoliácidos tiene la ventaja de impregnar simultáneamente el metal catalíticamente activo (Molibdeno) y el aditivo (fósforo) además de que la solubilidad del HPA es mayor que la de las sales de impregnación convencionales, esto permitirá una mejor interacción metal base-aditivo.

La carga de MoO_3 influye en el desempeño catalítico del catalizador en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT. La actividad de los catalizadores se puede correlacionar con alguna propiedad mediante la caracterización de los mismos.



2. ANTECEDENTES



2. ANTECEDENTES

2.1 Clasificación de las reacciones

Hay muchas maneras de clasificar las reacciones químicas. En la Ingeniería de las reacciones químicas probablemente el esquema más útil es el que resulta de dividir las, de acuerdo con el número y tipo de fases implicadas, en dos grandes grupos: *sistemas homogéneos* y *heterogéneos*.

Una reacción es *homogénea* si se efectúa solamente en una fase, y es *heterogénea* si, al menos, se requiere la presencia de dos fases para que transcurra a la velocidad que lo hace ^[6]. Entiéndase por fase como una región homogénea de la materia ^[7].

Es indiferente que la reacción heterogénea tenga lugar en una, dos, o más fases, o en la interfase, o si los reactantes y los productos están distribuidos entre las fases o están todos contenidos en una sola fase; lo único que interesa es que se necesitan, al menos, dos fases para que la reacción transcurra del modo que lo hace.

Superpuestas a estos dos tipos de reacciones tenemos las *catalíticas* cuya velocidad está alterada por la presencia, en la mezcla reaccionante, de materiales que no son reactantes ni productos. Estos materiales, denominados catalizadores, no necesitan estar presentes en grandes cantidades; los catalizadores actúan, en cierto modo, como mediadores, retardando o acelerando la reacción a la vez que ellos pueden o no sufrir pequeñas variaciones.

La velocidad de una reacción química puede estar afectada por diversas variables. En los sistemas homogéneos las variables son la temperatura, la presión y la composición, mientras que en los sistemas heterogéneos, como está presente más de una fase, el problema es más complejo, la transmisión de calor y materia puede jugar un papel importante en la determinación de las velocidades de reacción ^[6].



2.2 Catalizadores para Hidrodesulfuración

Las imperantes regulaciones ambientales respecto a la cantidad máxima de azufre en combustibles hacen urgente la implementación de nuevas tecnologías que permitan la disminución de compuestos azufrados. Los catalizadores para la HDS profunda juegan un papel determinante en el cumplimiento de las recientes normas.

Usualmente se emplean catalizadores de CoMo, NiMo y NiW soportados en Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 , etc. o combinaciones de estos para la HDS.^[1] El molibdeno es generalmente considerado como el componente activo en la desulfuración con el cobalto o el níquel actuando como promotor, el cual incrementa la actividad catalítica. Los catalizadores de NiMo son utilizados cuando se requiere una alta saturación de poliaromáticos o cuando hay una gran cantidad de compuestos sulfurados refractarios ^[8].

La adición de fósforo ha sido empleada en los catalizadores de Co(Ni)-Mo(W) soportados en Al_2O_3 para mejorar el desempeño del catalizador en la HDS de moléculas refractarias. Una pequeña cantidad de fósforo en el catalizador sulfurado Co(Ni)-Mo/ Al_2O_3 ha mostrado tener un efecto positivo en la HDS. ^[9]

El fósforo es introducido al catalizador como promotor. En este caso el fósforo se impregna simultáneamente al molibdeno mediante el HPA. Ha sido reportado que la presencia de fósforo propicia la dispersión del Mo, modifica la distribución de la fuerza de los ácidos, promueve la formación de la especie activa MoS_2 y disminuye la aglomeración ^[10,11].

La naturaleza complicada del hidrotreamiento puede ser ejemplificada considerando un modelo estructural de los recursos de hidrocarburos pesados, como se muestra en la Figura 2.1.

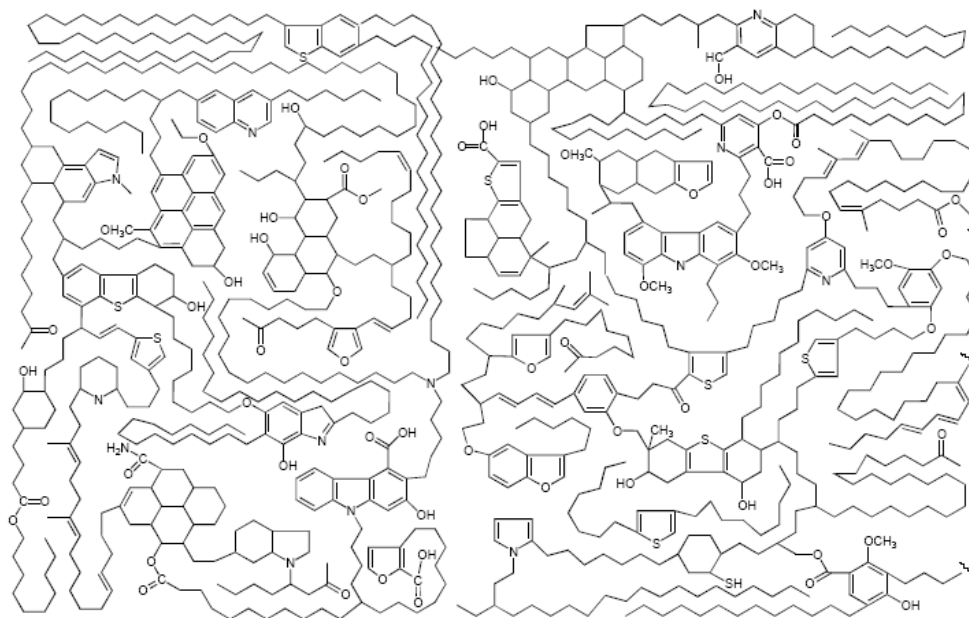


Figura 2.1. Modelo estructural adaptado de una molécula de hidrocarburos pesados.

En estas estructuras muchos átomos de nitrógeno, azufre e hidrógeno están enlazados a anillos heterocíclicos, mientras que los hidrocarburos están presentes como cadenas de alifáticos conectando estructuras aromáticas. El hidroprocesamiento, la pirólisis y el hidrocracking son empleados para convertir estos recursos fósiles pesados e impuros en combustibles líquidos que consisten en mezclas de pequeñas moléculas con propiedades de combustión favorables y bajos contenidos de impurezas ^[12], ver Figura 2.2.

Una de las dificultades del hidrotratamiento es la complejidad de la alimentación y la carencia de conocimiento detallado acerca de la naturaleza de los compuestos presentes.

El crudo consiste predominantemente en hidrocarburos pero puede, dependiendo del origen, contener moderadamente grandes concentraciones de heteroátomos. Las estructuras que contienen heteroátomos están distribuidas sobre todo el rango de ebullición de la primera fracción de destilación del crudo,



pero generalmente se incrementan en concentración en las fracciones de puntos de ebullición más altos y en residuos no volátiles.

El azufre es invariablemente el heteroátomo más abundante en el crudo de petróleo. El contenido de azufre varía significativamente con su origen.

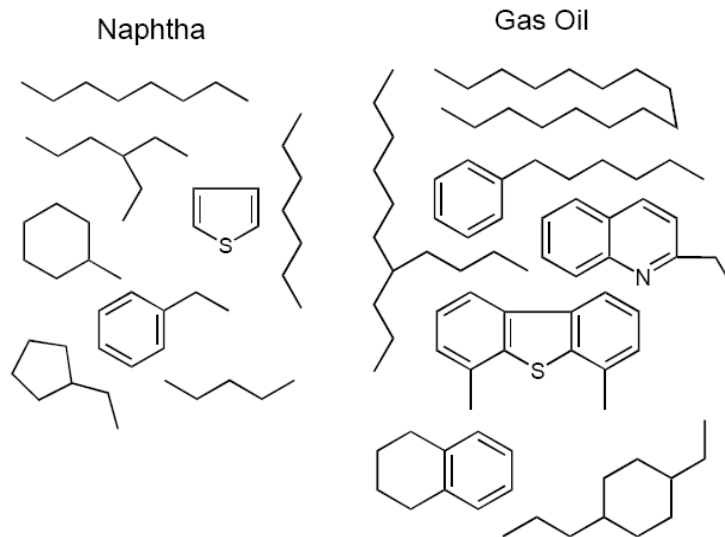


Figura 2.2. Modelos estructurales de Nafta y Gasóleo.

La Figura 2.3 presenta una relación cualitativa entre el tipo y el tamaño de moléculas con azufre en varias fracciones de destilado de combustibles y su reactividad relativa ^[13].

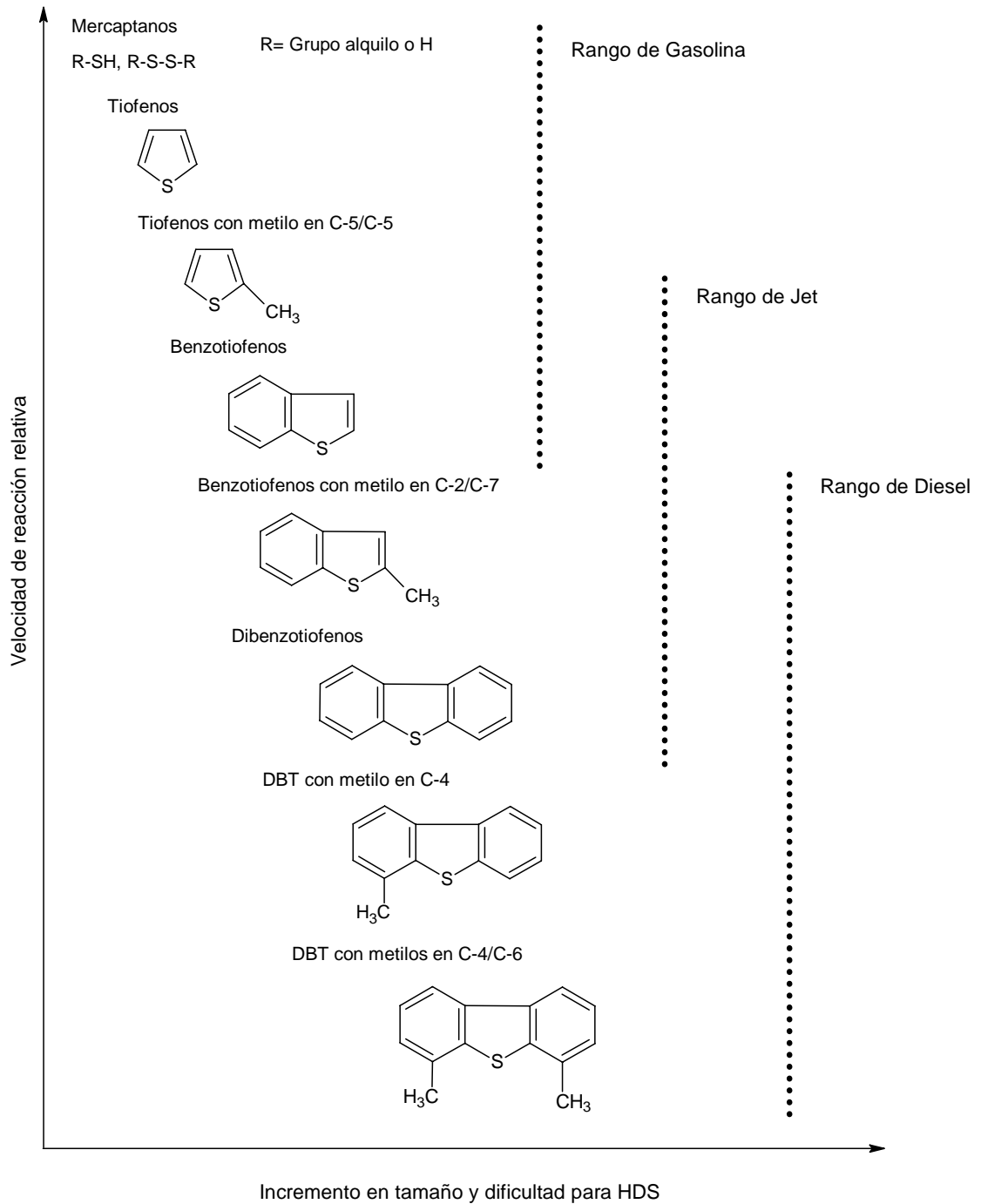


Figura 2.3. Reactividad de varios compuestos orgánicos con azufre en HDS vs el tamaño de su anillo y posición de sustituyentes alquilo en el anillo.

Varias corrientes de refinería son usadas para producir tres tipos principales de combustibles de transporte, que difieren en composición y propiedades:



gasolina, combustibles para jets y diesel. La Tabla 2.1 muestra los tipos comunes de compuestos azufrados en los combustibles líquidos, que corresponden a la Figura 2.3.

Tabla 2.1. Compuestos de azufre típicos y su correspondencia con la corriente de refinación para combustibles.

Compuestos azufrados	Corriente en la refinería	Combustible correspondiente
Mercaptanos, RSH; sulfuros, R ₂ S; disulfuros, RSSR; tiofeno y sus derivados alquilados, benzotiofeno	SR-nafta; FCC nafta;	Gasolina (rango de PE: 25-225°C)
Mercaptanos, RHS; benzotiofeno, benzotiofenos alquilados	Queroseno; nafta pesada; destilados medios	Combustible para jets (rango de PE: 130-300 °C)
Benzotiofenos alquilados; dibenzotiofeno (DBT); dibenzotiofenos alquilados	Destilados medios, FCC LCO; gasóleo	Diesel (rango de PE: 160-380 °C)
Compuestos azufrados con tres o más anillos policíclicos, incluyendo DBT, benzonaftotiofeno, fenantro[4,5-b,c,d]tiofeno y sus derivados alquilados y naftotiofenos	Gasóleo pesado, residuos de destilación	Aceites combustibles



Para los compuestos azufrados sin una conjugación entre el par de electrones no compartidos del átomo de azufre y los electrones π del anillo aromático, incluyendo disulfuros, sulfuros, tioles, y tetrahidrotiofeno la HDS ocurre directamente a través de la ruta de hidrogenólisis. Estos compuestos azufrados presentan una reactividad en HDS mayor que el tiofeno debido a que tienen mayor densidad electrónica en el átomo de azufre y un enlace C-S más débil.

En la nafta el tiofeno es mucho menos reactivo que los tioles, sulfuros y disulfuros. De forma similar la reactividad del 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) es mucho menor que esos otros compuestos con azufre. Consecuentemente en la desulfuración profunda la conversión de estos dibenzotiofenos sustituidos determina en gran manera las condiciones requeridas ^[14].

El dibenzotiofeno (DBT) y el 4,6-DMDBT son las moléculas con azufre más refractarias presentes en el gasóleo, son muy difíciles de desulfurar debido a los grupos alquilo adyacentes al átomo de azufre, a los que se les atribuye impedimento estérico que hace inaccesible al átomo de azufre a los sitios activos del catalizador. Estas son, por lo tanto, usualmente empleadas como modelos de componentes azufrados en HDS para investigación en catálisis y mecanismos de reacción ^[15, 16].

2.3 Rutas de HDS

La HDS del 4,6-DMDBT no tiende a seguir una ruta de desulfuración directa típica de otros componentes azufrados. Las rutas importantes a través de las cuales la reactividad del 4,6-DMDBT puede ser incrementada se muestra en la Figura 2.4. Excepto por la desulfuración directa todas las otras rutas se enfocan en la remoción del impedimento estérico de los grupos metilo presentes en la posición 4 y 6 ^[17].

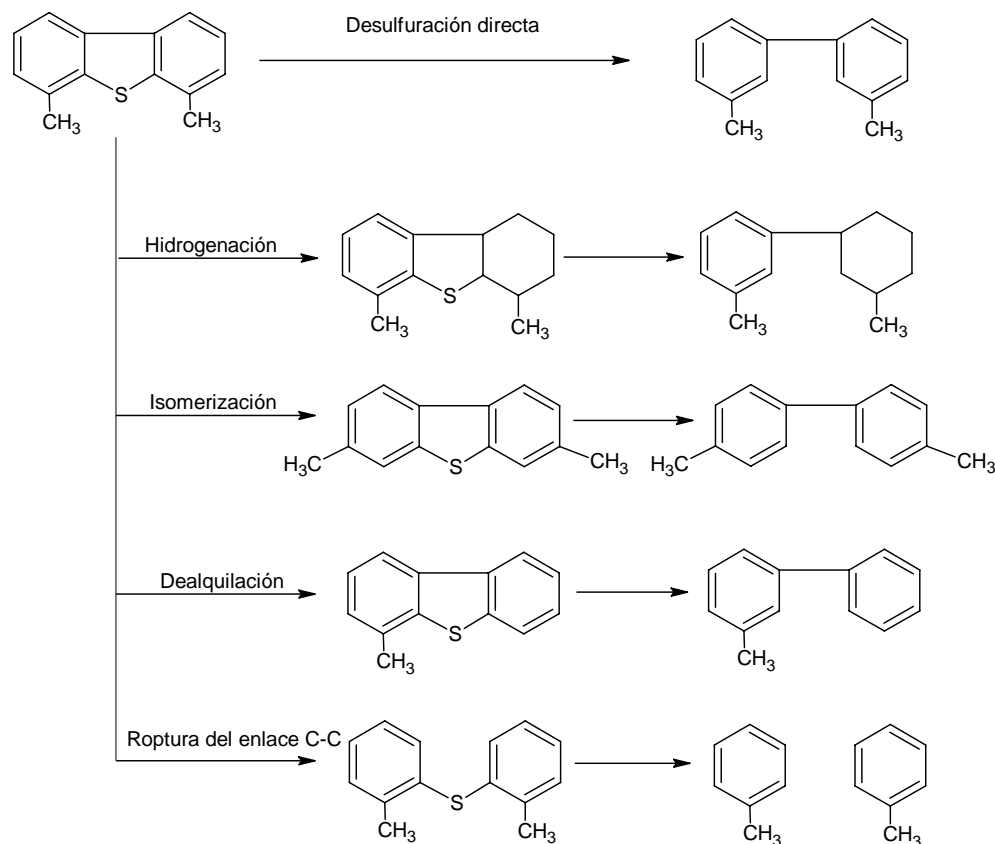


Figura 2.4. Posibles rutas de mejora de la reactividad del 4,6-DMDBT.

La primera, la cual ha recibido considerable atención, es la hidrogenación de uno de los anillos fenilo. La hidrogenación de un anillo fenilo imparte flexibilidad al grupo metilo resultando en la reducción del impedimento estérico. Esto está representado en la Figura 2.5 en la cual se compara la flexibilidad del 4,6-DMDBT y su derivado parcialmente hidrogenado. Otro camino para reducir el impedimento estérico de los grupos metilo es cambiar esos grupos de la posición 4,6 a la posición 3,7 ó 2,8 a través de reacciones de isomerización. La completa remoción de uno o los dos grupos metilo a través de la reacción de dealquilación es otra posibilidad. El rompimiento del enlace sencillo C-C en el anillo tiofénico ha sido también intentado por varios investigadores ^[17].

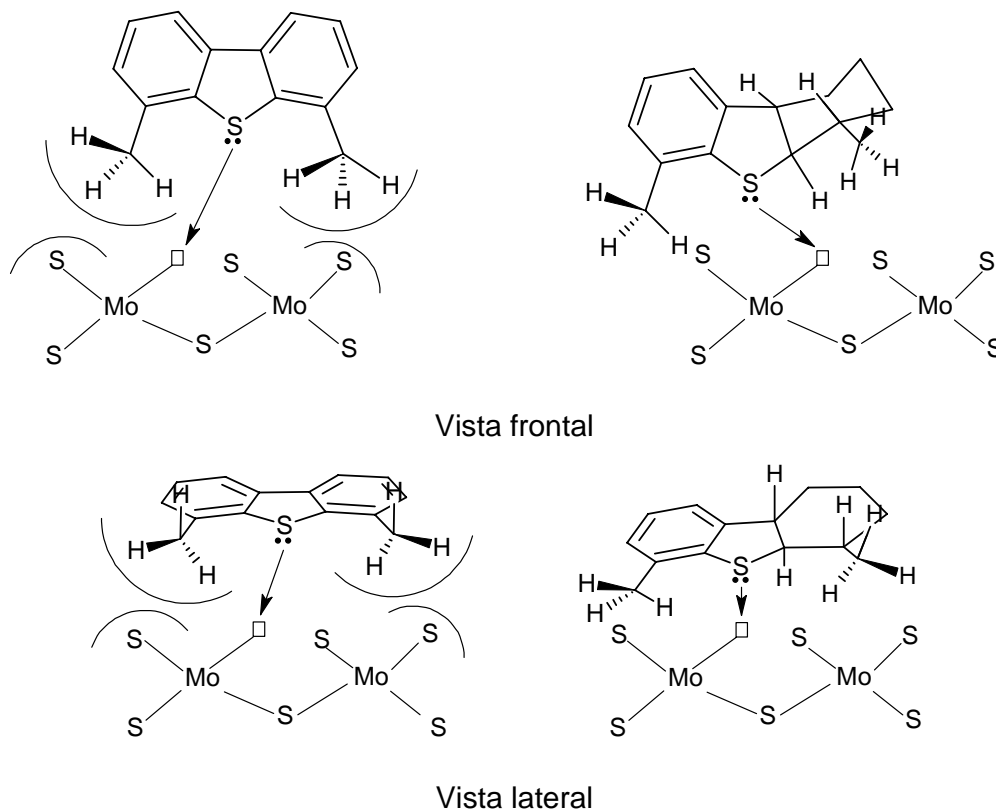


Figura 2.5. Mejora de la flexibilidad de la molécula parcialmente hidrogenada de 4,6-DMDBT para acceder a los sitios activos del catalizador.

Para lograr disminuir el nivel de azufre en combustibles es necesario promover las rutas capaces de hidrodesulfurar las moléculas más refractarias como el 4,6 DMDBT ^[18]. Para lograr esto, se requiere promover las rutas de hidrogenación e isomerización lo cual puede lograrse al aumentar la función ácida en el catalizador. Es aquí donde puede jugar un papel importante el uso de heteropoliácidos por sus características ácidas

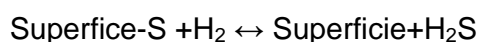
2.4 Fase activa

En general se acepta que los sitios activos son sitios coordinativamente insaturados (CUS) localizados en los bordes de nanocristales de disulfuros. Desde un punto de vista cristalográfico esos bordes corresponden a la superficie que presenta dos tipos de terminación: una exponiendo átomos de molibdeno



insaturados (bordes de molibdeno), y la otra exponiendo átomos de azufre (llamados bordes de azufre). Esto es válido para la fase hexagonal más ampliamente considerada.

La superficie del catalizador esta al principio, en su perfecta terminación cristalográfica, constituida por átomos de azufre, después muestra átomos de molibdeno insaturados. Debido a que en condiciones industriales se tiene la presencia de H_2 y de H_2S . Se tiene, por lo tanto el siguiente equilibrio:



Los átomos de azufre sobreestequimétricos son adsorbidos en las posiciones entre puentes de dos átomos de molibdeno. Debido a que la geometría permite un número seis de coordinación de los átomos de molibdeno, y dos para los átomos de azufre, la gran estabilidad de esta estructura viene de la saturación de toda la superficie de átomos de molibdeno con átomos de azufre. Esta saturación también implica que la adsorción de grandes moléculas como DBT y DMDBT sea imposible en esta superficie estable. Se tienen que crear vacantes en esta superficie. Numerosos CUS pueden ser creados sobre los bordes de la superficie de MoS_2 . En el estudio teórico realizado por Sylvan Cristol y col ^[19] se estudia la adsorción de derivados de DBT. En dicho estudio la interacción entre el 4,6-DMDBT y la superficie procede solamente entre el átomo de azufre de la molécula y cuatro átomos de molibdeno coordinados. Esto para una adsorción en la que se tiene una doble vacante, sin embargo la interacción es una fisorción débil, muy diferente a la quimisorción fuerte del DBT en la misma superficie. La Figura 2.6 lo ilustra.

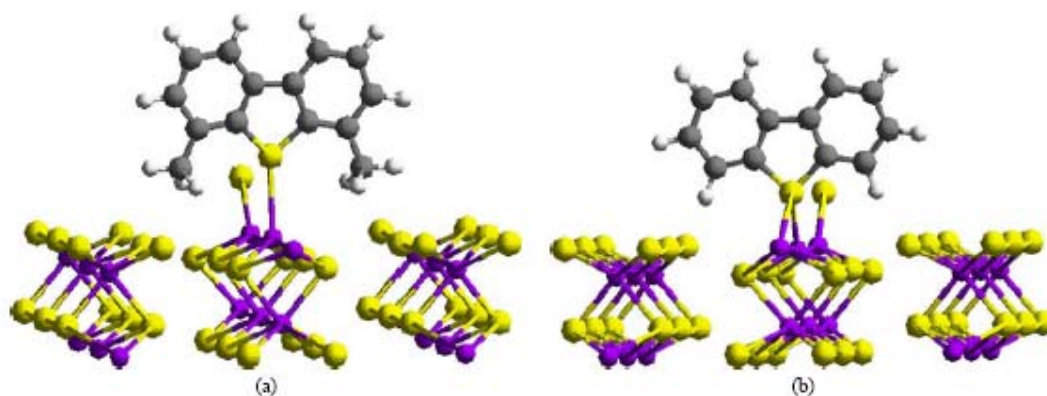


Figura 2.6. (a) 4,6-DMDBT adsorbido (b) DBT adsorbido.

En este estudio también se investiga sobre los defectos en el apilamiento de la fase activa con el propósito de determinar el origen de la interacción estérica. Se encontró que sobre los átomos de azufre de la primera subcapa, que están localizados justo debajo de los átomos de molibdeno, y la región entre los átomos de molibdeno que están libres, la adsorción puede llevarse a cabo. Figura 2.7.

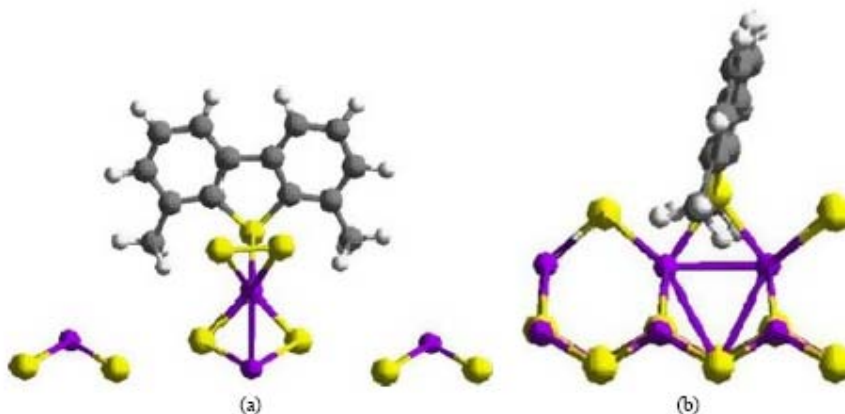


Figura 2.7. 4,6-DMDBT adsorbido (a) vista frontal, (b) vista lateral.

Por otro lado Topsoe y col. ^[1] proponen la formación de la fase Co-Mo-S, en catalizadores CoMo, en base a observaciones directas de esa fase, identificada principalmente por espectroscopia in-situ Mössbauer, extendida a espectroscopia de absorción de rayos X e IR. La fase Co-Mo-S ha mostrado estructuras como



MoS₂ con los átomos del promotor localizados en los bordes en sitios de coordinación 5, geometría tipo piramidal tetragonal.

Estructuras de Co-Mo-S de una capa o múltiples capas han sido observadas dependiendo de los parámetros de activación y preparación, la presencia de aditivos, tipo de soporte, carga del metal, etc. Para los catalizadores soportados en alúmina las capas simples (llamadas Tipo I Co-Mo-S) interactúan fuertemente con el soporte, probablemente por medio de puentes Mo-O-Al localizados en los bordes. Para las capas múltiples (llamadas Tipo II Co-Mo-S) dichas interacciones son pequeñas.

2.5 HPA en HDS

Hoy en día la catálisis mediante heteropoliácidos es un área bien establecida. Posiblemente es una de las áreas más exitosas de la catálisis contemporánea, donde estudios sistemáticos de catalizadores de HPA a nivel molecular han permitido una cadena a gran escala de aplicaciones industriales. Los HPA poseen propiedades fisicoquímicas únicas, una acidez muy fuerte de Brønsted y propiedades de reducción y oxidación apropiadas, que se pueden regular mediante la variación química del HPA ^[10].

Los HPA tienen la ventaja sobre los agentes de impregnación convencional en que ambos metales catalíticamente activos están en el mismo complejo y pueden ser depositados en la misma solución. Además, la solubilidad del HPA es mayor que la de las sales de impregnación convencionales. Esto permite mayores concentraciones del metal catalítico para ser depositados sobre el soporte.

Existen muchos procesos industriales en los que se usan catalizadores basados en heteropoliácidos aplicándose en una gran variedad de reacciones. El término heteropolicompuesto se utiliza para la forma hidrogenada (o ácida) y las sales ^[21].



La catálisis ácida heterogénea mediante HPA tiene potencial de una gran recompensa económica y de beneficios ambientales, esto aumenta mucho el interés en ellos.

Hasta la fecha hay pocos informes sobre la aplicación de HPA con respecto a la reacción de hidrodesulfuración. La mayoría de estos estudios usan catalizadores basados en HPA de molibdeno los cuales fueron utilizados sólo en la reacción de HDS con moléculas modelo simples tales como tiofeno o DBT.

De acuerdo a reportes encontrados en la literatura especializada, R. Shafi y col.^[5] muestran el desempeño catalítico de un catalizador no promovido HPA/SiO₂ para HDS de dibenzotiofeno cuya sal precursora fue el ácido tungstofosfórico. Sus resultados mostraron conversiones elevadas (58% a 290 °C y de 80% a 350 °C), no observándose pérdida de actividad durante las 56 horas de reacción. Las conversiones obtenidas con este catalizador fueron comparables con un catalizador convencional usado en la industria CoMo/Al₂O₃ (3.3% CoO y 9.8% MoO₃). La caracterización del catalizador muestra que la estructura de Keggin no se conserva después de la preactivación ni durante su uso, indicando que el HPA actúa como un catalizador precursor que eventualmente forma la especie activa catalítica en la presencia de la mezcla H₂S/H₂. Similares resultados obtuvieron B. Pawelec y col.^[21] en catalizadores preparados con HPA soportados en sílice hexagonal mesoporosa modificada con titanio.

En otro estudio desarrollado por A.A. Spojakina y col.^[22] evaluaron un catalizador HPMo₁₂/SiO₂ en la HDS de tiofeno a 350 °C, obteniendo una conversión de 42% a los 75 min de reacción.

Por otro lado, un trabajo desarrollado por A. Griboval y col.^[23] prepararon catalizadores promovidos basados en molibdeno mediante impregnación de alúmina con soluciones de heteropoliconpuestos: usaron dos sales una con un compuesto no reducido (Co_{3/2}PMo₁₂O₄₀) y otra con un compuesto reducido (Co_{7/2}PMo₁₂O₄₀), 14 wt% de Mo como MoO₃, Co/Mo (0.12 o 0.29) y P/Mo (1/12). Estos catalizadores fueron evaluados en la reacción de HDS de tiofeno. Los



resultados mostraron que la naturaleza de la estructura superficial de los óxidos del oxomolibdeno calcinado depende en gran medida de la naturaleza del material de partida con lo cual fue posible explicar las variaciones de actividad observadas.

Recientemente en otro estudio sobre el tema Chicas Reyes ^[24] realizó la reacción de HDS de 4,6-DMDBT en presencia de compuestos nitrogenados empleando el catalizador NiMoP/SiO₂/Al₂O₃ con 12.5% de Mo como MoO₃, P/Mo = 1:12 y Ni/Mo=0.4. La impregnación se desarrolló por coimpregnación, a partir de sales precursoras diferentes: heptamolibdato de amonio tetrahidratado, nitrato de níquel hexahidratado y ácido 12-molibdofosfórico (heteropoliácido).

Realizó dos pruebas catalíticas, la primer se hizo con 4,6-DMDBT y la segunda en presencia de carbazol (compuesto nitrogenado no básico), ambas pruebas se realizaron en un reactor por lotes a 325°C y 1200 psi durante 6 horas.

Los resultados de este trabajo mostraron que el catalizador preparado a partir de HPA tuvo un excelente desempeño y que la adición de fósforo a catalizadores NiMo mejora la actividad catalítica.

2.6 Estructura del HPA

Aunque hay muchos tipos de estructuras de HPA la mayoría de las aplicaciones catalíticas usan comúnmente los HPA tipo Keggin, especialmente para catálisis ácida. Los HPA de este tipo comprenden heteropolianiones de la formula $[XM_{12}O_{40}]^{x-8}$, donde X es el heteroátomo (P⁵⁺, Si⁴⁺, etc. con estado de oxidación x) y M el átomo agregado (Mo⁶⁺, W⁶⁺, etc.). La estructura del anión de Keggin está compuesta por un tetraedro central XO₄ rodeado por doce octaedros de composición MO₆. Todos los átomos de oxígeno están compartidos, excepto los doce átomos de oxígeno terminales los cuales están unidos solo a un átomo ^[25]. La Figura 2.8 ilustra la estructura del heteropolianión de Keggin. Los HPA más comunes, como H₃PW₁₂O₄₀, H₄SiW₁₂O₄₀, H₃PMo₁₂O₄₀ y H₄SiMo₁₂O₄₀ están comercialmente disponibles ^[10].

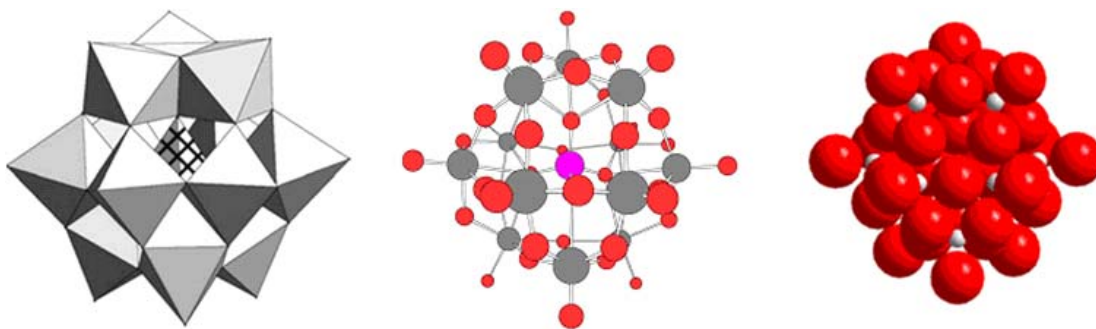
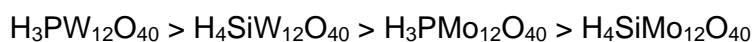


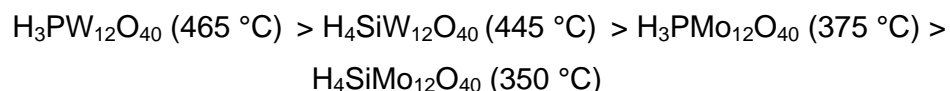
Figura 2.8. Estructura del heteropolianión de Keggin $[XM_{12}O_{40}]^{x-8}$.

2.7 Acidez y termoestabilidad de HPA

La acidez de los HPA es más fuerte que en los catalizadores convencionales ácidos en estado sólidos (por ejemplo óxidos acidificados y zeolitas). La acidez de los HPA decrece en el siguiente orden:



Los sitios ácidos en los HPA son más uniformes y fáciles de controlar que en otros catalizadores sólidos ácidos. Los heteropoliácidos son generalmente catalizadores más activos que los catalizadores ácidos convencionales, los cuales permiten una operación eficiente bajo condiciones suaves. Sin embargo existe un serio problema con los catalizadores de heteropoliácidos, su baja estabilidad térmica, por lo tanto limita la temperatura de reacción y, especialmente dificulta la regeneración de catalizadores sólidos de HPA. La estabilidad térmica de las sales de Keggin definidas como la temperatura a la cual todos los protones ácidos son perdidos decrece en el siguiente orden:



En el ácido molibdofosfórico ($H_3PMo_{12}O_{40}$, MPA) la termo-descomposición causa cambios en la acidez y pérdidas de la fase activa, esto último debido a la



formación de ácido molíbdico volátil ^[10]. Para minimizar la desventaja térmica los HPA son soportados y se emplean diferentes solventes en la impregnación de la solución.

2.8 HPA Soportado

La dispersión de HPA sobre soportes sólidos con gran área superficial es importante para aplicaciones catalíticas debido a que el área superficial de HPA sin soporte son usualmente bajas ($1-10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). En general, los HPA interactúan fuertemente con los soportes a baja carga, mientras que sus propiedades de bulbo prevalecen a altos niveles de carga. Sustancias neutras o ácidas como SiO_2 , carbón activado o resinas ácidas de intercambio iónico son soportes adecuados, el soporte más frecuentemente usado es SiO_2 . Los sólidos que presentan basicidad como Al_2O_3 y MgO tienden a descomponer los HPA.

Los heteropolimolibdatos soportados en SiO_2 como $\text{H}_4\text{SiMo}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, y $\text{H}_5\text{PMo}_{10}\text{V}_2\text{O}_{40}$ conservan mayormente la estructura de Keggin a altos niveles de carga pero presentan una descomposición parcial a muy bajas cargas debido a sus fuertes interacciones con grupos silanol de la superficie ^[22].

El carácter ácido de MPA en diferentes soportes está representado en el siguiente orden decreciente ^[26]:

$\text{MPA/silíce} > \text{MPA/titania} > \text{MPA/carbón} > \text{MPA/alúmina}$

La acidez y el grado de interacción entre el heteropoliácido y el soporte están relacionados de manera opuesta, es decir, la acidez decrece conforme la interacción es más fuerte, excepto en los soportes de sílice y titania, ya que de acuerdo con isotermas de adsorción las interacciones son mayores en sílice ^[5].

De los resultados anteriores se observa que el uso de HPA ha mostrado un desempeño favorable en la preparación de catalizadores para HDS de moléculas



refractarias, entonces resulta interesante evaluar el efecto de la carga de Mo al utilizar este método de preparación.

2.9 Soporte. Alúmina modificada con sílice

La alúmina es un soporte ampliamente utilizado en los catalizadores para HDS. Estudios de espectroscopia infrarroja realizados por Knozinger y col. ^[27] revelan la presencia de grupos hidroxilo superficiales con diferente coordinación: octaédrica (3790, 3730 y 3680 cm^{-1}) y tetraédrica (3775 cm^{-1}). Los grupos hidroxilo asociados a la banda en 3775 cm^{-1} tienen una alta reactividad y favorecen el anclaje del óxido precursor de la fase activa durante la calcinación ($\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$).

En el estudio efectuado por Arnoldy y col. ^[28] se muestra una buena dispersión de la fase MoO_3 sobre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sin embargo la fuerza del enlace Mo-O-Al inhibe la formación de enlaces de molibdeno-azufre durante la etapa de activación, ya que difícilmente se rompe el enlace Mo-O-Al para ser sustituido por átomos de azufre.

Si se eliminan los grupos hidroxilo con coordinación tetraédrica mediante la modificación superficial de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con SiO_2 disminuirá la interacción precursor de la fase activa-soporte ^[29].

Existen dos mecanismos para modificar superficialmente Al_2O_3 con SiO_2 (SAC):

Deposición en solución: El precursor de SiO_2 (tetraetilortosilicato) se diluye en un sistema con propiedades altamente polares, alcohol de bajo peso molecular, normalmente etanol y se adiciona a la fase de Al_2O_3 presente.

Deposición de vapor químico: El compuesto precursor de SiO_2 es evaporado y depositado como vapor químico sobre la fase de Al_2O_3 presente.



La depositación de SiO_2 en solución (bajas temperaturas) es mucho menor que si se deposita como vapor químico (altas temperaturas). Ambos mecanismos pueden ser usados para modificar parcialmente la superficie de Al_2O_3 , por otro lado si lo que se quiere es modificar totalmente la superficie (formación de una monocapa o multicapas) es necesario utilizar la depositación de vapor químico.

La concentración de grupos hidroxilo en la superficie del soporte es variable, esto fue demostrado por Niwa ^[30], en donde se establece la concentración de grupos OH en función de la concentración de átomos de Si depositados sobre la superficie de Al_2O_3 , ver Figura 2.9.

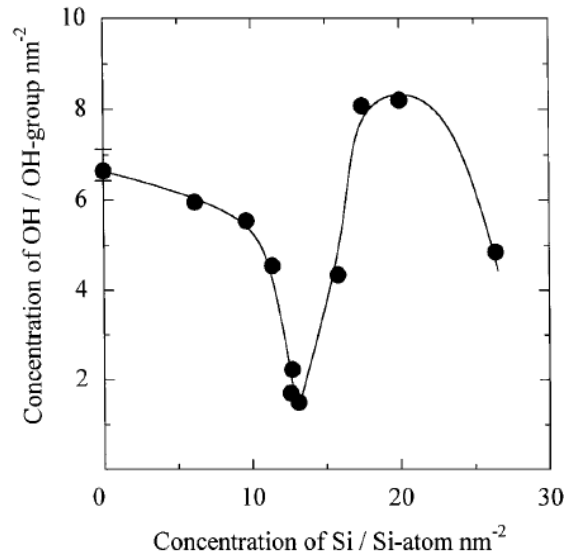


Figura 2.9. Concentración de grupos hidroxilo en función de la concentración de silicio depositado.

Sánchez Minero ^[31] determinó la composición del soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (0, 2.5, 5, 7.5 y 10% en peso de SiO_2) que maximiza la actividad del catalizador $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ en las reacciones de HDS.



Obtuvo lo siguiente:

Los grupos hidroxilo superficiales de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, en especial los asociados a la banda 3775 cm^{-1} son eliminados mediante la adición de SiO_2 .

La formación de la fase MoO_3 se debe a la disminución de la interacción entre el precursor oxidado de la fase activa y el soporte modificado superficialmente con SiO_2 .

La formación de cristalitos de MoS_2 con mayor apilamiento se debe a la presencia de la fase MoO_3 previo a la sulfuración.

La composición óptima en el contenido de SiO_2 del soporte la presenta el catalizador con 10% en peso de SiO_2 ya que genera la mayor actividad en las reacciones de:

Hidrogenación de naftaleno.

HDS de 4,6-DMDBT.

HDS de 4,6-DMDBT en presencia de naftaleno.

HDS de 4,6-DMDBT en presencia de naftaleno y carbazol.

Entonces al modificar la superficie de Al_2O_3 con SiO_2 se presentan diferentes cambios superficiales generando un soporte con mejor desempeño catalítico en HDS de 4,6-DMDBT que un soporte convencional de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.



3. DESARROLLO EXPERIMENTAL



3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se especifica el desarrollo experimental para llevar a cabo la HDS de 4,6-DMDBT que consiste en: preparación del soporte, impregnación del metal activo, promotor y aditivo; activación del catalizador, evaluación catalítica y caracterización.

3.1 Preparación del soporte ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)

Se tritura $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial (Sesol) la cual se encuentra en forma de pellet y se agrega etanol anhidro manteniendo una atmósfera libre de humedad, este actuará como solvente en la adición de sílice. Posteriormente se adiciona la sal precursora tetraetilortosilicato, TEOS (Aldrich 98%), para modificar la alúmina con SiO_2 al 10%. Esta reacción química se lleva a cabo a una temperatura de 78 °C durante 24 horas en agitación constante con reflujo.

La mezcla resultante se filtra a vacío. Posteriormente se seca a 100 °C durante 24 horas. El soporte puede entonces ser calcinado a 550 °C por 4 horas con una rampa de calentamiento de 1 °C/min. La Figura 3.1 muestra el diagrama simplificado de la preparación del soporte y la Figura 3.2 ilustra esta reacción.

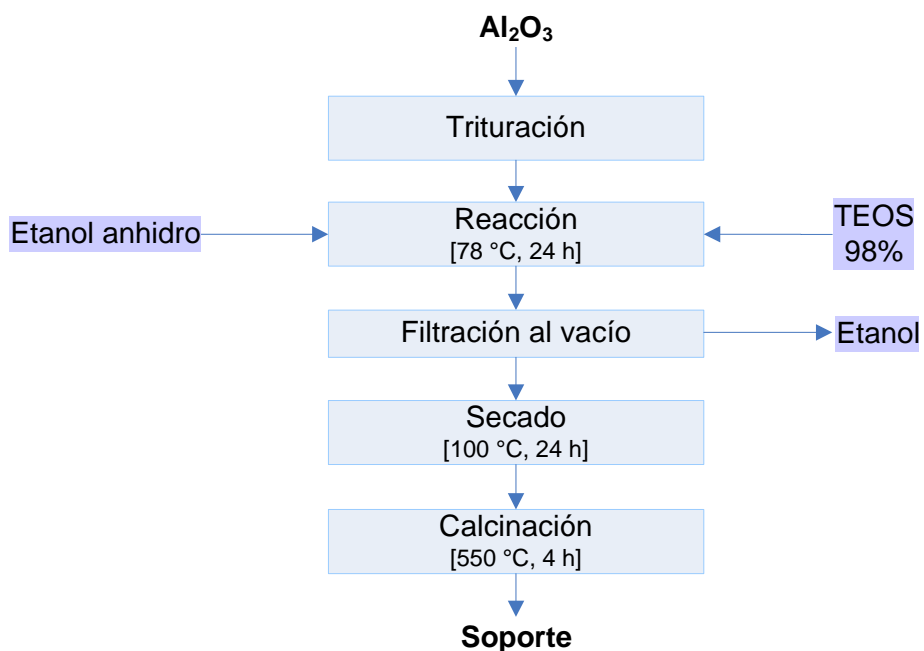


Figura 3.1. Preparación del soporte $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.



Figura 3.2. Reacción de impregnación del soporte.

3.2 Impregnación del soporte

Para la impregnación del soporte se utiliza la técnica de impregnación sucesiva. Por lo tanto primero se impregna el heteropoliácido ($\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, Aldrich) y después la sal precursora de níquel.



Se preparan 4 catalizadores con distinta carga de molibdeno (11, 12, 13 y 14% en peso de MoO_3) que se denominarán: NiMoP 11%, NiMoP 12%, NiMoP 13% y NiMoP 14% respectivamente de aquí en adelante.

Previo a la impregnación se determina el volumen necesario para formar un espejo de agua en un gramo de soporte ($\text{SiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), esto se realiza adicionando gota a gota agua desmineralizada al soporte, con la finalidad de conocer el volumen de solución requerido para lograr la impregnación del soporte, se conoce como volumen de impregnación y se utiliza en los cálculos para determinar la cantidad de heteropoliácido o nitrato de níquel a impregnar. Ver Apéndice A.

Para la impregnación de la solución acuosa del HPA se considera la carga MoO_3 previamente establecida para cada catalizador y su respectivo volumen de impregnación.

Seguido a la impregnación se deja madurar durante 2 horas aproximadamente a temperatura ambiente y después se seca a 100 °C durante 24 horas. A continuación se calcina a 400 °C durante 4 horas. La Figura 3.3 ilustra la impregnación del heteropoliácido al soporte.



Figura 3.3. Impregnación del heteropoliácido.

Una vez que el catalizador ha sido calcinado se procede a la impregnación del Ni a partir de la sal precursora $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La relación empleada en todos los

catalizadores es: $\frac{\text{Ni}}{\text{Ni} + \text{Mo}} = 0.4$



Nuevamente se deja madurar, secar y se calcina a las mismas condiciones que en la impregnación del HPA. La Figura 3.4 muestra el diagrama simplificado de la impregnación del soporte. Los cálculos se detallan en el Apéndice A.

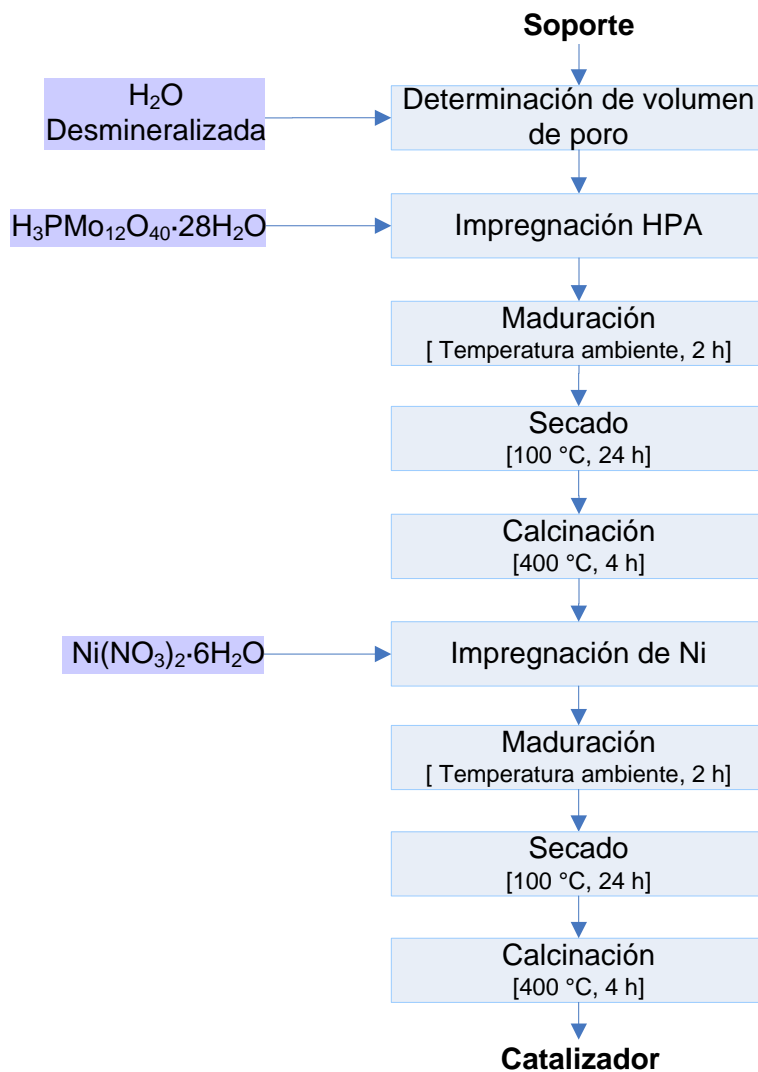


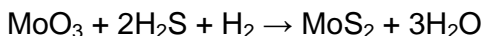
Figura 3.4. Impregnación del soporte $\text{NiMoP}/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

3.3 Evaluación catalítica. HDS de 4,6-DMDBT

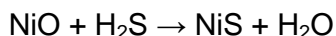
Los catalizadores deben ser activados antes de evaluar su desempeño con el objetivo de formar la especie activa que propicie la hidrodesulfuración, dicha



especie es el sulfuro de molibdeno (MoS_2). En la activación el Mo se reduce de Mo^{6+} a Mo^{4+} , de acuerdo a la siguiente reacción:



El Ni presente como NiO se sulfura acorde a la siguiente reacción:



Para activar el catalizador (tamaño de partícula malla 60) se le hace pasar una corriente de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (20% V/V) a 20 mL/min durante 4 horas manteniendo el sistema a 400 °C. El procedimiento empleado consiste en pasar primero una corriente de N_2 hasta 100 °C y posteriormente se cambia el flujo a la mezcla de sulfuración. Durante el enfriamiento también se utiliza N_2 desde 100 °C hasta temperatura ambiente.

La mezcla reaccionante consiste en 200 mg de 4,6-DMDBT (Aldrich 97%), equivalente a 1000 ppm de S, disueltos en 40 mL de n-decano (Aldrich 99%).

La mezcla de reacción se carga a un reactor PARR tipo batch y el catalizador sulfurado se añade cuidadosamente en una atmósfera inerte para evitar su oxidación. La Figura 3.5 ilustra el reactor utilizado.

Para la reacción de HDS se presuriza el reactor con H_2 a 600 psi a temperatura ambiente. La reacción se efectuó a 320 °C a una presión de 1200 psi, durante 6 horas.



Figura 3.5. Reactor PARR tipo batch.

La toma de muestras de reacción se realizó cada media hora durante las primeras 3 horas y posteriormente cada hora. Las muestras se analizan en un cromatógrafo de gases HP 6890, con detector de ionización de flama. La Figura 3.6 muestra el procedimiento simplificado para la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

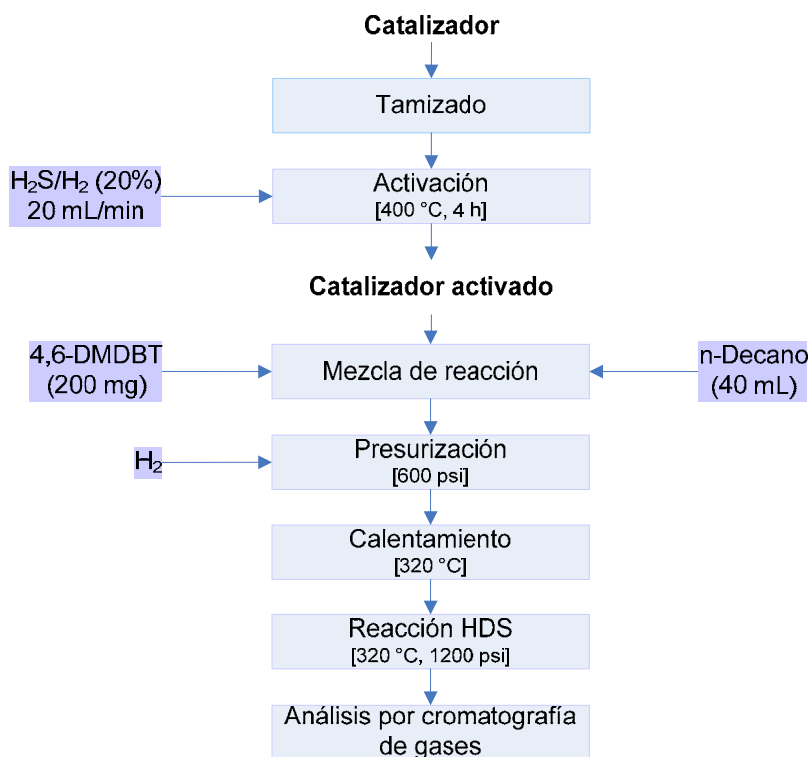


Figura 3.6. Procedimiento utilizado en la evaluación catalítica.

3.4 Caracterización

Con el objetivo de tener una base firme para entender las propiedades de los catalizadores que se sintetizaron y relacionarlas con su desempeño catalítico estos se caracterizaron por medio del análisis de propiedades texturales mediante el método BET y BJH, Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM) espectroscopia de infrarrojo (FTIR) y FT-RAMAN.

3.4.1 Propiedades Texturales

A pesar de que la actividad catalítica está relacionada únicamente de forma indirecta con el área superficial total su determinación es generalmente considerada como un importante requisito en la caracterización de catalizadores. Adicionalmente es necesario especificar la naturaleza de la estructura del poro debido a que este podría controlar el transporte de reactantes y productos de la



reacción catalítica. En algunos casos la ruta de reacción esta influenciada por el tamaño y forma del poro ^[32].

Porosidad

Cualquier material que contenga cavidades, canales o intersticios puede ser considerado como poroso. La IUPAC ^[31] clasifica a los poros de acuerdo a su tamaño como: microporos < 2 nm, mesoporos 2-5 nm, macroporos > 50 nm.

La Figura 3.7 ilustra la clasificación de tipo de poros de acuerdo a la IUPAC. Poros cerrados: a; poros abiertos: b, c, d, e, f; poros discontinuos: b, f; poros continuos: e; poros cilíndricos: c, f; poros de entrada angosta: b; poros con forma de embudo: d; poros con forma de rendija: g, representa la aspereza de la superficie. Una superficie es considerada porosa si contiene irregularidades más profundas que anchas.

Para estimar el tamaño de poros se usa el método Barrett-Joyner-Halenda, BJH.

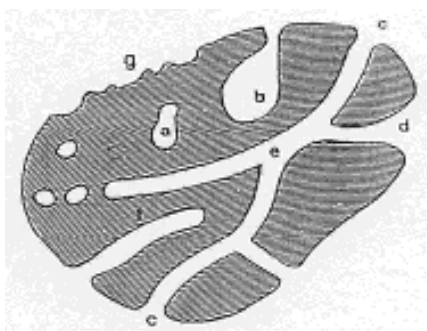


Figura 3.7. Clasificación de tipo de poros de acuerdo a la IUPAC.



Fisisorción de gases

La fisisorción (adsorción física) ocurre cuando un gas, adsorbato, es puesto en contacto con una superficie sólida, adsorbente. Las fuerzas involucradas en la fisisorción son las mismas que las responsables de condensación de vapores y de las desviaciones del comportamiento de gas ideal. Estas incluyen las fuerzas de dispersión de London y de repulsión intermolecular de bajo rango.

La cantidad n^a de gas adsorbido por unidad de masa de adsorbente depende de la presión de equilibrio P , de la temperatura T , y de la naturaleza del sistema sólido-gas.

Si el gas está por debajo de su temperatura crítica y el adsorbente es mantenido a temperatura constante la isoterma de adsorción de un adsorbente dado es entonces:

Ecuación 3.1

$$n^a = f(P/P^0)_T$$

Donde P^0 es la presión de saturación del adsorbato a la temperatura T . La isoterma de adsorción es por lo tanto la relación entre la cantidad adsorbida y la presión de equilibrio (o presión relativa) a una temperatura conocida. El nitrógeno es considerado generalmente como el adsorbato más adecuado para la determinación del área específica de macroporos o mesoporos ^[32].

Las isotermas de adsorción son útiles en la caracterización de las propiedades texturales de los materiales. La forma de la gráfica varía según el tamaño de poro y el tipo de interacción adsorbato-adsorbente.

La mayoría de las isotermas de adsorción se pueden agrupar dentro de uno de los seis tipos que muestra la Figura 3.8.

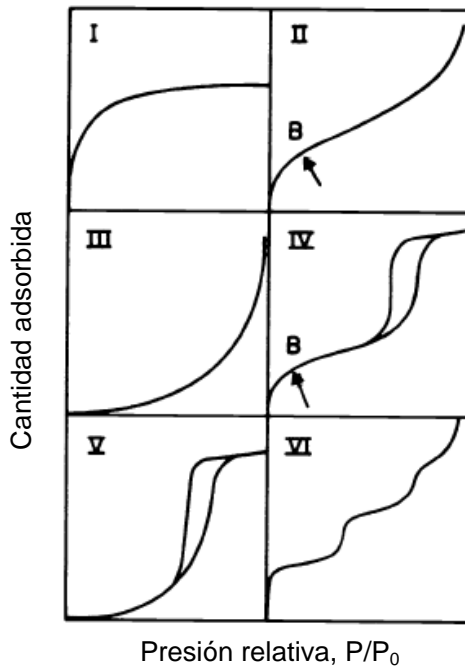


Figura 3.8. Isotermas de adsorción.

Isoterma tipo I: se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas bajas. Característica de los sólidos microporosos, por ejemplo: carbón activado, zeolitas y determinados óxidos porosos.

Isoterma tipo II: es característica de sólidos macroporosos o no porosos.

Isoterma tipo III: las isotermas de este tipo no son comunes, en tales casos la interacción adsorbato-adsorbente es débil.

Isoterma tipo IV: elementos característicos de ésta isoterma son sus curvas de histéresis las cuales están asociadas a la condensación capilar que tienen lugar en mesoporos. Ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas.

Isoterma tipo V: al igual que la isoterma tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico.



Isoterma tipo VI: es poco frecuente. Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo en sólidos con una superficie no porosa muy uniforme. Ejemplo: adsorción de gases nobles en carbón grafitizado.

La histéresis que aparece en el rango de multicapa de las isotermas de fisisorción se asocia normalmente con la condensación capilar en la estructura de mesoporos, este fenómeno ocurre porque la desorción ocurre desde un menisco esférico en vez de una pared plana. La IUPAC ^[33] propone una clasificación de los ciclos de histéresis, ver Figura 3.9.

H1 y H4 son casos extremos ya que mientras en la primera las dos curvas de adsorción y desorción son prácticamente verticales y paralelas, en la segunda estas curvas son casi horizontales y paralelas en un amplio rango de P/P^0 . El que las curvas de histéresis tengan una u otra forma viene determinado por la estructura específica de los poros. Así, el tipo H1 normalmente se obtiene en aglomerados o compactos de partículas esféricas con tamaño uniforme. Esta histéresis es característica de capilares de forma tubular abiertos en ambos extremos y de capilares con forma de bote de tinta.

Muchos adsorbentes porosos tienden a mostrar el tipo H2 (por ejemplo ciertos geles de óxidos inorgánicos y vidrios porosos) aunque en este caso la forma y el tamaño no están bien definidos, de hecho la curva H2 es especialmente difícil de interpretar, se asocian con poros de cuello angosto y cuerpo amplio, llamados forma de bote de tinta

Los tipos H3 y H4 normalmente aparecen con adsorbentes que tienen poros de forma aplanada o con partículas como platos (H3).

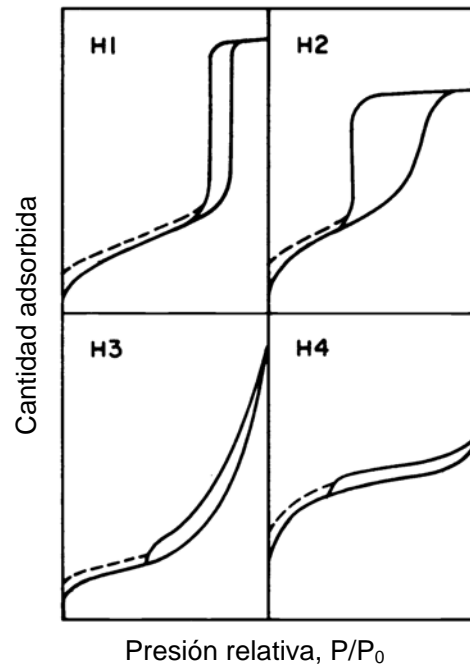


Figura 3.9. Curvas de histéresis. Clasificación de la IUPAC.

Determinación del área superficial. Método BET

A pesar de sus limitaciones teóricas el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) continúa siendo ampliamente empleado en la evaluación del área superficial de datos de isothermas de fisorción.

Para la aplicación del procedimiento BET es necesario considerar la capacidad de una monocapa n_m^a , definida como la cantidad de adsorbato requerida para su formación en la superficie por unidad de masa de adsorbente. El área específica a_s (BET) es obtenida de n_m^a tomando el valor del promedio del área a_m , ocupado por la molécula adsorbida. Entonces:

Ecuación 3.2

$$a_s(BET) = n_m^a \times N \times a_m$$

Donde N es la constante de Avogadro, 6.023×10^{23} moléculas/mol



En la forma original la teoría BET incluía una extensión del modelo cinético de Langmuir para adsorción de multicapas. Fue postulado que bajo condiciones estacionarias del equilibrio dinámico la velocidad de adsorción en cada capa es igual a la velocidad de evaporación de esa capa.

Se asume que las moléculas en la primera capa están localizadas en un conjunto de sitios superficiales equivalentes y esas moléculas actúan como sitios de la segunda capa. Este arreglo es extendido a multicapas el cual por lo tanto se compone de moléculas apiladas. Para obtener una ecuación de la isoterma simplificada, fue necesario hacer las siguientes consideraciones:

En todas las capas después de la primera las condiciones de adsorción-desorción son idénticas.

En todas las capas excepto en la primera la energía de adsorción es igual a la energía de la condensación.

Cuando $P = P^0$ la multicapa tiene un espesor infinito.

Tomando en cuenta estas consideraciones Brunauer, Emmett y Teller propusieron la siguiente ecuación^[34]:

Ecuación 3.3

$$\frac{P/P^0}{n^a(1-P/P^0)} = \frac{1}{n_m^a c} + \frac{c-1}{n_m^a c} \frac{P}{P^0}$$

Donde c es una constante.

3.4.1.1 Procedimiento experimental para la caracterización del área específica

La caracterización de la superficie del catalizador fue realizada mediante la adsorción-desorción de N_2 a 77 K en un Analizador automático Micromeritics TriStar Surface area and Porosity analyzer.



Previo a la adsorción-desorción de N_2 las muestras se someten a un pretratamiento de degasificación durante 3 horas a 270 °C. Este pretratamiento se hizo con ayuda del equipo micromeritics VacPrep 061 sample Degas System. La Figura 3.10 muestra el equipo utilizado.



Figura 3.10. Analizador automático Micromeritics TriStar Surface area and Porosity analyzer.

3.4.2 Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)

El aumento de una imagen mediante un microscopio esta determinado por la longitud de onda (λ) de la luz en un microscopio convencional. El microscopio electrónico utiliza electrones para iluminar un objeto. Dado que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas.

El microscopio electrónico de transmisión dirige el haz de electrones hacia el objeto que se desea aumentar, estos electrones interactúan con la muestra produciendo señales que son captadas por algún detector, o bien, proyectadas directamente sobre una pantalla. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra.



La imagen de la dispersión de partículas de electrones aparecerá más oscura que el fondo. Entre mayor sea la intensidad de las ondas dispersas mayor será el contraste.

3.4.2.1 Preparación de la muestra para análisis (HRTEM)

El equipo con el cual se efectuó la caracterización de los catalizadores es un microscopio electrónico de transmisión JEOL-JEM-2010 operado a 200 KeV con una resolución de (2.3 Å).

Se coloca una muestra de catalizador sulfurado suspendida en heptano en un equipo de ultrasonido de 15 a 20 min. Se permite su precipitación y a continuación se toma una muestra de la solución, esta muestra se coloca en una rejilla de cobre y se deja secar. Una vez que la muestra se ha secado se coloca en el microscopio para su análisis.

El análisis de los catalizadores en la HRTEM tiene como finalidad elucidar las características de la fase activa en el catalizador, longitud, distribución y apilamiento.

3.4.3 Espectroscopia de infrarrojo (FTIR)

El espectro electromagnético puede ser descrito como la combinación del campo eléctrico y magnético que oscilan perpendicularmente entre si. El campo eléctrico puede ser definido por su longitud de onda (λ), longitud de un ciclo de oscilación, o por su frecuencia (ν), relacionados mediante la Ecuación 3.4:

Ecuación 3.4

$$\lambda = \nu * c$$

Donde: $c = 3 * 10^{10} \text{ cm/s}$. Es más común emplear el término número de onda $\bar{\nu}$ (cm^{-1}) que es el inverso de la longitud de onda.



El espectro infrarrojo se divide en lejano, medio y cercano. La radiación en la región del infrarrojo medio (4000 a 400 cm^{-1}) corresponde a las frecuencias vibracionales de las moléculas. Para que las moléculas puedan absorber energía en esta región su momento dipolar debe cambiar durante esa transición.

En general, la mayoría de la información que se obtiene de la caracterización de la superficie de óxidos es mediante el uso de moléculas de prueba adsorbidas y su análisis mediante espectroscopia de infrarrojo.

La espectroscopia de FTIR *in situ* mediante la adsorción de pequeñas moléculas ha sido bien establecida como una poderosa técnica analítica de superficie para caracterización de la naturaleza, fuerza, concentración y distribución de sitios ácidos. Las moléculas más utilizadas son: NH_3 , piridina, CH_3CN , NO y CO . Estas moléculas deben: interactuar sin reaccionar, informar acerca de la naturaleza y fuerza de los sitios ácidos, y poseer un tamaño similar al de los reactivos (para mediciones cuantitativas).

Las superficies de óxidos metálicos consisten de cationes coordinativamente insaturados e iones oxido (O^{2-}), y suelen estar terminadas por grupos OH^- , a menos que hayan sido tratadas a alta temperatura. Estos grupos OH^- de las superficies son intrínsecamente sensibles a las pruebas de estructura de superficie, su comportamiento y propiedades pueden ser convenientemente estudiadas mediante la espectroscopia de IR ^[35].

En la caracterización de sitios ácidos superficiales usando la técnica de espectroscopia IR se determinan los cambios de frecuencia e intensidad atribuidos a la interacción de las moléculas de prueba adsorbidas y los grupos funcionales de la superficie, por ejemplo los grupos OH^- .



Análisis de acidez. Adsorción de piridina

La piridina se prefiere como molécula de prueba en IR debido a que es más selectiva y estable que el NH_3 , se adsorbe más fuertemente que el CO y el CH_3CN ; y es relativamente más sensible a los sitios ácidos de Lewis que el NO.

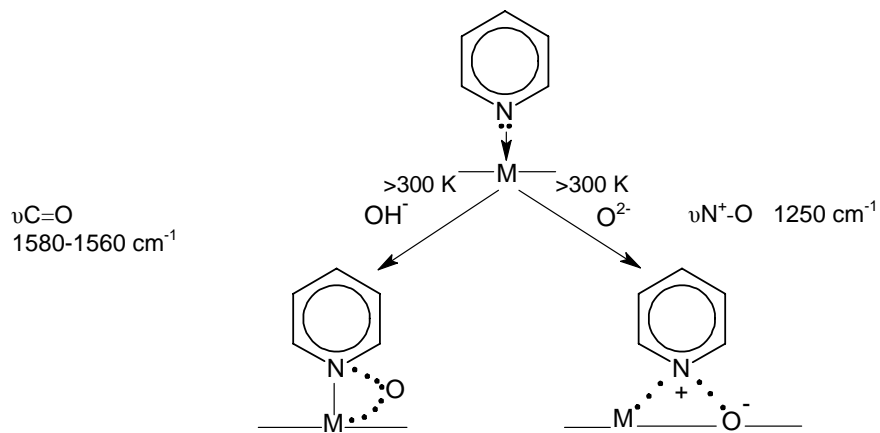
La piridina presenta una fuerte basicidad debido al par libre de electrones ($\text{pK}_a=5.2$). Esta molécula interactúa de la siguiente forma ^[36]:

- Con un sitio coordinativamente insaturado (sitio ácido de Lewis). Entendiéndose como acidez de Lewis la capacidad de un sólido de aceptar un par de electrones, átomos metálicos coordinativamente insaturados.
- Mediante protonación (sitio ácido de Brønsted). Se entiende por acidez de Brønsted a la propiedad de un sólido de donar un protón.
- Por medio de la formación de un enlace de hidrógeno (grupos OH). En la Tabla 3.1, se muestran los modos de estiramiento utilizados para el análisis de los diferentes sitios ^[35].



Tabla 3.1. Configuración y características IR de especies de piridina adsorbida sobre superficies de óxidos metálicos a 300 K.

Especie	Configuración	$\nu_{\text{CCN}} (\text{cm}^{-1})$	
		ν_{8a}	ν_{19b}
PPy		1585	1445 y 1435
HPy		1600-1580	1447-1440
BPy		1640-1630	1540-1500
LPy		1633-1600	1460-1445





Los principales modos de vibración de la piridina sensibles a la adsorción en la región de 1400 a 1650 se muestran en la Figura 3.11.

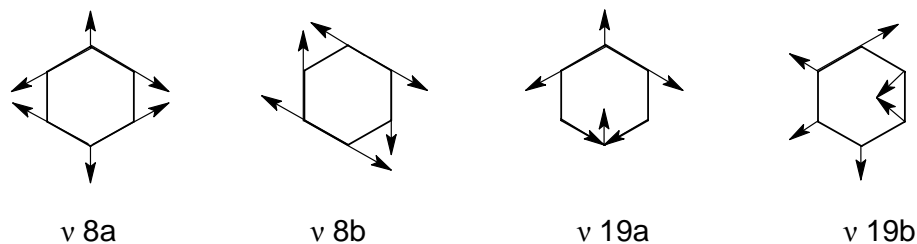


Figura 3.11. Modos vibracionales de la piridina.

3.4.3.1 Procedimiento experimental para adsorción de piridina

Para determinar los sitios ácidos en la superficie de los catalizadores sintetizados se utilizó piridina como molécula de prueba y los catalizadores en estado oxidado. El análisis se llevó a cabo en un espectrofotómetro FTIR (Transformada de Fourier IR) Nicolet 510, resolución de 4 cm^{-1} , efectuándose 100 barridos por espectro en cada muestra en el rango de $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, en una celda especial con ventanas de CaF_2 acoplada a un sistema de adsorción-desorción en alto vacío. La Figura 3.12 muestra este sistema de alto vacío.



Figura 3.12. Sistema de alto vacío empleado en la adsorción de piridina.



Con el polvo del catalizador se hace una pastilla con un peso aproximado de 17 mg. Esta se monta en la celda de infrarrojo y antes de la adsorción se somete a un procedimiento de oxidación con O_2 durante 12 horas a una temperatura de $400\text{ }^\circ\text{C}$. Una vez oxidado se procede a un pretratamiento térmico durante 2 horas a $400\text{ }^\circ\text{C}$ en un sistema de vacío a 10^{-5} Torr. Se toma una lectura de su espectro IR, el cual servirá de referencia y a continuación se introduce vapor de piridina. Las pastillas se ilustran en la Figura 3.13.

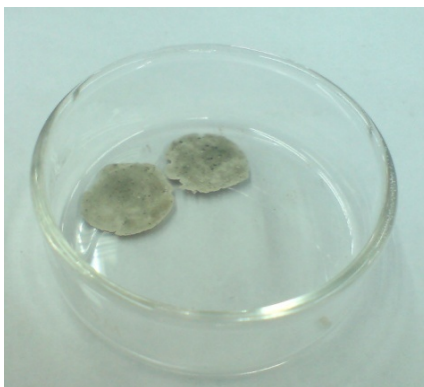


Figura 3.13. Pastillas de $NiMoP/SiO_2/Al_2O_3$ para análisis IR.

La adsorción se realiza a través de la liberación de tres pulsos de piridina sobre la pastilla que se encuentra en el sistema de vacío a temperatura ambiente. Se toma una lectura del espectro IR y se coloca nuevamente la celda en el sistema de vacío para evacuarla. Las lecturas posteriores del espectro IR se realizan mediante evacuación a 100 , 200 y $300\text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 min en cada temperatura.

Se tiene así un conjunto de espectros IR de piridina adsorbida a distintas temperaturas. Esto permitirá el análisis de la fuerza de los sitios ácidos superficiales.



3.4.4 Espectroscopia RAMAN

La espectroscopia Raman es una poderosa técnica en la caracterización de catalizadores debido a que provee información fundamental acerca de la estructura catalítica molecular e intermediarios de reacción de superficies ^[37].

El análisis mediante espectroscopia Raman esta basado en el análisis de la luz dispersada por un material al incidir sobre este un haz de luz monocromática de frecuencia ν_0 .

La dispersión es la desviación de luz de su dirección original de incidencia. La interacción del vector de campo eléctrico de una onda electromagnética con los electrones del sistema con el que interactúa da lugar a la dispersión de la luz incidente. Existen dos tipos básicos de dispersión:

Elástica. Mantiene la misma frecuencia ν_0 que la luz incidente, conocida como dispersión Rayleigh. Ésta no muestra información sobre la composición de la muestra analizada.

Inelástica. Presenta un cambio frecuencial, resultado de la interacción del haz monocromático con la materia. Dentro de la inelástica existen dos tipos, una que tiene frecuencia más baja y una que tiene frecuencia más alta que la luz incidente, características de la naturaleza química de la muestra e independientes de la radiación incidente.

A la luz dispersada inelásticamente se le llama dispersión Raman, existen dos tipos de ella: en uno de ellos la luz dispersada tiene menor energía que la luz incidente y el efecto se llama dispersión Raman Stokes. En el otro, la luz dispersada tiene mayor energía que la luz incidente, es decir tiene mayor frecuencia que la luz incidente y se le llama dispersión Raman anti-Stokes.



3.4.4.1 Procedimiento experimental para análisis en FT-RAMAN

Las muestras no requieren ninguna preparación especial para su análisis, se colocan directamente en el equipo. Los catalizadores se analizaron en su estado oxidado.

El equipo empleado para el análisis fue el espectrofotómetro FT-RAMAN Dispersivo, Thermo-Nicolet modelo Almega, con una resolución de 4 cm^{-1} y 100 barridos por espectro a temperatura ambiente.



4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN



4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos de la evaluación catalítica, HDS de 4,6-DMDBT, y de la caracterización de los catalizadores sintetizados.

4.1 Evaluación catalítica. HDS de 4,6-DMDBT

Antes de hacer el análisis de los resultados de HDS de 4,6-DMDBT, se hará un breve resumen del esquema de reacción para esta molécula. La Figura 4.1 ilustra las rutas de HDS.

Muchas investigaciones sugieren la HDS del 4,6-DMDBT principalmente por dos rutas ^[14, 18]:

Desulfuración directa (DDS): En donde es formado el 3,3'-DMDFL. Algunos autores creen que la DDS del 4,6-DMDBT ocurre mediante un dihidro intermediario hidrogenado, que pierde H₂S por eliminación, mientras que otros han propuesto que el enlace C-S del 4,6-DMDBT es roto por hidrogenólisis.

Hidrogenación (HYD): En esta ruta la molécula es primero hidrogenada a tetrahidro-, hexahidro-, y decahidro- intermediarios del 4,6-DMDBT (designados como TH-DMDBT, HH-DMDBT y DH-DMDBT respectivamente), los enlaces C-S se rompen para formar 3,3'-dimetilciclohexilbenceno (3,3'-DMCHB) y 3,3'-dimetildiciclohexilo (3,3'-DMDCH).

Otro camino para reducir el impedimento estérico de los grupos metilo es cambiar esos grupos de la posición 4,6 a la posición 3,7 o 2,8 a través de reacciones de **isomerización**. Ver Figura 4.2.

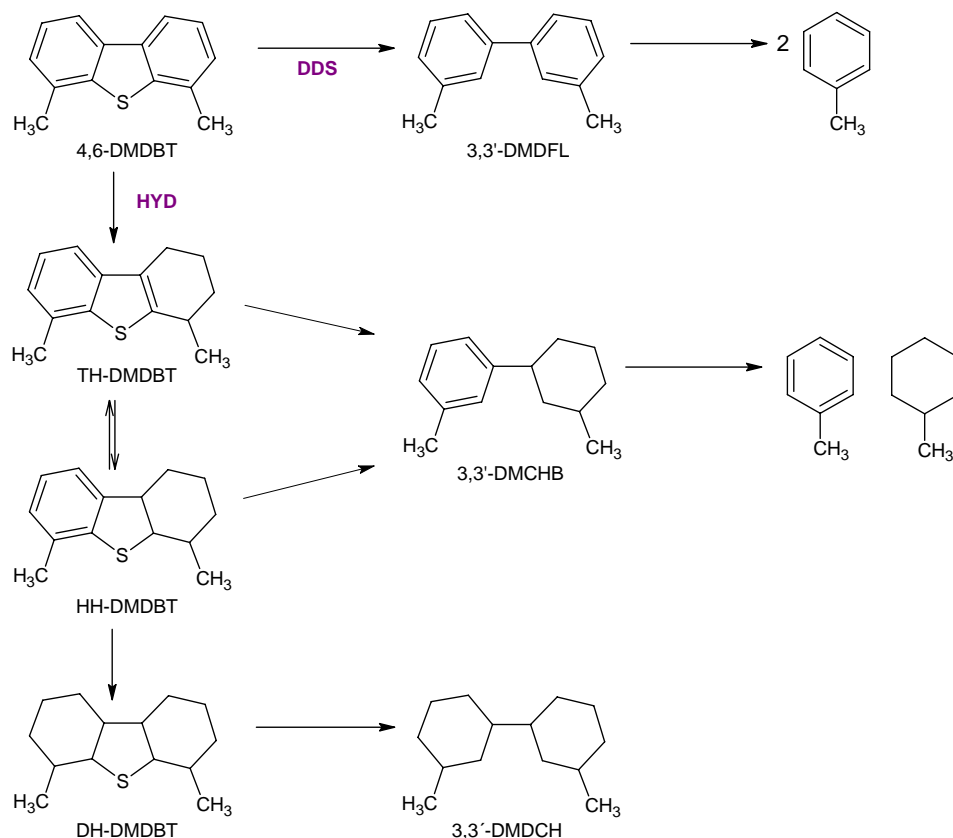


Figura 4.1. Esquema de reacción de HDS del 4,6-DMDBT.

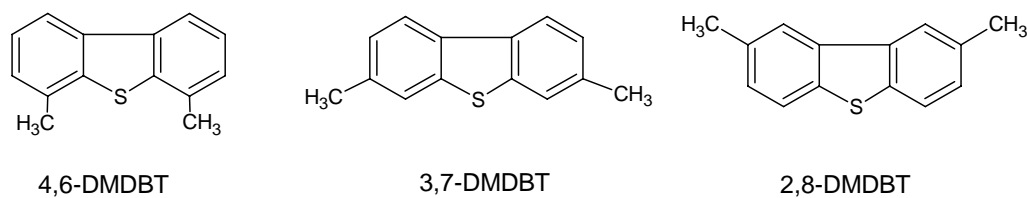


Figura 4.2. Isomerización de 4,6-DMDBT.

También se ha reportado que la HDS del 4,6-DMDBT ocurre predominantemente a través de la ruta de HYD y por lo tanto depende de la habilidad de hidrogenación del catalizador. Esto se debe a que en la ruta de DDS los reactivos necesitan adsorberse en un modo σ , perpendicular a la superficie del catalizador. En este modo los grupos metilo vecinos obstaculizan el enlace con los sitios catalíticos porque se extienden más dentro del espacio que el par de electrones libres del átomo de azufre, el cual es responsable del enlace σ ^[18].



Por otro lado el fósforo favorece la ruta de isomerización del 4,6-DMDBT en mayor medida que la ruta de dealquilación ^[38]. Kwak y col. ^[39] proponen que el incremento en la acidez de Brönsted permite la migración de los grupos metilo en el 4,6-DMDBT, por lo tanto se reduce el impedimento estérico en la adsorción de este compuesto en la superficie del catalizador.

Tomando en cuenta el esquema de reacción arriba mencionado, se considerarán para el análisis de los productos y las rutas de reacción (DDS, HYD) los siguientes compuestos:

Ruta DDS: 3,3'-DMDFL.

Ruta HYD: tetrahidro-DMDBT (TH-DMDBT), hexahidro-DMDBT (HH-DMDBT), 3,3'-DMCHB y 3,3'-DMDCH.

La Tabla 4.1 muestra las ppm finales de S de la reacción de HDS de 4,6-DMDBT después de 3 y 6 horas de reacción, siendo 1000 ppm S la cantidad inicial. Se observa que el catalizador que resulta más activo es NiMoP 11% lográndose después de 6 horas de reacción casi el 100% de conversión. También se observa que el aumento en el contenido de molibdeno disminuye la conversión de 4,6-DMDBT, excepto para el catalizador con un 14% como MoO₃.

Tabla 4.1. ppm de S finales después de 3 y 6 horas de reacción.
HDS de 4,6-DMDBT, carga inicial de S=1000 ppm, T=320 °C y P=1200 psi.

Catalizador	ppm S	
	Después de 3 h	Después de 6 h
NiMoP 11%	95.9	3.1
NiMoP 12%	122.5	48.7
NiMoP 12.5%*	162	
NiMoP 13%	326.3	141.8
NiMoP 14%	191.4	118.3

* Este dato corresponde al trabajo realizado por Chicas Reyes ^[24].



Para el análisis de las rutas de reacción se tomarán en cuenta los productos obtenidos después de 3 horas, considerando que la ruta por la que preferentemente se lleva a cabo la HDS es la hidrogenación. La Tabla 4.2 presenta el porcentaje en peso de productos provenientes de cada ruta.

Tabla 4.2. Productos provenientes de las rutas de DDS y HYD en la HDS de 4,6-DMDBT. T=320 °C y P=1200 psi.

Tiempo (min)	NiMoP 11%		NiMoP 12%		NiMoP 13%		NiMoP 14%	
	% DDS	% HYD	% DDS	% HYD	% DDS	% HYD	% DDS	% HYD
0*	15	85	15	85	6	94	12	88
30	13	87	12	88	22	78	15	85
60	12	88	12	88	22	78	17	83
90	11	89	11	88	29	80	14	86
120	10	90	10	90	22	78	14	86
150	9	91	8	92	22	78	12	88
180	7	93	8	92	21	79	15	85

*El tiempo inicial se toma cuando se alcanza la temperatura de 320°C (55 min).

De la Tabla 4.2 se observa que en los catalizadores con un contenido de 11 y 12% se tiene como ruta preferente la HYD a lo largo de la reacción ya que los productos provenientes de la ruta de DDS disminuyen con el tiempo. Por el contrario en los catalizadores con mayor contenido de Mo y fósforo (NiMoP 13 y 14%) la relación de productos de DDS y HYD se mantiene prácticamente constante pero la ruta preferente continúa siendo la HYD. Es notable resaltar que el catalizador NiMoP 13% obtuvo el máximo porcentaje de productos provenientes de DDS y fue también el que presentó la menor actividad de HDS.

Las gráficas de los perfiles concentración vs tiempo después de 3 horas de reacción para cada catalizador se ilustran de la Figura 4.3 a la Figura 4.6.

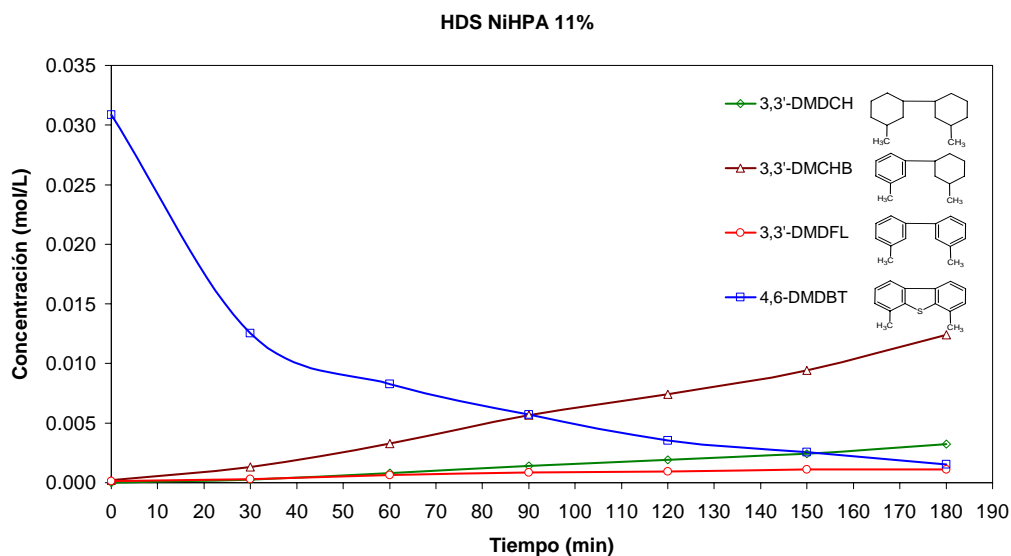


Figura 4.3. Gráfica de avance de reacción. HDS de 4,6-DMDBT, NiMoP 11%.

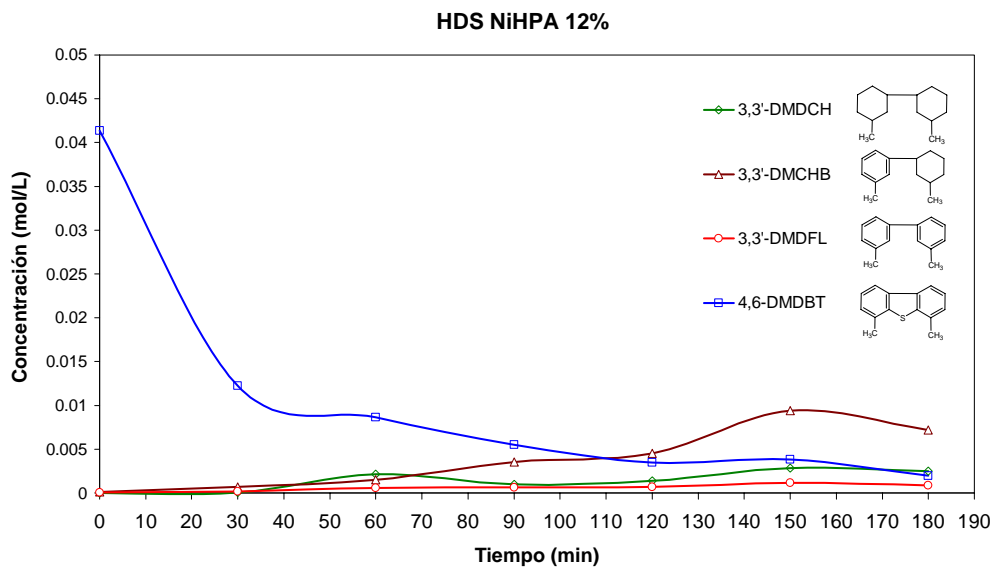


Figura 4.4. Gráfica de avance de reacción. HDS de 4,6-DMDBT, NiMoP 12%.

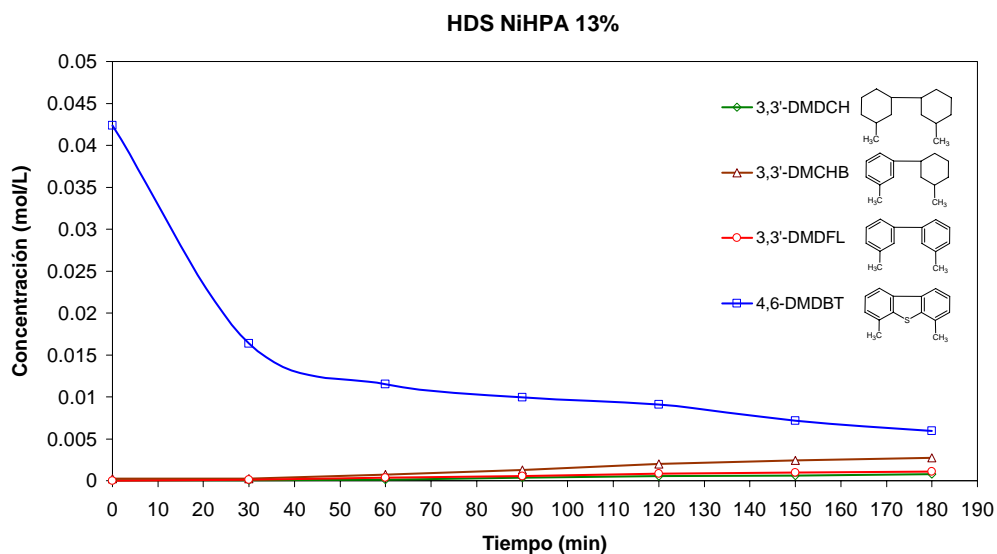


Figura 4.5. Gráfica de avance de reacción. HDS de 4,6-DMDBT, NiMoP 13%.

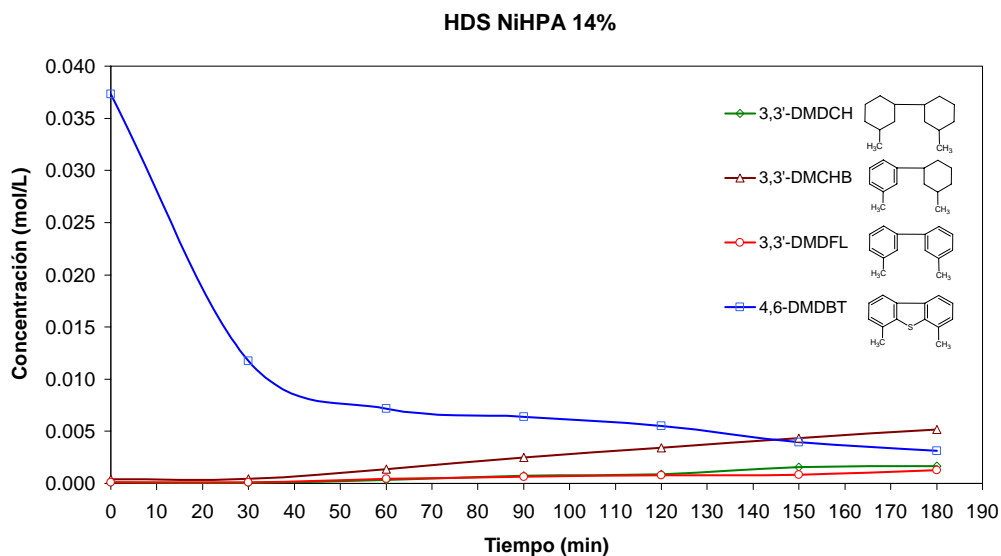


Figura 4.6. Gráfica de avance de reacción. HDS de 4,6-DMDBT, NiMoP 14%.

De las Figuras 4.3 a la 4.6 se obtuvo la concentración de productos a la misma conversión con el objetivo de obtener información acerca de la ruta preferente, para esto se realizó la relación de productos provenientes de la reacción de hidrogenación (HYD) y de desulfuración directa (DDS) al 30% de conversión total de 4,6-DMDBT. Los resultados se muestran en la Tabla 4.3. Se observa que el



catalizador más activo (NiMoP 11%) logra una conversión del 30% de 4,6-DMDBT en un tiempo mucho menor que los demás catalizadores. El catalizador NiMoP 13% presenta la relación HYD/DDS más pequeña lo que implica que es el que tiene mayor cantidad de productos provenientes de la ruta de DDS. Por otro lado el catalizador que muestra más HYD es el NiMoP 12%.

Tabla 4.3. Relación HYD/DDS al 30% de conversión total.
($\theta_{30\%}$) de 4,6-DMDBT.

Catalizador	$\theta_{30\%}$	Tiempo (min)
NiMoP 11%	6.11	11.0
NiMoP 12%	6.62	18.2
NiMoP 13%	3.87	27.0
NiMoP 14%	6.19	21.0

Para explicar los resultados de actividad catalítica obtenidos para los diferentes catalizadores NiMoP/SiO₂/Al₂O₃ preparados, se realizaron diversas caracterizaciones en el estado sulfurado y oxidado. Se sabe que los cambios en actividad catalítica pueden estar relacionados con cambios en dispersión y/o diferencia en acidez superficial, por lo tanto en el presente trabajo se evaluarán estas propiedades.

4.2. Propiedades texturales. BET

Se utilizó el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) para determinar las propiedades texturales de los catalizadores sintetizados. La Tabla 4.4 muestra los resultados obtenidos.

Se observa una disminución en el área específica de aproximadamente del 21% para los catalizadores con 11 y 12% de MoO₃. Al aumentar la carga a 13%, la disminución en el área específica es aún mayor cayendo un 30% con respecto al soporte. En lo que se refiere al diámetro de poro se observa una pequeña disminución excepto para el catalizador con 12% de MoO₃ donde aumenta de 73



a 87 Å. El volumen de poro presenta la misma tendencia que el área específica. Los porcentajes de pérdida de área están dentro de los valores reportados para este tipo de catalizadores. Esta disminución se atribuye al bloqueo de los poros al introducir los elementos precursores del catalizador. Siendo esta mayor cuando se incrementa la carga de MoO_3 . Estos resultados indican que existe una pérdida de dispersión al aumentar la carga lo que se refleja en una disminución de la actividad catalítica.

Tabla 4.4. Propiedades texturales de los catalizadores.

Catalizador	BET Área m²/g	Volumen de poro promedio (cm³/g)	Diámetro promedio de poro (Å)
<i>SiO₂/Al₂O₃</i>	195	0.58	73
NiHPA 11%	154	0.46	71
NiHPA 12%	154	0.53	87
NiHPA 13%	135	0.41	70
NiHPA 14%	139	0.35	70

La distribución del tamaño de poros, ver Figura 4.7, se graficó de acuerdo a los resultados de la isoterma de desorción usando el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH). Se puede apreciar que es de tipo monomodal y no hay una variación significativa en la distribución general del diámetro de poros, localizándose la mayor distribución porosa en el intervalo de 50 a 80 Å y el máximo alrededor de 70 Å.

La disminución en el volumen de desorción es congruente con el aumento de la carga de MoO_3 a excepción del catalizador al 13% cuyo máximo es similar al del catalizador con 11%.

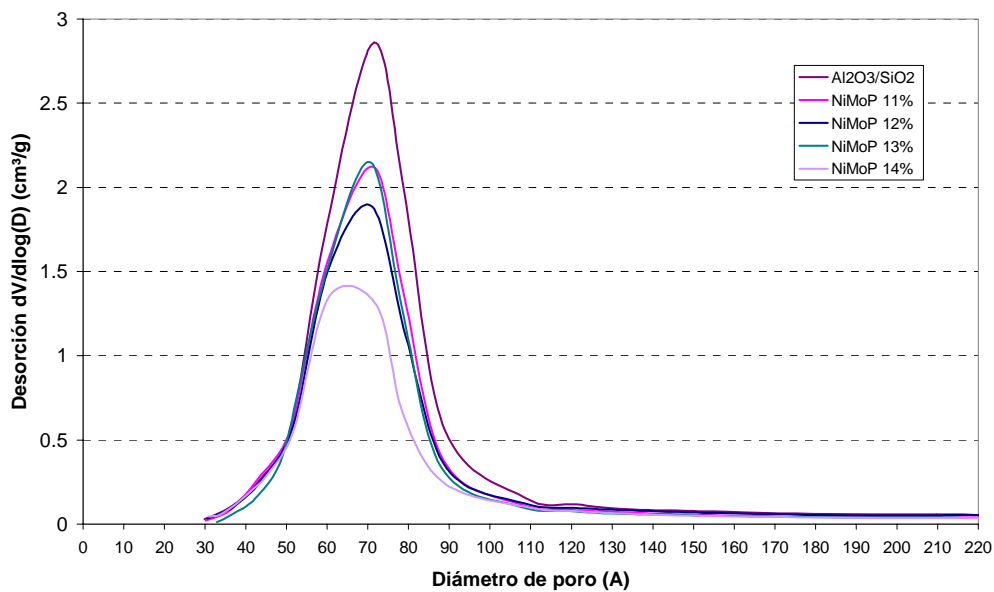


Figura 4.7. Distribución de diámetros de poros.

Las isothermas de adsorción-desorción para el soporte y cada catalizador sintetizado se muestran en la Figura 4.8. Se observa que para todas las muestras analizadas las isothermas tienen la misma forma, de acuerdo con la clasificación de la IUPAC^[33] son del tipo IV, características de un sólido mesoporoso (poros de 2 a 50 nm). La histéresis presentada es, acorde con la IUPAC^[33], del tipo H2 la cual se asocia con poros de cuello angosto y cuerpo amplio, llamados de cuello de botella de tinta.

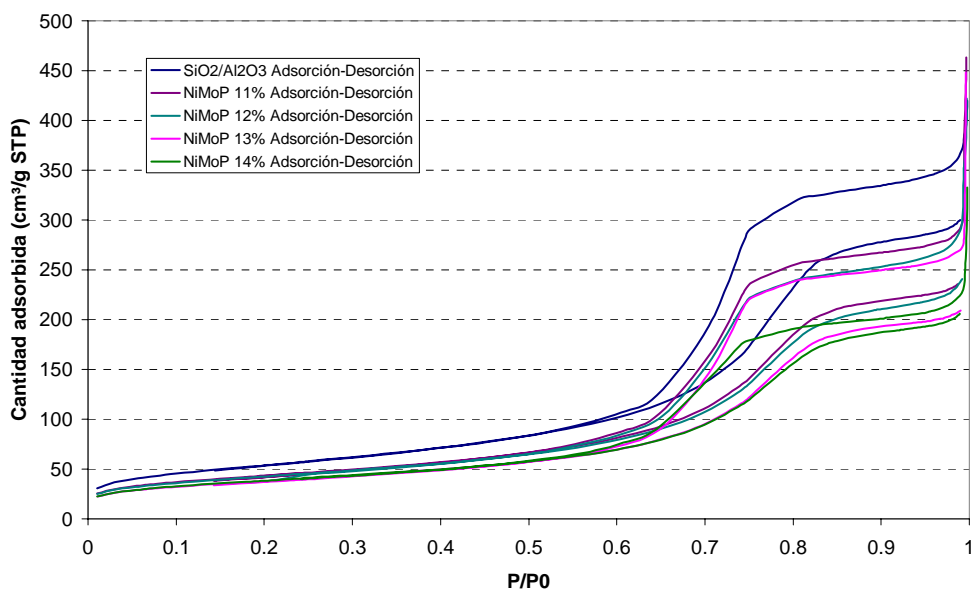


Figura 4.8. Curvas de histéresis de los distintos catalizadores.

4.3 HRTEM

Para obtener información acerca de la morfología, apilamiento y longitud de los cristalitas de MoS_2 , los catalizadores sintetizados después de ser activados a las mismas condiciones que en la reacción de actividad catalítica se caracterizaron utilizando la técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución. La Figura 4.9 representa la fase activa que se observó en los catalizadores.

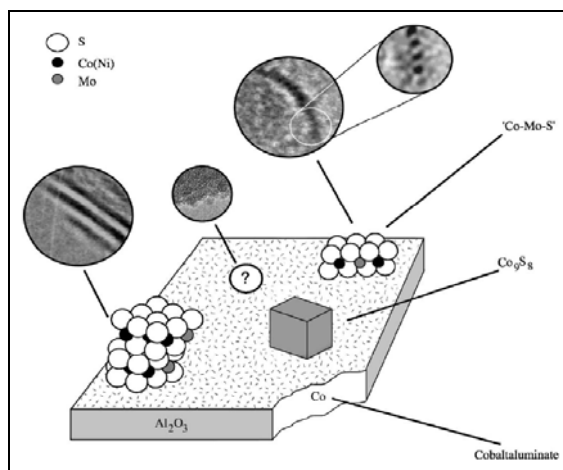


Figura 4.9. Representación de fase activa en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.



De la Figura 4.10 a la Figura 4.15 se muestran ampliaciones de micrografías seleccionadas que ilustran los cristalitas de MoS_2 de cada catalizador. Las flechas blancas en las imágenes indican los cristalitas de MoS_2 .

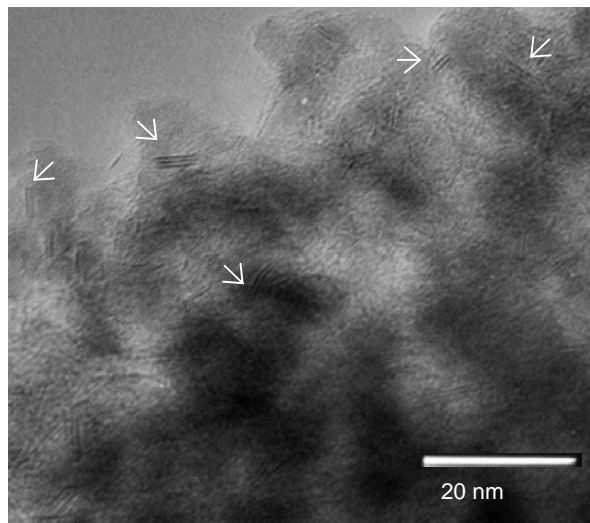


Figura 4.10. Micrografía HRTEM de NiMoP 11%.

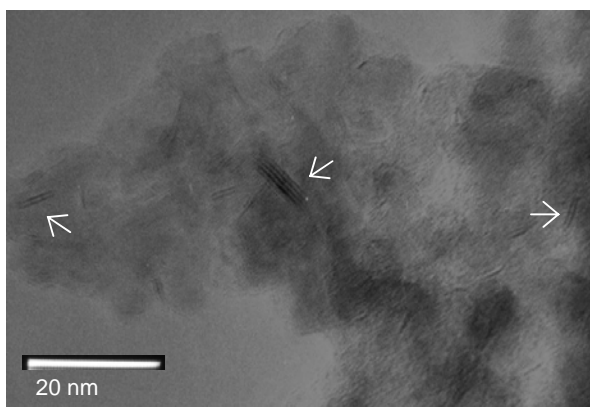


Figura 4.11. Micrografía HRTEM de NiMoP 11%.

En la Figura 4.10 y 4.11 se observa que las capas de sulfuro del catalizador NiMoP 11% son dispersas y se encuentran en poca cantidad.

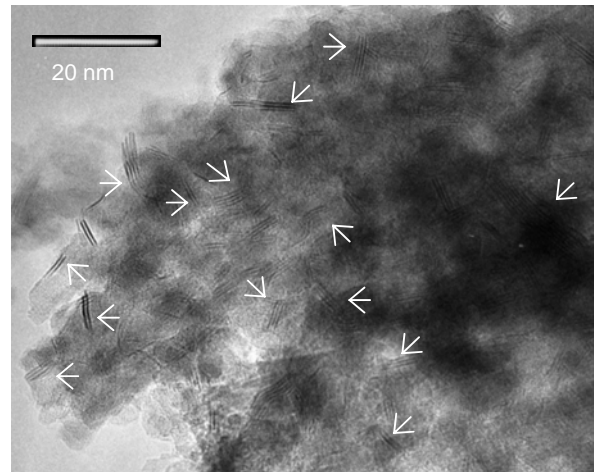


Figura 4.12. Micrografía HRTEM de NiMoP 12%.

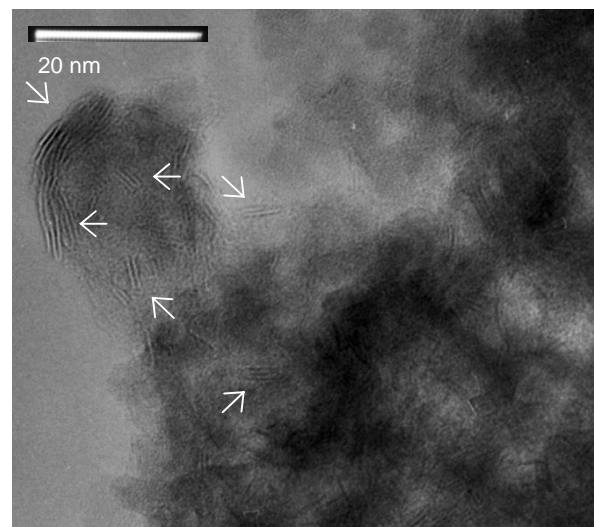


Figura 4.13. Micrografía HRTEM de NiMoP 12%.

En el catalizador NiMoP 12% se diferencian dos tipos de apilamientos. En la primera zona se pueden observar muchos apilamientos de sulfuro con más de una capa, también es notable que estas capas tienen forma recta. Por el contrario en la segunda zona existe un mayor apilamiento de las mismas, además de que se localizan principalmente en los bordes haciendo difícil su análisis estadístico.

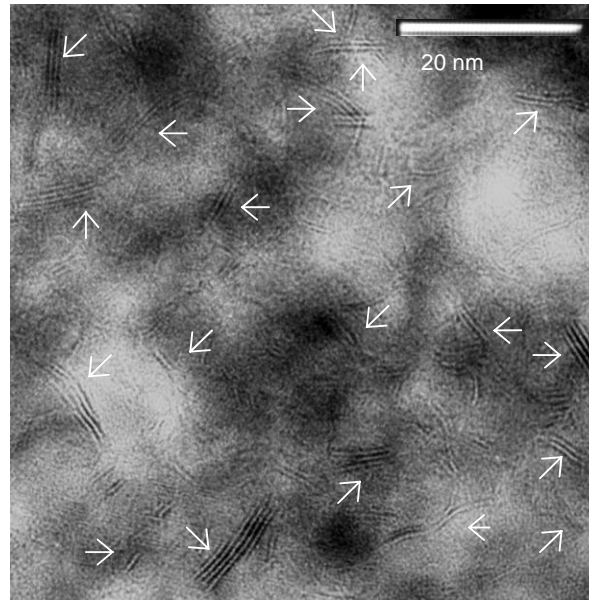


Figura 4.14. Micrografía HRTEM de NiMoP 13%.

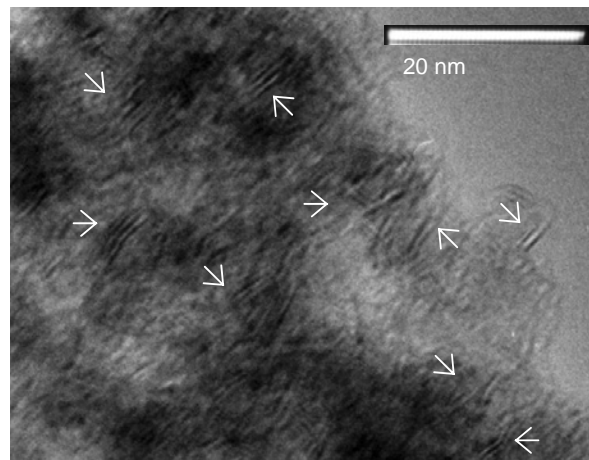


Figura 4.15. Micrografía HRTEM de NiMoP 14%.

Numerosas capas de sulfuros se pueden observar en el catalizador NiMoP 13% (Figura 4.14), son apilamientos que si bien se pueden distinguir entre si la cantidad de los mismos los hace prácticamente incontables. En este caso también observamos cristalitas en forma curva pero no rodeando las partículas como en NiMoP 12%.



En el caso del catalizador NiMoP 14% se observan apilamientos de cristalitas de MoS₂, sin embargo éstos al igual que en NiMoP 13 % no rodean las partículas.

Los cambios en apilamiento y longitud de los cristalitas de sulfuro de molibdeno se originan por la diferencia en interacción de Mo con la superficie del soporte. Esto, debido a que se tiene como soporte alúmina recubierta con 10% en peso de sílice y de acuerdo a trabajos reportados en la literatura cuando se impregna molibdeno en soporte de alúmina los cristalitas de MoS₂ resultantes del proceso de sulfuración son rectos y poco apilados. Por el contrario, cuando se soporta molibdeno en sílice, después del proceso de activación, resulta un apilamiento de la fase sulfurada formando “madejas”, lo cual está de acuerdo con lo observado en este trabajo.

Para tener una idea acerca de las diferencias en longitud y apilamiento (número de capas) en cada catalizador se realizó el conteo y medición de los cristalitas de MoS₂ de cada micrografía de HRTEM. Estos resultados se presentan de la Figura 4.16 a la Figura 4.20.

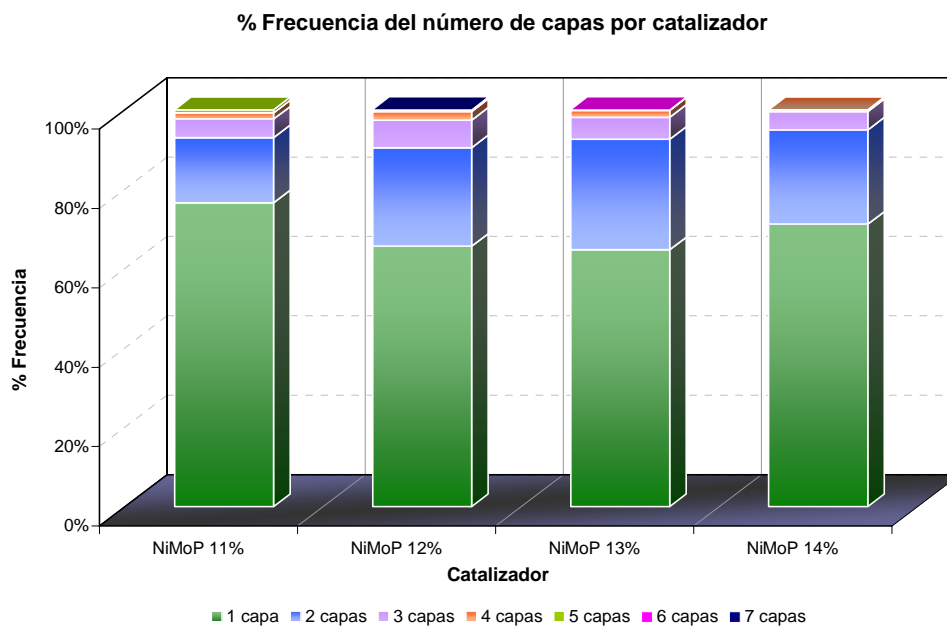


Figura 4.16. Frecuencia (%) del número de capas por catalizador.



La Figura 4.16 muestra el % de Frecuencia del número de capas de todos los catalizadores, cada color representa un tipo de apilamiento (1 capa color verde, 2 capas color azul, etc.). Como se puede ver todos los catalizadores presentan en su mayoría cristalitas de una capa, los de dos capas son los segundos en frecuencia y los de tres capas los que le siguen. Los apilamientos de mayor número de capas son poco frecuentes, siendo 7 capas el número mayor de apilamiento, para el catalizador NiMoP 12%.

De las micrografías HRTEM también se midió la longitud de las capas de sulfuros y las gráficas de porcentaje de frecuencia se presentan a continuación.

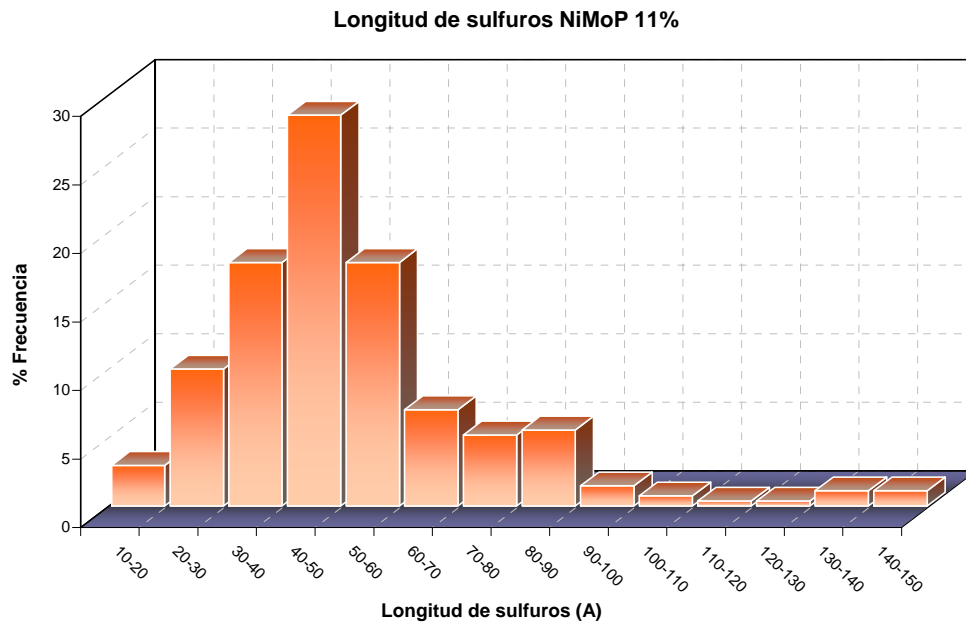


Figura 4.17. Frecuencia (%) de la longitud de sulfuros. Catalizador NiMoP 11%.

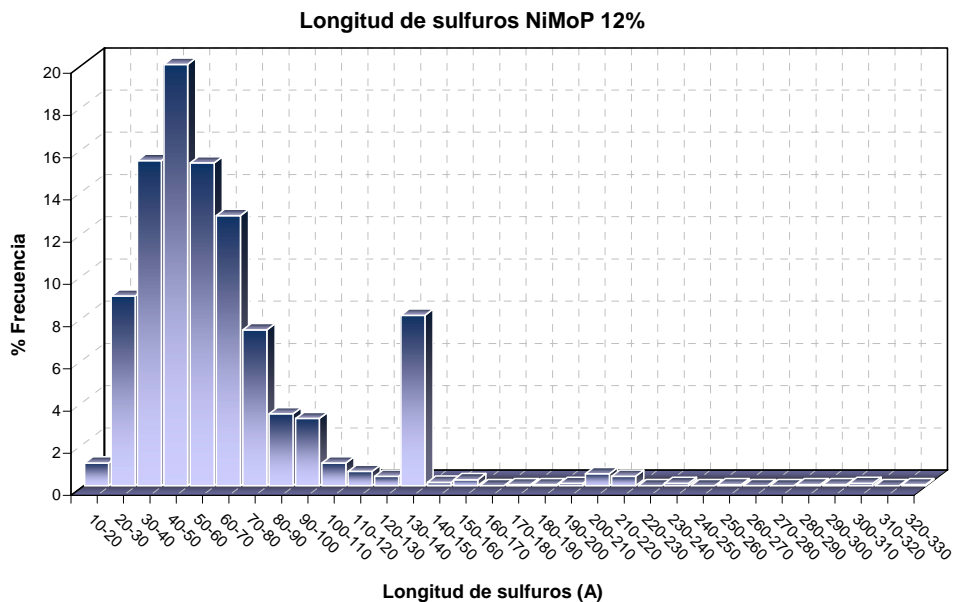


Figura 4.18. Frecuencia (%) de la longitud de sulfuros. Catalizador NiMoP 12%.

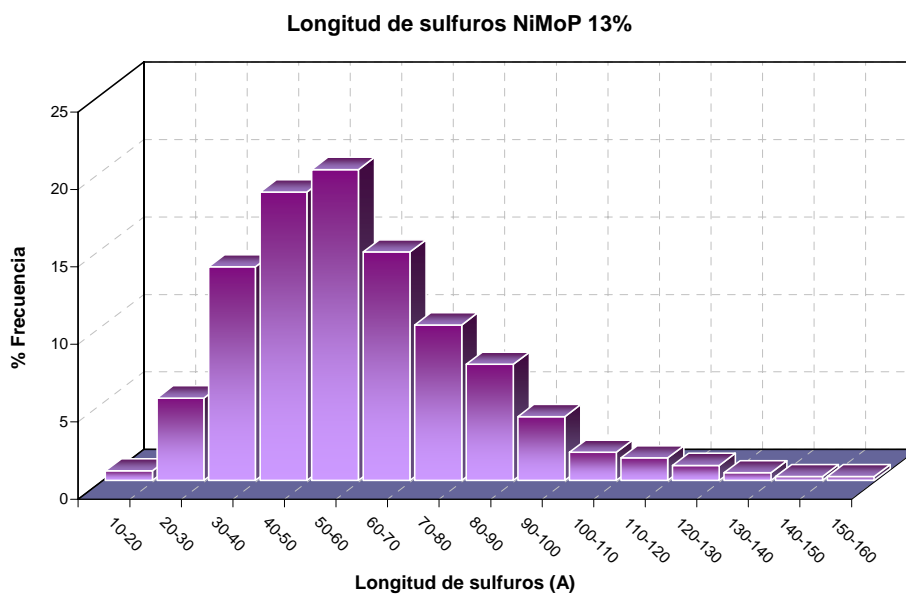


Figura 4.19. Frecuencia (%) de la longitud de sulfuros. Catalizador NiMoP 13%.

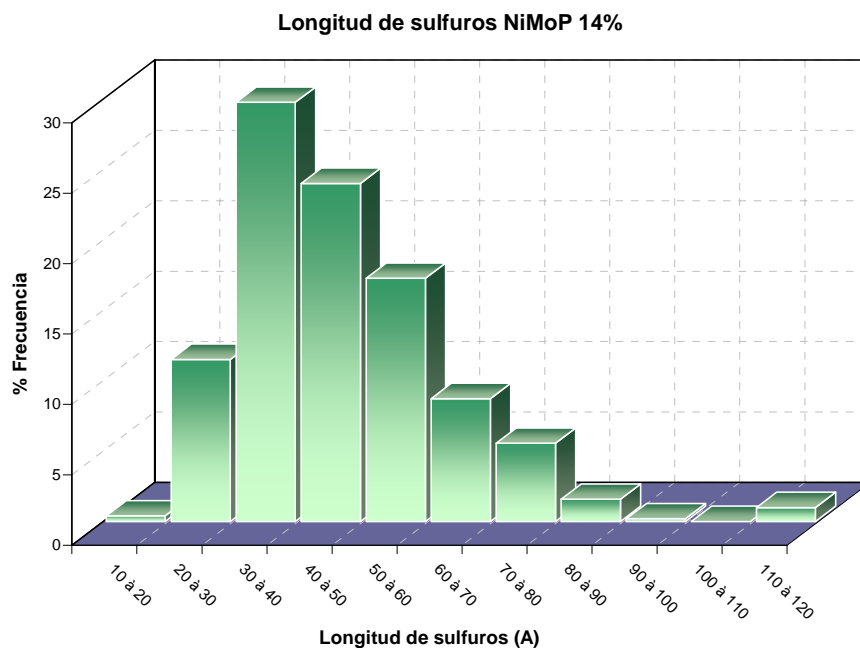


Figura 4.20. Frecuencia (%) de la longitud de sulfuros. Catalizador NiMoP 14%

En general la longitud de los sulfuros en todos los catalizadores se encuentra entre 20 y 70 Å sin embargo la longitud máxima difiere entre cada uno de ellos.

El catalizador NiMoP 14% muestra la menor longitud máxima de los sulfuros, en el rango de 110 a 120 Å, en contraste con el de NiMoP 12% en el que la longitud máxima de los sulfuros esta en el intervalo de 320 a 330 Å.

En la Tabla 4.5 se muestran los resultados obtenidos de longitud y apilamiento promedios para poder hacer un mejor análisis comparativo. Se observa que no hay una tendencia que correlacione directamente la actividad con la dispersión de la fase sulfurada, indicando que esta propiedad no es la que influye mayoritariamente en la actividad catalítica observada.



Tabla 4.5. Número de capas promedio (n_{prom}) y longitud promedio (l_{prom}) de sulfuros.

Catalizador	n_{prom}	l_{prom} (Å)
NiMoP 11%	1.34	56
NiMoP 12%	1.48	67
NiMoP 13%	1.45	64
NiMoP 14%	1.34	51

4.4 Especies Superficiales. FT-RAMAN

En la Figura 4.21 se muestran los espectros Raman de los catalizadores en estado oxidado y de la sal precursora utilizada para la preparación. De acuerdo a los trabajos reportados en la literatura ^[40] los picos Raman característicos de MoO_3 cristalino se localizan en 996, 821, 667, 339 y 283 cm^{-1} . Aquellos asignados a especies monoméricas bien dispersas (enlace mono-oxo $\text{Mo}=\text{O}$) se localizan en 960-955 cm^{-1} . Cuando existen especies poliméricas además de especies mono-oxo se tiene la presencia de enlaces Mo-O-Mo localizados en la región de ~ 845 -875 cm^{-1} .

Todos los espectros muestran picos característicos $\text{Mo}=\text{O}$ (molibdenilos) localizados en ~ 950 cm^{-1} . Debido a que los experimentos Raman fueron realizados a condiciones ambiente los desplazamientos observados en el máximo no pueden asignarse a una diferencia en la coordinación de las especies superficiales ya que las muestras presentan un grado diferente de hidratación. Sin embargo, la anchura del pico observado indica que se tienen especies monoméricas y poliméricas (Mo-O-Mo 845-875 cm^{-1}). No se observa claramente la presencia del pico más intenso, característico de estructuras MoO_3 (821 cm^{-1}) indicando que a pesar de tener una carga de molibdeno mayor a la monocapa no se presenta la aglomeración del Mo. Esto puede ser debido a la presencia de fósforo ya que como ha sido previamente reportado éste ayuda en la dispersión del molibdeno.



De los resultados obtenidos podemos concluir que los cambios de actividad catalítica no se pueden explicar totalmente con los cambios observados en dispersión y tipo de especies formadas (Raman y HRTEM).

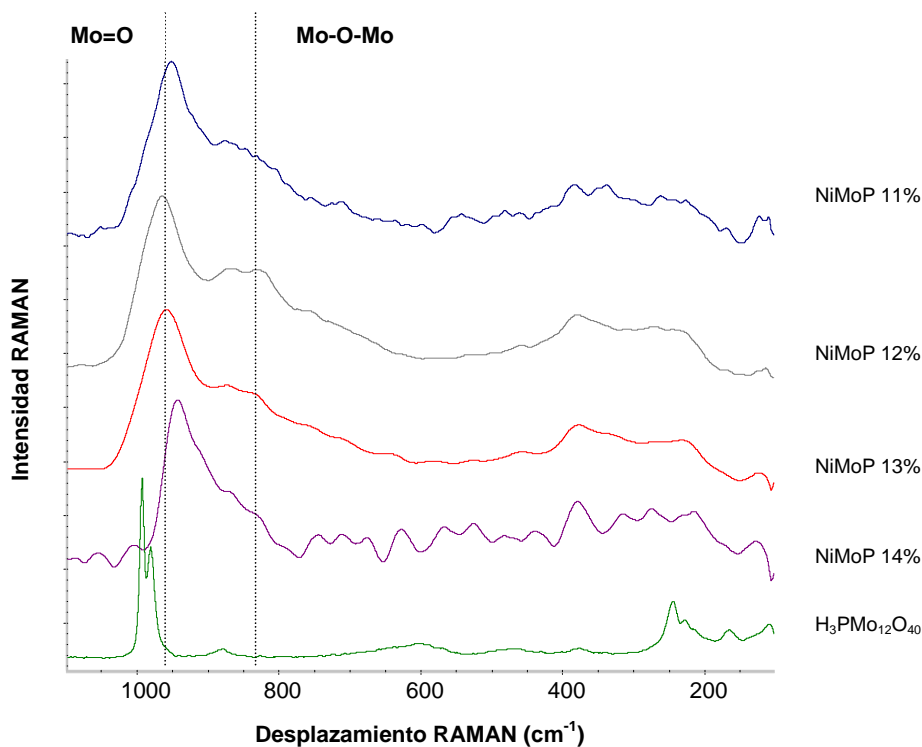


Figura 4.21. Espectros RAMAN de los catalizadores sintetizados.

4.5 Análisis FTIR. Adsorción de piridina

Es bien sabido que para aumentar la ruta de hidrogenación o isomerización se requiere que el catalizador presente cierto grado de acidez superficial, por lo tanto en el presente trabajo se analizarán las propiedades ácidas superficiales de los materiales sintetizados. Para tal efecto se realizó la adsorción de una molécula básica como es la piridina y su análisis por espectroscopia de infrarrojo in-situ.

Con esta técnica se determinará la naturaleza, número y fuerza de los sitios ácidos. Los espectros se presentan en la región de IR medio en $1700\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$.



Las superficies de óxidos metálicos consisten en cationes coordinativamente insaturados e iones óxido (O^{2-}) y usualmente terminan en grupos OH. Los sitios ácidos de Lewis pueden ser monitoreados debido a la coordinación de moléculas de piridina en los sitios coordinativamente insaturados de átomos metálicos (LPy) dando lugar a una banda de absorción en $1445-1455\text{ cm}^{-1}$.

Dependiendo de la simetría de los grupos OH estos pueden adquirir propiedades de donador de enlace de H (enlace $-H$) o donador de protón (Brønsted). La piridina interactúa con los grupos OH formando el ion piridinio si se protona (BPy) originando una banda en 1545 cm^{-1} o formando puentes de hidrógeno dando lugar a una banda en $1440-1445\text{ cm}^{-1}$.

La Figura 4.22 ilustra el espectro IR de la muestra NiMoP 11%, esta es representativa de los catalizadores estudiados a las distintas condiciones de evaluación. En dicha Figura se muestran los espectros IR con piridina adsorbida y se observa la presencia de bandas correspondientes a sitios ácidos de Lewis (1450 a 1455 cm^{-1}), Brønsted (1545 cm^{-1}), piridina enlazada a grupos OH (1445 cm^{-1}) y piridina fisisorbida (1438 cm^{-1}). También es evidente que al aumentar la temperatura de desgasificación hay disminución de la intensidad de las bandas, así como un corrimiento hacia mayores números de onda de la banda correspondiente a sitios ácidos de Lewis.

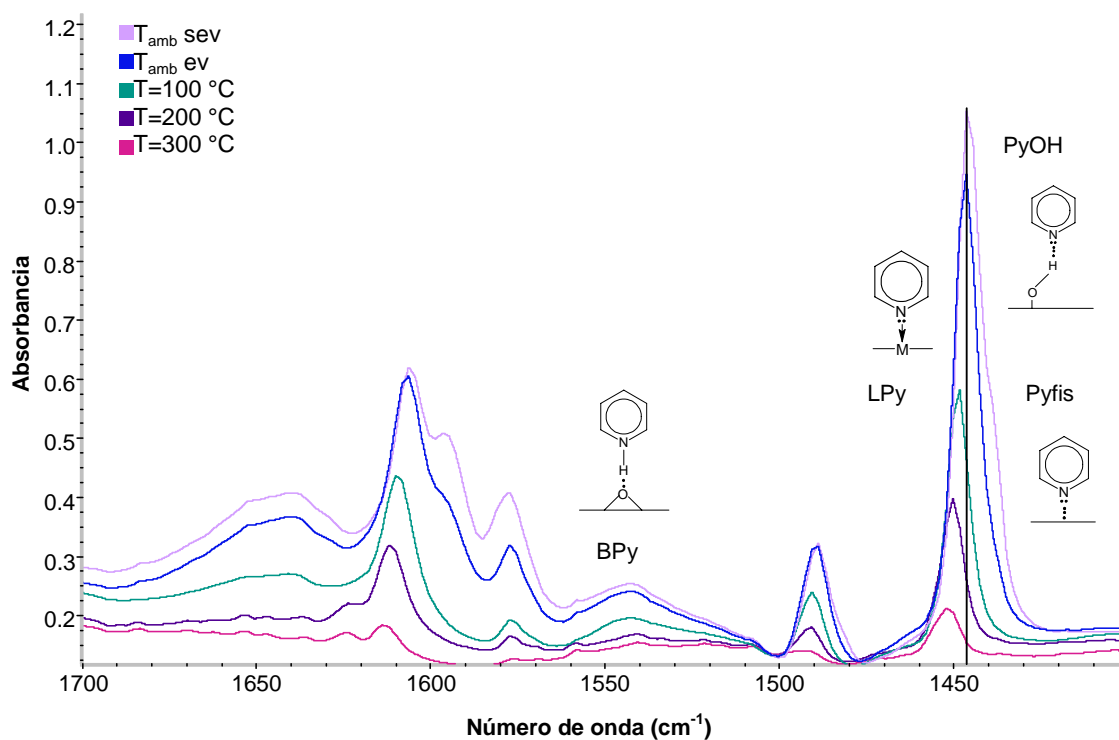


Figura 4.22. Espectros IR de piridina adsorbida en el catalizador NiMoP 11%.

Donde:

sev: sin evacuar, ev: evacuado, BPy: piridina protonada en un sitio Brönsted, LPy: piridina coordinada con un sitio Lewis, Pyfis: piridina fisisorbida; PyOH: piridina enlazada a un grupo OH.

De la Figura 4.23 a la 4.25 se tienen los espectros de todos los catalizadores a 100, 200 y 300 $^{\circ}\text{C}$ respectivamente.

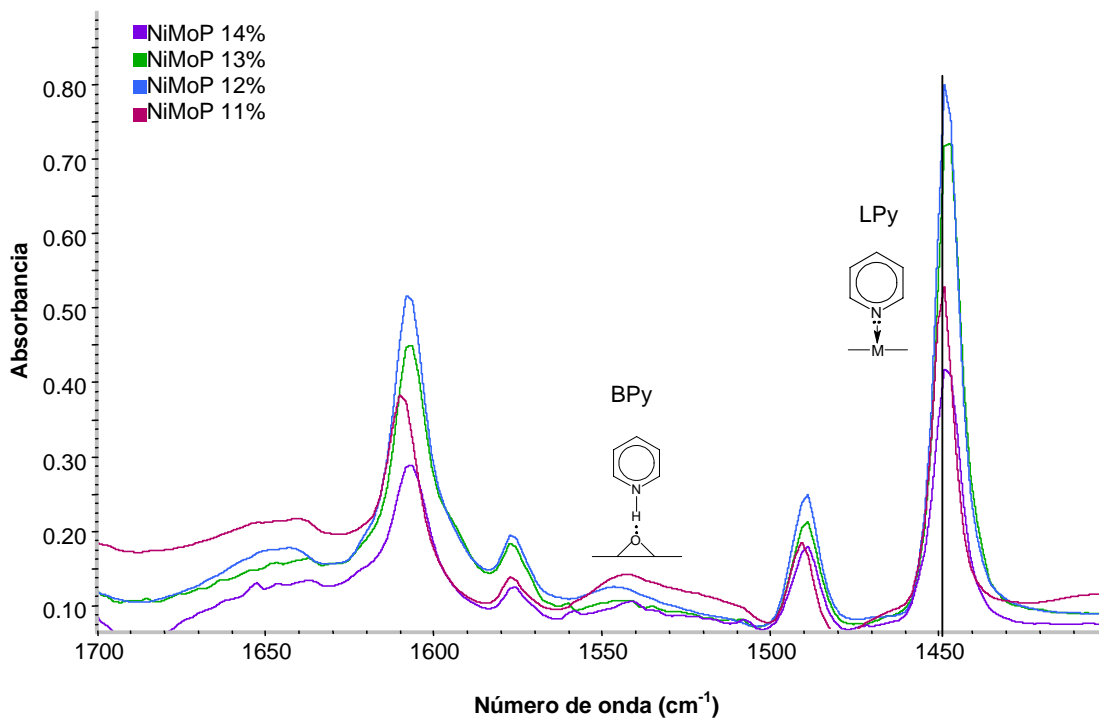


Figura 4.23. Espectros IR de piridina adsorbida en todos los catalizadores a 100°C.

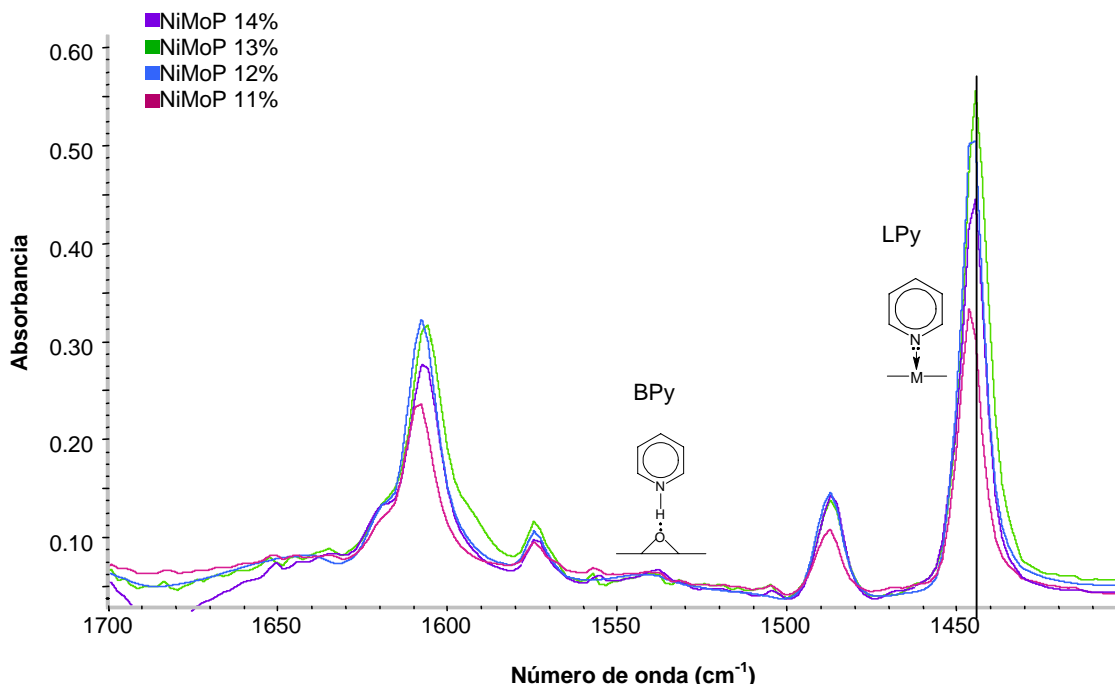


Figura 4.24. Espectros IR de piridina adsorbida en los todos catalizadores a 200°C.

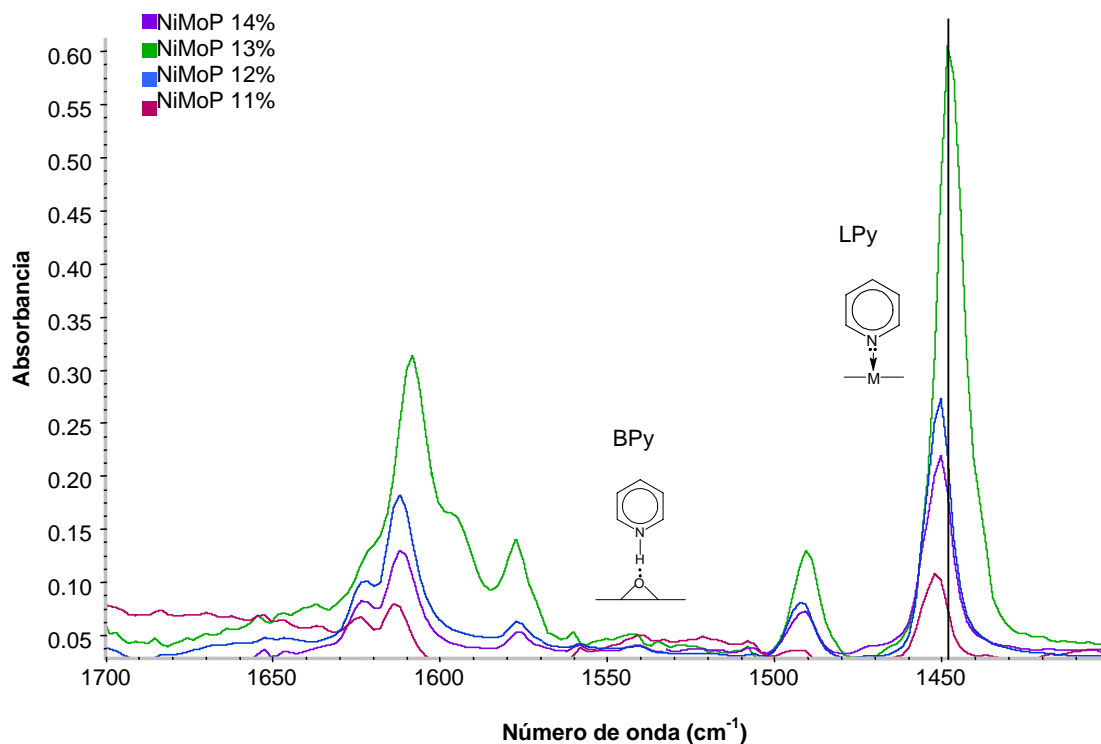


Figura 4.25. Espectros IR de piridina adsorbida en todos los catalizadores a 300°C

Para el análisis cuantitativo sólo se considerarán los espectros IR después de evacuar la celda a $T \geq 100$ °C. Esto con el fin de evitar la contribución de piridina fisiorbida. En la Tabla B.1 (Apéndice B) se registra la absorbancia y el número de onda de cada catalizador a las distintas condiciones a las que fue analizado.

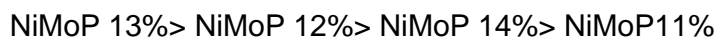
Como se mencionó anteriormente en general en los catalizadores la intensidad de las bandas disminuye al aumentar la temperatura. La fuerza de los sitios ácidos se relaciona con el desplazamiento de la banda IR y con el número de sitios que permanece después de los distintos tratamientos térmicos, por ejemplo, si la posición de la banda sufre un corrimiento hacia mayores frecuencias se dice que el sitio ácido es más fuerte y es posible hacer su cuantificación a partir de la intensidad de la misma. En la Tabla 4.6 se muestra el análisis cuantitativo de sitios ácidos para todos los catalizadores, de acuerdo a las ecuaciones propuestas por C.A. Emeis^[41]. Los cálculos se encuentran en el Apéndice C.



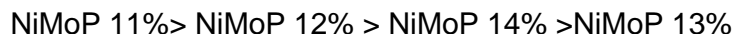
Tabla 4.6 μmol de piridina adsorbida en ambos tipos de sitios ácidos
(Lewis y Brönsted)

Temperatura	$\mu\text{mol Piridina/g catalizador}$					
	100°C		200°C		300°C	
	Catalizador	Lewis	Brönsted	Lewis	Brönsted	Lewis
NiMoP 11%	182	33	107	11	39	8
NiMoP 12%	424	25	280	11	149	1
NiMoP 13%	448	8	341	8	428	7
NiMoP 14%	263	12	279	10	129	5

De la Tabla 4.6 se tiene que la fuerza de los sitios ácidos de Lewis presenta la siguiente tendencia a todas las temperaturas en las que fue evaluado:



Esta tendencia cambia para los sitios ácidos de Brönsted, donde se observa que a 100 y 200 °C:



La tendencia en la fuerza de los sitios ácidos de Brönsted que muestran los catalizadores corresponde a su desempeño catalítico. La Figura 4.26 ilustra esta relación.

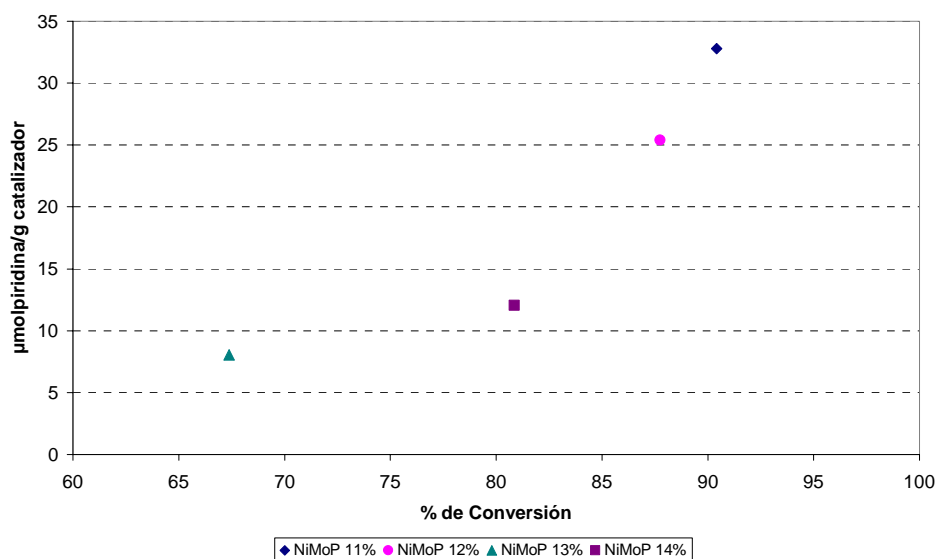


Figura 4.26. $\mu\text{mol Piridina/g}$ de catalizador adsorbida a 100 °C vs % de conversión a las 3 h de reacción.

Estos resultados están de acuerdo con lo reportado por Pawelec y col ^[36] con catalizadores de CoMo/P/Ti-HMS en HDS de 4,6-DMDBT dónde encontraron que el catalizador más activo también era el que presentaba la mayor acidez de Brönsted y la menor acidez de Lewis entre los catalizadores que estudiaron.

La correlación acidez-actividad del catalizador indica que tanto la actividad como la selectividad dependen gran medida de la presencia de sitios ácidos de Brönsted así como la cantidad total de sitios ácidos de Brönsted y Lewis más que de la dispersión de la fase sulfurada y el tipo de especies superficiales formadas.

Esto posiblemente se debe a que cuando se tienen sitios ácidos de Brönsted hay un aumento de productos provenientes de la ruta de isomerización lo cual aunado a las propiedades hidrogenantes del níquel hace que se obtenga un porcentaje mayor de conversión de la molécula refractaria.



4.6 Estudio Cinético

La HDS de 4,6-DMDBT es una reacción catalítica en donde el catalizador juega un papel determinante. Se realizó un estudio cinético de la reacción para determinar el orden y la constante de rapidez.

Se obtuvo que la reacción es de pseudo primer orden, $n \cong 1$. La constante de rapidez de reacción para los diferentes catalizadores se presenta en la Tabla 4.7. Los cálculos se detallan en el Apéndice D.

Tabla 4.7 Constantes de rapidez promedio

Catalizador	k_{promedio} [h⁻¹]
NiMoP 11%	1.368
NiMoP 12%	0.693
NiMoP 13%	0.801
NiMoP 14%	1.064





5. CONCLUSIONES



5. CONCLUSIONES

Se prepararon catalizadores NiMoP soportados en alúmina modificada con sílice por impregnación sucesiva. En cada catalizador se varió la carga de MoO_3 de 11 a 14%. La actividad catalítica fue evaluada en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT a 320 °C.

El análisis de las rutas de reacción (HYD y DDS) indica que la ruta preferente en todos los catalizadores fue la de hidrogenación.

El catalizador NiMoP 11% es el que presentó el mejor desarrollo catalítico y el catalizador NiMoP 13% es el que muestra la menor actividad. En NiMoP 13% se obtuvieron más productos de DDS que en los demás catalizadores, correlacionando esto con el número de sitios ácidos de Lewis.

Se encontró que el desempeño catalítico está directamente relacionado con la acidez de Brønsted (μmol de piridina adsorbida). Esto posiblemente a que cuando se tiene sitios ácidos de Brønsted se favorece la ruta de isomerización, lo cual sugiere que parte de los productos de la HYD que fueron analizados provienen de una isomerización previa.

Mediante el estudio cinético se obtuvo que la reacción es de pseudo primer orden y la constante de reacción de mayor magnitud corresponde al catalizador con mejor desempeño catalítico.

No se observó una relación directa entre la actividad catalítica y las propiedades texturales. En todos los catalizadores hay una disminución del área y del volumen promedio de poro. La distribución de tamaño de poros es monomodal para todas las muestras con un máximo alrededor de 70 Å.

Las curvas de adsorción-desorción indican que los catalizadores sintetizados son mesoporosos. Presentan un fenómeno de histéresis tipo H2 de acuerdo a la IUPAC, que corresponde a poros con cuello angosto y cuerpo amplios.



La caracterización por HRTEM revela que el apilamiento de los cristalitas de MoS₂ es principalmente de una y dos capas, la longitud promedio oscila de 51 a 67 Å. En general se observa capas bien dispersas y definidas, a excepción del catalizador NiMoP 12% en el cual además de las capas dispersas se observa otra zona con apilamientos semejantes a madejas.

El análisis por espectroscopía Raman nos muestra la presencia de las especies Mo=O (950 cm⁻¹) y Mo-O-Mo (875 cm⁻¹), sin embargo no se aprecia el pico característico de MoO₃ lo cual sugiere que no hay aglomeración del Mo, esto podría ser atribuido a la presencia del fósforo el cual ayuda a la dispersión del Mo.

Los catalizadores sintetizados a partir del HPA (H₃PMo₁₂O₄₀) como sal precursora mostraron un excelente desempeño en la HDS de 4,6-DMDBT presentando conversiones del 85 al 99% después de 6 h de reacción, T= 320 °C P=1200 psi.



6. REFERENCIAS

1. Anderson John R. and Boudart Michel, 1996. *Catalysis, Science and Technology*. Vol. II, Germany, Springer.
2. <http://www.imp.mx/petroleo/composicion.htm>
3. http://akbal.imp.mx/gaceta_e/nota.asp?nt=int032.asp
4. NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005.
5. Shafi Raheel, Rafiq M. Siddiqui H., Hutchings Graham J., Derouane Eric G., Kozhevnikov Ivan V., 2000. *Heteropoly acid precursor to a catalyst for dibenzothiophene hydrodesulfurization*. Applied Catalysis A: General, Volume 204, Issue 2. pp 251-256.
6. Levenspiel, Octave, 1987. *Ingeniería de las reacciones químicas*. Ed. Repla S. A. México.
7. Smith J. M., Van Ness H. C., Abbott M. M., 1996. *Introducción a la Termodinámica en la Ingeniería Química*. Quinta edición. Mc Graw Hill. México.
8. Kirk-Othmer, 1996. *Encyclopedia of Chemical Technology*. Wiley interscience Fourth edition, Volume 18.
9. Usman, Tomoya Yamamoto, Takeshi Kubota, Yasuaki Okamoto, 2007. *Effect of phosphorus addition on the active sites of a Co-Mo/Al₂O₃ catalyst for the hydrodesulfurization of thiophene*. Applied Catalysis, Volume 328, Issue 2. pp 219-225.
10. Senzi Li, Jae Sung Lee, 1998. *Molybdenum Nitride and Carbide Prepared from Heteropolyacid: III. Hydrodesulfurization of Benzothiophene*. Journal of Catalysis, Volume 178, Issue 1. pp 119-136.



11. Sundaramurthy V., Dalai A.K., Adjaye J., 2008. *The effect of phosphorus on hydrotreating property of NiMo/ γ -Al₂O₃ nitride catalyst*. Applied Catalysis, Volume 335, Issue 2. pp. 204-210.
12. Clark Paul, 2000. *New Catalysts for Hydroprocessing: Molybdenum and Tungsten Phosphide*, USA.
13. Chunshan Song, 2003. *An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel*. Catalysis Today, Volume 86, Issues 1-4. pp 211-263.
14. Egorova Marina, Prins Roel, 2004. *Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMo/ γ -Al₂O₃, CoMo/ γ -Al₂O₃ and Mo/ γ -Al₂O₃ catalysts*. Journal of Catalysis, Volume 225, Issue 2. pp 417-427.
15. Guo Hongli, Sun Yinyong, Prins Roel, 2008. *Hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over Pt supported on γ -Al₂O₃, SBA-15 and HZSM-5*. Catalysis Today, Volume 130, Issue 1. pp 249-253.
16. Prins R., Egorova M., Röthlisberger A., Zhao Y., Sivasankar N., Kukula P., 2006. *Mechanisms of hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation*. Catalysis Today, Volume 111, Issues 1-2. pp 84-93.
17. Shyamal K. Bej, Samir K. Maity and Turaga Uday T., 2004. *Search for an Efficient 4,6-DMDBT Hydrodesulfurization Catalyst: A Review of Recent Studies*. Energy&Fuels, Volume 18, Number 5. pp 1227-1237.
18. Li Xiang, Wang Anjie, Egorova Marina, Prins Roel, 2007. *Kinetics of the HDS of 4,6-dimethyldibenzothiophene and its hydrogenated intermediates over sulfided Mo and NiMo on γ -Al₂O₃*. Journal of Catalysis, Volume 250, Issue 2. pp 283-293.
19. Cristol Sylvain, Paul Jean-François, Payen Edmond, Bougeard Daniel, Hutschka François, Clémendot Sylvain, 2004. *DBT derivatives adsorption over*



molybdenum sulfide catalysts: a theoretical study. Journal of Catalysis, Volume 224, Issue 1. pp 138-147.

20. Mizuno Noritaka and Misono Makoto, 1998. *Heterogeneous Catalysis*. Chemical Reviews, Vol. 98. pp 197-217.

21. Pawelec B., Damyanova S., Mariscal R., Fierro J. L. G., Sobrados I., Sanz J., Petrov L., 2004. *HDS of dibenzothiophene over polyphosphates supported on mesoporous silica*. Journal of Catalysis, Volume 223, Issue 1. pp 86-97.

22. Spojakina A. A., Kostova N. G., Sow B., Stamenova M. W., Jiratova K., 2001. *Thiophene conversion and ethanol oxidation on SiO₂-supported 12-PMoV-mixed heteropoly compounds*. Catalysis Today, Volume 65, Issues 2-4. pp 315-321.

23. Griboval, Blanchard, Gengembre, Payen, Dubois, Bernard, 1999. *Hydrotreatment Catalysts Prepared with Heteropolycompound: Characterisation of the Oxidic Precursors*. Journal of Catalysis, Volume 188, Issue 1, 15. pp 102-110.

24. Chicas Reyes Angélica Vianney, 2007. *Tesis de licenciatura. Desarrollo de catalizadores de hidrotratamiento NiMoP soportados en alúmina recubierta con sílice*. Universidad Nacional Autónoma de México. México, D.F.

25. Jack R. Ferrell III, Mei-Chen Kuo, John A. Turner, Andrew M. Herring, 2008. *The use of the heteropoly acids, H₃PMo₁₂O₄₀ and H₃PW₁₂O₄₀, for the enhanced electrochemical oxidation of methanol for direct methanol fuel cells*. Electrochimica Acta, Volume 53, Issue 14. pp 4927-4933.

26. Vázquez Patricia G., Blanco Mirta N. and Cáceres Carmen V., 1999. *Catalysts based on supported 12-molybdophosphoric acid*. Catalysis Letters.

27. Knozinger H., Ratnasamy P., 1978. *Hydroxyl groups on γ -alumina surfaces*. Catalysis Review Science Engineering. pp 17-131.



28. Arnoldy P., Moulijn J.A., 1985. *Temperature-programmed sulfiding of MO_3/Al_2O_3 catalysts*. Journal of Catalysis, Volume 92. pp 35-55.
29. Landau M.V., Berger D., 1996. *Hydrodesulfurization of methyl-substituted dibenzothiophenes, fundamental study of routes to deep desulfurization*. Journal of Catalysis, Volume 159. pp 236-245.
30. Niwa M., Katada, 1990. *Thin silica layer on alumina: evidence of the acidity in the monolayer*. Journal of Chemistry, Volume 94. pp 6441-6445.
31. Sánchez Minero, José Felipe, 2006. Tesis de maestría. *Análisis de la hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT en presencia de Naftaleno y carbazol utilizando catalizadores de NiMo soportados sobre Al_2O_3/SiO_2* . Universidad Nacional Autónoma de México. México, D.F.
32. Ertl G., Knözinger H., Weitkamp J., 1997. *Handbook of heterogeneous Catalysis*. Volume 1, 2. Wiley-VCH, Germany.
33. IUPAC, 1985. *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to determination of surface area and porosity*. Pure and Appl. Chem. Volume 57, No. 4. pp 603-619,
34. Augustine Robert L, 1996. *Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist*. Marcel Dekker, Inc. USA.
35. Zaki Mohamed I., Hasan Muhammad A., Fakhryia A. Sagheer Al, Pasupulety Lata, 2001. *In situ FTIR spectra of pyridine adsorbed on $SiO_2-Al_2O_3$, TiO_2 , ZrO_2 and CeO_2 : general considerations for the identification of acid sites on surfaces of finely divided metal oxides*. Colloids and Surfaces. Physicochemical and Engineering Aspects, Volume 190, Issue 3. pp 261-274.



36. UNICAT, 2003. *Estudio dinámico y estático de superficies por medio de espectroscopias RAMAN e infrarroja*. Un acercamiento a los nuevos materiales y a la catálisis. Facultad de Química, México.
37. Bañares M.A. and Wachs I. E., 2002. *Molecular structures of supported metal oxide catalysts under different environments*. Journal of Raman Spectroscopy, Volume 33, pp 359-380.
38. Pawelec B., Fierro J.L.G., Montesinos A., Zepeda T.A., 2008. *Influence of the acidity of nanostructured CoMo/P/Ti-HMS catalysts on the HDS of 4,6-DMDBT reaction pathways*. Applied Catalysis, Volume 80, Issues 1-2. pp 1-14.
39. Kwak Chan, Young Mi Kim, Choi Kyungil, Moon Sang Heup, 1999. *Effect of phosphorus addition on the behavior of CoMoS/Al₂O₃ catalyst in hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene*. Applied Catalysis, Volume 185, Issue 1. pp 19-27.
40. Lewis Ian R., Howell G. M. Edwards, 2001. *Handbook of Raman Spectroscopy from the Research Laboratory to the Process Line*. Ed. Marcel Dekker, Inc. USA
41. Emeis C. A., 1993. *Determination of integrated molar extinction coefficients for infrared absorption bands of pyridine adsorbed on solid acid catalyst*. Journal of Catalysis, Volume 141. pp 347-354.



Apéndice A. Preparación del catalizador

Preparación del soporte ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$).

La preparación del soporte se hizo mediante impregnación sucesiva. A continuación se detallan los cálculos efectuados.

La Tabla A.1 indica los pesos moleculares de los compuestos utilizados

Tabla A.1. Pesos moleculares.

Compuesto	PM (g/mol)
Al_2O_3	101.96
SiO_2	60.08
$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	208.33
$\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}\cdot 28\text{H}_2\text{O}$	2329.68
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	290.8

La alúmina se modificó con SiO_2 al 10%, la sal precursora fue tetraetilortosilicato, TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, con la Ecuación A.1 se calculó el volumen necesario de ésta sal para impregnar la alúmina.

Ecuación A.1

$$V_{\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4} = W_{\text{Al}_2\text{O}_3} \left(\frac{\%W_{\text{SiO}_2}}{\%W_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \right) \left(\frac{PM_{\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4}}{PM_{\text{SiO}_2}} \right) \left(\frac{1}{\rho_{\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4}} \right)$$

Donde:

$V_{\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4}$: volumen de TEOS

W: masa

%W: % en masa

PM: peso molecular

$\rho_{\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4}=0.984$ g/mL



Impregnación del soporte.

Primero se impregnó el heteropoliácido, $H_3PMo_{12}O_{40}$, con esta sal se agrega al soporte P y Mo, éste último como MoO_3 . La Ecuación A.2 indica cómo se determinó la masa del HPA. La carga de MoO_3 se varió en cada catalizador de 11 a 14%.

Ecuación A.2

$$W_{H_3PMo_{12}O_{40}} = \left(\frac{\%W_{MoO_3}}{\%W_{soporte}} \right) \left(\frac{1}{PM_{MoO_3}} \right) \left(\frac{1mol_{Mo}}{1mol_{MoO_3}} \right) \left(\frac{1mol_{HPA}}{12mol_{Mo}} \right) (PM_{HPA}) \left(\frac{1}{V_{imp}} \right) (V_{aforo})$$

Donde:

W: masa

%W: % en masa

PM: peso molecular

V_{imp} : volumen de impregnación (mL/g de soporte)

V_{aforo} : volumen al cual se afora la solución

Para la adición de Ni se empleó la sal precursora $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ con la relación $\frac{Ni}{Ni + Mo} = 0.4$. La Ecuación A.3 muestra cómo se determinó la cantidad necesaria de nitrato de níquel.

Ecuación A.3

$$W_{Ni(NO_3)_2} = \left(\frac{1mol_{Ni}}{0.6666mol_{Mo}} \right) \left(\frac{1mol_{Ni(NO_3)_2}}{1mol_{Ni}} \right) (PM_{Ni(NO_3)_2}) \left(\frac{1mol_{Mo}}{1mol_{MoO_3}} \right) \left(\frac{1}{PM_{MoO_3}} \right) \left(\frac{\%W_{MoO_3}}{\%W_{soporte}} \right) \left(\frac{1}{V_{imp}} \right) (V_{aforo})$$

Donde:

W: masa

%W: % en masa

PM: peso molecular

V_{imp} : volumen de impregnación (mL/g de soporte)

V_{aforo} : volumen al cual se afora la solución



Apéndice B. Sitios ácidos de Lewis y Brönsted

Los sitios ácidos de Lewis y de Brönsted fueron analizados mediante FTIR, la molécula de prueba utilizada fue piridina. En la Tabla B.1 se detallan los resultados obtenidos.

Tabla B.1 Absorbancia y número de onda de los sitios ácidos de Lewis y de Brönsted.

NiMoP 11%	Lewis		Brönsted	
Condiciones	Número de onda (cm⁻¹)	Absorbancia	Número de onda (cm⁻¹)	Absorbancia
sev	1446	0.933	1542	0.106
ev	1446	0.822	1542	0.094
100°C	1448	0.462	1543	0.049
200°C	1450	0.272	1541	0.027
300°C	1451	0.091	1540	0.014

NiMoP 12%	Lewis		Brönsted	
Condiciones	Número de onda (cm⁻¹)	Absorbancia	Número de onda (cm⁻¹)	Absorbancia
sev	1440	1.180	1544	0.130
ev	1444	1.195	1544	0.083
100°C	1448	0.722	1544	0.046
200°C	1448	0.466	1546	0.021
300°C	1450	0.244	1542	0.008



NiMoP 13%	Lewis		Brönsted	
	Condiciones	Número de onda (cm ⁻¹)	Absorbancia	Número de onda (cm ⁻¹)
sev	1441	1.244	1543	0.08
ev	1444	0.984	1543	0.053
100°C	1446	0.649	1543	0.029
200°C	1448	0.520	1543	0.02
300°C	1447	0.579	1543	0.02

NiMoP 14%	Lewis		Brönsted	
	Condiciones	Número de onda (cm ⁻¹)	Absorbancia	Número de onda (cm ⁻¹)
sev	1444	1.263	1542	0.091
ev	1444	0.955	1542	0.08
100°C	1448	0.345	1540	0.032
200°C	1448	0.402	1540	0.028
300°C	1450	0.177	1540	0.011

En donde:

sev: sin evacuar a vacío

ev: evacuado a vacío durante 15 min



Apéndice C. Cuantificación de la piridina adsorbida en los sitios ácidos de Lewis y Brönsted.

Para la cuantificación de los sitios ácidos se utilizaron las ecuaciones propuestas por C.A. Emeis ^[41], Ecuación C.1 y Ecuación C.2.

Ecuación C.1

$$\text{Concentración de piridina sobre los sitios Lewis} = 1.42 * I_A \frac{R^2}{W_{\text{pastilla}}}$$

Ecuación C.2

$$\text{Concentración de piridina sobre los sitios Brönsted} = 1.88 * I_A \frac{R^2}{W_{\text{pastilla}}}$$

Donde:

I_A : absorbancia integrada de la banda correspondiente (cm^{-1})

R : radio de la pastilla analizada (cm)

W_{pastilla} : peso de la pastilla analizada (mg)



Apéndice D. Estudio Cinético.

A partir de la Ley de Potencia puede estimarse el orden de la reacción:

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt}$$

$$-r_A = kC_A^n$$

$$\text{Log}(-r_A) = \text{Log}k + n\text{Log}C_A$$

Considerando la ecuación anterior una línea recta entonces:

$$b = \text{Log}k$$

$$m = n$$

Las gráficas de la determinación del orden de reacción se muestran de la Figura D.1 a la D.4.

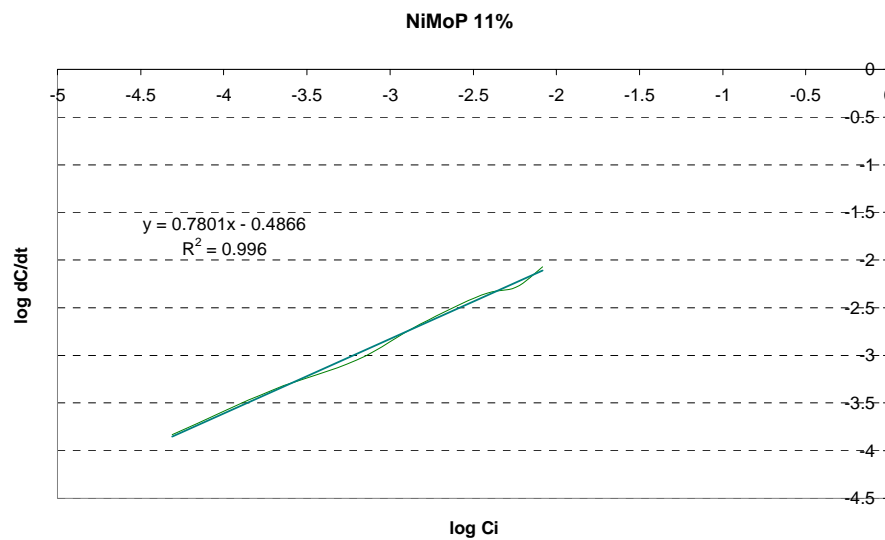


Figura D.1. Determinación de orden de reacción. NiMoP 11%.

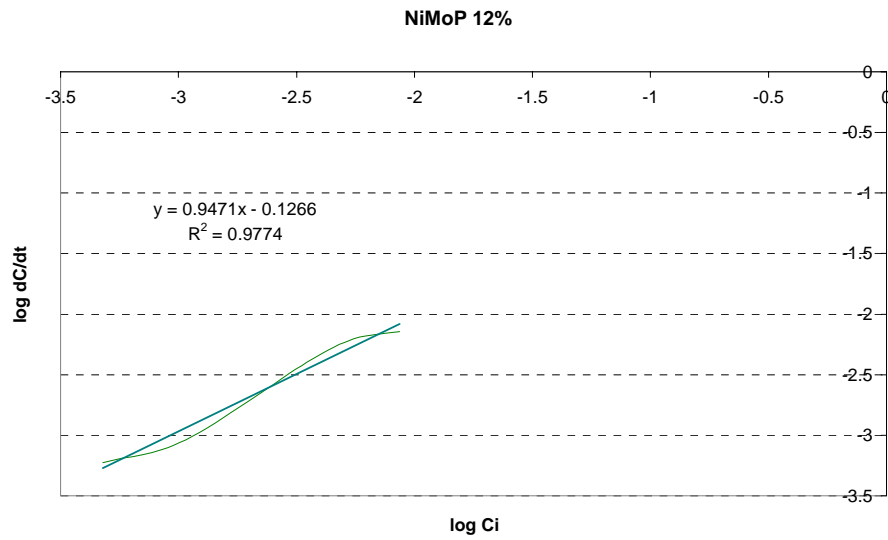


Figura D.2. Determinación de orden de reacción. NiMoP 12%.

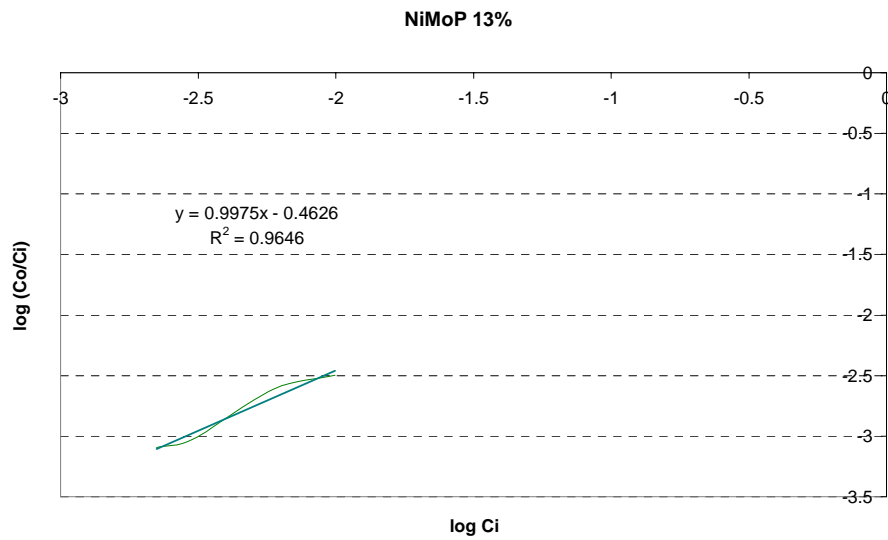


Figura D.3. Determinación de orden de reacción. NiMoP 13%.

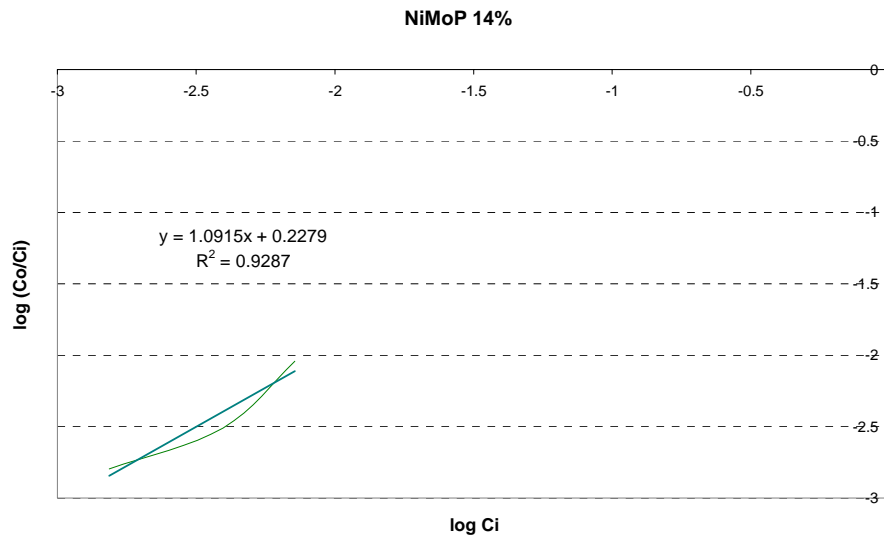


Figura D.4. Determinación de orden de reacción. NiMoP 14%.

A partir del modelo de rapidez de reacción para la HDS del 4,6-DMDBT se obtiene el valor de la constante de rapidez de reacción. Considerando una reacción irreversible:

Ecuación D.1

$$r_{4,6-DMDBT} = kC_{4,6-DMDBT}^{\alpha} C_{H_2}^{\beta}$$

Puesto que el hidrogeno (H_2) se encuentra en exceso, la constante de rapidez se agrupa como un valor constante de la siguiente manera:

Ecuación D.2

$$k_{4,6-DMDBT} = kC_{H_2}^{\beta}$$

Sustituyendo (2) en (1):

Ecuación D.3

$$r_{4,6-DMDBT} = k_{4,6-DMDBT} C_{4,6-DMDBT}^{\alpha}$$

Para una reacción de pseudo-primer orden: $\alpha = 1$

Ecuación D.4

$$r_{4,6-DMDBT} = k_{4,6-DMDBT} C_{4,6-DMDBT}$$



Representando la rapidez de reacción con el modelo de reactor por lotes, se tiene que:

Ecuación D.5

$$-\frac{dC_{4,6-DMDBT}}{dt} = k_{4,6-DMDBT} C_{4,6-DMDBT}$$

Resolviendo la ecuación:

$$\begin{aligned} -\int_{C^o}^C \frac{dC_{4,6-DMDBT}}{C_{4,6-DMDBT}} &= k_{4,6-DMDBT} \int_0^t dt \\ -\ln C_{4,6-DMDBT} \Big|_{C^o}^C &= k_{4,6-DMDBT} \cdot t \Big|_0^t \\ -\left(\ln C_{4,6-DMDBT} - \ln C_{4,6-DMDBT}^o\right) &= k_{4,6-DMDBT} t \\ \ln C_{4,6-DMDBT}^o - \ln C_{4,6-DMDBT} &= k_{4,6-DMDBT} t \\ \ln \left(\frac{C_{4,6-DMDBT}^o}{C_{4,6-DMDBT}} \right) &= k_{4,6-DMDBT} t \end{aligned}$$

Despejando la constante de rapidez de reacción:

Ecuación D.6

$$k_{4,6-DMDBT} = \frac{\ln \left(\frac{C_{4,6-DMDBT}^o}{C_{4,6-DMDBT}} \right)}{t}$$

A partir de la Ecuación D.6 se calculó la constante de rapidez de reacción cada media hora las primeras tres horas y cada hora las siguientes tres horas. Ver Tabla D.1.



Tabla D.1 Constantes de rapidez de reacción

Catalizador	k [h ⁻¹]								
	0.5 h	1 h	1.5 h	2 h	2.5 h	3 h	4 h	5 h	6h
NiMoP 11%	2.5017	1.6644	1.3593	1.2570	1.1331	1.1206	1.0613	1.0816	1.1330
NiMoP 12%	2.2601	1.1300	0.7534	0.5650	0.4520	0.3767	0.2825	0.2260	0.1883
NiMoP 13%	1.6443	1.1745	0.8818	0.7065	0.6610	0.6135	0.5587	0.5014	0.4691
NiMoP 14%	2.2651	1.6239	1.1584	0.9447	0.8873	0.8178	0.7912	0.5826	0.5031